

# 福建浦城地区萤石矿床围岩和矿石地球化学特征及成因

朱利岗<sup>1</sup>, 金松<sup>1,2</sup>, 王春连<sup>3</sup>, 商朋强<sup>4</sup>, 高立湧<sup>1</sup>, 王占兵<sup>1</sup>

(1. 中化地质矿山总局地质研究院, 北京 100101; 2. 河北地质大学, 河北石家庄 050031; 3. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 4. 中化地质矿山总局, 北京 100013)

**摘要:** 福建浦城地区位于闽西北隆起带北部武夷成矿带, 区内现有萤石矿(点)30余处, 均产于北东向断裂带内。以浦城地区外洋、南山尖、黎处、龙头洋萤石矿和仁峰萤石矿化点为主要研究对象, 对萤石和围岩二长花岗岩进行了地球化学分析。区内萤石矿呈块状、条带状、网脉状分布, 主要可分为萤石型和石英-萤石型两种矿石。萤石稀土元素总量为  $12.22 \times 10^{-6} \sim 154.44 \times 10^{-6}$ , Y 含量为  $5.68 \times 10^{-6} \sim 114.90 \times 10^{-6}$ , LREE/HREE 值为  $1.10 \sim 4.67$ ,  $(La/Yb)_N$  值为  $0.85 \sim 5.04$ ,  $\delta Eu$  值为  $0.55 \sim 1.05$ ,  $\delta Ce$  值为  $0.73 \sim 0.95$ 。二长花岗岩稀土元素总量为  $74.13 \times 10^{-6} \sim 340.42 \times 10^{-6}$ , Y 含量为  $15.37 \times 10^{-6} \sim 90.49 \times 10^{-6}$ , LREE/HREE 值为  $1.54 \sim 15.47$ ,  $(La/Yb)_N$  值为  $0.85 \sim 42.51$ ,  $\delta Eu$  值为  $0.10 \sim 0.72$ ,  $\delta Ce$  值为  $0.36 \sim 1.64$ 。二长花岗岩属过铝质、高钾钙碱性 I 型花岗岩, 富集大离子亲石元素 Rb 和高场强元素 U、Th, 亏损高场强元素 Zr, 稀土元素配分曲线为平缓右倾型, 产于板内构造环境, 与萤石的矿化有密切关系。二长花岗岩中 F 含量较高, 推测其为萤石矿中 F 元素的主要来源。区内萤石矿形成于热液低温还原环境中, 研究区至少经历了两期次萤石成矿作用。

**关键词:** 萤石; 元素地球化学; 华南花岗岩; 福建浦城

**中图分类号:** P581; P611; P619.21+5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2021)05-0923-16

## Geochemistry characteristic and genesis of surrounding rock and ore in Pucheng fluorite deposits district, Fujian Province

ZHU Li-gang<sup>1</sup>, JIN Song<sup>1,2</sup>, WANG Chun-lian<sup>3</sup>, SHANG Peng-qiang<sup>4</sup>, GAO Li-yong<sup>1</sup> and WANG Zhan-bing<sup>1</sup>

(1. Geology Institute of China Chemical Geology and Mine Bureau, Beijing 100101, China; 2. HeBei GEO University, Hebei 050031, China; 3. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4. China Chemical Geology and Mine Bureau, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The Pucheng district is located in Wuyi metallogenic belt, which is in the northern part of the northwest Fujian uplift zone, consisting of more than 30 fluorite mines (mineralization spots). We take Waiyang fluorite mine, Nanshanjian fluorite mine, Lichu fluorite mine, Longtouyang fluorite mine and Renfeng mineralization spot as the main research examples in this study. The geochemical analysis of fluorite and monzonitic granite hosting rocks were carried out. The fluorite ore has massive, banded, vein-like structure. It mainly includes fluorite-type ore and quartz-fluorite type ore. The  $\Sigma REE$  content of fluorite ranges from  $12.22 \times 10^{-6}$  to  $154.44 \times 10^{-6}$ , the Y content is between  $5.68 \times 10^{-6}$  and  $114.90 \times 10^{-6}$ , the ratio of LREE/HREE in fluorite ranges from 1.10 to 4.67,

**收稿日期:** 2020-09-01; **接受日期:** 2021-06-18; **编辑:** 郝艳丽

**基金项目:** 中国地质调查局项目(WKZB1911BJM500360); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005); 中化地质矿山总局化工地质科技项目(ZHDK202004)

**作者简介:** 朱利岗(1983-), 男, 高级工程师, 主要从事矿床地质工作, E-mail: zhuligangsdnu@163.com; 通讯作者: 王春连(1983-), 男, 副研究员, 主要从事矿床学方面的研究, E-mail: wangchunlian312@163.com。

(La/Yb)<sub>N</sub> ratio ranges from 0.85 to 5.04,  $\delta\text{Eu}$  ratio ranges from 0.55 to 1.05, and  $\delta\text{Ce}$  ratio ranges from 0.73 to 0.95. The  $\Sigma\text{REE}$  content of monzonitic granite ranges from  $74.13 \times 10^{-6}$  to  $340.42 \times 10^{-6}$ , the Y content ranges from  $15.37 \times 10^{-6}$  to  $90.49 \times 10^{-6}$ , LREE/HREE ratio in hosting rock ranges from 1.54 to 15.47, (La/Yb)<sub>N</sub> ratio ranges from 0.85 to 42.51,  $\delta\text{Eu}$  ratio ranges from 0.10 to 0.72, and the  $\delta\text{Ce}$  ratio ranges from 0.36 to 1.64. The monzonitic granite is peraluminous with high-potassium calc-alkaline characteristic, and is enriched in large ionic lithophilic elements (Rb) and high field strength elements (U and Th), and depleted in high field strength elements (Zr). The REE normalized pattern shows a gentle right curve, and plots into plate granite (WPA). I-type granite has a strong relationship with the fluorite mineralization. Monzonitic granite is enriched in F, which is the main source of fluorite mineralization. The fluorite in the study area was formed in a hydrothermally-generating low-temperature reduction environment. The fluorite deposit occurred in the NE trending fault zone, which also has undergone at least two phases of fluorite mineralization.

**Key words:** fluorite; element geochemistry; South China granite; Pucheng in Fujian Province

**Fund support:** Project of China Geological Survey (WKZB1911BJM500360); Special Funds for Basic Scientific Research of National Public Welfare Scientific Research Institutes (KK2005); Chemical Geological Science and Technology Project of China Chemical Geology and Mine Bureau (ZHDK202004)

萤石被广泛应用于生产氢氟酸和医药、玻璃、陶瓷、水泥等行业中,为我国战略性新兴产业(邹灏等, 2012; 郭佳等, 2018; 方贵聪等, 2020)。我国萤石矿床分布广泛,大中型萤石矿床集中分布于东部沿海、华中及内蒙古中东部,可以划分为热液充填型、热水沉积型和伴生型(徐少康等, 2001; 王吉平等, 2010, 2014, 2018; 成功等, 2013; 王振亮等, 2013)。福建省萤石资源比较丰富,其中大型矿床6处,中型矿床21处,小型矿床63处,全省累计查明资源储量超过2 000万吨,主要分布于闽西北南平地区的浦城、光泽、建阳、邵武等地,主要赋存于燕山晚期北东-北北东向构造断裂带中,与燕山早期花岗岩关系密切,属于闽北萤石矿集区(李建碧等, 1990; 林国宣, 2004; 刘磊等, 2013; 王吉平等, 2015, 2018; 林子华, 2018)。浦城地区现有萤石矿(点)30余处,前人的相关研究主要集中在矿床成矿地质特征等方面(蔡建设, 2011; 尤阳正, 2018),但对浦城地区围岩对萤石的成矿作用分析还不足。本文从浦城地区萤石矿石和围岩二长花岗岩地球化学特征角度进行成矿流体示踪,以探讨成矿物质来源及成矿大地构造背景,判别矿床成因类型,分析成矿作用,为区域找矿提供依据。

## 1 地质概况

### 1.1 大地构造位置

研究区处于欧亚大陆板块东南缘,位于华夏块

体上,濒临太平洋板块,是环太平洋中、新生代巨型构造-岩浆带陆缘的一部分。区域上处于北武夷隆起区北东部,政和-大埔北东向断裂带以西,浦城-光泽北东向断裂带、崇安-石城北东向断裂带、浦城-永泰南北向构造带与松溪-宁德北西向构造带的交汇部,地质构造较为复杂,总体构造线呈北北东至北东向。

### 1.2 区域地层

区内地层结构复杂,具有明显的基底和盖层二元结构。基底主要为元古宇,盖层主要为中生代地层,而中生代地层分布受构造控制较为明显。地层发育较为齐全,出露面积较大,以元古宙变质岩、中生代火山岩地层为主,中生代沉积岩地层次之。地层自下而上为古元古界麻源岩群大金山岩组和南山岩组、上三叠统焦坑组、下侏罗统梨山组、中侏罗统漳平组、上侏罗统长林组、上侏罗统南园组、下白垩统下渡组、上白垩统沙县组、上白垩统寨下组及全新统冲洪积物。

### 1.3 区域岩浆和区域构造

区域上岩浆构造活动强烈,经历多旋回、多阶段地壳运动,在隆起带边缘产生不同规模的岩浆活动,为成矿提供强大热动力,使地层中成矿物质得到活化、迁移和聚集。岩浆活动有多期次、多阶段的特点,主要产物有晋宁期、加里东期、华力西-印支期、燕山早期、燕山晚期及喜山期岩浆岩,以晚侏罗世—白垩纪大规模岩浆侵入和火山喷发活动为主要特征,该期侵入也是研究区萤石重要赋矿围岩。

区内火山岩分布广泛,有古元古代变质基性火山岩、新元古代变质中酸性火山岩、侏罗纪、白垩纪火山岩等,以晚侏罗世南园期及早白垩世下渡期火山岩最为发育。这两期火山岩也与区内萤石矿关系十分密切。

区内中生代中三叠世、晚侏罗世-晚白垩世侵入

岩占侵入岩出露面积 98% 以上,岩浆侵入活动受区域构造制约明显,具多个构造岩浆旋回活动特征,形成的主要岩石类型有石英闪长岩、石英二长闪长岩、石英二长岩、二长花岗岩、正长花岗岩、花岗斑岩以及辉绿玢岩、闪长玢岩、石英正长斑岩、花岗斑岩脉等(图 1)。

