南岭萤石矿床成矿规律及成因

方贵聪^{1,2)},王登红¹⁾,陈毓川³⁾,黄凡¹⁾,王岩¹⁾,吴家旭²⁾,胡世辅⁴⁾ 1)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; 2)桂林理工大学地球科学学院,广西隐伏金属矿产勘查重点实验室,广西桂林,541004;

3)中国地质科学院,北京,100037;4)浙江省有色金属地质勘查局,浙江绍兴,312000

内容提要:南岭成矿带是我国最重要的萤石矿聚集区之一。本文从矿床类型、空间分布格局、成岩成矿时代、稀土元素组成、成矿流体特征、成矿物质来源、矿床成因等方面对区内萤石矿床进行了研究与总结。南岭萤石矿床的数量东多西少,储量则是"中间大,两头小",矿床类型中亚带以伴生型为主,东亚带和西亚带主要为单一型。成矿时限介于160~100 Ma之间,集中在160~135 Ma,由中亚带向西亚带和向东亚带有变年轻的趋势。单一萤石矿床以大气降水为主的成矿热液沿破碎带循环、淋滤,使花岗岩中的下以及地层中的Ca再次活化、富集、重结晶成矿,成矿相对于成岩具有较为明显的滞后性,时差为10~20 Ma。伴生型萤石矿床首先经历岩浆-热液-成矿作用,由花岗岩浆的下与地层的Ca结合形成,成岩与成矿作用近于同步,后期又经历了大气降水改造和重结晶。

关键词:萤石矿床;战略性新兴矿产;成矿规律;矿床成因;南岭成矿带

萤石是我国的战略性新兴矿产,也是欧美等发 达国家要重点保障的关键性矿种(Zhang Fuliang et al.,2013;Guo Jia et al.,2018),广泛应用于新能 源、新材料等新兴产业及国防、军事、核工业、化工、 冶金、建材等领域(Sai et al.,2019;Li Xue et al., 2019),具有不可替代的战略地位。随着科技和经济 的快速发展,萤石资源需求日增,价格大幅上涨, 2017年初国内均价为1430元/t,2019年1月涨至 3620元/t,涨幅超过150%,迎来近8年内的价格新 高。这使得萤石成为世界各国竞相寻找的战略矿 种,同时加剧了深入开展萤石成矿规律研究并用于 指导找矿的紧迫性。

南岭成矿带是我国最重要的萤石矿聚集区之一,随着近年来萤石价格的大幅走高及国家对战略性新兴矿产愈加重视,南岭萤石矿的战略地位日益凸显。据《中国矿产资源报告》(2018年),我国查明萤石矿物储量 2.42 亿吨(Resources Ministry of Natural Resources, PRC, 2018),其中南岭探明1.3 亿吨,占据全国储量一半以上。近年来南岭萤

石找矿取得了较大进展和突破,如2010年发现的道 县魏家特大型钨-萤石矿床(Wei Xinglin, 2016); 2017年发现的宜章县界牌岭矿区萤石矿物量达 1290 多万吨; 2018 年发现的江西省石城县楂山里 矿区萤石矿物量超 500 万吨等,进一步巩固了南 岭萤石资源在全国的重要地位,同时也显示了该 区巨大的萤石找矿潜力。Cao Junchen (1987, 1994, 1995), Wu Ziqiang et al. (1989), Wen Huachuan et al. (1993), Xu Youhua (2008), Fang Guicong et al. (2014), Wang Jiping et al. (2014, 2018)相继对南岭萤石矿床开展了不少研究,在矿 床地质特征、成矿地质条件、成矿流体、稀土元素、 成矿专属性等方面取得了重要认识。本文基于近 几年在南岭地区开展的地质调查和典型萤石矿床 研究成果以及新获得的一批高精度成岩成矿年龄 数据,初步总结了南岭萤石矿床类型、空间分布格 局、成岩成矿时代、稀土元素组成、成矿流体特征、 成矿元素来源,并探讨矿床成因,以期为南岭萤石找 矿勘查提供指导。

收稿日期:2019-05-17;改回日期:2019-11-11;网络发表日期:2019-11-23;责任编辑:周健。

引用本文: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. 地质学报,94(1):161~178, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020106. Fang Guicong, Wang Denghong, Chen Yuchuan, Huang Fan, Wang Yan, Wu Jiaxu, Hu Shifu. 2020. Metallogenic

regularities and genesis of the fluorite deposits in Nanling region. Acta Geological Sinica, 94(1):161~178.

注:本文为中国地质调查局中国矿产地质志项目(编号 DD20160346、DD20190379)、国家自然科学基金项目(编号 41802082)、国家重点研发计划课题(编号 2016YFC0600208)、广西找矿突破战略行动地质矿产勘查项目联合资助成果。

作者简介:方贵聪,男,1985年生。副教授,硕士生导师,主要从事成矿规律研究。Email: fanggcong@163.com。

1 矿床类型

南岭的萤石矿床类型既有单一脉状型,也有伴 生型,数量上以单一脉状萤石矿居多,而储量则以伴 生萤石矿床占据明显优势(表1、图1)。

单一脉状萤石矿床数量众多,分布广泛,典型代 表是江西兴国隆坪、城岗、谢坊、会昌筠门岭、石城楂 山里萤石矿,湖南双江口、衡南萤石矿,广西玉林北 市萤石矿,广东乐昌道吉萤石矿等,其中以赣南的单 一萤石矿数量最多。此类矿床以简单的矿物组合为 特征,主要由萤石和石英组成,两者以脉状、透镜状、 层状或似层状充填于硅酸盐岩或碳酸盐岩中,与围 岩发生不同程度的交代作用,总含量一般在 90%以 上,且互为消长。矿石品位较高,一般可达到 20% ~90%,如龙南半坑萤石矿的平均品位达 76.05%, 兴国隆坪萤石矿的品位 23.25%~86.83%,瑞金谢 坊萤石矿品位高达 72.92%~93.21%,常可形成纯 萤石型矿石,选矿工艺较简单,符合精深氟化工原料 要求。矿体的形态明显受断裂构造的性质及展布控 制,常分支复合、尖灭再现,与围岩界限清晰。围岩 蚀变有硅化、绿泥石化、高岭土化、绢云母化等。矿脉长度以 200~700 m 居多,部分可超过 1000 m,厚度一般 1~3 m,个别超过 20 m。

伴生萤石矿床以储量巨大、分布集中为特征,区 内目前已发现10余处,其中以湘南地区数量最多, 个别产在赣南。萤石以伴生方式赋存于钨多金属、 锡多金属、铅锌硫化物、铁锰、稀土等矿床中。伴生 萤石矿床常以砂卡岩型产出,矿物组合复杂,萤石常 呈细脉浸染状嵌布,与钨锡多金属矿物共伴生,萤石 品位较低,一般不高于 30%,比如黄沙坪矿区平均 为13%;香花铺矿区平均为27.26%;柿竹园矿区的 矿石品位为 8.8%~21.35%,分选难度极大;自 20 世纪70年代就陆续开展了萤石综合回收的攻关试 验,2003年才开始投产。尽管如此,因储量巨大,其 综合开发利用价值和经济社会效益日益显著。根据 伴生矿种可将伴生萤石矿进一步分为钨伴生型(柿 竹园、魏家、香花铺深坑里、黄沙坪、珊瑚)、锡伴生型 (芙蓉、界牌岭)、钼伴生型(铜坑嶂)和铁锰伴生型(玛 瑙山)等类型,根据成因可划分为伴生砂卡岩型、伴生 石英脉型、伴生斑岩型以及伴生充填交代型(表1)。

表1 南岭主要萤石矿床一览表

矿床类型	序号	矿床名称	产地	备注	矿床类型	序号	矿床名称	产地	备注
	1	楂山里	江西石城	大型		22	石寮	湖南炎陵	中型
	2	隆坪	江西兴国	大型		23	黄上	湖南炎陵	中型
	3	城岗	江西兴国	大型		24	江口	湖南郴州北湖区	小型
	4	谢坊	江西瑞金	大型		25	白菊塘	湖南郴州北湖区	小型
	5	筠门岭	江西会昌	大型		26	大龙下	湖南汝城	小型
	6	南坑	江西永丰	大型	单一型	27	西坑	广东乐昌	小型
	7	青龙山	江西全南	大型		28	九曲坑	广东阳山	小型
	8	蛇家地	江西兴国	中型		29	元江	广东阳山	小型
	9	下段	江西会昌	中型		30	黄关	广西灌阳	中型
	10	水尾山	江西三南	中型		31	双滑江	广西资源	中型
单一型	11	上花露	江西龙南	中型		32	饭凸山	广西灌阳	矿点
	12	半坑	江西龙南	中型		1	柿竹园	湖南郴州	超大型,钨多金属伴生,砂卡岩型
	13	江背	江西兴国	中型		2	黄沙坪	湖南桂阳	大型,铅锌钨伴生,砂卡岩型
	14	鼎龙	江西兴国	小型		3	界牌岭	湖南宜章	大型,锡多金属伴生,矽卡岩型
	15	半坑	江西龙南	小型		4	魏家	湖南永州	小型,钨伴生,砂卡岩型
	16	兰田	江西上犹	小型	伴开刑	5	香花铺	湖南临武	小型,钨伴生,砂卡岩型
	17	窑下	江西赣县	小型	十王堂	6	白云仙	湖南汝城	小型
	18	双江口	湖南衡南	超大型		7	玛瑙山	湖南郴州苏仙区	小型,铁锰多金属伴生,充填交代型
	19	旺华	湖南衡南	大型		8	铜坑嶂	江西寻乌	小型,钼伴生,斑岩型
	20	衡南	湖南衡南	中型		9	西华山	江西大余	矿点,钨锡伴生,石英脉型
	21	塘前	湖南茶陵	中型		10	珊瑚	广西贺州	矿点,钨锡伴生,石英脉型

2 空间分布格局

就矿床数量而言,南岭萤石矿床明显呈现东多 西少的空间分布格局(图1、图2a)。东亚带产出80 余处矿床点,占南岭萤石矿床总数83%,其中大型7 处,中型7处,小型及矿点近70处,大部分聚集在赣 南(Chen Cheng et al., 2018)。兴国隆坪和城岗、 瑞金谢坊、会昌筠门岭、永丰南坑、全南青龙山等均



图 1 南岭萤石矿床及花岗岩分布图(南岭成矿带范围及亚带划分据 Xu Zhigang et al., 2008,西南角已略去)

Fig. 1 Distribution of main fluorite deposits and granites in Nanling region

(the range and subzone division of Nanling Region is from Xu Zhigang et al., 2008. Its southwestern corner is omitted)







是赣南已投入生产的著名大型萤石矿,近年来通过 勘查找矿工作又新增了一批新的萤石矿床,如石城 县的楂山里超大型萤石矿床(储量超过 500 万吨)、 崇义县枫树角萤石矿、定南县小寺坑萤石矿、寻乌县 民裕萤石矿、全南县寨头萤石矿等。东亚带的湘赣 交界地区也有不少萤石矿产出,如炎陵县的石寮、资 兴市的汤市、汝城县的白云仙和大龙下等。中亚带 萤石矿床约有 10 余处,占南岭萤石矿床总数 12%, 主要集中在湘南的郴州一带,如柿竹园、黄沙坪、香 花铺、玛瑙山等,个别产在湘东和粤北一带,如茶陵 县的塘前、乐昌市的西坑、阳山县的九曲坑和元江萤 石矿。西亚带的萤石矿数量最少,目前仅发现5处, 约占总数5%,即道县魏家、贺州市珊瑚、资源县双 滑江、灌阳县黄关和饭凸山。

矿床储量上具有"中间大,两头小"之特征,中亚 带的萤石储量远在东亚带和西亚带之上。东亚带尽 管萤石矿数量众多,但毕竟单个矿床储量小,连同最 近发现的楂山里超大型萤石矿床,东亚带储量仅为 1250万余吨,占南岭总储量12%。西亚带不仅单个 矿床储量小,数量也少,储量不足200万吨,占总储 矿床类型方面,东亚带和西亚带以单一脉状萤 石矿床为主,而中亚带以伴生萤石矿床较常见。

