

冀北招素沟萤石矿地球化学特征及矿床成因探讨

代晓光¹, 商朋强², 张成信¹, 梁中朋¹, 王锦鹏¹, 李健¹, 杨海波¹, 聂新明³

(1. 中化地质矿山总局 地质研究院, 北京 100101; 2. 中化地质矿山总局, 北京 100013; 3. 中化地质矿山总局
河北地质勘查院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 招素沟萤石矿是冀北地区较为典型的萤石矿, 矿床产于张家口组火山岩及早白垩世正长斑岩的断裂构造中, 其矿体的产出严格受断裂控制。对萤石矿石及围岩的微量元素及稀土元素进行了系统分析。微量元素分析结果显示所有样品均表现出较高的 Co、Cr、Cu、Ni 含量, 且变化较稳定, 特别是 Ni 的含量明显偏高; U、Be、Mo 含量较低, 变化较大; 萤石矿稀土元素分布模式表现为右倾的轻稀土富集型, Eu 既有正异常又有负异常, Ce 表现为轻微的负异常。流体包裹体主要为富液包裹体及纯液体包裹体两种形式, 包裹体测温显示, 完全均一温度为 137~238℃, 均一温度较为集中, 平均 189℃, 盐度 (NaCl_{eq} , 质量分数) 为 0.88%~2.07%, 平均 1.61%, 密度为 0.63~0.89 g/cm³, 总体反映招素沟萤石矿的成矿流体是一种较均一的中低温、低盐度、低密度的流体。根据成矿压力估算出成矿深度为 0.289~0.538 km, 平均 0.428 km。通过对矿石与围岩的地球化学及成矿流体包裹体特征研究, 认为该萤石矿系中低温热液成因。

关键词: 招素沟; 萤石矿床; 地球化学; 稀土元素; 流体包裹体

中图分类号: P619.21⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)01-0027-12

Geochemical characteristics and genesis of the Zhaosugou fluorite deposit, northern Hebei Province

DAI Xiao-guang¹, SHANG Peng-qiang², ZHANG Cheng-xin¹, LIANG Zhong-peng¹, WANG Jin-peng¹,
LI Jian¹, YANG Hai-bo¹ and NIE Xin-ming³

(1. Institute of Geology, China Bureau of Chemical Geology and Mine, Beijing 100101, China; 2. China Bureau of Chemical Geology and Mine, Beijing 100013, China; 3. Hebei Chemical Geological Prospecting Institute, China Bureau of Chemical Geology and Mine, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The Zhaosugou fluorite deposit is a typical fluorite deposit in Longhua area. The deposit is located in the fault structure of volcanic rocks of Zhangjiakou Formation and early Cretaceous syenite porphyry. The occurrence of its orebody is strictly controlled by faults. Trace elements and rare earth elements in fluorite ores and surrounding rocks were systematically analyzed. Trace elements show that all samples have relatively high Co, Cr, Cu and Ni content, and the changes are stable, especially the Ni content is obviously higher. The values of U, Be and Mo are low and vary greatly. The distribution pattern of rare earth elements in fluorite ore shows a rightward light rare earth enrichment type, with both positive and negative Eu anomalies, and Ce shows a slight negative anomaly. The ore-forming inclusions are mainly liquid-rich inclusions and pure liquid inclusions. The temperature measurement of the inclusions shows that the complete homogenization temperatures are 137~238℃, and the homogenization temperatures are relatively concentrated, with an average of 189℃, the salinities are 0.88%~2.07% NaCl_{eq} , with an average

收稿日期: 2020-08-20; 接受日期: 2020-12-02; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 中国地质调查局资助项目 (DD20160057, DD20190086)

作者简介: 代晓光 (1984-), 高级工程师, 主要从事矿产地质调查与勘查工作, E-mail: 306341681@qq.com。

of 1.61%, and densities are 0.63~0.89 g/cm³. Overall, the ore-forming fluid of the Zhaosugou fluorite deposit was a relatively uniform low temperature, low salinity and low density fluid. According to the metallogenic pressure, the metallogenic depth is estimated to be 0.289~0.538 km, with an average of 0.428 km. The geochemical characteristics of ore and surrounding rocks and the characteristics of ore-forming fluid inclusions show that the fluorite ore system was of low-temperature hydrothermal origin.

Key words: Zhaosugou; fluorite deposit; geochemistry; real-earth element; fluid inclusion

Fund support: China Geological Survey Project(DD20160057, DD20190086)

冀北地区位于华北陆块北缘东段成矿带,成矿地质环境较好,该成矿带萤石矿床(点)较多,开采历史悠久,萤石矿资源丰富,已发现有多处萤石矿床(点)。但区内以往工作主要以萤石矿的勘探及生产为主,研究工作较为薄弱。前人主要从区域萤石矿的成矿条件、成因类型及控矿因素等展开了研究,进行了资源量预测和成矿潜力评价,对区内萤石矿床的研究也仅从成矿条件及矿床特征方面(王海等, 2015)进行了探讨,但针对本地区萤石矿床地球化学特征及矿床成因的系统研究较为缺乏。招素沟萤石矿床在区内比较典型,本文将通过对招素沟萤石矿微量元素、稀土元素、流体包裹体地球化学特征的研究,探讨成矿流体的性质,分析矿床成因,为丰富成矿理论及区域找矿提供依据及借鉴。

1 地质概况

1.1 区域地质背景

冀北招素沟萤石矿大地构造位置(潘桂棠等, 2009)位于华北陆块区(Ⅱ)晋冀古陆块(Ⅱ-2)北部迁西陆核(Ⅱ-2-1)(图1a)。成矿区带划分属于内蒙隆起东段 Ag-Pb-Zn-Mo 成矿亚带之半截塔火山盆地萤石成矿区。区域地层出露较为广泛,由老到新有太古界红旗营子岩群、晚古生界下二叠统三面井组、中生界上侏罗统土城子组、下白垩统张家口组、九佛堂组、义县组、新生界新近系中新统汉诺坝组。区内岩浆活动强烈,侵入岩大量发育,出露广泛。成岩时代为古元古代、中元古代、晚古生代和中生代,其中以中生代岩浆侵入活动最为强烈,出露规模最大,早白垩世岩浆侵入活动达到了顶峰,晚古生代次之,古元古代岩浆岩已经变质成为变质深成岩。侵入岩以中深成酸性、中酸性岩为主,其次为浅成-超浅成酸性、亚碱性侵入岩。

1.2 矿床地质特征

矿区内出露地层主要为下白垩统张家口组二段,以中酸性-亚碱性火山熔岩及火山碎屑岩为主(杨胜杰等, 2010)^①,岩性从上到下依次为石英粗面质玻基熔岩、石英粗面岩、石英粗面质含角砾熔结凝灰岩、石英粗面质熔结凝灰岩。矿区内出露的岩浆岩为早白垩世正长斑岩,岩体不规则侵入于下白垩统张家口组二段地层中。矿区内构造较简单,以北西向小型断裂为主,其性质为张性或张扭性,陡倾斜,其间被石英脉或萤石-石英脉充填。

矿区内萤石矿体呈陡倾斜脉状产于张家口组二段火山岩、早白垩世正长斑岩的张扭性断裂构造中,矿体的产出严格受断裂控制。区内萤石矿(化)体有18条(其中14条矿体,4条矿化体)。矿体多集中于中北部,呈脉状、透镜状,走向为北西-南东向,倾向南西,倾角大于80°。矿体长度一般为50~450 m,其中以西部 Fr-5 号及东北部 Fr-13 号两条矿体出露规模最大,长度分别为772 m 和430 m,矿化带宽度为5~15 m。矿体的平均厚度1.16~3.50 m,平均品位31.83%~62.77%。矿体与围岩界线清楚,围岩蚀变显著。