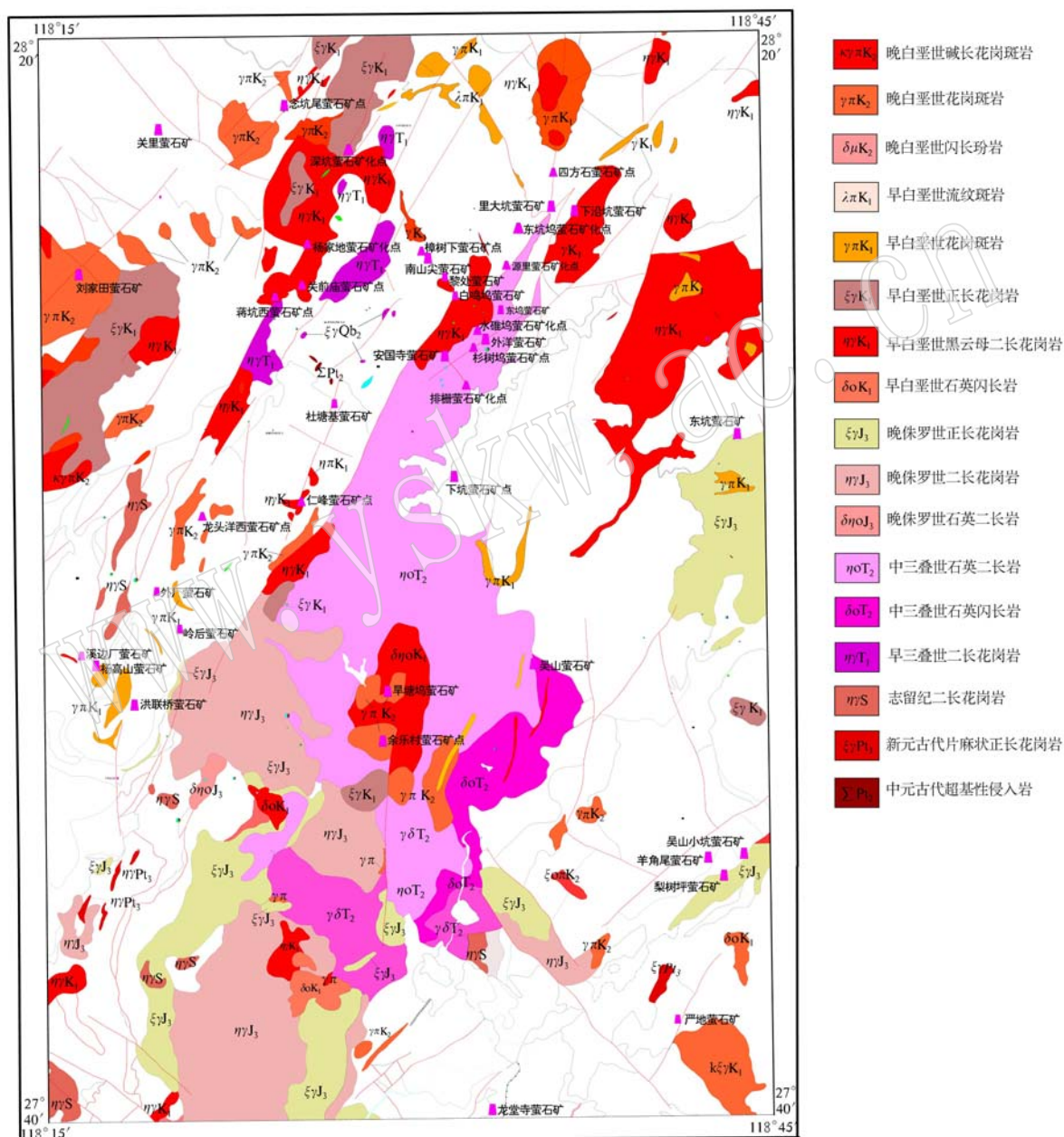


图 1 研究区内岩浆岩分布和萤石矿分布图(福建区测队, 1972<sup>①</sup>; 江西省地质局区域地质调查大队, 1977<sup>②</sup>)

Fig. 1 Distribution of magmatic rocks and fluorite deposits in the study area (Regional Geology Survey Team of Fujian Province, 1972<sup>①</sup>; Regional Geology Survey Team of Jiangxi Province, 1977<sup>②</sup>)

① 福建区测队. 1972. 浦城幅 G-50-5 1:20 万区域地质矿产调查报告.

② 江西省地质局区域地质调查大队. 1977. 广丰幅 H-50-35 1:20 万区域地质调查报告.

区域上构造复杂,呈现多期构造活动特点。褶皱构造以紧密线形的复式褶皱为主,走向北东东-北东,次级倒转褶曲也较发育。断裂构造以政和-大埔北东向断裂带、宁德-浦城北西向断裂带、崇安-石城北东向断裂带等为代表。

2 矿床地质

2.1 矿区地质

研究区属于闽北萤石矿矿集区,地处闽西北隆

起带,位于武夷山成矿带的浦城-顺昌、政和-南平成矿亚带北端,成矿地质环境较好,区内矿产资源较丰富,空间分布明显受北东向构造-岩浆带控制。区内以萤石矿、铅锌多金属矿为主,区内共有萤石矿床(点) 35 处(表 1,中化地质矿山总局地质研究院, 2019<sup>①</sup>),其中包括羊角尾大型萤石矿、龙堂寺中型萤石矿、杨高山中型萤石矿,此外小型矿床包括刘家田、南山尖、黎处、下沿坑、安国寺、外洋、吴山、旱塘坞等。

区域内二长花岗岩手标本呈灰色,半自形粒状

表 1 福建浦城地区萤石矿床(点)特征  
Table 1 The characteristics of fluorite deposits(spots) in Pucheng district, Fujian Provncie

| 编号 | 矿床(点) | 规模 | 工作程度 | CaF <sub>2</sub> 平均品位/%                                                   | 查明或保有 CaF <sub>2</sub> 储量/万吨 |
|----|-------|----|------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 1  | 羊角尾   | 大型 | 勘探   | 57.44(Ⅰ号矿体),41.53(Ⅱ号矿体)                                                   | 183.79                       |
| 2  | 龙堂寺   | 中型 | 详查   | 63.75(Ⅰ号矿体),53.15(Ⅱ号矿体),76.64(Ⅲ号矿体)                                       | 138.98                       |
| 3  | 杨高山   | 中型 | 详查   | 58.16                                                                     | 21.13                        |
| 4  | 旱塘坞   | 中型 | 勘探   | 30.00~93.83(Ⅰ号矿体),30.70~77.16(Ⅱ号矿体)                                       | 26.40                        |
| 5  | 黎处    | 小型 | 详查   | 46.65(Ⅰ号矿体),58.20(Ⅱ号矿体),46.10(Ⅲ号矿体),39.28(Ⅳ号矿体),59.52(Ⅴ号矿体),41.47(Ⅵ号矿体)   | 18.86                        |
| 6  | 南山尖   | 小型 | 详查   | 46.53                                                                     | 7.25                         |
| 7  | 外洋    | 小型 | 详查   | 46.94(Ⅰ号矿体),65.46(Ⅱ号矿体),63.00(Ⅱ <sub>1</sub> 号矿体),45.90(Ⅲ号矿体),40.87(Ⅴ号矿体) | 11.80                        |
| 8  | 安国寺   | 小型 | 详查   | 47.31                                                                     | 5.19                         |
| 9  | 刘家田   | 小型 | 详查   | 59.39(Ⅰ号矿体),70.70(Ⅱ号矿体)                                                   | 11.45                        |
| 10 | 吴山    | 小型 | 详查   | 27.02(Ⅰ号矿体),37.56(Ⅱ号矿体),26.55(Ⅲ号矿体)                                       |                              |
| 11 | 下沿坑   | 小型 | 详查   | 45.52(Ⅰ号矿体),65.31(Ⅱ号矿体),45.68(Ⅲ号矿体)                                       | 16.79/7.13                   |
| 12 | 吴山小坑  | 小型 | 详查   |                                                                           | 12.72                        |
| 13 | 溪边厂   | 小型 | 详查   | 70                                                                        | 11.23                        |
| 14 | 梨树坪   | 小型 | 详查   | 45.35(Ⅰ号矿体),42.77(Ⅲ号矿体),47.23(Ⅳ号矿体)                                       | 10.18                        |
| 15 | 金樟    | 小型 |      |                                                                           |                              |
| 16 | 马岭后   | 小型 |      |                                                                           |                              |
| 17 | 白鸣坞   | 小型 |      | 50.24                                                                     |                              |
| 18 | 里大坑   | 小型 |      | 48.88                                                                     |                              |
| 19 | 东坞    | 小型 |      | 40.16                                                                     |                              |
| 20 | 龙头洋   | 小型 |      |                                                                           |                              |
| 21 | 仁峰    | 矿点 | 踏勘   | 56.77                                                                     |                              |
| 22 | 深坑    | 矿点 | 踏勘   | 31.83                                                                     |                              |
| 23 | 杜塘基   | 矿点 | 踏勘   | 82.75                                                                     |                              |
| 24 | 高池    | 矿点 | 踏勘   |                                                                           |                              |
| 25 | 马迹    | 矿点 | 踏勘   |                                                                           |                              |
| 26 | 白水坑   | 矿点 | 踏勘   | 71.28                                                                     |                              |
| 27 | 西岩寺   | 矿点 | 踏勘   | 42.55                                                                     |                              |
| 28 | 念坑尾   | 矿点 | 踏勘   | 10.19                                                                     |                              |
| 29 | 前山    | 矿点 |      | 50                                                                        |                              |
| 30 | 下坑    | 矿点 |      | 15                                                                        |                              |
| 31 | 东坑    | 矿点 |      | 20                                                                        |                              |
| 32 | 外厂    | 矿点 |      |                                                                           |                              |
| 33 | 岭后    | 矿点 |      |                                                                           |                              |
| 34 | 洪联桥   | 矿点 |      |                                                                           |                              |
| 35 | 余乐村   | 矿点 |      |                                                                           |                              |

表中数据源自中化地质矿山总局地质研究院(2019)<sup>①</sup>。

① 中化地质矿山总局地质研究院. 2019. 福建浦城-江西上饶地区萤石矿调查报告.