3 成岩成矿时代

近年来,随着萤石 Sm-Nd、白云母 Ar-Ar、辉钼 矿 Re-Os 同位素及锆石 SHRIMP 和 LA-ICP-MS

U-Pb 同位素测试方法的广泛应用,南岭地区的萤 石矿床积累了一批较为可靠的成岩成矿年代学数据 (表 2)。尽管不同测试手段得出的年龄有差异或存 在较大误差,但总体显示,南岭萤石矿床形成时限介 于 160~100 Ma,集中在 160~135 Ma(表 2、图 3), 明显早于浙江地区的萤石矿床(形成于 90~70 Ma, Li Changjiang et al., 1992)。从现有数据来看,萤 石矿床由中亚带向西亚带和向东亚带有变年轻的趋 势,如中亚带的柿竹园、香花铺、黄沙坪以及中亚带 东缘的西华山萤石矿年龄介于 160~150 Ma,而东 段隆坪、铜坑嶂萤石矿形成于 145~130 Ma,西段的 珊瑚萤石矿更为年轻,形成于 104~102 Ma,当然这

表 2 南岭萤石矿床成岩成矿年龄

Table 2	Geochronologic data of	fluorite deposits and	l related granites in	Nanling region
---------	------------------------	-----------------------	-----------------------	----------------

亚	矿床	成矿	误	测试	数据	相关	成岩时	误	测试	数据	
帯	名称	时代(Ma)	差	方法	来源	花岗岩体	代(Ma)	差	方法	来源	
	降揮	134 ± 18	18	萤石 Sm-Nd	本文	永主(聖云母 ^一 长龙岗岩)	148.9	1.2	锆石 U-Pb	本文	
	128.4.1	142.6 \pm 7.6	7.6	石英 Rb-Sr	本文		156.9	1.8	锆石 U-Pb	Yang Shiwen et al. , 2019	
	筠门岭	157	13	萤石 Sm-Nd	Wang Denghong et al. , 2010						
	城岗					良村(黑云母花岗岩)	147	1.5	锆石 U-Pb	Wang Weiping et al. , 2014	
	谢坊					大富足(黑云母花岗岩)	233.4	1.6	锆石 U-Pb	Huang Fan et al. , 2012	
	半坑					半坑(黑云母钾长花岗岩)	209.8	0.86	锆石 U-Pb	Zhao Zhi et al. , 2014	
	江背					江背(黑云母花岗岩)	155.2	1.3	锆石 U-Pb	Cui Yuanyuan, 2014	
东	周拉崎	142.9	8.6	萤石 Sm-Nd	Wang Denghong et al. , 2010	相按確(基出页出)	138	1	锆石 U-Pb	Su Huimin et al., 2010	
	抑ジレル早	134	10	辉钼矿 Re-Os	Xu Jiangxiang et al. , 2007		137.8	11	黑云母 Ar-Ar	Wang Denghong et al. , 2010	
	一一 化山	157.8	0.9	辉钼矿 Re-Os	Hu Ruizhong et al. , 2012	西化山(昭三丹井岩岩)	155.7	2.2	锆石 U-Pb	Wang Fangyue et al. , 2011	
	ыњп	152.8	1.6	白云母 Ar-Ar	Hu Ruizhong et al. , 2012	四平山(黑ム母花図石)					
	界牌岭					界牌岭(花岗斑岩)	92	1.6	锆石 U-Pb	Lu Youyue et al. , 2013	
	双江口					将军庙(二长花岗岩)	237.6		黑云母 K-Aı	Bai Daoyuan et al. , 2007	
		149	2	萤石 Sm-Nd	Li Xianhua et al. , 2004		150				
	竹竹四	151	3.5	辉钼矿 Re-Os	Li Hongyan et al. , 1996	十里山(黒云덕化冈石)	152	Z	钴石 U-Pb	Li Alamita et al. , 2004	
中	++ >1 17	450		辉钼矿	Lei Zeheng		152	3	锆石 U-Pb	Lei Zeheng et al. , 2010	
	页 沙玶	158	158 3 Re-Os et al		et al. , 2010	更沙坪(石央斑石)	161.6	1.1	锆石 U-Pb	Yao Junming et al., 2005	
	禾井畝	160	3.2	白云母 Ar-Ar	Yuan Shunda et al. , 2007	黄沙坪(花岗斑岩)	156.4	1.4	锆石 U-Pb	Yang Lizhi et al. , 2018	
	省化峧	156.1	8.4	萤石 Sm-Nd	Wang Denghong et al. , 2010	赖子岭(二云母花岗岩)	165.2	1.4	锆石 U-Pb	Yang Lizhi et al. , 2018	
	TULI 7±19	102.7	1.7	白云母 Ar-Ar	Cai Yongfeng et al. , 2017	************************************	100.9	2.2	锆石 U-Pb	Cai Yongfeng et al., 2017	
नार्च	거비 내가	103.9	1.2	绢云母 Ar-Ar	Yu Yong et al. , 2014	益田 町(二ム 母化図石)	106	13	锆石 U-Pb	Yu Yong et al. , 2014	
凶	釉宏					魏家(花岗斑岩)	157.8	0.9	锆石 U-Pb	Zhao Panlao et al. , 2016	
	\$76 3A					魏家(石英斑岩)	158.3	1.4	锆石 U-Pb	Zhao Panlao et al., 2016	
	黄关、 饭凸山					都庞岭西体 (黑云母花岗岩)	422		锴石 U-Pb	Gan Guoliang et al. , 1990	





Fig. 3 Histogram of radiometric ages for the fluorite deposits and related granites in Nanling region

趋势是否客观存在还需更多精确年代学数据的 支撑。

成矿岩体主要有黑云母花岗岩、二云母花岗岩、 花岗斑岩、石英斑岩等,以黑云母花岗岩为主,属于 高钾钙碱性系列,副矿物组合中常见萤石,通常具 较高的 Mo 含量和较低的 Th/U 比值,黑云母主要 为铁质黑云母和铁叶云母(Fang Guicong et al., 2014)。成岩成矿时差因矿床类型而异。在单一脉 状萤石矿床中,尽管萤石矿床常产在花岗岩体的接 触带附近,但两者时差较为明显,如隆坪单一萤石矿 床 Sm-Nd 年龄为 134±18 Ma,石英 Rb-Sr 年龄为 142.6±7.6 Ma, 矿区出露的中细粒黑云母二长花 岗岩锆石 U-Pb 年龄为 156.9±1.8~148.9± 1.2Ma(表 2),成矿相对成岩具有较为明显的滞后 性,时差 10~20 Ma。在赣南谢坊和广东到吉单一 脉状萤石矿床可见晚白垩世红层不整合覆盖在燕山 早期黑云母花岗岩之上,红层中含有许多花岗岩砾 石,萤石脉切过花岗岩进入了红层(Li Changjiang et al., 1989),表明南岭单一脉状萤石矿床中这种 滞后性在是客观存在的,与浙江地区单一脉状萤石 矿床的成矿滞后性相似。而在伴生型萤石矿床中, 成岩成矿作用近于同步,如湖南柿竹园伴生萤石矿 床, 萤石 Sm-Nd 等时线年龄为 149 ± 2 Ma (Li Xianhua et al., 2004),相关千里山花岗岩体年龄为 152±2 Ma(Li Xianhua et al., 2004);又如湖南香 花岭伴生萤石矿床,萤石 Sm-Nd 等时线年龄为 156.1±8.4 Ma(Wang Denghong et al., 2010),相 关的尖峰岭岩体形成于 165.2±1.4 Ma(Yang Lizhi et al., 2018);再如铜坑嶂伴生萤石矿床,萤 石 Sm-Nd 等时线年龄为 142.9±8.6 Ma(Wang Denghong et al., 2010),含矿花岗斑岩形成于 138 ±1 Ma(Shu Huimin et al., 2010),成岩与萤石成 矿并无明显时差。

4 稀土元素特征

由于 Ca^{2+} 离子半径与稀土元素相近,因此两者 常表现出相似的结晶化学性质,REE³⁺ 常与 Ca^{2+} 共 沉淀,这使得萤石成为稀土元素的主要携带者,萤石 的稀土元素组成特征可代表晶出时的流体组成特征 (Cao Junchen, 1995)。因此,萤石的稀土元素在研 究矿床成矿物质来源及矿床成因方面得到了广泛应 用(Xu Cheng et al., 2001; Xu Dongqing et al., 2009; Li Xiaofeng et al., 2015; Assadzadeh et al., 2017; Zou Hao et al., 2017; Fawzy, 2018)。

南岭单一脉状萤石矿床的萤石稀土元素总量 (Σ REE,不含 Y)为 55×10⁻⁶~265×10⁻⁶(表 3)。 萤石的 La_N/Yb_N变化较大,介于 0.65~5.87,中等 负 Eu 异常(δEu=0.42~0.71),标准化配分曲线既 有左倾型(隆坪),也有右倾型(谢坊、江背、半坑),但 尤其明显的是各矿床的萤石 La_N/Yb_N均小于矿区 花岗岩或围岩地层,如隆坪矿区萤石 La_N/Yb_N为 0.65~2.27,花岗岩为2.13~18.94;江背矿区萤石 La_N/Yb_N为 2.13~5.87,花岗岩为 5.14~19.82;谢 坊矿区萤石 La_N/Yb_N为 2.83,砂岩为 5.63;半坑矿 区萤石 La_N/Yb_N为 2.87,花岗岩为 3.84,表现在标 准化配分曲线上即为萤石曲线的右倾程度普遍小于 花岗岩,显然这应该是由于中一重稀土的离子半径 与 Ca²⁺ 更为接近(Liu Yingjun, 1984)导致稀土进 入萤石晶格时对中一重稀土更为有利。当矿体产在 花岗岩体外接触带时,萤石稀土元素配分曲线的倾 斜方向与花岗岩相反,如隆坪矿区(图 4a),而与所 在围岩砂岩一致,如谢坊矿区(图 4b);而当矿体产 在花岗岩体内接触带时,萤石稀土元素配分曲线的倾 斜方向与所在围岩花岗岩一致,如江背矿区(图 4c)和



图 4 南岭单一型萤石矿床及其花岗岩稀土元素球粒陨石标准化配分型式

Fig. 4 The chondrite-normalized patterns of fluorite and the country rocks in single type fluorite deposits

(a)一外接触带型隆坪萤石矿;(b)一外接触带型谢坊萤石矿;(c)一内接触带型江背萤石矿;

(d)一内接触带型半坑萤石矿;数据来源同表 3,标准值据 Sun et al., 1989

(a)—Longping fluorite deposit at the outer-contact; (b)—Xiefang fluorite deposit at the outer contact; (c)—Jiangbei fluorite deposit at the inner-contact; (d)—Bankeng fluorite at the inner contact; References are found in Table 3 and the standard value is from Sun et al., 1989

半坑矿区(图 4d),换言之,萤石与所在围岩的稀土 元素配分曲线一致,表明了围岩不仅仅起到赋矿的 作用,还为萤石矿体的形成提供了重要的物质来源。

同一个伴生型萤石矿床的稀土元素总量变化较 大(表 4),如芙蓉锡伴生型萤石的 Σ REE(不含 Y) 最低仅为 8.41×10⁻⁶,最高达 271.94×10⁻⁶,黄沙 钨伴生型萤石的 Σ REE 变化于 26.68×10⁻⁶ ~ 172.02×10⁻⁶,珊瑚钨伴生型萤石的 Σ REE 为 7.31 ×10⁻⁶~74.71×10⁻⁶,柿竹园钨多金属伴生型萤石 的 Σ REE 为 6.4×10⁻⁶~249.09×10⁻⁶,有的矿区 萤石 Σ REE 比花岗岩高,也有的矿区比花岗岩低。 伴生型萤石矿床的稀土元素标准化配分曲线则较为 杂乱,既有左倾又有右倾型式,且曲线相互交错, La_N/Yb_N变化于 0.25~15.76。Eu 含量变化显著, 既有 Eu 负异常,也有 Eu 正异常, δ Eu 变化于 0.15 ~5.9(图 5),Ce 异常变化于 0.64~1.25,但总体上 显示出萤石与花岗岩的稀土配分曲线较为相似,表 明了两者的密切成因关系。在柿竹园矿区,尽管有 多期花岗岩浆活动,但花岗斑岩的右倾稀土配分曲 线与萤石的近水平曲线相左,表明晚期的花岗斑岩 对萤石成矿并无明显贡献。伴生萤石矿区的萤石稀 土元素组成之所以表现出多样性和复杂性,可能与 伴生萤石的复杂成矿热液环境有关。