招素沟萤石矿矿石类型为石英-萤石型、萤石-石英型矿石(图2)。萤石质地较纯,属易选矿石。矿物组合简单,主要由萤石、石英玉髓组成,矿石矿物为萤石,呈块状、梳状、假角砾状、晶簇等,分布于脉石矿物石英及玉髓间,构成斑杂构造。脉石矿物有石英,呈它形粒状、梳状拉长状。玉髓呈它形微粒状。硅化强烈处石英含量增多。

矿体围岩为早白垩世正长斑岩及张家口组二段火山岩。围岩具明显的蚀变,主要为强烈的硅化,局部见有高岭土化,近矿体处蚀变强烈,远离矿体蚀变减弱。围岩硅化蚀变伴随萤石矿化。硅化及高岭土化为矿区萤石矿的重要找矿标志。

① 杨胜杰,王洪斌,孙利惠,等. 2010. 河北省隆化县招素沟矿区萤石矿详查地质报告.

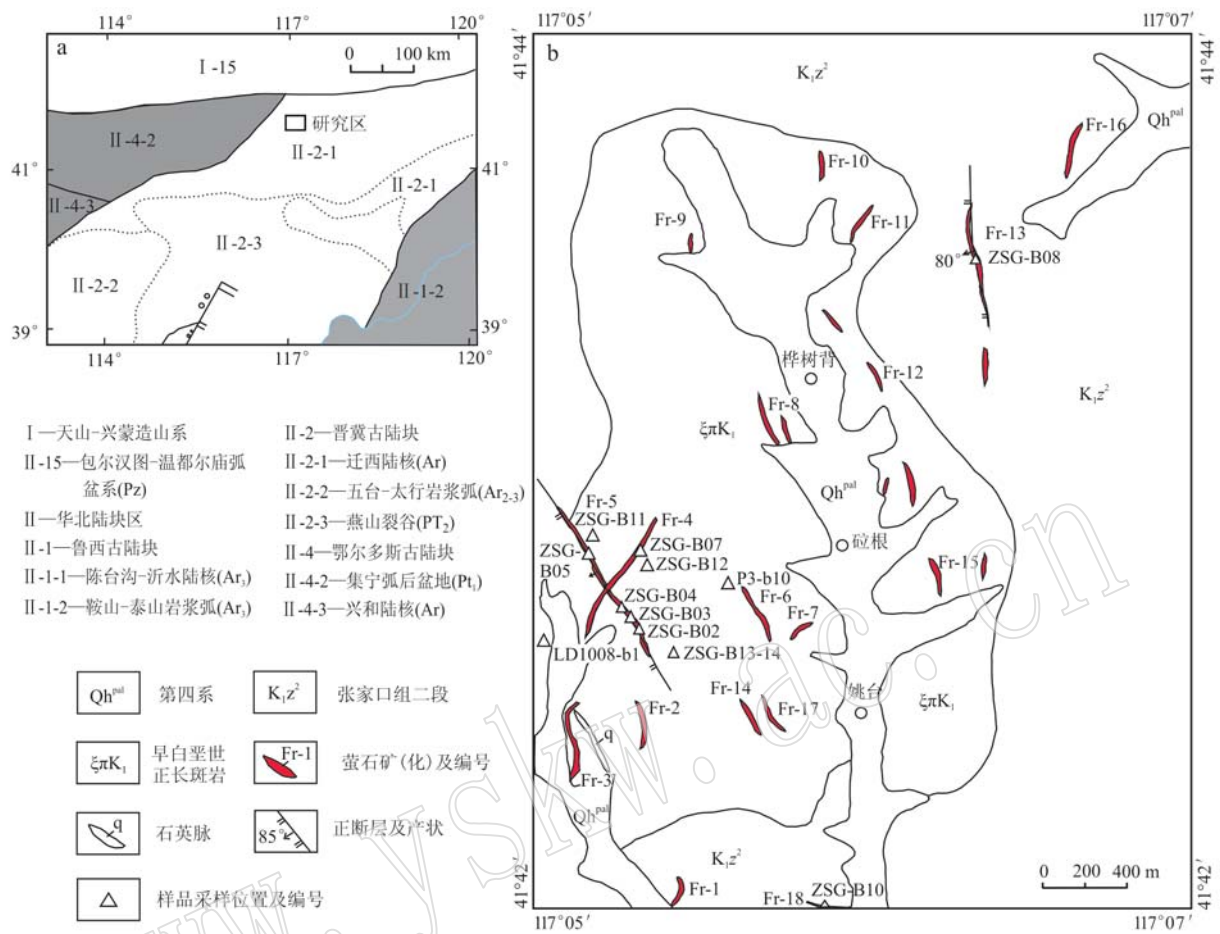


图 1 冀北地区大地构造位置图(a)及招素沟矿区地质简图(b) (据杨胜杰等, 2010 修改)^①
 Fig. 1 Sketch map showing location (a) and simplified geology of the Zhaosugou fluorite deposit (b) (modified after Yang Shengjie *et al.*, 2010)^①

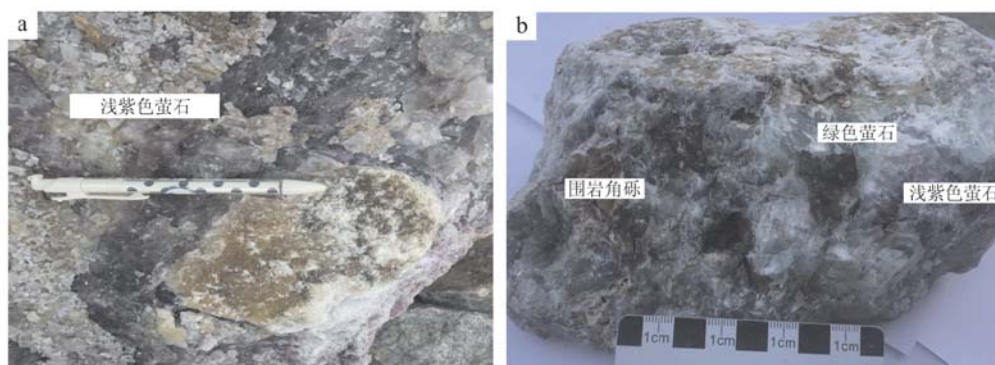


图 2 招素沟萤石矿样品照片
 Fig. 2 Photographs showing ore paragenesis from the Zhaosugou fluorite deposit

① 杨胜杰, 王洪斌, 孙利惠, 等. 2010. 河北省隆化县招素沟矿区萤石矿详查地质报告.