结构,块状构造。主要由石英、斜长石、碱性长石及黑云母组成,他形-自形晶,粒径一般为 2.1~4.5 mm,其次为 0.90~1.95 mm,个别为 6.0~15.6 mm。石英无色透明,无解理,干涉色一级灰-黄;长石发育轻微土化、绢云母化,碱性长石为钾长石,见斜长石穿孔;斜长石粒内聚片双晶发育;黑云母呈无色片状,见一组极完全解理,部分析出铁质。

## 2.2 主要矿体特征

本区萤石矿床矿体产在北东向断裂带内,赋矿围岩为二长花岗岩。

羊角尾萤石矿为大型矿床。区内出露地层为侏罗系梨山组、漳平组,晚侏罗世正长花岗岩侵入,北东向断裂构造发育。圈定工业矿体 2 条,Ⅰ号矿体赋存于下侏罗统梨山组的  $F_1$  断裂带中,其产状、规模受  $F_1$  断裂控制,矿体呈脉状,走向  $45^\circ\sim 87^\circ$ ,倾向北西,倾角  $54^\circ\sim 89^\circ$ 。矿体与围岩界线较清楚,矿体产状较稳定,未见有较大的断层破坏矿体。Ⅱ号矿体呈脉状,厚度 1.09~1.77 m,走向  $65^\circ$ ,倾向北西,倾角  $67^\circ$ 。累计查明  $\text{CaF}_2$  资源量 183.79 万吨。

龙堂寺萤石矿为中型矿床(蔡建设, 2011)。区内出露地层为侏罗系梨山组、古元古界大金山岩组,北东向断裂构造发育,多见花岗斑岩脉。圈定工业矿体 5 条,Ⅰ号矿体呈脉状赋存于麻源群大金山组变质岩中的  $F_1$  断裂带中,矿体长度约 285 m,厚度 1.65~8.46 m,矿体产状与  $F_1$  断裂产状一致,走向  $32^\circ\sim 55^\circ$ ,倾向南东,倾角  $74^\circ\sim 88^\circ$ 。Ⅱ-1 号矿体走向  $43^\circ\sim 65^\circ$ ,倾向南东/北西,倾角  $61^\circ\sim 87^\circ$ 。Ⅱ号矿体呈脉状赋存于麻源群大金山组变质岩中的  $F_2$  断裂带中,矿体长 350 m,平均品位 62.92%,矿体产状与  $F_2$  断裂产状一致,走向北东  $43^\circ\sim 65^\circ$ ,倾向南东或南西,倾角  $68^\circ\sim 87^\circ$ 。Ⅲ号矿体呈透镜状产出,赋存于花岗斑岩中  $F_3$  断裂带中,矿体长度 100 m,斜深 50 m,平均厚度 1.92 m,矿体平均品位 76.64%,矿体产状与  $F_3$  断裂产状一致,走向北东  $40^\circ$ ,倾向南东,倾角  $83^\circ$ 。Ⅱ-2 号矿体为一盲小矿体,呈脉状产出,赋存于麻源群大金山组变质岩中,走向长约 45 m,矿体厚度 1.08~1.25 m,品位 54.14%~56.42%,平均品位 55.74%,矿体走向  $50^\circ$ ,倾角  $61^\circ$ 。Ⅱ-4 号矿体为一盲小矿体,呈脉状产出,赋存于麻源群大金山组变质岩中,矿体长约 50 余米,倾向延伸大于 30 m,矿体厚度 1.62 m,品位为 47.62%,矿体走向  $50^\circ$ ,倾角  $84^\circ$ 。累计查明  $\text{CaF}_2$  资源量 138.98 万吨。

杨高山萤石矿为中型矿床。区内出露下渡组地

层,发育一条北东向和一条北北西向断裂,且北东向断裂被北北西向断裂错段,见一处矿体,萤石矿体产于断裂破碎带中,地表呈单脉状产出,矿体走向  $50^\circ\sim 70^\circ$ ,倾向北西,倾角  $56^\circ\sim 75^\circ$ 。地表出露长度约 350 m,控制长度约 600 m。厚度最大 5.19 m,最小 0.30 m,平均厚度 1.97 m。矿体总的产状为简单连续单脉矿体。

黎处萤石矿为小型矿床(尤阳正, 2018)。矿体主要分布在晚白垩世正长岩中。区内见有 4 条断裂带,均为北东向断裂,总体走向  $40^\circ\sim 60^\circ$ ,倾向南东,倾角  $70^\circ\sim 75^\circ$ 。矿区内见 6 条萤石矿体,均受断裂构造控制,其产状与断裂构造产状基本一致,走向一般  $30^\circ\sim 70^\circ$ ,倾向南东,倾角  $63^\circ\sim 80^\circ$ ,沿走向较平直,沿倾向上变化较大。矿体长 40~320 m,厚度 0.35~3.69 m,斜深 40~302 m。矿体呈透镜状、细脉状,矿体与围岩界限清楚。

南山尖萤石矿为小型矿床。区内见北东东向断裂,断裂总体走向  $65^\circ\sim 85^\circ$  左右。倾向 NNW,倾角为  $63^\circ\sim 75^\circ$  左右,走向贯穿全区。围岩蚀变主要为绢云母化、高岭土化,次有硅化等。区内见一个矿体,呈脉状,总体走向  $70^\circ\sim 85^\circ$ ,倾向 NW,倾角较陡。矿体地表走向长 416 m,平均厚度约 1.09 m。

外洋萤石矿为小型矿床。区内大面积出露中三叠世深灰色少斑中粒石英二长岩,西北部见早白垩世浅肉红色中细粒花岗闪长岩出露。发育 2 条北东向的压扭性控矿断裂,总体走向  $50^\circ\sim 65^\circ$  左右,倾向 SE/NW,倾角为  $60^\circ\sim 78^\circ$ ,走向延伸 1.0~1.6 km,破碎带最大宽度约 6.5~8.0 m,一般 4~5 m,破碎带中由硅化、萤石化构造角砾岩及萤石矿体组成。围岩蚀变主要为硅化、高岭土化,次有绢云母化等。区内见 5 条萤石矿体,矿体均为不规则状透镜体,矿体总体走向  $55^\circ\sim 65^\circ$ ,倾向 SE,一般为  $72^\circ\sim 80^\circ$ 。地表沿走向控制长度 92~256 m,斜深 96~242 m,见矿厚 0.40~3.45 m。

## 2.3 矿石类型

研究区萤石主要呈翠绿色、浅绿色,其次为浅紫色、紫黑色、淡白色(图 2)。萤石矿矿物组合简单,主要由萤石和石英组成,还有少量方解石、蛋白石、黄铁矿,微量的绢云母、钾长石及钠长石。萤石沿断裂带裂隙充填,断裂带由硅化、萤石矿化构造角砾岩及萤石矿体组成,矿体呈不规则的脉状、透镜状、细脉状、条带状分布,局部呈晶簇状(图 3)。按矿石结构构造划分,可分为致密块状矿石、条带状矿石、网

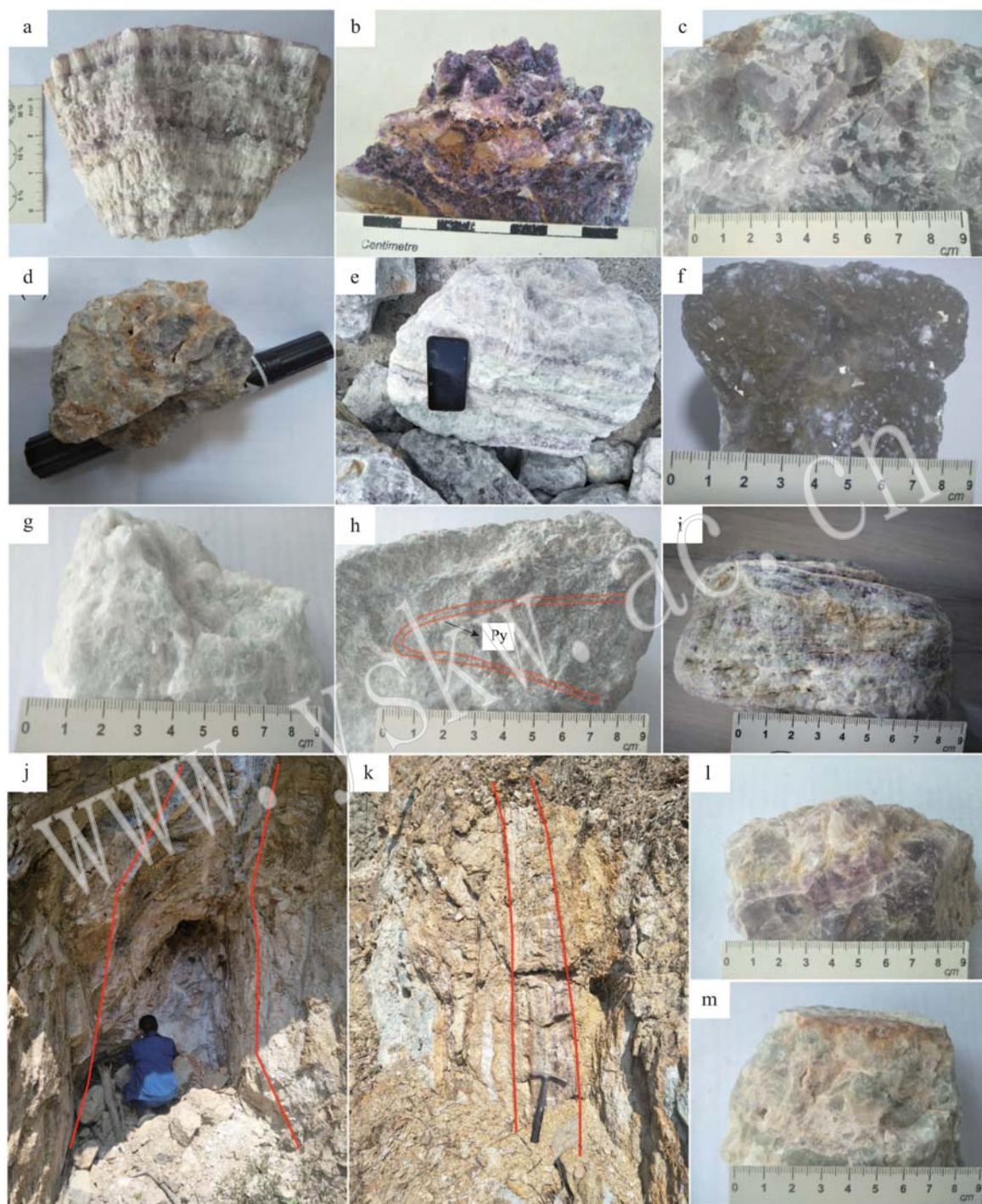


图2 区内不同萤石矿床矿石类型

Fig. 2 The different ore types of fluorite deposits in study area

a—羊角尾矿床条带状萤石；b—南尖山矿床紫黑色萤石；c—黎处矿床翠绿色萤石；d—仁峰矿化点浅绿色萤石；e—外洋矿床条带状萤石；f—外洋矿床块状萤石，有立方体晶体；g—外洋矿床淡白色萤石；h—外洋矿床二长花岗岩中侵入有脉状黄铁矿化；i—龙头洋矿床条带状萤石，紫色与浅绿色相间分布；j—龙头洋矿床萤石矿体呈透镜状出露；k—龙头洋矿床条带状矿石呈脉状分布；l—龙头洋矿床浅紫色萤石；m—龙头洋矿床浅绿色萤石