Tb/Ca-Tb/La 双变量图解已被广泛应用于萤 石的成因辨析(Möller et al., 1976; Deng Xiaohua et al., 2014; Ismail et al., 2015; Azizi et al., 2018),通过该图解能有效地判别出萤石、方解石等 含钙矿物的成因类型:伟晶岩型、热液型和沉积成矿 类型(图 6)。在图解中,若为随热液演化而逐渐结 晶的原始萤石,稀土元素分馏程度将随萤石的结晶 而逐渐增强,导致 Tb/Ca 与 Tb/La 比值表现出正 相关关系;而若萤石经历了重新活化和重结晶,由于 迁移过程中金属离子配合基和交代作用的影响,将 导致萤石中 La 的显著贫化,Tb 基本不变,在图解





Fig. 5 The chondrite-normalized patterns of fluorite and the country rocks in associated type fluorite deposits

(a)一锡伴生型芙蓉萤石矿;(b)一钨伴生型黄沙萤石矿;(c)一钨伴生型珊瑚萤石矿;

(d) 一 钨多金属伴生型柿竹园萤石矿;数据来源同表 3,标准值据 Sun et al., 1989

(a)—Associated fluorite in Furong Sn deposit; (b)—associated fluorite in Huangsha W deposit; (c)—associated fluorite in Shanhu W deposit; (d)—associated fluorite in Shizhuyuan W-polymetallic deposit; References are found in Table 3 and the standard value is from Sun et al., 1989

中将显示为与横轴近于平行的直线。南岭地区的萤 石矿床均被限制在热液型区域内,表明无论是南岭 单一型还是伴生型萤石矿床,均属于典型热液成因 (图 6)。单一脉状萤石矿床中,产于外接触带的萤 石矿(隆坪矿区)呈现明显的重结晶趋势,与岩浆热 液成因的中国内蒙古东七一山萤石矿床(Zhao Xingmin, 2002)所呈现的初次结晶趋势明显不同, 与伊朗 Laal-Kan 热液脉状萤石矿床中经过重结晶 作用形成的晚期萤石相似(Azizi et al., 2018),而 产于内接触带的萤石矿(江背矿区)显示的变化趋势 介于"初次结晶"与"重结晶"之间(图 6a),表明南岭 单一脉状萤石矿床并非岩浆热液成因,而是经历了 不同程度的重结晶过程,外接触带萤石的重结晶较 内接触带更为彻底,这可能也正是隆坪矿区萤石稀 土元素标准化曲线与花岗岩相反而江背矿区则相似 的原因。伴生型萤石矿床中,珊瑚矿区显示为初次 结晶趋势,柿竹园矿区显示出两个趋势,一个为初次 结晶,另一个为重结晶(图 6b),表明伴生萤石矿床 首先通过岩浆热液演化而形成,后期又经历了改造 和重结晶。

同源且同期结晶的萤石中 Y/Ho、La/Ho 比值 均趋近一致,而同源但经迁移过程,非同期结晶的 萤石 Y/Ho 比值与 La/Ho 比值呈负相关关系;重 结晶而成的萤石,由于重结晶过程对离子半径不 同的元素(REE)有显著影响,而对离子半径相似 的 Y 和 Ho 元素影响非常有限,因而此类萤石中 La/Ho比值变化较大,Y/Ho比值基本不变(Bau et al., 1995)。图 7a 中,单一脉状萤石矿床呈水平 或近于水平分布,进一步表明该区萤石经历了重 结晶过程,江背矿区的萤石呈近于水平但表现出 一定的负相关性,可能表明重结晶作用不彻底,初 次结晶的萤石有所保留。而在图 7b 中,伴生萤石 要么分布较集中(如黄沙矿区),要么呈负相关关 系(如芙蓉和珊瑚矿区),表明了伴生萤石矿床具有 同源性,指示它们属于岩浆热液演化同期结晶或不 同期结晶的产物。

$(\times 10^{-6})$
矿床及其围岩稀土元素组成
長3 南岭萤石4

	nold
	97 Q
;	n
	Ž
•	Ì
	osite
	den
	rite
5	
	ż
•	nai
•	Ĩ
	s
1	rock
	Ŀ
	UIIO:
	e Pe
,	-
	e an
•	Drift
,	Ĕ
	-
	-
310	, =
1	
:	×
	3
	5
r	ų
ģ	Ŷ
ĥ	Y
	e L
•	~
,	e
	5
6	

				╞				$\left \right $			$\left \right $	$\left \right $				ſ			1			
米型	矿床名称	样号	La Ce	-	Pr Dr	d Si	Е	2	Dd.	Tb	Dy	9 <u></u>	Ēr	ЪВ	Υb	Γu	Ч	SREE(不含 Y) La _N /Yb	n ôEu	ðСе	数据来源
		XGLP-2-1	33.90 81.6	0 12.	.10 54.	30 14.	40 3.	55 16	. 50 2	. 86 17	.50 3.	. 58 1.	0.20 i	l. 66 1	10.70	1.79	179.00	264.64	2.27	0.70	0.99	
	[\$ 8 十元	XGLP-2-2	20.40 46.4	0.6.	39 29.	90 9.1	69 2.	70 15	. 80 3	. 50 24	l. 80 6.	. 04 1.	8.80 8	3.01	19.00	2.97	346.00	209.40	0.77	0.66	0.99	
	「玉」	XGLP-2-5	11.30 25.8	3.	71 17.	60 7. (00 2.	06 12	. 00 2	. 62 18	3.20 4.	09 1.	2.20 1	1.87	1.40	1.78	242.00	131.63	0.71	0.68	0.97	本文
	(闰石)	XGLP-2-6	14.60 33.3	0 4.	75 22.	60 8.	74 2.	55 14	. 90 3	. 27 25	2.70 5.	. 11 1.	5.20 2	2.33 1	4.30	2.22	292.00	166.57	0.73	0.68	0.98	
		XGLP-2-7	11.70 26.2	0 3.	80 18.	50 7.1	55 2.	33 13	. 20 2	. 98 2(. 80 4.	65 1.	3.80 2	2.10 1	2.90	1.98	263.00	142.49	0.65	0.71	0.96	
		0303-1	48.40114.0	D0 11.	.40 45.	40 9.	10 1.	41 7.	. 84 1	. 08 5	.64 1.	. 16 3	. 18 (. 45	2.76	0.41	28.60	252.23	12.58	0.50	1.15	
		103-54	15.90 33.1	0 4.	32 17.	30 4.	77 0.	39 4.	. 86 1	. 07 6	.58 1.	. 60 4	. 98	. 82	5.35	0.85	44.10	101.89	2.13	0.25	0.96	
		0305-1	44.60 86.0	0 10.	.40 40.	40 8.1	92 0.	98 7.	. 16 1	. 04 5	. 30 1.	. 00	. 63 (. 37	2.34	0.36	26.50	211.50	13.67	0.36	0.94	
		2404-1	38.60 75.8	9.	16 35.	50 7.	84 0.	95 6.	.26 0	. 96 5	.13 1.	. 04 2	. 87 (. 44	2.80	0.42	28.00	187.77	9.89	0.40	0.96	
	隆坪	2423-1	41.20 88.4	9.	60 35.	50 6.	83 1.	18 8.	.12 0	. 94 3	.16 0.	. 58 1	. 64 0). 22	1.56	0.24	14.80	199.17	18.94	0.48	1.05	Yang Shiwen
	(花岗岩)	0306-1	16.40 32.0	·0 4.	08 17.	20 5.	14 0.	43 4.	.21 0	. 90 6	.32 1.	48 4	. 31 (. 68	4.38	0.68	40.20	98.21	2.69	0.27	0.93	et al., 2019
		103-31	37.40 70.0	0 8.	68 33.	40 7.4	60 0.	62 6.	. 50 1	. 06 5	.20 1.	. 08 3	. 01 (. 45	2.85	0.43	29.10	178.28	9.41	0.26	0.92	
		103-34	24.30 45.9	0.5.	62 21.	40 5.4	05 0.	51 4.	. 37 0	. 82 4	.16 0.	. 90 2	. 54 (. 38	2.48	0.38	24.00	118.81	7.03	0.32	0.93	
迧		103-44	35.40 77.4	0 7.	91 30.	00 6.	44 0.	56 5.	. 40 0	. 94 4	.48 0.	. 92 2	. 56 (. 38	2.36	0.34	24.70	175.09	10.76	0.28	1.09	
+ 1 i		0307-1	33.40 69.1	0 7.	82 29.	40 5.4	60 1.	31 6.	. 31 0	. 80 2	. 75 0.	. 52 1	. 52 (). 21	1.54	0.24	13.80	160.52	15.56	0.67	1.01	
樹		XGJB-2	12.20 25.0	0 2.	97 10.	70 2.	22 0.	43 1.	. 95 0	. 37 2	.10 0.	44 1	. 28 (). 20	1.49	0.23	23.00	61.58	5.87	0.62	0.99	
	江背	XGJB-3	15.90 36.2	0.4.	66 18.	90 4.	25 0.	72 4.	. 28 0	. 80 4	. 93 1.	. 11 3	. 35 (. 55 .	3.96	0.58	68.40	100.19	2.88	0.51	1.02	1
	(XGJB-7	9.31 21.1	0 2.	72 10.	70 2.	55 0.	42 2.	. 88 0	. 57 3	.70 0.	. 84 2	. 53 (. 40	2.93	0.44	52.60	61.09	2.28	0.47	1.02	$^{+}$
		XGJB-8	8.08 18.5	2.	41 9.6	33 2.	38 0.	42 2.	. 85 0	. 59 3	.56 0.	. 81 2	. 43 (. 39	2.72	0.40	51.90	55.47	2.13	0.49	1.02	
		JX-19	18.91 35.9	9 4.	05 13.	96 2.	36 0.	40 1.	. 85 0	. 28 1	. 63 0.	. 34 1	. 10 (). 21	1.65	0.30	11.99	83.03	8.22	0.56	0.96	
		JX-20	13.76 25.7	5 2.	73 8.7	78 1.	39 0.	27 1.	. 28 0	. 20 1	.19 0.	.27 C	. 96 (). 18	1.40	0.26	9.02	58.42	7.05	0.61	0.97	C V
	江背	JX-21	16.99 31.0	3.3.	29 10.	41 1.	57 0.	33 1.	.46 0	. 23 1	.47 0.	. 35 1	. 18 (). 22	1.70	0.33	12.49	70.56	7.17	0.66	0.95	Cui I uanyuani, 2014
	(花岗岩)	JX-22	13.39 25.7	5 2.	94 10.	30 2.	14 0.	46 1.	. 86 0	. 31 1	.98 0.	. 42 1	. 30 (). 21	1.87	0.35	14.99	63.28	5.14	0.69	0.96	
		JX-25	41.18 79.4	4 9.	09 32.	22 6.	41 0.	85 4.	. 69 0	. 69 3	. 53 0.	. 58 1	. 56 (). 23	1.49	0.22	17.74	182.18	19.82	0.45	0.96	
		JX-26	31.30 59.3	17 6.	91 25.	36 4.	77 0.	82 3.	. 70 0	. 57 3	.41 0.	. 65 1	. 93 (). 32	2.34	0.38	21.55	141.83	9.59	0.57	0.95	
	谢坊(萤石)	XF-1	9.87 21.2	2.2	87 12.	86 3.	78 0.	70 5.	. 49 0	. 90 5	.58 1.	. 16 3	. 09 (). 46	2.50	0.38	48.10	70.89	2.83	0.47	0.97	Cao Junchen, 1995
	谢坊(砂岩)	XF-2	13.26 35.4	4 3.	57 14.	38 3.	44 0.	77 3.	. 69 0	. 55 3	.11 0.	. 70 1	, 90 (). 30	1.69	0.26	16.20	83.06	5.63	0.66	1.24	
	半坑(萤石)	BK-1	12.16 25.5	4 3.	33 14.	03 3.	56 0.	53 4.	. 26 0	. 69 4	.24 1.	. 02 2	. 98 4	t. 49	3.04	0.54	29.36	80.41	2.87	0.42	0.97	
	半坑(花岗岩)) BK-2	22.93 45.2	8.5.	91 22.	87 5.	76 0.	49 5.	. 93 0	. 97 6	.15 1.	. 43 4	. 17 (. 71	4.28	0.70	40.45	127.58	3.84	0.25	0.93	
		1	4.34 5.64	4 0.	95 3. 4	16 0.	42 0.	30 1.	.92 0	. 46 0	. 81 0.	.16 C	.47 (0.09	0.48	0.07		19.57	6.49	0.86	0.65	
		2	0.69 1.47	7 0.	16 0. (39 0.1	04 0.	20 1.	.34 0	. 43 0	.51 0.	.08 C	. 29 (0.05	0.39	0.06		6.40	1.27	1.02	1.05	
亊	柿竹园	33	29.90 68.4	0.8	60 31.	80 10.	80 5.	12 14	. 80 4	. 11 28	3.30 5.	. 70 1	7.80 5	3. 25 1	18.30	2.21	[249.09	1.17	1.24	1.03	Huano Huilan
:#i		4	31.40 41.2	0 7.	31 27.	00 6.	30 3.	37 5.	. 63 2	. 08 8	.10 1.	. 62 5	. 34 (). 98	7.37	1.12	[148.82	3.06	1.69	0.64	
₽	(山山)	5	1.93 3.85	0.	49 1. 5	79 0.	34 1.	08 0.	.84 0	. 44 1	.07 0.	.21 C	. 68 (). 15	1.20	0.18		14.25	1.15	5.90	0.95	el al. , 2010
		9	3.97 13.9	1.	87 6. 2	25 1.	65 0.	08 0.	. 93 0	. 26 1	.65 0.	.27 C	. 95 (). 22	2.11	0.28		34.39	1.35	0.17	1.25	
		7	19.30 42.7	0 4.	75 14.	50 3. 0	84 0.	16 2.	.36 0	. 68 4	. 35 0.	. 71 2	31 (. 45	3.60	0.46		100.17	3.85	0.15	1.06	