2 样品采集与测试

共采集 13 件样品,包含 7 件萤石矿石样品及 6 件围岩样品,萤石矿石主要采自招素沟萤石矿 Fr-4、Fr-5 和 Fr-9 号矿体,样品均为新鲜岩石未风化。

微量元素及稀土元素由中化地质矿山总局中心实验室进行测试,利用酸将样品在高温、高压、密闭条件下溶解,在电感耦合等离子体质谱仪 X SeriesII 上进行了测定,测定结果相对偏差均小于 3%。流体包裹体显微测温由核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,测试仪器为英国产 LINKAM THMS600 型冷热两用台。采用均一法对每个流体包裹体进行测试,有效测温样 4 件,共 97 个有效包裹体。

3 结果与分析

3.1 微量元素特征

表 1 列出了萤石单矿物的微量元素含量,图 3 表现了萤石中 Sc、U、Be、Co、Cr、Cu、Mo、Ni、Zn 9 种元素的含量变化曲线。7 件萤石样品 Sc 的含量为 $1.30 \times 10^{-6} \sim 1.56 \times 10^{-6}$,平均 1.40×10^{-6} ;U 的含量为 $0.08 \times 10^{-6} \sim 0.44 \times 10^{-6}$,平均 0.21×10^{-6} ;Be 的含量为 $0.17 \times 10^{-6} \sim 1.30 \times 10^{-6}$,平均 0.74×10^{-6} ;Co 的含量为 $5.22 \times 10^{-6} \sim 5.99 \times 10^{-6}$,平均 5.47×10^{-6} ;Cr 的含量为 $2.78 \times 10^{-6} \sim 4.60 \times 10^{-6}$,平均 3.79×10^{-6} ;Cu 的含量为 $5.46 \times 10^{-6} \sim 6.32 \times 10^{-6}$,平均 5.85×10^{-6} ;Mo 的含量为 $0.44 \times 10^{-6} \sim 2.94 \times 10^{-6}$,平均 1.46×10^{-6} ;Ni 的含量为 $57.00 \times 10^{-6} \sim 68.80 \times 10^{-6}$,平均

62.20×10^{-6} ;Zn 的含量为 $1.47 \times 10^{-6} \sim 3.92 \times 10^{-6}$,平均 2.30×10^{-6} 。所有样品相对围岩均表现出较高的 Co、Ni 含量,且变化较稳定,特别是 Ni 的含量明显偏高;U、Be、Mo 相对围岩含量较低,变化较大。

Sr 与 Ca 具有相似的地球化学特征,两者具有相似的离子半径,常与萤石(CaF_2)中的 Ca 发生类质同像。Sr 可以作为萤石中 Ca 的来源的示踪物,因此萤石微量元素中 Sr 的含量是至关重要的(许东青等, 2009; 曾昭法, 2013)。所有萤石样品中 Sr 的含量较均一,为 $315.00 \times 10^{-6} \sim 760.00 \times 10^{-6}$,平均 551.00×10^{-6} ,大于地壳值 480×10^{-6} (黎彤, 1976)及围岩的平均值 158.10×10^{-6} ,说明萤石具有富 Sr 的特征,萤石中 Sr 可能来源于流体对围岩的萃取,或是成矿流体本身就富 Sr。

3.2 稀土元素特征

招素沟萤石矿萤石及围岩稀土元素(王中刚等, 1989)特征见表 2。

3.2.1 萤石矿石稀土元素特征

萤石矿石的 ΣREE 含量为 $113.12 \times 10^{-6} \sim 228.39 \times 10^{-6}$,平均 164.78×10^{-6} 。LREE 为 $103.25 \times 10^{-6} \sim 202.45 \times 10^{-6}$,HREE 为 $7.33 \times 10^{-6} \sim 43.79 \times 10^{-6}$,LREE/HREE=2.99~22.63。萤石矿石的 ΣREE 的变化较大,显示出热液型萤石矿床的特征(曹华文等, 2014; 孙海瑞等, 2014)。萤石矿石的稀土元素分布均表现为轻稀土元素富集重稀土元素亏损,稀土元素配分模式(图 4)均表现为中等程度的右倾斜,各曲线大致平行,显示出了相似性。

萤石 δEu 值为 0.69~1.26,ZSG-B03、ZSG-B08 表现为 Eu 负异常,显示出 Eu 的弱亏损,其他样品变化较小(1.06~1.26),总体表现为轻微的 Eu 正异常。Eu 既有正异常又有负异常的特征指示了流体温度的变化,正 Eu 异常反映了成矿流体经历了较高的温度,强烈的 Eu 负异常又指示了其成矿过程是低温的(曹华文等, 2014)。而 δCe 的值为 0.88~0.93,平均为 0.91,变化较小,表现为轻微的 Ce 负异常。 δCe 变化区间很窄,具有较好的均一性,揭示了各矿体成矿流体不仅同源,而且源区可能本身就存在 Ce 的负异常。La/Yb 为 5.03~91.79,平均 30.65,La/Sm 为 3.76~14.81,平均 7.94,以上特征表明招素沟萤石矿具有较强的分馏程度,轻稀土元素富集。

3.2.2 围岩稀土元素特征

招素沟萤石矿围岩主要为早白垩世正长斑岩及张家口组二段粗面质火山碎屑岩。正长斑岩稀土元

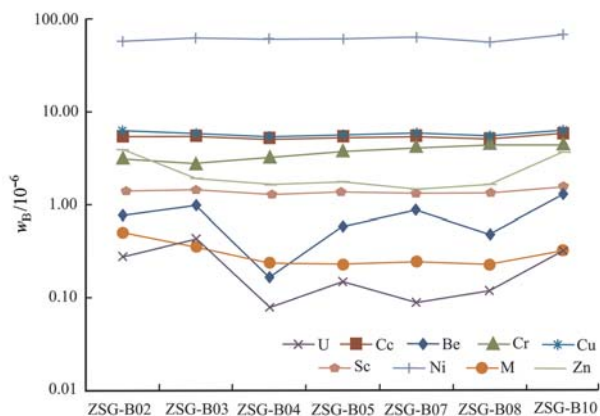


图 3 招素沟萤石矿萤石微量元素含量变化曲线
Fig. 3 Plots of trace element content of fluorite from the Zhaosugou fluorite deposit

表 1 招素沟萤石矿萤石及围岩微量元素分析结果
 Table 1 Trace elements analytical results of the fluorite ores and wall rocks in the Zhaosugou fluorite deposit