a—banded fluorite from the Yangjiaowei deposit；b—purple-black fluorite from the Nanjianshan deposit；c—emerald fluorite from the Lichu deposit；d—light green fluorite from the Renfeng mineralization spot；e—banded fluorite from the Waiyang deposit；f—massive fluorite with cubic crystals from the Waiyang deposit；g—pale white fluorite from the Waiyang deposit；h—intrusive vein-like pyrite mineralization in the monzonitic granite from the Waiyang deposit；i—striped fluorite with purple and light green interspersed from the Longtouyang deposit；j—the fluorite ore body of the Longtouyang deposit is exposed in a lenticular shape；k—the striped ores of the Longtouyang deposit are distributed in a vein shape；l—light purple fluorite from the Longtouyang deposit；m—light green fluorite from the Longtouyang deposit

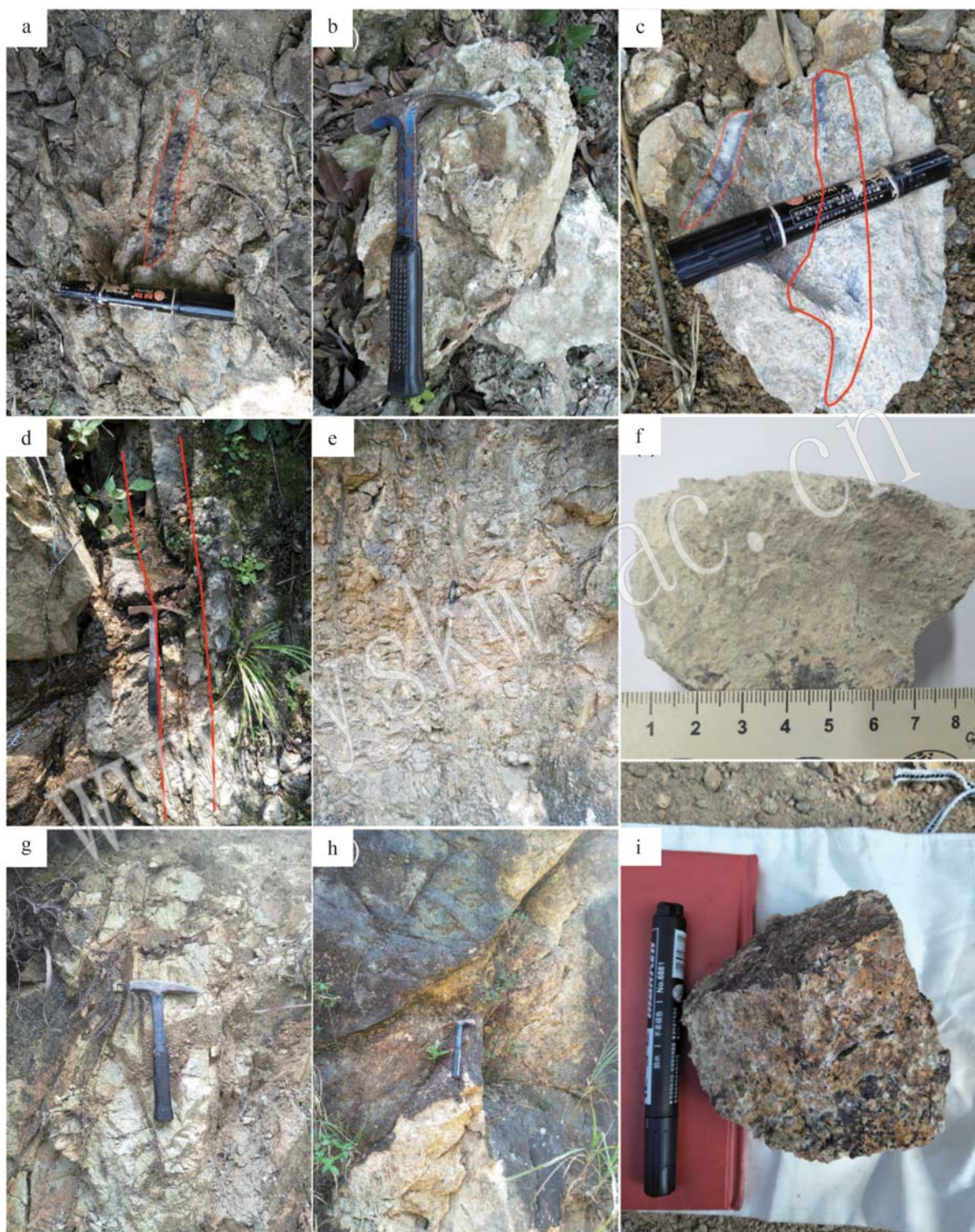


图 3 研究区内出露的萤石与围岩

Fig. 3 The outcrop of fluorite and host rock in the study area

a—萤石呈透镜体状出露；b—网脉状矿石，萤石和石英共生；c—萤石呈细脉状分布；d—北东向断裂内出露有萤石矿脉；e—区内出露破碎带；f—块状凝灰岩；g—区内出露凝灰岩；h—区内出露二长花岗岩岩体；i—块状二长花岗岩

a—fluorite exposed in the form of a lens; b—vein-shaped ore, fluorite and quartz coexist; c—fluorite distributed in the shape of small veins; d—fluorite veins are exposed in the NE trending faults; e—fragmentation zone; f—massive tuff; g—tuff; h—monzonite granite body; i—massive monzonitic granite

Fig. 4 TAS diagram (a, base map after Middlemost, 1994) and  $K_2O-SiO_2$  diagram (b, base map after Peccerillo & Taylor, 1976)

值为 0.52~1.18; CaO 含量为 0.07%~3.63%, 平均 1.12%; 岩石铝饱和指数 A/CNK 值为 1.02~2.55, 平均 1.66, A/NK 值 1.40~2.60, 平均 1.86。岩石为过铝质岩石, 且碱含量较高。

不同矿床的萤石和围岩二长花岗岩的微量元素测试结果见表 3。萤石的 Li 含量  $4.38 \times 10^{-6}$ ~ $83.90 \times 10^{-6}$ , 平均  $33.43 \times 10^{-6}$ ; Be 含量  $0.25 \times 10^{-6}$ ~ $1.34 \times 10^{-6}$ , 平均  $0.72 \times 10^{-6}$ ; U 含量  $0.09 \times 10^{-6}$ ~ $2.38 \times 10^{-6}$ , 平均  $0.52 \times 10^{-6}$ ; Ba 含量  $7.10 \times 10^{-6}$ ~ $168 \times$

$10^{-6}$ , 平均  $40.33 \times 10^{-6}$ ; Sr 含量  $124 \times 10^{-6}$ ~ $252 \times 10^{-6}$ , 平均  $190 \times 10^{-6}$ ; U 含量  $0.09 \times 10^{-6}$ ~ $2.38 \times 10^{-6}$ , 平均  $0.52 \times 10^{-6}$ ; Th 含量  $0.20 \times 10^{-6}$ ~ $11.00 \times 10^{-6}$ , 平均  $2.05 \times 10^{-6}$ 。Nb 含量  $0.54 \times 10^{-6}$ ~ $8.63 \times 10^{-6}$ , 平均  $2.04 \times 10^{-6}$ ; Zr 含量  $2.22 \times 10^{-6}$ ~ $49.75 \times 10^{-6}$ , 平均  $12.98 \times 10^{-6}$ 。在微量元素原始地幔标准化蛛网图(图 5a)中可以得出, 不同萤石矿床(点)总体上曲线一致, 亏损高场强元素 Nb、Zr, 富集 La、Ce、Sm、Nd 和 Y, 表明其来源具有相似性。