2020 年

续表3 数据来源								Mao Jingwen, 1995									3006 . I $= 1$	wang Lin, 2000				1 : 711: 900 <i>6</i>	L1 ZNA011, 2006			Iiano Shuvi et al .	Liang Judy Ct al.	TAAO		Xia Hongyuan	et all., 1987		Tiana Shuvi et al	LIAIR JUUT EL AL.	1993	Liu Kanghuai, 1990
δCe	0.70	1.18	1.11	0.99	1.09	1.05	1.06	1.04	1.06	1.10	0.99	1.02	1.05	1.02	1.01	0.86	0.83	0.80	0.85	0.98	1.03	1.02	0.93	1.02	1.00	0.97	0.97	0.95	0.50	0.97	0.86	0.92	0.91	0.89	0.78	0.90
δEu	0.20	0.19	0.21	0.19	0.06	0.05	0.05	0.04	0.06	0.06	0.18	0.35	0.41	0.40	0.29	0.44	0.26	1.10	0.15	0.41	0.55	0.47	0.40	0.29	0.43	0.89	1.78	0.78	0.06	0.02	0.04	0.19	0.93	0.87	0.74	0.20
$\mathrm{La}_{\mathrm{N}}/\mathrm{Yb}_{\mathrm{N}}$	3.00	2.21	2.05	2.61	1.06	0.80	0.85	0.70	0.99	1.19	2.67	11.36	12.11	11.03	8.48	1.51	0.65	10.62	15.76	14.48	7.91	14.34	15.89	7.53	7.40	1.94	0.61	2.49	1.32	1.04	1.56	5.65	0.25	4.80	0.26	4.32
ZREE(不含 Y)	276.12	197.77	211.06	257.61	527.45	202.73	237.20	222.01	249.17	233.39	90.50	316.06	330.47	269.36	321.57	271.94	8.41	52.68	108.00	346.04	221.15	314.00	380.40	224.96	213.78	172.02	26.68	61.79	20.55	34.74	50.26	124.33	74.71	7.31	30.19	76.38
Y	I	I	I	Ι	I	I	I	I	I		I		Ι	I	I	475.00	14.80	17.20	23.00	41.20	39.43	36.79	44.76	46.83	44.21	115.14	38.84	44.69	13.82	17.85	26.64	27.88	270.52	2.07	53.11	29.80
Lu	1.81	1.48	1.72	1.76	5.07	2.36	2.97	2.69	2.77	2.33	0.77	0.76	0.71	0.69	0.87	2.58	0.21	0.10	0.24	0.56	0.60	0.54	0.58	0.68	0.61	1.05	0.32	0.37	0.28	0.45	0.49	0.47	0.67	0.02	0.14	0.23
$_{\rm Yb}$	13.4	9.87	11.4	11.7	35.3	17.3	20.1	20	18.7	16.1	4.27	4.37	4.26	3.83	5.98	15.90	1.25	0.75	1.32	3.94	3.96	3.43	4.02	4.61	4.50	7.76	2.42	2.64	1.88	2.92	3.44	3.24	6.20	0.16	1.20	1.91
Tm	1.84	1.38	1.62	1.7	4.74	2.34	2.65	2.88	2.68	2.25	0.59	0.67	0.65	0.58	0.88	2.32	0.16	0.13	0.18	0.62	0.61	0.59	0.63	0.70	0.67	1.37	0.38	0.38	0.22	0.31	0.45	0.46	1.21	0.04	0.27	0.37
Ę	11	7.98	9.22	9.83	27	13.5	15.2	16.9	15.6	13.4	3.36	4.48	4.43	3.89	5.63	15.12	0.75	0.95	1.00	4.16	3.75	3.68	4.33	4.48	4.42	9.69	2.72	2.61	1.11	1.41	2.70	2.79	9.69	0.21	2.31	2.69
Ho	3.72	2.56	2.99	3.14	9.64	4.64	5.27	5.41	5.11	4.31	1.14	1.53	1.54	1.31	1.85	5.37	0.21	0.37	0.34	1.47	1.42	1.32	1.58	1.54	1.53	3.60	0.93	0.95	0.34	0.44	0.86	0.94	4.04	0.08	1.11	1.17
Dy	14.7	10.3	11.9	13.3	41.7	18.9	20.8	23.4	22.3	18.6	4.51	7.71	7.91	6.81	8.71	26.10	0.82	1.90	1.60	7.04	6.45	6.30	7.69	7.41	6.83	18.34	4.41	5.15	2.16	2.72	4.27	4.87	2.81	0.41	7.08	5.55
Tb	2.49	1.58	1.72	1.88	7.5	2.71	3.07	3.86	3.58	2.96	0.77	1.12	1.06	0.97	1.17	4.27	0.10	0.33	0.30	1.28	1.13	1.16	1.38	1.21	1.19	5 2.67	0.54	0.78	0.37	0.45	0.61	0.77	3.89	0.08	1.38	1.01
Gd	14.4	8.66	9.81	11.6	41.9	16.6	18.6	20.7	20.7	17.6	4.13	6.53	7.21	6.06	6.62	25.30	0.45	2.31	2.07	9.06	7.38	8.72	10.2	7.34	7.02	13.15	2.22	4.03	1.47	2.18	2.97	4.25	15.75	0.41	8.66	6.56
Eu	2 0.86	0.53	3 0.64	0.7	3 0.7	t 0.24	0.27	7 0.24	3 0.32	5 0.3	3 0.24	2 0.97	1.2	3 0.95	0.8	0 3.08	3 0.03	0.85	3 0.11	5 1.30	1.42	1.46	0 1.44	71 0.71	1.00	2 3.18	0.95	3 0.92	7 0.03	0.02	3 0.04	5 0.25	3.33	2 0.12	1.25	3 0.37
Sm	5 12.5	∞	4 8.68	9 11.	7 35.3	7 13.	115	14.	4 14.	2 13.5	2 4.03	9.62	2 10	3 8.43	7 9.46	0 17.7	7 0.28	0 2.3(0 2.33	7 10.0	2 8.09	8 9.7	9 11.2	0 7.35	6 7.10	1 9.02	3 1.13	4 3.23	9 1.45	3 2.65	8 2.63	0 4.75	5 7.23	8 0.42	2 2.5(1 4.73
PN	9 50.	3 31.	6 33.	6 44.	5 95.	4 32.	7 38.	3 33.	1 40.	4 37.	9 14.	1 53	4 55.	6 45.	2 51.	0 48.4	3 0.9	3 10.7	1 18.1	18 57.3	64 39.1	97 54.1	3 65.4	7 34.3	2 33.C	8 27.4	1 3.0	4 9.5	3 3.0	0 5.4	5 8.1	7 21.4	3 8.7	6 1.2	0 2.0	3 14.4
Pr	1 12.	1 7.8	9 8.4	8 11.	9 21.	3 7.4	4 8.7	9 7.3	5 9.4	3 8.8	7 3.8	1 15.	9 15.	9 12.	2 15.	00 9.3	2 0.2	20 2.6	10 5.3	1716.4	02 10.5	3414.9	7619.0	23 9.9	0.3	12 6.6	9 0.7	37 2.6	3 0.9	9 1.5	07 2.0	43 6.1	3 1.6	5 0.4	4 0.4	55 3.2
C	1 80.	4 76.	6 76.	6 91.	4 149	3 51.	7 62.	6 50.	8 67.	7 69.	9 32.	2 14	9 149	9 11	7 14:	50 63. (3 1.8	10 18.	00 46.	54153.	66 93. (57139.	06163.	41 96.2	45 90. (98 47.	6 4.7	8 19.	7 3.7	4 9.9	0 14. (50 48.	8 7.3	7 2.5	3 1.4	50 22. (
La	56.	30.	32.	42.	52.	19.	23.	19.	25.	26.	15.	69.	71.	58.	70.	33. 5	1.1	11.	29.0	79.5	43. (2 68.5	3 89. (-1 48.	3 46.	20.9	2.0	9.1	3.4	4.2	7.5	25.9	2.1	1.0	0.4	11. (
样号	Q-3	0-3 0-3	Q-5	490-46	491-18	490-19	490 - 20	490-21	490-29	490-31	490-32	490-5	490-6	490-7	490-9	mz-04	gt-03	wu-05-1	wu-05-2	FR-0	FR-1	ZK804-2	ZK804-5	SMK-54-	TXW-3-	hs-1	hs^{-2}	hs-3	TSL-1	TSL-2	TSL-3	TSL-4	sh-1	sh-2	sh-3	R1
型 矿床名称					柿竹园	(黑云母	花岗岩)						柿竹园	(花岗斑岩)			本社、社大、	+ 天谷() () + () + () + () + () + () + () + ()	- 11) -	71		芙蓉	(花岗岩)				黄沙(萤石)			黄沙	(花岗岩)			珊瑚(萤石)		珊瑚 (花岗岩)

第1期





(内蒙古东七一山数据来自 Zhao Xingmin et al., 2002,其他数据来源同表 3,底图据 Möller et al., 1976)
Fig. 6 TheTb/Ca-Tb/La diagrams of fluorite from single type fluorite deposits (a) and associated type fluorite deposits (b), respectively (the data of Dongqiyishan in Inner Mongolia is from Zhao Xingmin et al., 2002, and the references of other data are found in Table 3. Base map is from Möller et al., 1976)



图 7 南岭单一型 (a) 与伴生型 (b) 萤石的 Y/Ho-La/Ho 图解(数据来源同表 3,底图据 Bau et al., 1995) Fig. 7 The Y/Ho-La/Ho diagrams of fluorite from single type fluorite deposits (a) and associated type fluorite deposits (b), respectively(The references of the data are found in Table 3. Base map is from Bau et al., 1995)