样品编号 岩石名称	ZSG-B02 绿色萤石	ZSG-B03 浅色萤石	ZSG-B04 无色萤石	ZSG-B05 紫色萤石	ZSG-B07 紫色萤石	ZSG-B08 绿色萤石	ZSG-B10 浅绿色萤石	ZSG-B11 正长斑岩	ZSG-B12 正长斑岩	ZSG-B13 正长斑岩	ZSG-B14 正长斑岩	LD1008-b1 正长斑岩	P3-b10 粗面质晶屑凝灰岩
Ba	12.10	17.80	28.20	36.00	448.00	13.80	27.60	1 620.00	1 242.00	2 022.00	1 050.00	1 935.00	1 281.00
Be	0.77	0.98	0.17	0.59	0.88	0.48	1.30	4.06	2.35	1.70	3.54	1.41	2.03
Bi	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.08	0.02	0.13	0.02	0.08
Cd	0.06	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.05	0.09	0.02	0.04	0.03	0.05
Co	5.46	5.50	5.22	5.42	5.57	5.16	5.99	1.90	2.87	2.31	1.59	1.38	1.51
Cr	3.27	2.78	3.28	3.82	4.23	4.60	4.54	7.11	13.20	7.32	8.93	13.00	12.40
Cs	0.20	0.38	0.16	0.24	0.13	0.23	0.32	13.80	6.19	10.80	16.60	9.38	5.46
Cu	6.32	5.82	5.46	5.63	5.94	5.52	6.28	7.82	14.40	5.83	6.99	10.10	11.00
Ga	1.84	1.69	1.05	1.45	1.41	1.90	1.59	22.70	21.70	21.60	24.00	20.60	21.80
In	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05
Mo	0.94	1.25	0.44	1.22	0.78	2.62	2.94	21.20	18.50	14.60	21.20	9.74	17.40
Ni	58.10	62.20	62.20	61.90	65.40	57.00	68.80	3.59	3.98	2.23	2.69	1.65	1.98
Pb	0.71	1.11	0.71	1.07	0.57	2.36	4.47	24.50	232.00	24.90	22.50	22.20	26.10
Rb	2.46	9.65	3.53	8.91	2.22	3.87	8.03	247.00	180.00	185.00	294.00	178.00	192.00
Sb	0.07	0.05	0.07	0.06	0.07	0.12	2.81	1.33	0.44	0.69	1.42	0.73	0.65
Se	1.43	1.44	1.30	1.41	1.34	1.35	1.56	7.70	8.72	7.92	7.58	7.33	6.56
Sr	513.00	315.00	760.00	659.00	655.00	540.00	415.00	124.00	174.00	130.00	72.60	288.00	160.00
Th	1.18	0.76	0.62	0.55	1.59	0.85	0.61	13.40	15.20	13.40	18.40	11.50	14.70
Tl	0.04	0.10	0.05	0.07	0.03	0.05	0.07	1.53	1.10	1.05	1.82	1.01	1.29
U	0.28	0.44	0.08	0.15	0.09	0.12	0.33	3.01	2.62	1.89	4.45	1.17	2.76
V	8.50	5.75	6.87	6.87	6.35	9.28	9.19	18.60	25.20	22.10	19.50	29.40	27.50
W	0.20	0.64	0.10	0.14	0.11	0.22	0.79	4.40	2.27	4.82	5.39	3.58	2.01
Zn	3.92	1.93	1.64	1.75	1.47	1.64	3.72	49.80	226.00	60.60	63.90	40.50	300.00

 $w_B/10^{-6}$

表 2 招素沟萤石矿萤石及围岩稀土元素分析结果 ($w_B/10^{-6}$) 及参数特征
Table 2 REE analytical results ($w_B/10^{-6}$) and parameters of the fluorite ores and wall rocks in the Zhaosugou fluorite deposit

样品编号	岩石名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/ HREE	(La/ Yb) _N	δEu	δCe
ZSG-B02	绿色萤石	51.80	88.90	10.60	40.90	7.85	2.40	4.70	1.17	9.57	1.70	3.95	0.62	3.69	0.54	87.40	228.39	202.45	25.94	7.80	10.07	1.21	0.93
ZSG-B03	浅色萤石	51.40	75.90	7.89	26.50	3.47	0.74	3.06	0.42	1.92	0.32	0.89	0.08	0.56	0.08	14.50	173.23	165.90	7.33	22.63	65.84	0.69	0.92
ZSG-B04	无色萤石	26.00	46.00	5.74	20.50	3.71	1.30	2.86	0.47	2.95	0.51	1.27	0.21	1.40	0.20	22.40	113.12	103.25	9.87	10.46	13.32	1.22	0.92
ZSG-B05	紫色萤石	32.10	54.90	6.29	21.60	3.60	1.14	2.13	0.41	2.72	0.44	1.04	0.15	0.88	0.14	18.50	127.54	119.63	7.91	15.12	26.17	1.26	0.95
ZSG-B07	紫色萤石	39.30	61.70	7.30	26.90	4.71	1.45	2.62	0.51	3.59	0.60	1.43	0.21	1.18	0.16	27.90	151.66	141.36	10.30	13.72	23.89	1.26	0.89
ZSG-B08	绿色萤石	41.70	68.20	8.74	33.90	6.81	1.89	5.55	1.13	8.52	1.44	3.22	0.46	2.72	0.36	65.70	184.64	161.24	23.40	6.89	11.00	0.94	0.88
ZSG-B10	浅绿色萤石	30.70	53.50	7.12	29.30	8.16	2.34	5.54	1.86	18.40	3.29	6.61	1.08	6.10	0.91	132.00	174.91	131.12	43.79	2.99	3.61	1.06	0.89
ZSG-B11	正长斑岩	63.40	149.00	17.00	64.20	8.66	2.04	12.50	1.33	3.95	0.71	3.00	0.32	2.27	0.36	19.60	328.74	304.30	24.44	12.45	20.03	0.60	1.11
ZSG-B12	正长斑岩	76.60	151.00	17.20	60.00	8.58	1.88	8.70	1.07	4.17	0.78	2.60	0.35	2.24	0.35	20.70	335.52	315.26	20.26	15.56	24.53	0.67	1.02
ZSG-B13	正长斑岩	52.50	129.00	11.90	42.10	5.97	1.50	6.06	0.74	3.10	0.56	1.87	0.26	1.68	0.26	14.80	257.50	242.97	14.53	16.72	22.42	0.76	1.27
ZSG-B14	正长斑岩	64.20	121.00	13.90	47.80	7.35	1.53	7.22	0.94	4.57	0.89	2.82	0.44	2.84	0.46	24.50	275.96	255.78	20.18	12.67	16.22	0.64	0.99
LD1008-h1	正长斑岩	82.60	143.00	16.80	61.80	8.46	2.01	8.09	0.96	3.53	0.59	2.14	0.23	1.48	0.25	16.60	331.94	314.67	17.27	18.22	40.03	0.74	0.94
P3-b10	粗面质晶屑 凝灰岩	16.40	63.60	3.51	13.20	2.03	0.54	2.01	0.30	1.96	0.44	1.33	0.27	1.70	0.30	10.70	107.59	99.28	8.31	11.95	6.92	0.82	2.06

注: ΣREE 和 HREE 不包含 Y 含量。

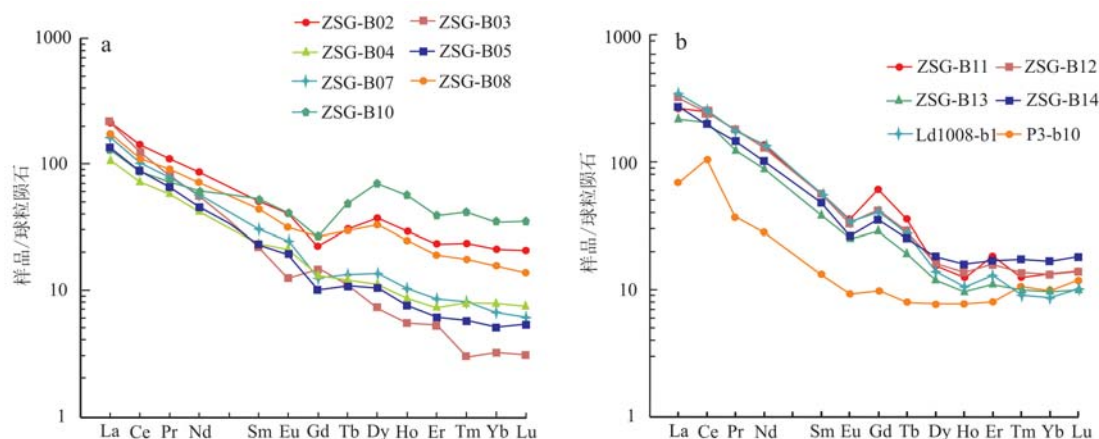


图4 招素沟萤石矿床萤石及围岩稀土元素标准化配分图(标准化数据据 Taylor and McLennan, 1985)