表 3 福建浦城地区萤石和围岩中微量元素组成

 $w_B/10^{-6}$ 

Table 3 Trace elements composition of fluorite and host rock in Pucheng district, Fujian Province

| 样号        | 名称    | 矿区  | Li    | Be   | Rb     | Sr     | Zr     | Nb    | Sn    | Cs   | Hf    | Ta   | Th    | U     | Ba       |
|-----------|-------|-----|-------|------|--------|--------|--------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|----------|
| GL3-1     | 黑绿色萤石 | 龙头洋 | 38.30 | 0.33 | 3.12   | 184.00 | 2.36   | 0.59  | 0.63  | 0.34 | 0.17  | 0.04 | 0.32  | 0.13  | 19.60    |
| GL3-2     | 绿色萤石  | 龙头洋 | 28.60 | 0.43 | 6.83   | 150.00 | 5.80   | 1.05  | 0.80  | 0.28 | 0.14  | 0.09 | 0.55  | 0.16  | 19.70    |
| GL3-3     | 紫黑色萤石 | 龙头洋 | 4.38  | 0.25 | 3.98   | 246.00 | 12.65  | 0.72  | 0.81  | 0.28 | 0.42  | 0.06 | 0.41  | 0.15  | 7.10     |
| RF-1      | 灰绿色萤石 | 仁峰  | 43.60 | 1.20 | 107.00 | 161.00 | 49.75  | 8.63  | 1.92  | 2.69 | 2.41  | 0.83 | 11.00 | 2.38  | 168.00   |
| RF-2      | 灰绿色萤石 | 仁峰  | 32.60 | 0.98 | 41.40  | 151.00 | 17.64  | 3.89  | 1.23  | 1.87 | 1.16  | 0.30 | 4.96  | 1.06  | 56.60    |
| NSJ-1     | 紫黑色萤石 | 南山尖 | 19.70 | 0.75 | 15.10  | 201.00 | 3.08   | 2.19  | 0.86  | 0.41 | 0.40  | 0.14 | 1.80  | 0.75  | 19.50    |
| NSJ-2     | 紫黑色萤石 | 南山尖 | 11.80 | 0.46 | 3.72   | 197.00 | 2.22   | 0.69  | 0.98  | 0.23 | 0.17  | 0.04 | 0.41  | 0.21  | 11.60    |
| LC-1      | 绿色萤石  | 黎处  | 69.60 | 1.34 | 29.20  | 185.00 | 2.61   | 0.81  | 0.43  | 0.90 | 0.13  | 0.05 | 0.48  | 0.14  | 41.30    |
| LC-2      | 绿色萤石  | 黎处  | 83.90 | 1.08 | 4.20   | 252.00 | 2.69   | 0.54  | 0.45  | 0.56 | 0.12  | 0.02 | 0.20  | 0.09  | 26.40    |
| WY3-1     | 紫色萤石  | 外洋  | 8.60  | 0.70 | 3.80   | 239.00 | 35.45  | 1.12  | 0.80  | 0.33 | 0.39  | 0.10 | 0.61  | 0.22  | 32.40    |
| WY3-2     | 绿色萤石  | 外洋  | 26.60 | 0.36 | 18.00  | 124.00 | 8.54   | 2.17  | 0.80  | 0.49 | 0.54  | 0.15 | 1.80  | 0.45  | 41.40    |
| WY-1      | 石英二长岩 | 外洋  | 15.60 | 1.78 | 181.00 | 501.00 | 188.60 | 14.20 | 3.41  | 2.92 | 1.22  | 0.77 | 17.00 | 0.99  | 1 803.00 |
| WY-2      | 二长岩   | 外洋  | 38.90 | 4.32 | 180.00 | 563.00 | 253.70 | 30.70 | 10.20 | 6.04 | 1.72  | 3.18 | 11.90 | 2.51  | 1 064.00 |
| D0908-1   | 二长花岗岩 | 南山尖 | 7.19  | 5.76 | 395.00 | 41.20  | 76.82  | 43.70 | 4.39  | 5.74 | 12.93 | 7.82 | 41.30 | 14.80 | 89.30    |
| D0908-2   | 二长花岗岩 | 南山尖 | 6.86  | 5.84 | 411.00 | 37.80  | 68.31  | 45.80 | 5.13  | 5.36 | 12.87 | 7.22 | 41.60 | 15.10 | 75.20    |
| D091001-1 | 二长花岗岩 | 黎处  | 14.30 | 5.63 | 300.00 | 57.10  | 120.85 | 57.40 | 5.22  | 5.14 | 5.96  | 6.10 | 55.20 | 11.10 | 119.00   |
| D091001-2 | 二长花岗岩 | 黎处  | 13.20 | 4.92 | 335.00 | 57.80  | 118.50 | 47.80 | 4.74  | 4.41 | 8.74  | 3.83 | 52.20 | 11.90 | 106.00   |

围岩二长花岗岩的 Li 含量为  $6.86 \times 10^{-6}$ ~ $38.90 \times 10^{-6}$ , 平均  $19.23 \times 10^{-6}$ ; Rb 含量  $181 \times 10^{-6}$ ~ $411 \times 10^{-6}$ , 平均  $277.75 \times 10^{-6}$ ; U 含量  $0.99 \times 10^{-6}$ ~ $15.10 \times 10^{-6}$ , 平均  $8.25 \times 10^{-6}$ ; Th 含量  $11.90 \times 10^{-6}$ ~ $55.20 \times 10^{-6}$ , 平均  $33.61 \times 10^{-6}$ ; Zr 含量  $37.11 \times 10^{-6}$ ~ $253.70 \times 10^{-6}$ , 平均  $114.85 \times 10^{-6}$ ; Ba 含量  $89.30 \times 10^{-6}$ ~ $1 803.00 \times 10^{-6}$ , 平均  $486.44 \times 10^{-6}$ ; Sr 含量  $37.80 \times 10^{-6}$ ~ $563.00 \times 10^{-6}$ , 平均  $178.79 \times 10^{-6}$ 。在微量元素蛛网图(图 5b)中可以得出, 岩石明显富集大离子亲石元素 Rb 和高场强元素 U、Th, 亏损高场强元素 Zr, 岩体中 Ba 和 Sr 含量较低, 说明花岗岩物源可能是壳源物质部分熔融产物。此外, 有一个二长花岗岩样品中 F 含量高达 1.65%。

## 5 稀土元素地球化学特征

### 5.1 萤石稀土元素特征

测试结果表明(表 4), 萤石  $\Sigma \text{REE} = 12.22 \times 10^{-6}$ ~ $154.44 \times 10^{-6}$ , 平均  $67.85 \times 10^{-6}$ ; Y 含量为  $5.68 \times 10^{-6}$ ~ $114.90 \times 10^{-6}$ , 平均值  $61.66 \times 10^{-6}$ ; 萤石中 LREE/HREE 值为 1.10~4.67, 平均 2.68;  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  值为 0.85~5.04, 平均 2.51;  $\delta \text{Eu}$  值为 0.55~1.05, 平均 0.73;  $\delta \text{Ce}$  值为 0.73~0.95, 平均值 0.91。由以上数据及图 6a 可知仁峰萤石矿化点灰绿色萤石  $\Sigma \text{REE}$ (平均  $127.06 \times 10^{-6}$ ) 和 Y(平均  $111.75 \times 10^{-6}$ ) 含量最高; 外洋矿床中紫色萤石和绿色萤石  $\Sigma \text{REE}$

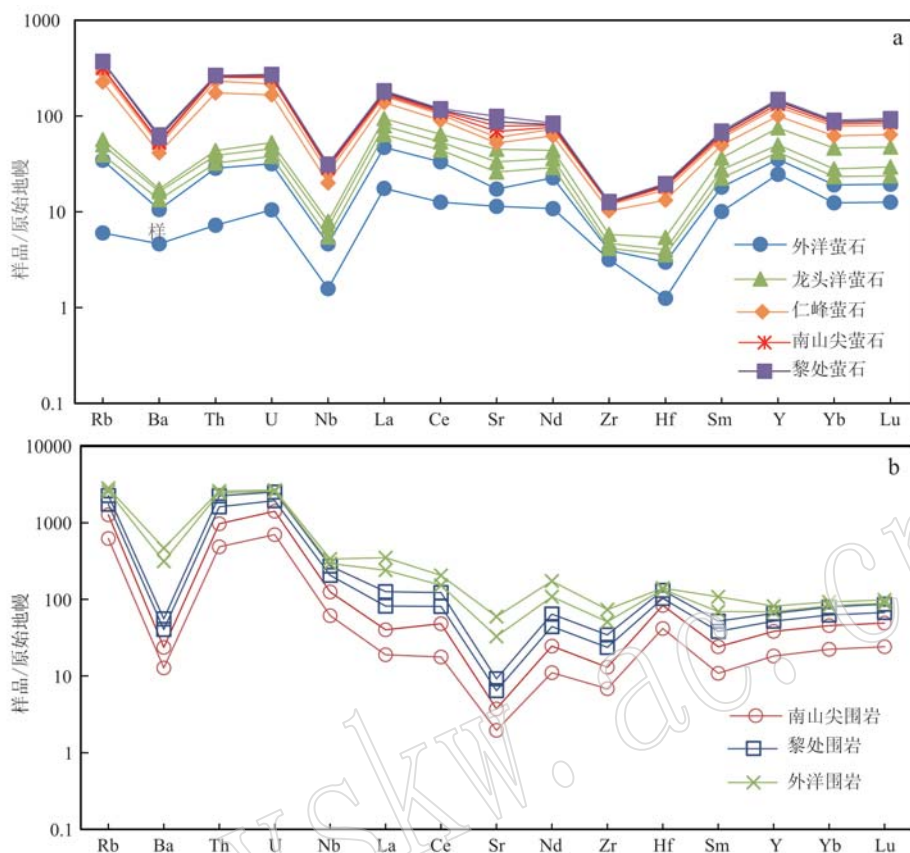


图5 福建浦城地区萤石矿石(a)和围岩(b)的微量元素蛛网图(标准数据引自 Sun and McDonough, 1989)  
Fig. 5 Plots of trace elements content of fluorite(a) and host rock(b) from Pucheng district, Fujian Province  
(standard data from Sun and McDonough, 1989)

(平均  $95.76 \times 10^{-6}$ )、Y (平均  $80.13 \times 10^{-6}$ ) 含量次之, 绿色萤石  $\Sigma \text{REE}$  和 Y 含量大于紫色萤石; 龙头洋萤石矿床灰绿色、绿色、紫黑色萤石  $\Sigma \text{REE}$  (平均  $66.78 \times 10^{-6}$ )、Y (平均  $60.51 \times 10^{-6}$ ) 含量居中, 紫黑色萤石稀土元素和 Y 含量大于灰绿色萤石; 南山尖矿床紫黑色萤石  $\Sigma \text{REE}$  (平均  $31.16 \times 10^{-6}$ )、Y (平均  $39.61 \times 10^{-6}$ ) 含量第四; 黎处萤石矿绿色萤石  $\Sigma \text{REE}$  (平均  $19.05 \times 10^{-6}$ )、Y (平均  $16.91 \times 10^{-6}$ ) 含量最少。LREE/HREE 值表明轻稀土元素和重稀土元素之间发生分异, 轻稀土元素相对富集, 配分曲线具有左陡右缓特点, Eu 处出现一个明显“V”形, 存在负 Eu 异常。