5 成矿流体(介质)特征

南岭单一型萤石矿床的成矿流体示踪数据较少 (表 4),但总体看出氢氧同位素变化范围较小, *d*D 为-52%~-46%, *d*¹⁸O为-5.4%~-3%, 在氢 氧同位素坐标图上落在大气降水线右侧(图 8a), 表 明成矿流体以大气降水为主。Cao Junchen (1994) 曾指出,我国热液脉型(单一型)萤石矿床的氢氧同 位素组成均落在图解的大气降水线右下方, 靠近大 气降水而远离岩浆水和变质水, 且氢同位素具有明 显的纬度效应, 即随着纬度升高, *d*D 逐渐降低, 也表 明了大气降水在热液脉型萤石矿床中起着主导作 用。伴生型萤石矿床成矿流体的氢氧同位素组成则 落在两个区域(图 8b),其中一个位于大气降水线附 近, δ D 为 - 83% ~ - 50%, δ ¹⁸ O 为 - 8.7% ~ -4.2%;另外一个位于岩浆水附近, δ D 为 - 97% ~ -7.7%, δ ¹⁸ O 为 0~10%,表明了伴生萤石矿床可 能存在两类萤石,一类是伴随岩浆热液演化而结晶 形成的萤石,成矿流体以岩浆水为主,另一类则是大 气降水发挥主导作用,可能是大气降水对岩浆热液 成因的萤石改造的产物。

单一萤石矿床的流体包裹体研究表明,萤石中 的流体包裹体直径一般小于 50µm,均为气液两相 包裹体,相比为 10%~30%,均一温度主要在 135~ 195℃范围内变动,极少数超过 200℃;流体包裹体 的盐度普遍较低,为 0~3.23%,表明形成单一型萤

1	7	1
_		-

表 4 南岭萤石矿床成矿流体氢氧同位素组成

 Table 4
 Hydrogen and oxygen isotopic composition of ore-forming fluids in fluorite deposits

矿床类型	矿床名称	样号	δD(‰)	$\delta^{18}O(\%)$	测试矿物	数据来源
	广东河源到吉	GH-1.2	-46	-3	萤石	
	广东乐昌张牯岭	GL-A-1.2	-49	-3.3	萤石	-
	江西瑞金谢坊	Jr-1	-51	-4.8	萤石	Cao Junchen, 1994
		Ju-6	-52	-5.4	萤石	-
		16	-57.4	-8.6	萤石	
单一型		24	-51.2	-3.7	萤石	-
	江西永丰南坑	Dy-5	-48.8	-6.54	萤石	-
		Dy-6	-52.09	-5.45	萤石	Wen Huachuan, 1992
		Dy-7	-49.88	-6.41	萤石	-
		Dy-8	-39.79	-2.9	萤石	-
		514-1	-73.1	2.55	钾长石	
		583-33	-70.2	3.6	石英	-
		514-4	-52.9	6.5	石英	-
		490-131	-56.6	6.6	石英	-
		490-128	-70.8	4.8	石英	Wang Shufeng et al. , 1988
		490-94-15	-54.4	-6.45	石英	
		490-94-16	-69.7	-7.14	石英	-
	湖南柿竹园	490-94-17	-65.3	-7.48	石英	-
		柿-14	-52	-8.7	石英	-
		10cs-8	-83	-8.2	石英	
		12cs-12	-7.7	5.1	石英	-
		12cs-20	-97	9.4	石榴子石	Wu Shenghua, 2016
		12cs-45	-65	-4.2	石英	=
		12hsl-5	-83	2.8	石英	=
		hsp-1	-74.9	7	萤石	Liu Wuhui,2007
伴生型		YK1-1	-72.7	6.8	石英	
		YK1-7	-59.9	6.2	石英	-
	湖南黄沙坪	YK1-11	-56.2	6.7	石英	Wang Hui, 2013
		HSP-28-1	-54.8	7.2	石英	-
		HSP-28-2	-59.9	7	石英	-
		XHS-270-9	-64	7	石英	
		XHS-538-10	-66	5.6	石英	-
		XHS-270-4	-53	0.6	石英	-
		XHS-270-5	-59	1.6	石英	-
		XHS-270-10	-52	2.9	石英	-
	江西西华山	XHS-270-23	-54	1.7	石英	Wei Wenfeng et al., 2011
		XHS-378-6	-50	0	石英	
		XHS-378-11	-60	1.1	石英	1
		XHS-431-3	-61	1	石英	
		XHS-431-4	-60	1.4	石英	
		XHS-431-5	-63	1.7	石英	-

石矿的成矿流体是一种淡的或淡化了的含矿热水溶 液,反映了大气降水补给特征(Xu Youhua, 2008)。 伴生萤石矿床的流体包裹体的类型、大小、均一温度 等变化范围较宽,如柿竹园伴生萤石矿床的萤石包 裹体直径变化于 5~150 μ m,有气液包裹体、含 CO₂ 包裹体、多相包裹体、单一液相包裹体等多种类型, 均一温度变化于 110~400℃,并因矿段、成矿期次 及主矿物不同而异,以 230~370℃为高峰期,盐度 较低,变化范围为 0.5%~11.5% NaCl_{eq}(Mao

Jingwen et al., 1998); 黄沙坪矿区的萤石中包裹体 数量较多, 类型复杂, 大小一般为 4~40 μ m, 以气液 包裹体为主, 气液比较低, 一般在 5%~25%之间, 富气包裹体较少, 气液比为 60%~80%, 均一温度 变化于 100~450°C, 集中在 200~300°C, 盐度为 10%~20% NaCl_{eq} (Wang Hui, 2013); 铜坑嶂伴生 萤石矿床中有富气相包裹体、富液相包裹体和含子 矿物多相包裹体等类型, 均一温度变化于 100~ 600°C, 自早阶段向晚阶段逐渐减低, 盐度为 0.5%



图 8 南岭单一型(a)和伴生型(b)萤石矿床成矿流体氢氧同位素图解(数据来源同表 4) Fig. 8 Diagram of hydrogen and oxygen isotopic composition of ore-forming fluids in single-type fluorite deposits (a) and associated-type flourite deposits (b) (the references are found in Table 4)

~55%NaCl_{eq}(Sun Jia et al., 2012)。单一萤石矿 床与伴生萤石矿床的流体包裹体特征的差异进一步 表明前者的成矿流体以大气降水为主导,而后者与 岩浆水密切相关,不排除有大气降水参与。

6 成矿物质来源

南岭各地层中 F 元素丰度明显偏低,粤北地区 $137 \times 10^{-6} \sim 550 \times 10^{-6}$,桂北为 $390 \times 10^{-6} \sim 1080$ ×10⁻⁶, 赣南为 502×10⁻⁶ ~737×10⁻⁶, 南岭全区 平均仅为 569×10⁻⁶ (Yu Chongwen et al., 1987), 因此地层为萤石成矿提供F的可能性很小。从矿 床分布不难看出,南岭萤石矿床与花岗岩体空间关 系非常密切,青龙山、窑下、枫树坑、良村、蛇家地、南 坑、半坑、江背、衡南、塘前、石寮、黄上、黄关等萤石 矿床产在内接触带,谢坊、隆坪、城岗、回龙、鼎龙、杰 村、筠门岭、小寺坑、柿竹园、黄沙坪、香花铺、魏家、 江口、白菊塘等萤石矿床产于接触面或距离接触面 不超过 1000 m 的外接触带,极个别萤石矿床与花 岗岩体的距离超过 2 km。在花岗岩大面积出露的 南岭东亚带和中亚带,萤石矿床数量众多,而且矿区 内要么发育碳酸盐岩地层,要么岩石富钙质(表5), 而花岗岩较少的西亚带,尽管泥盆系、石炭系等富钙 地层发育,具备丰富的Ca,萤石矿床却稀少,即使有 也是产在花岗岩体附近。南岭地区花岗岩的平均 F 含量高达 0.11%,由四堡期至燕山期逐渐升高,在 燕山早期花岗岩中 F 丰度达到高峰(0.15%) (Granitoid Research Group of Nanling Project, 1989)(图 9),与萤石矿床普遍产在燕山早期花岗岩 附近的事实相吻合。据此认为,F主要来自于花岗 岩体。

产萤石的花岗岩主要为黑云母花岗岩(Fang Guicong et al., 2014),华南花岗岩中黑云母所含 F 占岩石 F 含量的 40%~70%(Guiyang Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1979)。曹俊臣(1995)研究显示,华南低温热液脉状 萤石矿床的萤石稀土元素配分型式与矿区花岗岩及 其黑云母相似,但萤石的负异常明显低于黑云母及 黑云母花岗岩,据此推测,萤石中的 F 有相当一部 分来自花岗岩中破坏了的黑云母。

含钙地层或花岗岩岩石中均含足量的 Ca,但地 层的 Ca 可能发挥主要作用。首先,从表 5 可以看 出,现有的萤石矿区要么发育碳酸盐岩或凝灰岩等 富钙岩石,要么存在碳酸盐岩捕掳体,表明富钙地层 对萤石成矿不可或缺。其次,地层富钙的程度对萤 石矿床的规模有直接影响,中亚带湘南地区碳酸盐 地层(如泥盆系、石炭系等)广泛发育,形成的萤石矿 床往往具有大型或超大型规模,如湖南柿竹园、道县 魏家、临武县香花铺、桂阳黄沙坪等;而东亚带的萤 石矿区地层一般为震旦系、寒武系及白垩系,通常是 局部有凝灰质或钙质夹层,形成的萤石矿床以小型 或中型为主。再次,同一处花岗岩体,在侵入碳酸盐 岩部位形成萤石矿,而侵入贫钙碎屑岩部位未见萤 石矿,例如,千里山花岗岩体南缘侵入于中上泥盆统 灰岩,该区形成了柿竹园矿田,包括柿竹园、野鸡尾、 蛇形坪、柴山等矿段,而其北缘侵入于中泥盆统跳马 涧组砂岩,此地区未发现萤石矿,而且柿竹园矿区矽 卡岩型矿石的萤石含量明显高于云英岩型矿石;再 如,临武县尖峰岭东缘侵入于中泥盆统棋梓桥组白

表 5 南岭部分萤石矿床的围岩地层及其岩性特征

Table 5	Characteristics o	f country rock	s in a part of	fluorite deposits in	Nanling region
---------	-------------------	----------------	----------------	----------------------	----------------

矿床名称	围岩地层	地层岩性特征
湖南衡南	元古宇板溪群、中上泥盆统	板溪群为一套含火山质碎屑建造,中上泥盆统为灰岩、白云质灰岩,矿体产出 的断裂带见有长条状灰岩岩块,并被强烈交代
衡南双江口	元古宇板溪群五强溪组、中泥盆统跳 马涧组和棋梓桥组	五强溪组为含火山质碎屑建造,跳马涧组砂砾岩和棋梓桥组硅化白云质灰岩 呈捕掳体零星分布
兴国隆坪	震旦系上部第四段	变余凝灰质粉砂岩、变细砂岩
兴国城岗	上震旦统老虎塘组	深灰色中厚层状变余凝灰质砂岩、变余岩屑杂砂岩
全南青龙山	震旦系下坊组	变余长石石英砂岩、变余凝灰质砂岩夹灰色板岩、千枚岩、绢云母千枚岩、斑 点状板岩
会昌筠门岭	下寒武统牛角河组	浅变质细碎屑岩建造
乐昌西坑	寒武系	深灰色、灰绿色或黑灰色白云母石英砂岩、绢云母砂页岩夹薄层粉砂岩
寻乌铜坑嶂	新元古界寻乌岩组、寒武纪牛角河组	寻乌岩组为深变质细碎屑岩建造,牛角河组为浅变质细碎屑岩建造
道县魏家	中泥盆统棋梓桥组	含生物屑白云质灰岩、白云岩
临武县香花铺	中泥盆统棋梓桥组	含生物屑白云质灰岩、白云岩
灌阳黄关、饭凸山	中泥盆统棋梓桥组	中厚一厚层白云岩、隐晶质灰岩及白云质灰岩
郴州柿竹园	泥盆系棋梓桥组和佘田桥组	棋梓桥组为白云质灰岩,佘田桥组为灰岩、泥灰岩
阳山九曲坑	上泥盆统榴江组	下部岩性以细粒碎屑岩为主,至上部碎屑颗粒变细,主要由泥质粉砂岩、粉砂 岩组成,具有钙质夹层
瑞金谢坊	上白垩统	凝灰质砂岩、砾岩、砂砾岩、紫红色粉砂岩、泥质粉砂岩,底部夹一层玄武岩
全南青龙山	上白垩统赣州组	上部砾岩、砂砾岩、砂岩、粉砂岩夹泥岩,下部砾岩、砂砾岩夹粉砂岩
会昌筠门岭	上白垩统	下部为碎屑岩,上部为紫红色泥质粉砂岩夹凝灰质细砂岩、砂砾岩、砾岩