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of fluorite ores and wall rocks in the Zhaosugou fluorite deposit (standardized data after Taylor and McLennan, 1985)

素总量 ΣREE 介于 $257.50 \times 10^{-6} \sim 335.52 \times 10^{-6}$ 之间,平均 305.93×10^{-6} ,总体含量较高;轻重稀土元素比值(LREE/HREE)为12.45~18.22,平均15.13,属于轻稀土元素富集型,稀土元素标准化配分图总体表现为平行的右倾曲线。 δEu 值0.60~0.76,变化较小,总体表现为Eu负异常,在稀土元素配分模式图Eu处显示右倾“V”形(图4)。

张家口组二段粗面质火山碎屑岩稀土元素总量 ΣREE 为 107.59×10^{-6} ,轻重稀土元素比值(LREE/HREE)为11.95,属于轻稀土元素富集型,稀土元素标准化配分图总体表现为右倾曲线。 δEu 值为0.82,总体表现为Eu负异常,在稀土元素配分模式图Eu处显示右倾“V”形(图4)。

萤石与围岩稀土元素标准化配分图均表现为右倾曲线,总体基本一致,萤石Eu有正异常与负异常,围岩均表现为负异常,显示为Eu亏损。

3.2.3 矿床稀土元素图解

Baud等(1995)在研究了英国和德国数个矿床中的萤石Y元素与其他REE的关系后总结出了Y/Ho-La/Ho关系图,并指出Y、Ho的分馏现象并不取决于流体来源,而是取决于流体的组成及其物理化学性质。同源同期形成的萤石中La/Ho与Y/Ho之间的值具有相似性,其比值应趋近于一条直线;同源非同期形成的萤石La/Ho与Y/Ho呈负相关;而重结晶的萤石中Y/Ho变化较小,La/Ho变化范围较宽。从图5中可以看出7个招素沟萤石矿不同矿体或不同部位的不同颜色萤石在La/Ho-Y/Ho关系图中近乎呈水平分布,足以说明该矿床内萤石

矿体成矿物质来源是同源的,且为同期成矿。

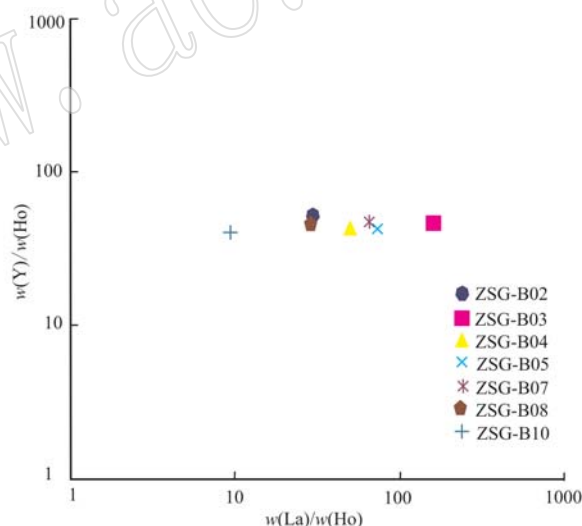


图5 招素沟萤石矿矿石Y/Ho-La/Ho图解
(据Bau和Dulski, 1995)

Fig. 5 Y/Ho-La/Ho diagram of the fluorite ores in the Zhaosugou fluorite deposit (after Bau and Dulski, 1995)

Tb/Ca-Tb/La关系图是Möller等(1976)在对全球150多个萤石样品测试数据分析的基础上以Tb/Ca和Tb/La的原子数比(下同)为参数而做出的萤石矿床成因判别图,并划分了伟晶岩气液、热液和沉积3个成因区(赵省民等, 2002; 孙祥等, 2008; 夏学惠等, 2009; 邹灏等, 2014)。其纵坐标(Tb/Ca值)代表形成的地球化学环境,横坐标(Tb/La值)表示稀土元素的分馏程度,通过该图解能有效地判别出萤石矿的成因类型以及成矿流体是否与围岩发生了水岩反应。目前Tb/Ca-Tb/La双变量图解已被

广泛应用于萤石矿的成因辨析。将招素沟萤石矿床中所取的7个萤石矿石相关数据投入该图(图6),全部落入热液成因区,表明本区萤石矿系热液作用的产物。

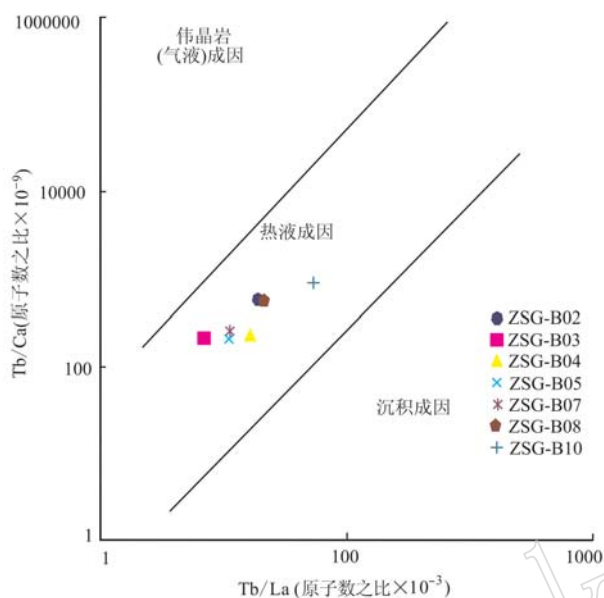


图6 招素沟萤石矿萤石的 Tb/Ca - Tb/La 关系图

Fig. 6 Relations between Tb/Ca and Tb/La of the fluorite ores in the Zhaosugou fluorite deposit

3.3 流体包裹体特征

3.3.1 包裹体岩相学特征

选取不同颜色萤石样品进行切片,制成包裹体片和薄片,在偏光显微镜下对其进行详细的包裹体岩相学观测。观察发现,招素沟萤石矿床中包裹体形状多呈椭圆形、长条形、四边形,不规则状,大小差异较大,多呈群状或带状分布(图7)。包裹体直径多在5~30 μm之间,最大的可以达到40 μm以上,气液比5%~10%。包裹体主要为富液包裹体及纯液体包裹体。

3.3.2 流体包裹体显微测温

本次测试富液包裹体及纯液体包裹体有效数据共计97组,所有盐度根据Hall等(1991)给出的H₂O-NaCl体系盐度-冰点计算公式计算获得,测试结果见表3,流体包裹体均一温度和盐度直方图见图8。招素沟萤石矿床的矿物组合为萤石-石英,冰点温度为-0.8~-1.2℃,平均-0.93℃;盐度(NaCl_{eq},质量分数)为0.88%~2.07%,其峰值在1.5%~2.0%之间,平均为1.61%,具有低盐度特征;完全均一温度为137~238℃,均一温度较为集中,平均189℃,峰值

在180~220℃之间,属于中低温范畴,总体呈现为低盐低温的特征。

本矿床盐度低,成分简单,是典型的NaCl-H₂O溶液体系。包裹体中流体密度是均一温度及含盐度的函数(刘斌等,1987;卢焕章等,2004),其公式为 $\rho = A + Bt + Ct^2$,式中 ρ 为流体密度(g/cm³); t 为均一温度(℃); A 、 B 、 C 均为无量纲参数,为盐度的函数, $A = A_0 + A_1w + A_2w^2$, $B = B_0 + B_1w + B_2w^2$, $C = C_0 + C_1w + C_2w^2$; w 为盐度。根据以上公式估算出流体包裹体密度为0.63~0.89 g/cm³,平均0.75 g/cm³,比较均一,属标准的低密度流体。