## 5.2 赋矿围岩稀土元素特征

围岩  $\Sigma \text{REE} = 112.30 \times 10^{-6} \sim 340.42 \times 10^{-6}$ , 平均值  $195.61 \times 10^{-6}$ ; Y 含量为  $15.37 \times 10^{-6} \sim 90.49 \times 10^{-6}$ , 平均值  $61.94 \times 10^{-6}$ ; LREE/HREE 值为  $1.54 \sim 15.47$ , 平均  $5.67$ ;  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  值  $0.85 \sim 42.51$ , 平均  $10.02$ ;  $\delta \text{Eu}$  值为  $0.10 \sim 0.72$ , 平均  $0.29$ ;  $\delta \text{Ce}$  值为  $0.36 \sim 1.64$ , 平均值  $0.96$ 。其中二长花岗岩  $\Sigma \text{REE}$  (平均  $149.77 \times 10^{-6}$ ) 和 Y 含量 (平均  $74.76 \times 10^{-6}$ )。

外洋矿区围岩 LREE/HREE 值为  $7.08 \sim 15.47$ , 表明轻重稀土元素间发生了较强的分异, 轻稀土元素分异更明显, 具有轻稀土元素相对富集、重稀土元素相对亏损的右倾型配分模式, 与 I 型花岗岩的稀土元素特征相符 (图 6b)。南山尖矿床和黎处矿床围岩二长花岗岩具有 S 型花岗岩稀土元素组成模式图 (图 6b), 其更富集重稀土元素, 同时具有负 Eu 异常。

整体上看, 围岩的  $\Sigma \text{REE}$  和 Y 含量要高于萤石的  $\Sigma \text{REE}$  和 Y 含量, 二者都有 Eu 负异常 (图 6)。

## 6 讨论

### 6.1 萤石矿化作用期次

稀土元素作为化学性质相似、地球化学行为相近的元素组, 常被用来解释成矿流体物质来源和反演热液成矿过程。萤石是以含有一系列类质同像元素 (特别是稀土元素) 为特征的矿物, 稀土元素常常以类质同像形式进入萤石晶格中, 反映了与成矿作用密切相关的地球化学信息。Eu、Ce 是稀土元素中

表 4 福建浦城地区萤石和围岩中稀土元素组成  
Table 4 REE composition and characteristic parameters of fluorite and host rock in Pucheng district, Fujian Province

| 样号        | 名称    | 矿区  | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu   | Gd    | Tb   | Dy    | Ho   | Er   | Tm   | Yb    | Lu   | Y      | ΣREE   | LREE   | HREE  | LREE/<br>HREE | (La/<br>Yb) <sub>N</sub> | 8Eu  | 8Ce  |
|-----------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|--------|--------|--------|-------|---------------|--------------------------|------|------|
| GL3-1     | 黑绿色萤石 | 龙头洋 | 11.56 | 19.71 | 2.40  | 8.63  | 1.90  | 0.53 | 2.14  | 0.47 | 3.21  | 0.66 | 1.88 | 0.30 | 2.03  | 0.32 | 30.18  | 55.73  | 44.73  | 11.00 | 4.07          | 4.08                     | 0.80 | 0.87 |
| GL3-2     | 绿色萤石  | 龙头洋 | 10.00 | 16.37 | 2.14  | 9.14  | 2.24  | 0.51 | 2.46  | 0.49 | 3.15  | 0.71 | 2.03 | 0.33 | 2.42  | 0.42 | 36.44  | 52.40  | 40.40  | 12.01 | 3.36          | 2.97                     | 0.66 | 0.83 |
| GL3-3     | 紫黑色萤石 | 龙头洋 | 10.60 | 19.43 | 2.59  | 10.69 | 4.03  | 0.89 | 5.89  | 1.68 | 13.15 | 2.92 | 8.72 | 1.38 | 8.90  | 1.32 | 114.90 | 92.19  | 48.23  | 43.96 | 1.10          | 0.85                     | 0.56 | 0.88 |
| RF-1      | 灰绿色萤石 | 仁峰  | 30.32 | 46.42 | 6.60  | 24.81 | 5.79  | 1.12 | 6.78  | 1.58 | 10.99 | 2.45 | 7.30 | 1.18 | 7.84  | 1.25 | 111.70 | 154.44 | 115.07 | 39.37 | 2.92          | 2.77                     | 0.55 | 0.77 |
| RF-2      | 灰绿色萤石 | 仁峰  | 16.03 | 23.82 | 3.76  | 14.91 | 4.00  | 0.97 | 5.33  | 1.39 | 10.15 | 2.35 | 6.98 | 1.11 | 7.71  | 1.17 | 111.80 | 99.68  | 63.49  | 36.19 | 1.75          | 1.49                     | 0.64 | 0.73 |
| NSJ-1     | 紫黑色萤石 | 南山尖 | 4.48  | 8.99  | 1.15  | 4.72  | 1.58  | 0.37 | 2.06  | 0.48 | 3.31  | 0.71 | 2.05 | 0.33 | 2.16  | 0.34 | 37.53  | 32.73  | 21.29  | 11.45 | 1.86          | 1.49                     | 0.62 | 0.95 |
| NSJ-2     | 紫黑色萤石 | 南山尖 | 3.87  | 6.87  | 1.01  | 4.32  | 1.50  | 0.39 | 2.10  | 0.49 | 3.41  | 0.72 | 2.10 | 0.34 | 2.15  | 0.32 | 41.69  | 29.58  | 17.95  | 11.63 | 1.54          | 1.29                     | 0.68 | 0.83 |
| LC-1      | 绿色萤石  | 黎处  | 2.65  | 4.25  | 0.51  | 2.00  | 0.48  | 0.17 | 0.50  | 0.09 | 0.60  | 0.11 | 0.35 | 0.05 | 0.38  | 0.07 | 5.68   | 12.22  | 10.06  | 2.15  | 4.67          | 5.04                     | 1.05 | 0.84 |
| LC-2      | 绿色萤石  | 黎处  | 4.24  | 6.95  | 0.94  | 3.98  | 1.20  | 0.44 | 1.60  | 0.31 | 2.15  | 0.48 | 1.41 | 0.24 | 1.65  | 0.31 | 28.14  | 25.89  | 17.75  | 8.14  | 2.18          | 1.85                     | 0.97 | 0.82 |
| WY3-1     | 紫色萤石  | 外洋  | 12.05 | 22.40 | 3.42  | 14.59 | 4.47  | 1.31 | 5.78  | 1.39 | 9.69  | 2.13 | 5.96 | 0.93 | 6.10  | 0.93 | 111.68 | 91.17  | 58.26  | 32.91 | 1.77          | 1.42                     | 0.79 | 0.84 |
| WY3-2     | 绿色萤石  | 外洋  | 20.20 | 36.28 | 4.32  | 16.02 | 3.54  | 0.81 | 3.81  | 0.84 | 5.60  | 1.18 | 3.41 | 0.53 | 3.31  | 0.50 | 48.57  | 100.35 | 81.17  | 19.18 | 4.23          | 4.38                     | 0.67 | 0.91 |
| WY-1      | 石英二长岩 | 外洋  | 78.46 | 55.70 | 17.08 | 59.35 | 7.67  | 1.68 | 6.34  | 0.73 | 3.25  | 0.58 | 1.60 | 0.22 | 1.32  | 0.19 | 15.37  | 234.17 | 219.94 | 14.22 | 15.47         | 42.51                    | 0.72 | 0.36 |
| WY-2      | 二长岩   | 外洋  | 74.96 | 95.02 | 19.69 | 88.47 | 17.27 | 2.90 | 14.29 | 2.20 | 11.37 | 2.12 | 5.66 | 0.82 | 4.95  | 0.70 | 57.23  | 340.42 | 298.31 | 42.11 | 7.08          | 10.85                    | 0.55 | 0.59 |
| D0908-1   | 二长花岗岩 | 南山尖 | 12.99 | 31.38 | 3.76  | 14.95 | 4.83  | 0.19 | 5.66  | 1.54 | 11.43 | 2.67 | 8.53 | 1.57 | 11.01 | 1.79 | 83.34  | 112.30 | 68.10  | 44.20 | 1.54          | 0.85                     | 0.11 | 1.09 |
| D0908-2   | 二长花岗岩 | 南山尖 | 14.65 | 54.16 | 4.37  | 18.33 | 5.91  | 0.21 | 6.69  | 1.71 | 12.41 | 2.92 | 9.22 | 1.69 | 11.40 | 1.86 | 90.49  | 145.52 | 97.62  | 47.89 | 2.04          | 0.92                     | 0.10 | 1.64 |
| D091001-1 | 二长花岗岩 | 黎处  | 28.58 | 58.16 | 7.73  | 26.73 | 6.17  | 0.27 | 5.78  | 1.23 | 8.34  | 1.91 | 6.22 | 1.17 | 8.38  | 1.37 | 62.76  | 162.03 | 127.65 | 34.39 | 3.71          | 2.45                     | 0.14 | 0.94 |
| D091001-2 | 二长花岗岩 | 黎处  | 30.07 | 73.16 | 7.73  | 27.23 | 6.24  | 0.29 | 5.75  | 1.19 | 8.44  | 1.87 | 6.16 | 1.14 | 8.56  | 1.41 | 62.43  | 179.24 | 144.72 | 34.52 | 4.19          | 2.52                     | 0.14 | 1.15 |