云质灰岩,该区形成了香花铺伴生萤石矿,而西缘和 北缘侵入于寒武系板岩和变质砂岩的广大区域却没 有发现萤石矿(Zhang Dongliang et al., 2012)。据 此认为,形成萤石矿床的 Ca 主要来自地层。

7 萤石矿床成因

通过前文分析,单一脉状萤石矿床无一例外地 集中产在花岗岩体的内外接触带,空间关系密切;矿 物组合较为简单,鲜见由岩浆-热液演化形成的高温 或中温金属矿物组合;脉侧蚀变均以低温热液蚀变 为主,如晶洞状或孔隙状硅化、黄铁矿化、绿泥石化 等;成矿相对成岩具有较为明显的滞后性,时差达 10~20 Ma;萤石的稀土元素特征与所在围岩相似, 并显示重结晶特征;氢氧同位素反映成矿流体以大 气降水为主;成矿溶液温度和盐度均较低,也反映大 气降水补给特征,表明单一脉状萤石矿床由大气降 水为主的成矿热液沿破碎带循环、淋滤,使赋存于花 岗岩中的F以及地层中的Ca再次活化、富集、重结 晶成矿。

伴生萤石矿床中萤石与岩浆热液成因的钨锡多 金属矿物密切共生;同一矿床的各个矿化阶段均伴 随萤石的结晶,结晶温度由高温延至低温;伴生萤石 矿体的围岩蚀变包括由高温至低温的热液蚀变组 合;花岗岩成岩与成矿年龄相当,萤石与其他金属矿 物年龄相当;稀土元素组成同时显示出初次结晶和 重结晶两个特征;氢氧同位素指示成矿流体以岩浆 水为主,同时有大气降水参与;有大量高盐度流体包 裹体发育,表明了伴生萤石矿床首先经历岩浆-热 液-成矿作用。岩浆演化过程中,由于 F-与 HO-离 子半径相似,且能量系数 EK 值相同,因此在矿物中 容易产生类质同象置换,但早期岩浆作用阶段 HO⁻ 含量相对较少,限制了氟以类质同象进入矿物,而且 硅酸盐熔融体中 HF 比水有更大的溶解性, HF 趋 向于在岩浆晚期富集(Liu Yingjun, 1984)。在气 成-热液阶段,HF 与稀有、有色金属组成络合物 (NbF₇)²⁻、(TaF₇)²⁻、(BeF₃)⁻、(WO₂F₄)²⁻进行迁 移,由于高温状态下卤化物的反应或水解,介质条件 发生变化,导致络合物分解,在岩体顶部或接触带附 近形成黑钨矿、铌钽铁矿、锡石、矽铍石等,F则与主 要来自地层的钙质结合形成萤石,后期又经历了大 气降水改造和重结晶。

8 结论

(1)南岭萤石资源丰富,矿物储量约占全国一半 以上,矿床数量以单一萤石矿居多,而储量则以伴生 萤石矿床占据明显优势。

(2)南岭萤石矿床的数量东多西少,储量则是 "中间大,两头小",中亚带的萤石矿床以伴生砂卡岩 型为主,东亚带和西亚带则为单一脉状萤石矿床。

(3)南岭萤石矿床形成时限介于 160~100 Ma 之间,集中在 160~135 Ma,由中亚带向西亚带和向 东亚带有变年轻的趋势。单一脉状萤石矿床成矿相 对成岩具有较为明显的滞后性,时差 10~20 Ma,而 伴生型萤石矿床中成岩与成矿作用近于同步。

(4)单一脉状萤石矿床的围岩不仅仅起到赋矿 的作用,还为成矿提供了重要的物质来源;伴生萤石 矿与矿区花岗岩有密切成因关系,成矿环境复杂 多变。

(5)南岭萤石矿床属于典型热液成因。其中,单 一脉状萤石矿床由大气降水为主的成矿热液沿破碎 带循环、淋滤,使赋存于花岗岩中的 F 以及地层中 的 Ca 再次活化、富集、重结晶成矿;伴生萤石矿床 首先经历岩浆-热液-成矿作用,由花岗岩浆的 F 与 地层的 Ca 结合形成,后期又经历了大气降水改造 和重结晶。

致谢:本文为中国地质调查局中国矿产地质志 项目成果,在完成过程中王瑞江研究员、徐志刚研究 员、盛继福研究员、朱明玉研究员等给予了诸多指导 意见,在此一并表示衷心感谢!

References

- Assadzadeh G E, Samson I M, Gagnon J E. 2017. The trace element chemistry and cathodoluminescence characteristics of fluorite in the Mount Pleasant Sn-W-Mo deposits: Insights into fluid character and implications for exploration. Journal of Geochemical Exploration, 172: 1~19.
- Azizi M R, Abedini A, Alipour S, Bagheri H. 2018. The Laal-Kan fluorite deposit, Zanjan Province, NW Iran: constraints on REE geochemistry and fluid inclusions. Arabian Journal of Geosciences, 11(22): 719~735.
- Bai Daoyuan, Zhou Liang, Ma Tieqiu, Wang Xianhui. 2007.
 Genesis and tectonic setting of Indosinian granites in southeast
 Hunan. Acta Petrologica et Mineralogical, 26(3): 197~212

(in Chinese with English abstract).

- Bau M, Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rareearth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids (fluorite). Contrib. Mineral. Petrol., 119(2): 213~223.
- Cai Yongfeng, Feng Zuohai, Shao Tongbin., Hu Rongguo, Zhou Yun, Xu Jifeng. 2017. New precise zircon U-Pb and muscovite Ar-40-Ar-39 geochronology of the Late Cretaceous W-Sn mineralization in the Shanhu orefield, South China. Ore Geology Reviews, 84: 338~346.
- Cao Junchen. 1987. The classification and minerogenic regularity of fluorite deposits in China. Geology and Exploration, 3: $12\sim17$ (in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1994. Hydrogen and oxygen isotopic characteristics of gas-liquid inclusions in fluorite from vein-type fluorite deposits. Geology and Exploration, 30 (4): 28 ~ 29 (in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in South China. Geochimica, 24(3): 225 \sim 234(in Chinese with English abstract).
- Chen Cheng, Chen Sibao, Cheng Xuguang. 2018. Discussion on mineralization regularity and exploration orientation of fluorite deposits in Southern Jiangxi. Jiangxi Coal Science & Technology, 2: 12~16+20(in Chinese with English abstract).
- Cui Yuanyuan. 2014. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of the granitoids in the Sanming-Ganzhou area, South China. The master degree dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 1~73 (in Chinese with English abstract).
- Deng Xiaohua, Chen Yanjing, Yao Junming, Bagas L, Tang Haoshu. 2014. Fluorite REE-Y (REY) geochemistry of the ca. 850 Ma Tumen molybdenite-fluorite deposit, eastern Qinling, China: Constraints on ore genesis. Ore Geology Reviews, 63: 532~543.
- Fang Guicong, Wang Denghong, Chen Zhenyu, Chen Zhenghui, Zhao Zheng, Guo Naxin. 2014. Metallogenetic specialization of the fluorite-bearing granites in the northern part of the eastern Nanling Region. Geotectonica et Metallogenia, 38(2): 312~ 324(in Chinese with English abstract).
- Fawzy K M. 2018. The genesis of fluorite veins in Gabal El Atawi granite, Central Eastern Desert, Egypt. Journal of African Earth Sciences, 146: 150~157.
- Gan Guoliang, Chen Zhixiong, Yu Fengming, He Longqing, Zhang Xiangxun, Lu Guanghao. 1990. Analysis on basic characteristics and genesis of granine in Dupangling Mountain, Guangxi. Geology of Guangxi, 3(2): 15~29+95(in Chinese with English abstract).
- Guo Jia, Yi Jining, Wang Hui. 2018. Comparative study on evaluation factors of significant strategic mineral. Modern Mining, 34(12): 1~5(in Chinese with English abstract).
- Hu Ruizhong, Wei Wenfeng, Bi Xianwu, Peng Jiantang, Qi Youqiang, Wu Liyan, Chen Youwei. 2012. Molybdenite Re-Os and muscovite ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar dating of the Xihuashan tungsten deposit, central Nanling district, South China. Lithos, (150): 111~118.
- Huang Fan, Hou Kejun, Chen Zhenghui, Chen Zhenyu, Zhao Zheng. 2012. Zircon U-Pbage, tectonic setting and ore potentiality of the Dafuzu (or Fucheng) uranium-bearing rock mass in the southeastern Jiangxi Province. Rock and Mineral Analysis, 31(3): 518~524(in Chinese with English abstract).
- Huang Huilan, Tan Jing, Li Fang. 2013. Physicochemical properties and enlightment of fluorite from Shizhuyuan polymetallic deposit in Hunan Province. Acta Geologica Sinica, 87(S1): 106 \sim 108(in Chinese with English abstract).
- Ismail I, Baioumy H, Ouyang H, Mossa H, Aly H F. 2015. Origin of fluorite mineralizations in the Nuba Mountains, Sudan and their rare earth element geochemistry. Journal of African Earth Sciences, 112: 276~286.
- Lei Zeheng, Chen Fuwen, Chen Zhenghui, Xu Yiming, Gong Shuqing, Li Huaqin, Mei Yuping, Qu Wenjun, Wang

Denghong. 2010. Petrogenetic and metallogenic age determination of the Huangshaping lead-zinc polymetallic deposit and its geological significance. Acta Geoscientica Sinica, $31(4): 532 \sim 540$ (in Chinese with English abstract).

- Li Changjiang, Jiang Xuliang. 1989. Fission-track dating of fluorite deposits in ZheJiang Province and some related problems. Geochimica, 2: 181~188(in Chinese with English abstract).
- Li Changjiang, Xu Butai, Jiang Xuliang, Hu Yonghe. 1992. Time interval between the formation of host rock and the mineralization in some hydrothermal deposits of Southeast China with a discussion on some related problems. Mineral Deposits, 11(2): 106 ~ 112 + 105 (in Chinese with English abstract).
- Li Hongyan, Mao Jingwen, Sun Yali, Zou Xiaoqiu, He Hongliao, Du Andao. 1996. Re-Os isotopic chronology of molybdenites in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit, southern Hunan. Geological Review, 42(3): 261~267(in Chinese with English abstract).
- Li Xue, Zhang Ziyuan, Xie Jianqiang. 2019. Research progress of fluorinated epoxy resin. China Adhesives, 28(4): 48~53(in Chinese with English abstract).
- Li X, Wang G, Mao W, Wang C, Xiao R, Wang M. 2015. Fluid inclusions, muscovite Ar-Ar age, and fluorite trace elements at the Baiyanghe volcanic Be-U-Mo deposit, Xinjiang, northwest China: Implication for its genesis. Ore Geology Reviews, 64: 387~399.
- Li Xianhua, Liu Dunyi, Sun Min, Li Wuxian, Liang Xirong, Liu Ying. 2004. Precise Sm-Nd and U-Pb isotopic dating of the supergiant Shizhuyuan polymetallic deposit and its host granite, SE China. Geological Magazine, 141(2): 225~231.
- Li Zhaoli. 2006. Geochemical relationship between tin mineralization and A-type granite: A case of the Furong tin orefield, Hunan Province, South China. The doctor degree dissertation of Chinese Academy of Sciences, $1 \sim 101$ (in Chinese with English abstract).
- Liang Shuyi, Xia Hongyuan. 1993. Evolution and REE geochemistry of fluorites in tungeten-tin deposits. Acta Mineralogica Sinica, 13 (2): 177~181(in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun. 1984. Elemental Geochemistry. Beijing: Science Press, $1{\sim}548($ in Chinese with English abstract).
- Liu Kanghuai. 1990. REE geochemistry in the Shanhu tin orefield, Guangxi. Journal of Guilin University of Technology, 10(3): 251~260(in Chinese with English abstract).
- Liu Wuhui. 2007. Studies on metallogenic mechanism and prediction of Huangshaping Pb-Zn polymetallic deposit in Hunan. Hunan: Central South University. $1 \sim 114$ (in Chinese with English abstract).
- Lu Youyue, Fu Jianming, Cheng Shunbo, Ma Liyan, Zhang Kun. 2013. SHRIMP zircon U-Pb geochronology of the ore-bearing granite porphyry in the Jiepailing tin-polymetallic deposit, Southern Hunan province. Geology and Mineral Resources of South China, 29 (3): 199 ~ 206 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Li Hongyan, Pei Rongfu. 1995. Geology and geochemistry of the Qianlishan granite stock and its relationship to polymetallic tungsten mineralization. Mineral Deposits, 14 (1): 12~25(in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Li Hongyan, Song Xuexin, Rui Bai, Xu Youzhi, Wang Denghong, Lan Xiaoming, Zhang Jingkai. 1998.
 Geology and Geochemistry of Shizhuyuan W-Xi-Mo-Bi Polymetallic Deposit in Hunan Province. Beijing: Geological Publishing House, 1~215(in Chinese with English abstract).
- Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. 2018. China Mineral Resources (2018). Beijing: Geological Publishing House, 1~49(in Chinese with English abstract).
- Möller P, Parekh P, Schneider H J. 1976. The application of Tb/ Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. Mineralium Deposita, 11(1): 111~116.
- Sai A V S L, Niju S, Meera B K M, Anantharaman N. 2019.