成矿流体捕获压力和深度的估算有多种方法(邵洁涟等,1986;张文淮等,1993;刘斌等,2000;Driesner and Heinrich, 2007),但目前包裹体压力和深度的计算研究还处于探索阶段,其结果只能作为参考。本次选择邵洁涟经验公式法(邵洁涟等,1986)计算招素沟萤石矿的成矿压力和深度,得出招素沟萤石矿主成矿阶段压力区间为 $8.68 \times 10^6 \sim 16.15 \times 10^6$ Pa,平均 12.55×10^6 Pa,成矿深度0.289~0.538 km,平均0.428 km。

由上文可知,招素沟萤石矿包裹体主要为富液包裹体及纯液体包裹体。冰点温度为-0.8~-1.2℃,均一温度主要集中在180~220℃,盐度主要集中在1.5%~2.0%,流体包裹体密度为0.63~0.89 g/cm³。与浙江武义地区萤石矿床(马承安,1990)、辽宁义县地区萤石矿床(杨子荣等,2011)及内蒙古林西地区小北沟萤石矿床(曾昭法等,2013;张寿庭等,2014;王亮等,2018)的成矿流体的特征相似,表明成矿流体可能有大气降水的加入。这种低密度、低盐度的流体包裹体特征,显示出成矿流体可能是一种上涌的热热水溶液(赵玉等,2015)。由包裹体盐度-均一温度图(图9)可知,所取萤石样品均一温度及盐度变化区间几乎相同,且变化范围较窄,表明了招素沟萤石矿萤石为同一期次同一成矿流体形成,总体反映该招素沟萤石矿的成矿流体的是一种较均一的中低温、低盐度、低密度的流体。

4 矿床成因

4.1 成矿物质来源

萤石主要成分为F和Ca两种元素,萤石有就地取材的特征(曹俊臣,1995),成矿主要物质之一的Ca元素可能通过大气降水淋滤进入成矿流体,Tb/

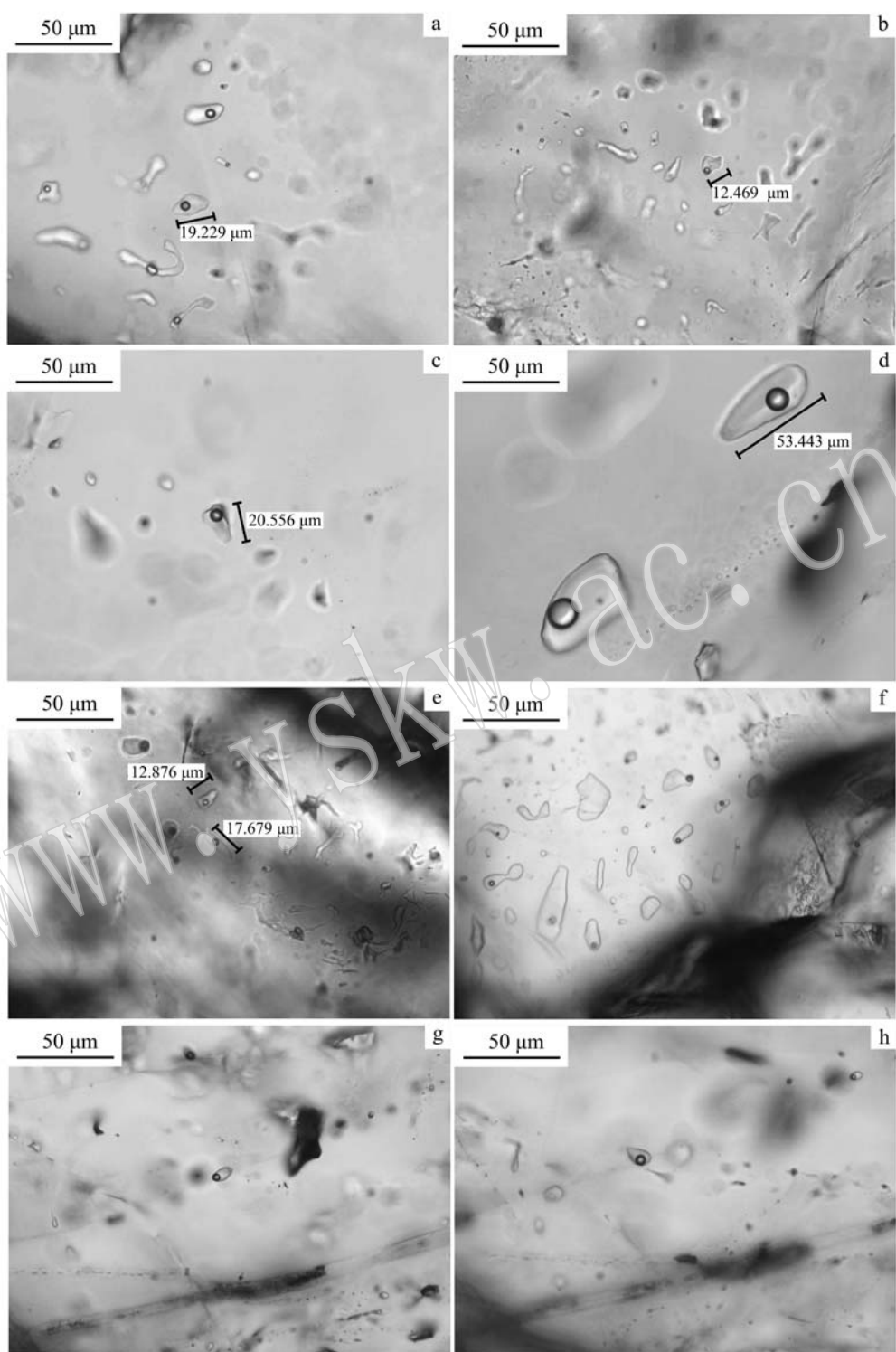


图 7 招素沟萤石矿萤石流体包裹体显微照片

Fig. 7 Microphotographs of fluid inclusions in the Zhaosugou fluorite deposit

Ca - Tb/La 图解(图 6)中 Tb/Ca 值变化区间接近 100 倍,可能指示了成矿流体淋滤萃取部分围岩为成矿提供一定量的 Ca(曹俊臣, 1995)。而 F 元素则可

能主要是中、酸性岩浆活动产生的岩浆热液从地下深处携带来的。

表 3 招素沟萤石矿流体包裹体显微测温结果
Table 3 Microscopic temperatures of fluid inclusions from the Zhaosugou fluorite deposit

样品	矿物	类型	数量/个	气液比/%	冰点/℃	均一温度/℃	盐度/%
ZSG-B02	萤石	富液相	24	5	-0.8~-1.1	205~238	1.40~1.91
ZSG-B05	萤石	富液相	29	5~8	-0.5~-1.1	137~211	0.88~1.74
ZSG-B07	萤石	富液相	30	5~8	-0.8~-1.2	168~220	1.40~2.07
ZSG-B10	萤石	富液相	14	8~10	-0.8~-1.2	168~198	1.40~2.07