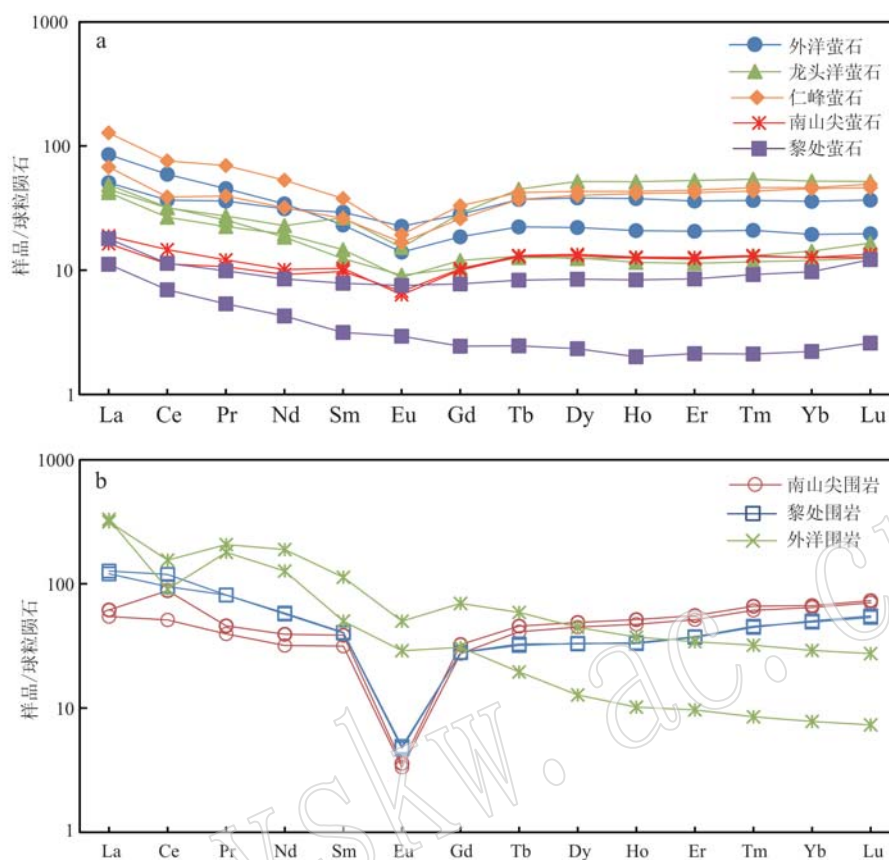


图6 福建浦城地区萤石(a)和围岩(b)稀土元素配分模式图(标准化数据参照 Sun and McDonough, 1989)  
Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of fluorite(a) and host rock(b) in Pucheng district, Fujian Province  
(Standardized data from Sun and McDonough, 1989)

具有指示意义的变价元素,通常可作为萤石矿成矿流体氧化还原条件、温度和 pH 值变化的指示剂(夏学惠等, 2009)。

在稀土元素配分模式图(图 6a)和萤石野外出露关系(图 2k)可以看出,龙头洋萤石矿中存在两种类型萤石,都具有 Eu 负异常。绿色和黑绿色萤石的  $(La/Yb)_N > 1$ , 稀土元素配分曲线较为“陡峭”, LREE 富集,表明流体中稀土元素主要以吸附形式存在,萤石矿化发生在早期热液和成矿活动过程中(许东青等, 2009)。紫黑色萤石  $(La/Yb)_N < 1$ , HREE 略为富集,稀土元素主要以络合物形式存在,说明成矿流体有较长的演化过程,稀土元素在形成络合物离子的流体中得到充分分异(许东青等, 2009),表明萤石结晶发生在成矿流体演化后期,即为后期形成的萤石。这也同野外观察到萤石紫色和绿色呈条带状分布的现象相吻合(图 2k),说明至少存在两期次萤石成矿作用。

黎处、南山尖、仁峰和外洋萤石矿床(点)的萤石

$(La/Yb)_N > 1$ , 表明其为区域上早期形成的萤石,稀土元素主要以吸附形式存在。绝大数萤石  $\delta Eu < 1$ , 表现为 Eu 负异常,为还原条件下的成矿作用,即为低温环境下形成。早期形成的萤石稀土元素配分模式同区域上花岗岩稀土元素配分模式相似(图 6a),表明区域花岗岩对萤石的形成提供了一定物质来源。外洋矿区出露的花岗岩稀土元素配分模式为 I 型花岗岩模式(图 6b),其与萤石的成矿作用最为密切。研究区内萤石矿的微量元素整体上表现为亏损 Nb、Zr, 富集 Rb、Th、U 的特点。

## 6.2 成矿构造环境

微量元素构造背景判别图不仅用于岩石形成构造背景的识别,还可以示踪岩浆岩成岩过程,这是基于构成构造图解的微量元素参数是岩石源区物质和成岩过程(交代富集、部分熔融、分离结晶等)的指标。区域上花岗岩总体上表现为非常低 Sr 高 Yb 型 ( $Sr < 100 \times 10^{-6}$ ,  $Yb = 2 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}$ ),说明其源区深度浅,花岗岩形成时华南的地壳厚度较薄(张旗

等, 2005)。Pearce (1984) 对花岗岩类的  $Rb-(Y+Nb)$ 、 $Ta-Yb$  构造背景判别图解和源区及成岩过程进行了较系统总结, 认为花岗岩岩浆主要来自于地幔和地壳, 花岗岩主要来自于这两个纯端员的熔融和分离结晶, 但大多数花岗岩岩浆来自于这两个端员不同比例的混合。花岗岩  $Rb-(Y+Nb)$ 、 $Ta-Yb$  构造背景判别图解不仅可区分不同构造背景的花岗岩, 而且还可以根据样品的投影位置解释花岗岩的

源区及其成岩途径。区内花岗岩样品主要投于板内花岗岩区域(图 7a、7b), 说明其形成于板内构造环境。研究区花岗岩的微量元素特征与板内花岗岩明显亏损 Ba 和富集 Rb、Th、Ta 的特点相吻合, 也进一步说明萤石形成于华夏地块的板内构造环境背景, 其时地壳变薄, 地幔物质上涌, 重熔岩浆上侵到上地壳, 壳幔物质相互作用引发下地壳物质重熔混染和结晶分异(张旗等, 2005)。

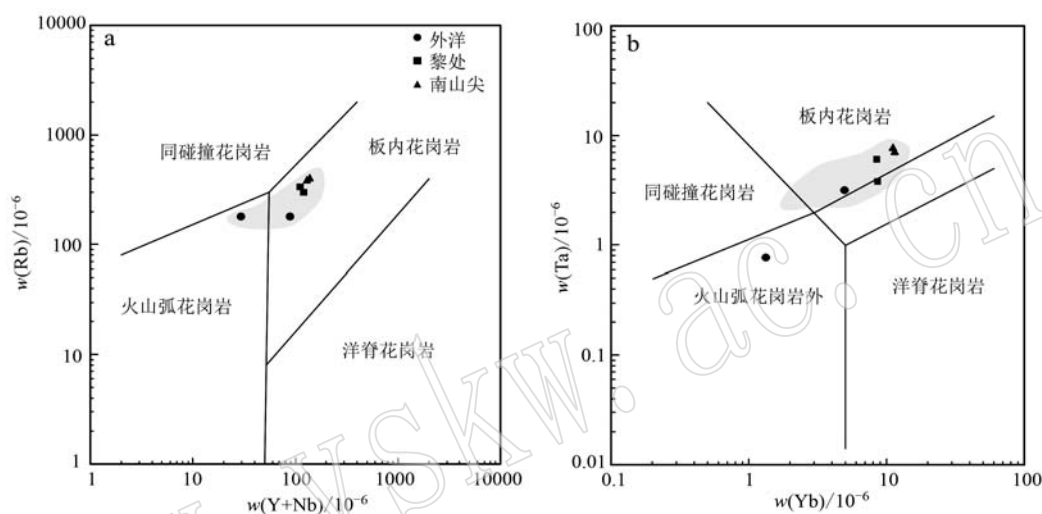


图 7 福建浦城地区花岗岩的  $Rb-(Y+Nb)$  (a) 和  $Ta-Yb$  (b) 构造环境判别图解 (底图据 Pearce *et al.*, 1984)

Fig. 7  $Rb-(Y+Nb)$  (a) and  $Ta-Yb$  (b) tectonic setting discrimination diagrams of granite in Pucheng district, Fujian Province (Base map from Pearce *et al.*, 1984)

### 6.3 萤石矿成因

萤石中微量元素  $Y/Ho$  与  $La/Ho$  的双变量关系图解能有效判别成矿流体来源 (Bau & Dulski, 1995)。同源形成的萤石在  $Y/Ho-La/Ho$  图中呈水平分布, 有重结晶作用参与的萤石矿  $Y/Ho$  值基本不变,  $La/Ho$  值变化范围较大。萤石样品的  $La/Ho$  值为 3.64~23.24,  $Y/Ho$  值为 39.40~59.24, 在图 8a 中可以看出萤石矿样品分布基本呈水平, 也就是说该区萤石的成矿物质是同源的。

$Tb/Ca-Tb/La$  图解被应用于判断萤石矿床的伟晶岩成因、热液成因及沉积成因等成因类型 (Moller *et al.*, 1976; 夏学惠等, 2009; 孙海瑞等, 2014; 张成信等, 2019)。 $Tb/Ca$  值变化反映萤石形成的地球化学环境,  $Tb/La$  值反映稀土元素分馏作用与萤石形成先后顺序。萤石样品投在  $Tb/La-Tb/Ca$  图解的热液成因区(图 8b), 表明本区萤石矿是热液成因的产物。龙头洋萤石矿样品在投图中落

在两个区域, 说明早期形成的萤石富 Tb 贫 La, 晚期形成的萤石富 Tb 贫 La, 这是由于成矿流体在迁移的过程中, Tb 和 La 所形成络合物的稳定性有差异而致。

### 6.4 成矿物质来源及成矿过程

不同的学者对该区成矿物质来源有不同认识。曹俊臣 (1987, 1994, 1995, 1997) 认为此区的萤石成矿产于火山岩及次火山岩中, 大气降水组成的地下水热溶液不断对围岩进行淋漓, 使 Ca、F、REE 等重新活化、迁移成矿。李长江等 (1991) 建立了晚白垩世地热水环流汲取成矿模式——浅循环淋漓汲取模式。中国东南部在早古生代到晚白垩世时, 古太平洋板块对欧亚板块发生了大规模的俯冲 (胡受奚等, 1994), 大陆性地壳直接推覆在大洋性地幔岩石圈之上, 这种俯冲作用使得软流圈地幔物质上涌, 并与上地壳物质发生熔融, 位于华夏地块研究区内存在多期次板内燕山期花岗岩体, 这就是该区萤石矿成矿的大地构造背景。