Optimization and modeling of biodiesel production using fluorite as a heterogeneous catalyst. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 41(15): $1862{\sim}1878$.

- Su Huimin, Xie Guiqing, Sun Jia, Zhang Chengshuai, Cheng Yanbo. 2010. Zircon U-Pb dating for the granite prophyries in Hongshan prophry copper deposit and Tongkenzhang porphyry molybdenum deposits in East Jiangxi Province and their significance. Acta Petrologica Sinica, 26(3): 819 ~ 829 (in Chinese with English abstract).
- Sun Jia, Mao JingWen, Xie Guiqing, Zen Zailin, Su Huimin, Liu Yong. 2012. Characteristics of ore-forming fluid and metallogenesis of the Tongkengzhang porphyry molybdenum deposit, Jiangxi Province. Acta Petrologica Sinica, 28 (1): 91~ 104(in Chinese with English abstract).
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications, 42(1): 313~345.
- The Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. 1979. Geochemistry of Granitoids in South China. Beijing: Science Press, $1 \sim 421$ (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Chen Zhenhui, Chen Yuchuan, Tang Juxing, LI Jiankang, Ying Lijuan, Wang Chenghui, Liu Shanbao, Li Lixing, Qin Yan, Li Huanqin, Qu Wenjun, Wang Yanbin, Chen Wen, Zhang Yan. 2010. New data of the rock-forming and ore-forming chronology for China's important mineral resources areas. Acta Geologica Sinica, 84(7): 1030~1040(in Chinese with English abstract).
- Wang Fangyue, Li Congying, Ling Mingxing, Zhang Hong, Sun Yali, Sun Weidong. 2011. Geochronology of the Xihuashan tungsten deposit in southeastern China: Constraints from Re-Os and U-Pb dating. Resource Geology, 61(4): 414~423.
- Wang Hui. 2013. Huangshaping lead-zinc deposit ore-forming fluid geochemistry and depth estimation. The master degree dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 1~ 75(in Chinese with English abstract).
- Wang Lin. 2006. Typic characteristic studies on pyrite and fluorite from Furong orefield in Qianlishan-Qitianling area, Hunan. The master degree dissertation of China University of Geosciences (Beijing), $1 \sim 64$ (in Chinese with English abstract).
- Wang Jiping, Shang Pengqiang, Xiong Xianxiao, Han Yuchuang, Lian Wei, Liu Lisheng, Xue Tianxing, Yao Chaomei, Yuan Congjian, Tian Shenping, Li Boyun, Yang Huiyan, Niu Guizhi, Luan Junxia, Tang Yao, Zhang Yang, Li Xiang, Cao Ye, Qian Zuohua, Yun Liantao. 2014. Metallogenic Regularities of Fluorite Deposits in China. Beijing: Geological Publishing House, 1~156(in Chinese with English abstract).
- Wang Jiping, Zhu Jingbin, Li Jing, Shang Pengqiang, Xiong Xianxiao, Gao Yongzhang, Zhang Hao, Zhang Yang, Qi Caiji, Zhu Yannong. 2018. Prediction model and resource potential assessment of fluorite deposits in China. Earth Science Frontiers, 25(3): 172~178(in Chinese with English abstract).
- Wang Shufeng, Zhang Qiling. 1988. Geological Survey of Shizhuyuan Deposit. Beijing: Science Press, 1~115(in Chinese with English abstract).
- Wang Weiping, Chen Yuchuan, Wang Denghong, Chen Zhenyu. 2014. Zircon LA-ICP-MS U-Pb dating and petrogeochemistry of the Liangcun granites and their petrogenesis, South Jiangxi. Geotectonica et Metallogenia, 38(2): 347 ~ 358(in Chinese with English abstract).
- Wei Xinglin. 2016. New discoveries of tungsten ore prospecting in China. China Tungsten Industry, 31(3): 1~7(in Chinese with English abstract).
- Wei Wenfeng, Hu Ruizhong, Peng Jiantang, Bi Xianwu, Song Shengqiong, Shi Shaohua. 2011. Fluid mixing in Xihuashan tungsten deposit, southern Jixangxi Province: Hydrogen and oxygen isotope simulation analysis. Geochimica, 40(1): 45~55

(in Chinese with English abstract).

- Wen Huachuan. 1992. The REE characteristic of Nankeng fluorite deposit in Yongfeng, Jiangxi Province. Journal of Southwest University of Science and Technology, 7(2): $70 \sim 76$ (in Chinese with English abstract).
- Wen Huachuan, Hou Guangyi. 1993. The geological charecteristics controlled geological conditions and geneses of Nankeng fluorite deposit in Yongfeng, Jiangxi Province. Journal of Southwest University of Science and Technology, 8(4): $55 \sim 63$ (in Chinese with English abstract).
- Wu Shenghua. 2016. The metallogenic mechanism of distal contact Pb-Zn-Ag eins in Shizhuyuan ore district, Hunan Province, China. The doctor degree dissertation of China University of Geosciences (Beijing), $1 \sim 100$ (in Chinese with English abstract).
- Wu Ziqiang, Xie Congzhi, Yin Changping, Wang Sufen. 1989. Geology and Exploration of Fluorite Deposits in China. Beijing: Geological Publishing House, 1~172(in Chinese).
- Granitoid Research Group of Nanling Project. 1989. Geology of Granitoids of Nanling Region and Their Petrogenesis and Mineralization. Beijing: Geological Publishing House, $1 \sim 471$ (in Chinese with English abstract).
- Xia Hongyuan, Liang Shuyi. 1987. The evolution of Huangsha-Tieshanlong ore-searing granite and its REE geochemistry. Geochimica, (4): 330~340(in Chinese with English abstract).
- Xu Cheng, Huang Zhilong, Qi Liang, Xiao Huayun, Li Wenbo, Liu Congqiang. 2001. Source and evolution of ore-forming fluids of Maoniuping rare-earth deposit—Evidence from REE geochemistry of fluorites. Geology and Exploration, 37(5): 24 ~28(in Chinese with English abstract).
- Xu Dongqing, Nie Fengjun, Qian Mingping, Liu Yan, Yun Fei, Zhang Wanyi. 2009. REE geochemistry and genesis of Sumochagan Obo superlarge fluorite deposit. Mineral Deposits, 28(1): 29~41(in Chinese with English abstract).
- Xu Jianxiang, Zeng Zailin, Li Xueqin, Liu Junsheng, Chen Zhenghui, Liu Shanbao, Guo Chunli, Wang Chenghui. 2007. Geological characteristics and mineralization age of the Tongkengzhang molybdenum deposit in Xunwu County, South Jiangxi Province, China. Acta Geologica Sinica, 81(7): 924~ 928(in Chinese with English abstract).
- Xu Youhua. 2008. Research on metallogenic conditions and prediction of fluorite deposits in South Jiangxi. The doctor degree dissertation of China University of Geosciences (Beijing), 1∼111(in Chinese with English abstract).
- Xu Zhigang, Chen Yuchuan, Wang Denghong, Chen Zhenghui, Li Houmin. 2008. The Classification Scheme of Minerogenetic Units in China. Beijing: Geological Publishing House, 1~138 (in Chinese with English abstract).
- Yang Lizhi, Wu Xiangbin, Cao Jingya, Hu Bin, Zhang Xiaowen, Gong Yushuang, Liu Weidong. 2018. Geochronology, petrology, and genesis of two granitic plutons of the Xianghualing ore field in South Hunan Province. Constraints from zircon U-Pb dating, geochemistry, and Lu-Hf isotopic compositions. Minerals, 8(5): 213~233.
- Yang Shiwen, Lou Fasheng, Zhang Fangrong, Wu Zhengchang, Feng Chengyou. 2019. The late Jurassic aluminum A-type granite belt in southern Jiangxi and its geological significance. Geological Science and Technology Information. Geological Science and Technology Information, 38(3):12~29(in Chinese with English abstract).
- Yao Junming, Hua Renmin, Lin Jinfu. 2005. Zircon LA-ICPMS U-Pb dating and characteristics of Huangshaping Hunan province, China. Acta Petrologica Sinica, 21(3): 688~696(in Chinese with English abstract).
- Yu Chongwen, Luo Tingchuan, Bao Zhengyu, Hu Yunzhong, Liang Yuehan, Wei Xiuzhe. 1987. Geochemistry of Nanling Region. Beijing: Geological Publishing House, 1~543(in Chinese).
- Yu Yong, Li Xiaofeng, Xiao Rong, Mao Wei, Jia Yizhen. 2014. Zircon LA-ICP-MS U-Pb and sericite ⁴⁰ Ar/³⁹ Ar ages at Shanhu

W-Sn deposit, Guangxi Province, China, and its implications for W-Sn minerlization. Acta Mineralogica Sinica, 34(3): 297 \sim 304(in Chinese with English abstract).

- Yuan Shunda, Peng Jiantang, Shen Nengping, Hu Ruizhong, Dai Tongmo 2007. Ar-40-Ar-39 isotopic dating of the Xianghualing Sn-polymetallic orefield in southern Hunan, China and its geological implications. Acta Geologica Sinica-English Edition, 81(2): 278~286.
- Zhang Dongliang, Peng Jiantang, Fu Yazhou, Peng Guangxiong. 2012. Rare-earth element geochemistry in Ca-bearing minerals from the Xianghuapu tungsten deposit, Hunan Province, China. Acta Petrologica Sinica, 28 (1): 65 ~ 74 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Fuliang, He Xianjie, Du Yilun, Wang Zhenzhen, Lei Xiaoli, Fang Yiping, Hu Yongda. 2013. Discussion on the related strategic mineral resources of strategic emerging industries. China Mining Magazine, 22 (10): $7 \sim 11$ (in Chinese with English abstract).
- Zhao Panlao, Yuan Shunda, Yuan Yabin. 2016. Zircon LA-MC-ICP-MS U-Pb dating of the Xianglinpu granites from the Weijia tungsten deposit in southern Hunan Province and its implications for the Late Jurassic tungsten metallogenesis in the westernmost Nanling W-Sn metallogenic belt. Geology in China, 43(1): 120~131(in Chinese with English abstract).
- Zhao Xingmin, Nie Fengjun, Jiang Sihong, Bai Daming. 2002. REE geochemistry and genesis of Dongqiyishan fluorite deposit, Inner Mongolia. Mineral Deposits, 21 (3): 311 ~ 316 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhi, Wang Denghong, Chen Zhenyu Chen Zhenghui Zheng Guodong, Liu Xinxing. 2014. Zircon U-Pb age, endogenic mineralization and petrogenesis of rare earth ore-bearing granite in Longnan, Jiangxi Province. Acta Geoscientica Sinica, 35(6): 719~725(in Chinese with English abstract).
- Zou Hao, Fang Yi, Zhang Shouting, Zhang Qiang. 2017. The source of Fengjia and Langxi barite-fluorite deposits in southeastern Sichuan, China: evidence from rare earth elements and S, Sr, and Sm-Nd isotopic data. Geological Journal, 52 (3): 470~488.