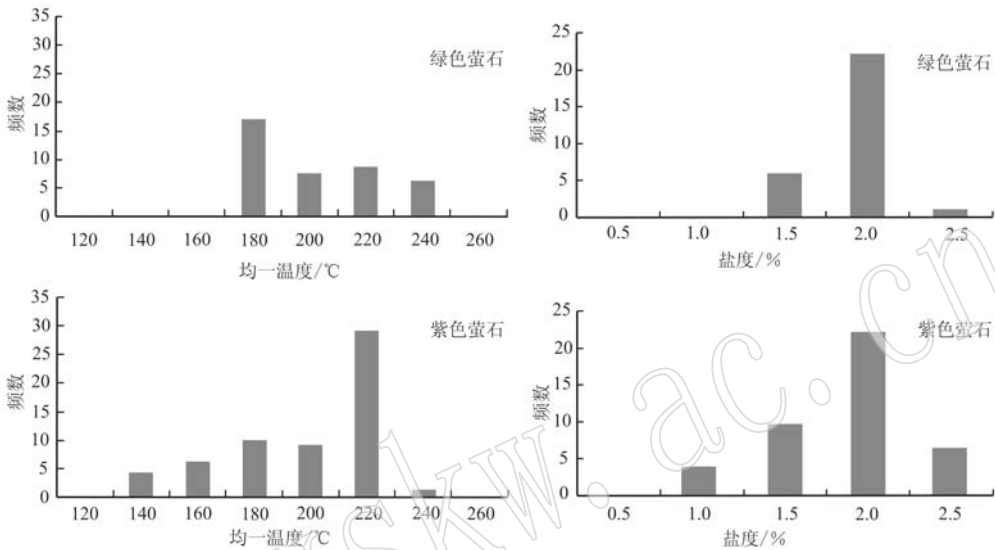


图 8 招素沟萤石矿流体包裹体均一温度及盐度直方图
Fig. 8 Homogenization temperature and salinity histogram of fluid inclusions in the Zhaosugou fluorite deposit

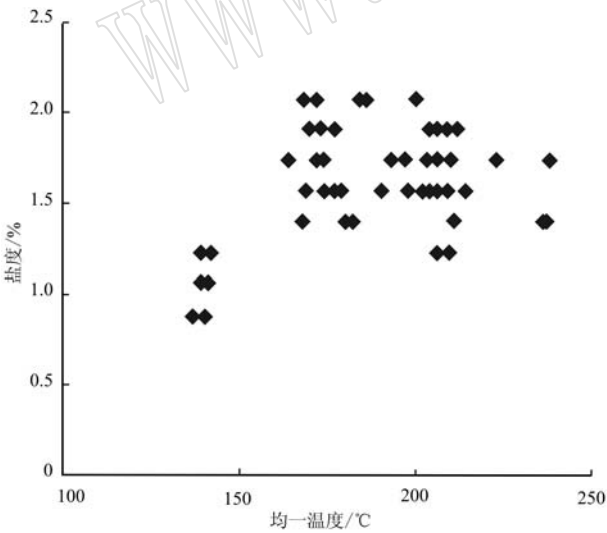


图 9 盐度-均一温度分布图
Fig. 9 Salinity-homogenization temperature of inclusions

4.2 矿床成因探讨

前人研究认为,导致成矿物质从流体中沉淀的机制主要有水岩反应、两种或以上不同化学性质流体混合作用及流体不混溶(沸腾)作用、温度和压力

的变化等(王亮等, 2018),而水/岩反应广泛发生于浅成热液矿床中,是萤石沉淀的主要机理,同时受温压条件变化所影响(曹俊臣, 1995)。流体包裹体测温结果表明,矿区成矿流体不存在两种以上不同化学性质流体混溶。在进行压力估算时总体成矿压力变化率较低。该矿床成矿温度区间较窄,温度较低,盐度及密度变化范围较窄,有较好的均一性,应该是单一成矿流体形成的矿床。因此,成矿流体与围岩的水岩反应可能是招素沟萤石矿主要的沉淀机制。

冀北地区在燕山运动早期形成了北东向大断裂,并伴随着大规模的花岗岩侵入,为萤石成矿提供了有利的地质条件。随着燕山运动晚期浅成、超浅成侵入体的侵入,与斑岩有关的火山期后含 F 热液,在大气降水加入的情况下,淋滤萃取围岩中的 Ca,形成 CaF_2 溶液,沿张剪性断裂充填沉淀,在构造有利部位富集成矿。矿体一般呈陡倾斜脉状、透镜状赋存于正长斑岩体及上侏罗统火山碎屑岩系的断裂破碎带中,且严格受断裂控制。围岩主要发育硅化、高岭土化、绢云母化等中低温热液蚀变。综上所述,初步认为招素沟萤石矿床的成矿热液有大气降水的

参与,成因类型为中低温热液裂隙充填脉状矿床。

5 结论

(1) 招素沟萤石矿萤石都具有较为一致的微量元素变化及显著的高 Ni 含量,指示成矿物质源区的一致性。

(2) 矿区的萤石矿稀土元素分布模式表现为右倾的轻稀土元素富集型, δEu 值 0.69~1.26,既有正异常又有负异常, δCe 的值为 0.86~0.93,平均为 0.89,变化较小,表现为轻微的 Ce 负异常。

(3) 包裹体显微测温结果显示,招素沟萤石矿包裹体均一温度主要集中在 180~220℃,盐度主要集中在 1.5%~2.0%,流体包裹体密度为 0.63~0.89 g/cm³,总体是一种较均一的中低温、低盐度、低密度的流体,成矿深度为 0.289~0.538 km。

(4) 依据 Tb/Ca - Tb/La 关系图、Y/Ho - La/Ho 关系图及流体包裹体中低温、低盐度、低密度的特征,结合矿床特征和矿区地质背景研究,认为该萤石矿成因类型为中低温热液裂隙充填脉状矿床。

References

- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorite-rich hydrothermal fluids[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119: 213~223.
- Cao Huawen, Zhang Shouting, Gao Yongzhang, *et al.* 2014. REE geochemistry of fluorite from Linxi fluorite deposit and its geological implications Inner Mongolia Autonomous Regions[J]. *Geochimica*, 43(2): 131~140(in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1995. REE geochemical characteristics of low-temperature hydrothermal fluorite deposits of vein-occurrence, South China[J]. *Geochimica*, 24(3): 255~133(in Chinese with English abstract).
- Driesner T and Heinrich C A. 2007. The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1 000℃, 0 to 5 000 bar, and 0 to 1 X NaCl[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20): 4 880~4 901.
- Hall J, Lu H, Dube B, *et al.* 1991. Fluid characteristics of vein and altered wall rock in Archean mesothermal gold deposits[J]. *Economic Geology*, 86(3): 667~684.
- Li Tong. 1976. Chemical element abundances in the Earth and it's major shells [J]. *Geochimica*, 5(3): 167~174(in Chinese with English abstract).
- Liu Bin and Duan Guangxian. 1987. The density and isotherm formulae for NaCl-H₂O fluid inclusions (salinity 25wt%) and their applications[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 7(4): 345~352(in Chinese with English abstract).
- Liu Bin, Zhu Silin, Shen Kun, *et al.* 2000. Softwares and Examples for Calculating the Thermodynamic Parameters of Fluid Inclusions[M]. Beijing: Geological Publishing House, 7~9(in Chinese).
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, *et al.* 2004. Fluid Inclusion[M]. Beijing: Science Press, 205~209(in Chinese).
- Ma Cheng'an. 1990. Study on mineral inclusions of fluorite deposits in Wuyi, Zhejiang Province[J]. *Memoirs of Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources*, 11(3): 13~24(in Chinese with English abstract).
- Möller P, Parekh P P and Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 11: 111~116.
- Pan Guitang, Xiao Qinghui, Lu Songnian, *et al.* 2009. Subdivision of tectonic units in China[J]. *Geology in China*, 36(1): 1~29(in Chinese with English abstract).
- Shao Jieliang and Mei Jianming. 1986. On the study typomorphic characteristics of mineral inclusions in gold deposits from volcanic terrain in Zhejiang Province and its genetic and prospecting significance[J]. *Minerals and Rocks*, 6(3): 103~111(in Chinese with English abstract).
- Sun Hairui, Huang Zhilong, Zhou Jiayi, *et al.* 2014. Rare earth elements geochemistry of fluorite in hydrothermal deposits and its geological significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(1): 185~193(in Chinese with English abstract).
- Sun Xiang, Yang Zirong, Liu Jingdang, *et al.* 2008. REE geochemistry of fluorite from Yixian fluorite deposit and its geological implications[J]. *Mineral Deposits*, 27(5): 579~586(in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[J]. *Journal of Geology*, 94(4): 632~633.
- Wang Hai and Liu Bingjian. 2015. Geological characteristics of Shuiquangou fluorite deposit, Xiachao Township, Longhua [J]. *Technology Wind*, 6: 169(in Chinese).
- Wang Liang, Pei Qiuming, Cao Huawen, *et al.* 2018. Characteristics of ore-forming fluids and genesis of Xiaobeigou fluorite deposit in Linxi area, Inner Mongolia[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 38(2): 189~198(in Chinese with English abstract).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan and Zhao Zhenhua. 1989. Rare Earth Element Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 93(in Chinese).
- Xia Xuehui, Han Yuchuan, Lian Wei, *et al.* 2009. Genesis discussion and REE geochemistry characters in Bamianshan fluorite deposit in