参考文献

- 柏道远,周亮,马铁球,王先辉.2007. 湘东南印支期花岗岩成因及 构造背景. 岩石矿物学杂志,26(3):197~212.
- 曹俊臣. 1987. 中国萤石矿床分类及其成矿规律. 地质与勘探,(3): 12~17.
- 曹俊臣.1994. 热液脉型萤石矿床萤石气液包裹体氢,氧同位素特征. 地质与勘探,30(4):28~29.
- 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. 地球化学,24(3):225~234.
- 陈铖,陈四宝,成绪光.2018.赣南地区萤石矿床成矿规律及勘查 方向的探讨.江西煤炭科技,2:12~16+20.
- 崔圆圆. 2014. 华南三明一赣州地区花岗岩类年代学、地球化学及 岩石成因. 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 1~73.
- 地矿部南岭项目花岗岩专题组. 1989. 南岭花岗岩地质及其成因和 成矿作用. 北京: 地质出版杜. 1~471.
- 方贵聪,王登红,陈振宇,陈郑辉,赵正,郭娜欣.2014. 南岭东段 北部花岗岩的萤石成矿专属性研究. 大地构造与成矿学,38 (2):312~324.
- 干国梁,陈志雄,余凤鸣,何龙清,张相训,卢光豪. 1990. 都庞岭 花岗岩的基本特征及成因分析. 广西地质,3(2):15~29+95.
- 郭佳,易继宁,王慧.2018.全球主要战略性矿产名录评价因素对 比研究.现代矿业,34(12):1~5.
- 黄凡,侯可军,陈郑辉,陈振宇,赵正.2012. 赣东南大富足成铀岩 体锆石 U-Pb 定年和构造背景与含矿性. 岩矿测试,31(3): 518~524.
- 黄惠兰,谭靖,李芳. 2013. 湖南柿竹园多金属矿床中萤石的物理 化学特征及指示意义. 地质学报,87(S1):106~108.
- 雷泽恒,陈富文,陈郑辉,许以明,龚述清,李华芹,梅玉萍,屈文

俊,王登红.2010.黄沙坪铅锌多金属矿成岩成矿年龄测定及 地质意义.地球学报,31(4):532~540.

- 李红艳,毛景文,孙亚利,邹晓秋,何红蓼,杜安道. 1996. 柿竹园 钨多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄研究. 地质论评,42 (3): 261~267.
- 李雪,章子源,谢建强.2019.含氟环氧树脂的研究进展.中国胶粘剂,28(4):48~53.
- 李长江,蒋叙良. 1989. 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,2:181~188.
- 李长江,徐步台,蒋叙良,胡永和.1992.中国东南部某些热液矿床 的成岩成矿时差序列及有关问题讨论.矿床地质,11(2):106 ~112+105.
- 李兆丽. 2006. 锡成矿与 A 型花岗岩关系的地球化学研究. 中国科 学院研究生院(地球化学研究所)博士学位论文, 1~101.
- 梁书艺,夏宏远.1993.钨锡矿床萤石的演化及稀土元素地球化学. 矿物学报,13(2):177~181.
- 刘慷怀. 1990. 广西珊瑚锡矿稀土元素的地球化学. 桂林冶金地质 学院学报, 10(3): 251~260.
- 刘悟辉. 2007. 黄沙坪铅锌多金属矿床成矿机理及其预测研究,长沙:中南大学. 1~114.
- 刘英俊. 1984. 元素地球化学. 北京:科学出版社,1~548.
- 卢友月,付建明,程顺波,马丽艳,张鲲. 2013. 湘南界牌岭锡多金 属矿床含矿花岗斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学研究. 华南地 质与矿产,29(3):199~206.
- 毛景文.1995.千里山花岗岩体地质地球化学及与成矿关系.矿床 地质,14(1):12~25.
- 毛景文,李红艳,宋学信,芮柏,胥有志,王登红,蓝晓明,张景凯. 1998. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学.北 京:地质出版社,1~215.
- 苏慧敏,谢桂青,孙嘉,张承帅,程彦博. 2010. 江西铜坑嶂钼矿和 红山铜矿含矿斑岩锆石 U-Pb 定年及其地质意义. 岩石学报, 26(3): 819~829.
- 孙嘉,毛景文,谢桂青,曾载淋,苏慧敏,柳勇. 2012. 江西铜坑嶂 斑岩钼矿床成矿流体特征与成矿作用研究. 岩石学报,28(1): 91~104.
- 王登红,陈郑辉,陈毓川,唐菊兴,李建康,应立娟,王成辉,刘善 宝,李立兴,秦燕,李华芹,屈文俊,王彦斌,陈文,张彦. 2010.我国重要矿产地成岩成矿年代学研究新数据.地质学报,84(7):1030~1040.
- 王慧. 2013. 黄沙坪铅锌矿床成矿流体地球化学及深度估算.中国 地质大学(北京)硕士学位论文,1~75
- 王吉平,商朋强,熊先孝,韩豫川,连卫,刘力生,薛天星,姚超美, 袁从建,田升平,李博昀,杨辉艳,牛桂芝,栾俊霞,唐尧,张 扬,李响,曹烨,钱作华,云连涛. 2014.中国萤石矿成矿规 律.北京:地质出版社,1~156.
- 王吉平,朱敬宾,李敬,商朋强,熊先孝,高永璋,张浩,张扬,祁 才吉,朱颜农. 2018. 中国萤石矿预测评价模型与资源潜力分 析.地学前缘,25(3):172~178.
- 王琳. 2006. 湖南千里山一骑田岭芙蓉锡矿田中黄铁矿和萤石的标 型特征研究.中国地质大学(北京)硕士学位论文,1~64.
- 王书凤,张绮玲. 1988. 柿竹园矿床地质概论. 北京:科学出版社, 1~115.
- 王歲平,陈毓川,王登红,陈振宇.2014. 赣南兴国县良村花岗岩锆 石 LA-ICP-MS U-Pb 年代学、岩石地球化学与成岩机制研究. 大地构造与成矿学,38(2):347~358.

- 韦星林. 2016. 我国近年钨矿勘查新发现及其启示. 中国钨业, 31 (3): 1~7.
- 魏文凤,胡瑞忠,彭建堂,毕献武,宋生琼,石少华.2011. 赣南西 华山钨矿床的流体混合作用:基于 H、O 同位素模拟分析.地球 化学,40(1):45~55.
- 文化川. 1992. 江西永丰南坑萤石矿床稀土元素地球化学特征研 究. 西南科技大学学报,7(2):70~76.
- 文化川, 侯光仪. 1993. 江西永丰南坑萤石矿床地质特征控矿地质 条件及成因. 西南科技大学学报, 8(4): 55~63.
- 吴胜华. 2016. 湖南柿竹园花岗岩体远接触带 Pb-Zn-Ag 矿脉成矿 机理.中国地质大学(北京)博士学位论文,1~100.
- 吴自强,谢从智,殷昌平,王素芬. 1989. 中国萤石矿床地质与勘 查. 北京:地质出版社,1~172.
- 夏宏远,梁书艺. 1987. 黄沙-铁山垄含矿花岗岩演化和稀土元素地 球化学.地球化学,4:330~340.
- 徐有华. 2008. 赣南萤石矿成矿地质条件及成矿预测研究. 中国地 质大学(北京)博士学位论文, 1~111.
- 徐志刚,陈毓川,王登红,陈郑辉,李厚民.2008.中国成矿区带划 分方案.北京:地质出版社,1~138.
- 许成,黄智龙.2001.四川牦牛坪稀土矿床成矿流体来源与演化初 探一萤石稀土地球化学的证据.地质与勘探,37(5):24~28.
- 许东青,聂凤军,钱明平,刘妍,云飞,张万益.2009.苏莫查干敖 包超大型萤石矿床的稀土元素地球化学特征及其成因意义.矿 床地质,28(1):29~41.
- 许建祥,曾载淋,李雪琴,刘俊生,陈郑辉,刘善宝,郭春丽,王成 辉.2007. 江西寻乌铜坑嶂钼矿床地质特征及其成矿时代.地 质学报,81(7):924~928.
- 杨世文,楼法生,张芳荣,吴正昌,丰成友. 2019. 赣南晚侏罗世铝 质 A 型花岗岩带及其意义. 地质科技情报,38(3):12~29.
- 姚军明,华仁民,林锦富. 2005. 湘东南黄沙坪花岗岩 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 定年及岩石地球化学特征. 岩石学报,21(3):688 ~696.
- 於崇文,骆庭川,鲍征宇,胡云中,梁约翰,魏秀. 1987. 南岭地区 区域地球化学. 1~543.
- 余勇,李晓峰,肖荣,毛伟,贾亦真. 2014. 广西珊瑚钨锡矿田锆石 U-Pb和绢云母⁴⁰ Ar-³⁹ Ar 年龄及其地质意义. 矿物学报,34 (3):297~304.
- 张东亮,彭建堂,符亚洲彭光雄. 2012. 湖南香花铺钨矿床含钙矿 物的稀土元素地球化学. 岩石学报,28(1):65~74.
- 张福良,何贤杰,杜铁伦,王珍珍,雷晓力,方一平,胡永达.2013. 关于我国战略性新兴矿产几个重要问题的思考.中国矿业,22 (10):7~11.
- 赵盼捞, 袁顺达, 原垭斌. 2016. 湘南魏家钨矿区祥林铺岩体锆石 LA-MC-ICP-MS U-Pb 测年——对南岭西端晚侏罗世钨矿成岩 成矿作用的指示.中国地质,43(1):120~131.
- 赵省民,聂凤军.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.矿床地质,21(3):311~316.
- 赵芝,王登红,陈振宇,陈郑辉,郑国栋,刘新星.2014. 江西龙南 稀土花岗岩的锆石 U-Pb 年龄、内生矿化特征及成因讨论. 地球 学报,35(6):719~725.
- 中国科学院贵阳地球化学研究所. 1979. 华南花岗岩类的地球化 学. 北京:科学出版社,1~421.
- 中华人民共和国自然资源部.2018.中国矿产资源报告(2018).北 京:地质出版社,1~49.

Metallogenic regularities and genesis of the fluorite deposits in Nanling region

FANG Guicong^{*1,2)}, WANG Denghong¹⁾, CHEN Yuchuan³⁾, HUANG Fan¹⁾,

WANG Yan¹⁾, WU Jiaxu²⁾, HU Shifu⁴⁾

 MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;

2) Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration, College of Earth Science, Guilin

University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004; 3) Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;

4) Zhejiang Geological Exploration Bureau for Non-ferrous Metals, Shaoxing, Zhejiang, 312000

* Corresponding author: fanggcong@163.com

Abstract

Nanling region is one of the most important fluorite ore-concentrated rich areas in China. In this study, mineralization styles, spatial distribution, geochronology, rare earth element composition, ore-forming fluids and genesis of fluorite deposits in this region are systematically investigated. Fluorite deposits decrease in number from the eastern to the western subzone, and most of the reserves are concentrated in the middle subzone. The middle subzonemainly hosts the associated type mineralization, while the single type fluorite deposits are commonly found in the eastern and western subzones. Their ages range between $160 \sim 100$ Ma with a peak between 160 Ma to 135 Ma. Deposits in middle subzone are older than that those in the eastern and western subzones. The single type fluorite deposits have significant time lag between mineralization and its associated granite emplacement ($10 \sim 20$ Ma). They are considered to have crystallized from meteoric waters which constantly leached and enriched fluorine from granite and calcium from strata. The associated type fluorite deposits were primarily produced by magmatic hydrothermal activity.

Key words: fluorite deposit; strategic mineral of emerging industries; metallogenic regularities; metallogenic genesis; Nanling metallogenic belt