- Zhejiang Province[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 31(4): 193~200(in Chinese with English abstract).
- Xu Dongqing, Nie Fengjun, Qian Mingping, *et al.* 2009. REE geochemistry and genesis of Sumochagan Obo superlarge fluorite deposit[J]. *Mineral Deposits*, 28(1): 29~41(in Chinese with English abstract).
- Yang Zirong, Wu Xiaowa, Cheng Lin, *et al.* 2010. Study of fluid inclusion in the Yixian fluorite deposit, Liaoning[A]. *Proceedings of the National Symposium on Metallogenic Theory and new Methods of Deep Ore Prospecting and Key Technologies of Exploration and Development*[C]. Nanning: China Society of Territorial Economics, 72~76(in Chinese with English abstract).
- Zeng Zhaofa. 2013. *Geochemistry Characteristics and Genesis of Fluorite deposits in Linxi region, Inner Mongolia*[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Zeng Zhaofa, Cao Huawen and Gao Feng. 2013. Fluid inclusion study of fluorite deposits in Linxi region, Inner Mongolia[J]. *Geochimica*, 42(1): 73~81(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shouting, Cao Huawen, Zheng Luo, *et al.* 2014. Characteristic of ore-forming fluids and mineralization processes of the Shuitou fluorite deposit in Linxi, Inner Mongolia Autonomous Region[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 31~40(in Chinese with English abstract).
- Zhang Wenhui and Chen Ziyang. 1993. *Fluid Inclusion Geology*[M]. Beijing: China University of Geosciences Press, 132~138(in Chinese).
- Zhao Xingmin, Nie Fengjun, Jiang Sihong, *et al.* 2002. REE geochemistry and genesis of Dongqiyishan fluorite deposit, Inner Mongolia[J]. *Mineral Deposits*, 21(3): 311~316(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yu, Zhang Shouting, Pei Qiuming, *et al.* 2015. Study on fluid inclusion of fluorite deposit in Madiu Luanchuan, Henan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(s1): 649(in Chinese with English abstract).
- Zou Hao, Fang Yi, Chen Hemao, *et al.* 2014. REE geochemistry and genesis of the Xiachen fluorite deposit in Tiantai basin, Zhejiang Province[J]. *Geology in China*, 41(4): 1375~1386(in Chinese with English abstract).
- 刘斌, 朱思林, 沈昆, 等. 2000. 流体包裹体热力学参数计算软件及算例[M]. 北京: 地质出版社, 7~9.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 2004. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社, 205~209.
- 马承安. 1990. 武义萤石矿床矿物包裹体研究[J]. 中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊, 11(3): 13~24.
- 潘桂棠, 肖庆辉, 陆松年, 等. 2009. 中国大地构造单元划分[J]. 中国地质, 36(1): 1~29.
- 邵洁涟, 梅建明. 1986. 浙江火山岩区金矿床的矿物包裹体标型特征研究及其成因与找矿意义[J]. 矿物岩石, 6(3): 103~111.
- 孙海瑞, 黄智龙, 周家喜, 等. 2014. 热液矿床中萤石的稀土元素地球化学及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 33(1): 185~193.
- 孙祥, 杨子荣, 刘敬党, 等. 2008. 义县萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 矿床地质, 27(5): 579~586.
- 王海, 刘冰健. 2015. 隆化县西阿超乡水泉沟萤石矿床地质特征[J]. 科技风, 6: 169.
- 王亮, 裴秋明, 曹华文, 等. 2018. 内蒙古林西地区小北沟萤石矿床成矿流体特征及矿床成因探讨[J]. 桂林理工大学学报, 38(2): 189~198.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 93.
- 夏学惠, 韩豫川, 连卫, 等. 2009. 浙江八面山萤石矿床稀土元素地球化学特征及成因探讨[J]. 化工矿产地质, 31(4): 193~200.
- 许东青, 聂凤军, 钱明平, 等. 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[J]. 矿床地质, 28(1): 29~41.
- 杨子荣, 吴晓娟, 程琳, 等. 2010. 辽宁义县地区萤石矿床流体包裹体研究[A]. 全国成矿理论与深部找矿新方法及勘查开发关键技术交流研讨会论文集[C]. 南宁: 中国国土经济学会, 72~76.
- 曾昭法. 2013. 内蒙古林西地区萤石矿床地球化学特征与成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学.
- 曾昭法, 曹华文, 高峰, 等. 2013. 内蒙古林西地区萤石矿床流体包裹体研究[J]. 地球化学, 42(1): 73~81.
- 张寿庭, 曹华文, 郑砾, 等. 2014. 内蒙古林西水头萤石矿床成矿流体特征及成矿过程[J]. 地学前缘, 21(5): 31~40.
- 张文淮, 陈紫英. 1993. 流体包裹体地质学[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 132~138.
- 赵省民, 聂凤军, 江思宏, 等. 2002. 内蒙古东七—山萤石矿床的稀土元素地球化学特征及成因[J]. 矿床地质, 21(3): 311~316.
- 赵玉, 张寿庭, 裴秋明, 等. 2015. 河南栾川马鬣萤石矿床流体包裹体研究[J]. 矿物学报, 35(s1): 649.
- 邹灏, 方乙, 陈合毛, 等. 2014. 浙江天台盆地陈萤石矿床稀土元素地球化学特征及成因[J]. 中国地质, 41(4): 1375~1386.

附中文参考文献

- 曹华文, 张寿庭, 高永璋, 等. 2014. 内蒙古林西萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球化学, 43(2): 131~140.
- 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.
- 黎彤. 1976. 元素化学的地球丰度[J]. 地球化学, 5(3): 167~174.
- 刘斌, 段光贤. 1987. NaCl-H₂O 溶液包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 矿物学报, 7(4): 345~352.