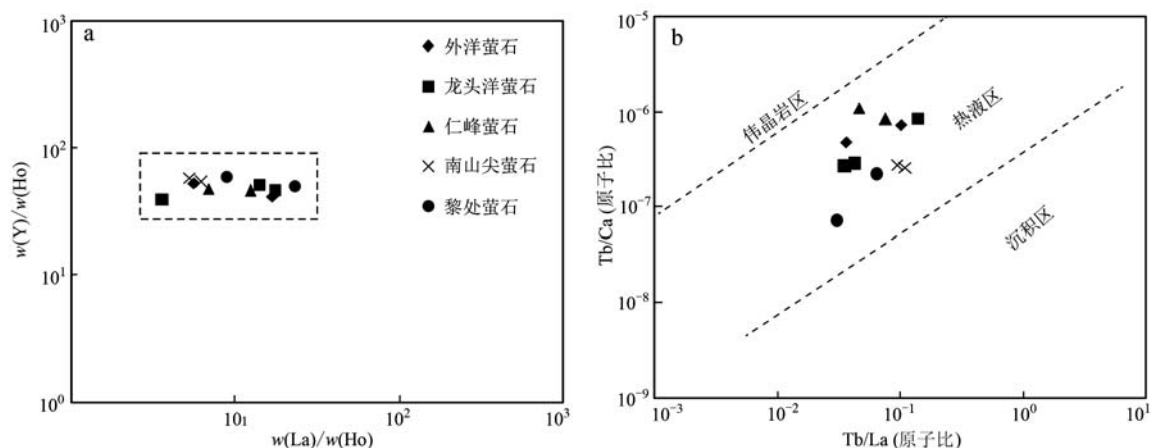


图8 福建浦城地区萤石的 Y/Ho - La/Ho 图解(a, 底图据 Bau & Dulski, 1995) 和 Tb/Ca - Tb/La 图解(b, 底图据 Moller *et al.*, 1976)

Fig. 8 Y/Ho - La/Ho diagram (a, base map from Bau and Dulski, 1995) and Tb/Ca - Tb/La diagram (b, base map from Moller *et al.*, 1976) of fluorite in Pucheng district, Fujian Province

研究区内花岗岩为过铝质,具有高钾钙碱性质,为区内萤石矿形成提供成矿热液和物质来源,区域上 I 型花岗岩与萤石矿化关系密切。研究区内萤石形成于一个相对开放的成矿体系,热液体系经历了不同的矿化阶段,为热液成因矿床。尽管对二长花岗岩中 F 元素含量分析样品数量较少,有一个二长花岗岩样品中 F 含量高达 1.65%,据此可以大致判断围岩二长花岗岩中 F 为该区萤石矿中 F 的主要来源。研究区成矿过程可以概括为:三叠纪—早白垩世,具有幔源性质花岗岩经过强烈风化作用,大气降水后经地下循环进入深部,在深处这些热液流体与上侵岩浆相互作用,随着温度、压力、pH 值变化,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$  等被淋滤出来,在有利构造部位沉淀成矿;区内北东走向断裂破碎带,为矿液运移、沉淀提供了良好空间通道和场所,在接触面有一定程度的硅化、黄铁矿化等蚀变,且萤石沉淀富集出现多期次性。

## 7 结论

(1) 福建浦城地区萤石  $\Sigma \text{REE} = 12.22 \times 10^{-6} \sim 154.44 \times 10^{-6}$ , 平均值  $67.85 \times 10^{-6}$ ; Y 含量为  $5.68 \times 10^{-6} \sim 114.90 \times 10^{-6}$ , 平均值  $61.66 \times 10^{-6}$ ; 存在两种类型萤石,都表现出 Eu 负异常,无明显 Ce 异常。

(2) 区内二长花岗岩为过铝质、高钾钙碱性,主要表现为富集大离子亲石元素 Rb 和高场强元素 U、Th,亏损高场强元素 Zr,稀土元素配分曲线表现出平缓右倾型,产于板内构造环境, I 型花岗岩与萤石矿

化有密切关系。二长花岗岩中 F 含量较高,为区内萤石矿 F 主要来源。

(3) 萤石形成于热液成因低温还原环境中,主要产于北东向断裂带内,至少经历两期次萤石成矿作用。

**致谢** 野外工作得到中化地质矿山总局地质研究院地质科技部的大力支持,中化地质矿山总局地质研究院实验应用研究中心承担样品测试工作,在此表示感谢。同时,审稿专家对论文提出许多建设性建议,再次表示衷心感谢。

## References

- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of Yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213~223.
- Cai Jianshe. 2011. On the geologic characteristics and genesis of the Longtangsi fluorite deposit in Pucheng county, Fujian Province[J]. *Geology of Fujian*, 30(4): 301~306 (in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1987. The classification and minerogenic regularity of fluorite deposits in China[J]. *Geology and Prospecting*, 23(3): 12~17 (in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1994. Geological feature and mineralization of fluorite deposit related to granite in China[J]. *Geology and Prospecting*, 30

- (5): 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in South China[J]. *Geochimica*, 24(3): 225~234 (in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1997. Geochemistry of REE of fluorite deposits and physical properties of fluorite mineral in China[J]. *Geology and Prospecting*, 33(2): 18~23 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Gong and Qiu Xianyin. 2013. Review of geological characteristics and genesis of fluorite deposit in China[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 106(5): 47~52 (in Chinese with English abstract).
- Fang Guicong, Wang Denghong, Chen Yuchuan, *et al.* 2020. Metallogenic regularities and genesis of the fluorite deposits in Nanling region [J]. *Acta Geologica Sinica*, 94(1): 161~178 (in Chinese with English abstract).
- Guo Jia, Yi Ning and Wang Hui. 2018. Comparative study on evaluation factors of significant strategic mineral [J]. *Modern Mining*, 596(12): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Hu Shouxi, Zhao Yiyang, Hu Zhihong, *et al.* 1994. Evolution and development of tectonics and magmatism at the active continental margin of the east China during Mesozoic and Cenozoic [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 10(4): 370~381 (in Chinese with English abstract).
- Li Changjiang and Jiang Xuliang. 1991. The minerogenetic model of two types of fluorite deposits in Southeastern China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 65(3): 263~274 (in Chinese with English abstract).
- Li Jianbi and Chen Wensen. 1990. The development and utilization prospects of the fluorite deposits in Fujian Province[J]. *Geology and Exploration*, 26(3): 17~20 (in Chinese with English abstract).
- Lin Guoxuan. 2004. Metallogenetic regularities and prospecting direction of fluorite deposit in northwest Fujian[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 26(3): 155~161 (in Chinese with English abstract).
- Lin Zihua. 2018. Metallogenetic geological characteristics of fluorite deposits in Fujian Province[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 40(3): 162~165 (in Chinese with English abstract).
- Liu Lei, Lin Guoxuan and Xie Xiaoliang. 2013. Geological characteristics of fluorite deposits, western Fujian, Wuyi metallogenic belt and their implication for mineralization[J]. *China Mining Magazine*, 22(Suppl.): 139~142 (in Chinese with English abstract).
- Middlemost E A K. 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system[J]. *Earth Science Reviews*, 37(3~4): 215~224.
- Moller P, Parekh P P and Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis[J]. *Mineral Deposita*, 11: 111~116.
- Pearce J A, Harris N B W and Tindle A G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks[J]. *Journal of Petrology*, 25: 956~983.
- Peccerillo A and Taylor S R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey[J]. *Contribution to Mineralogy & Petrology*, 58: 63~81.
- 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 S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [A]. Saunders A D and Norry M J. *Magmatism in Ocean Basins* [C]. London: Geological Society Special Publications 42, 313~345.
- Wang Jiping, Shang Pengqiang and Niu Guizhi. 2010. Discussion on China fluorite-concentration area and the resource potential[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 32(2): 87~94 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jiping, Shang Pengqiang, Xiong Xianxiao, *et al.* 2014. The classification of fluorite deposits in China[J]. *Geology in China*, 41(2): 315~325 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jiping, Shang Pengqiang, Xiong Xianxiao, *et al.* 2015. Metallogenetic regularities of fluorite deposits in China[J]. *Geology in China*, 42(1): 18~32 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jiping, Zhu Jingbin, Li Jing, *et al.* 2018. Prediction model and resource potential assessment of fluorite deposits in China [J]. *Earth Science Frontiers*, 25(3): 172~178 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhenliang, Lu Ruijun, Lin Tianliang, *et al.* 2013. Analysis of the distribution characteristics and the metallogenetic regularity of fluor spar mine in China[J]. *China Non-metallic Minerals Industry*, 106(5): 56~59 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Xu Shaokang and Yin Youdong. 2001. Geology outline of single fluorite ore deposit in China[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 23(3): 134~140 (in Chinese with English abstract).

- You Yangzheng. 2018. Geological characteristics and origin of Lichu fluorite deposit in Pucheng Country, Fujian Province[J]. *Geology of Fujian*, 37(3): 220~226 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chengxin, Shang Pengqiang, Jiao Sen, *et al.* 2019. Geological characteristics and genesis analysis of fluorite deposits in Harqin Banner area of Inner Mongolia[J]. *Geological Survey of China*, 6(6): 79~87 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qi, Li Chengdong, Wang Yan, *et al.* 2005. Mesozoic high-Sr and low-Yb granitoids and low-Sr and high-Yb granitoids in eastern China: Comparison and geological implications [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(6): 1 527~1 537 (in Chinese with English abstract).
- Zou Hao, Zhang Shouting, Fang Yi, *et al.* 2012. Current situation and prospect of fluorite deposit researches in China [J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 29(5): 35~42 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 蔡建设. 2011. 福建浦城龙堂寺萤石矿地质特征及成因探讨[J]. *福建地质*, 30(4): 301~306.
- 曹俊臣. 1987. 中国萤石矿床分类及其成矿规律[J]. *地质与勘探*, 23(3): 12~17.
- 曹俊臣. 1994. 中国与花岗岩有关的萤石矿床地质特征及成矿作用[J]. *地质与勘探*, 30(5): 1~6.
- 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.
- 曹俊臣. 1997. 中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征[J]. *地质与勘探*, 33(2): 18~23.
- 成 功, 邱献引. 2013. 中国萤石矿床地质特征与成因综述[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 106(5): 47~52.
- 方贵聪, 王登红, 陈毓川, 等. 2020. 南岭萤石矿床成矿规律及成因[J]. *地质学报*, 94(1): 161~178.
- 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[J]. *现代矿业*, 596(12): 1~5.
- 胡受奚, 赵乙英, 胡志宏, 等. 1994. 中国东部中-新生代活动大陆边缘构造-岩浆作用演化和发展[J]. *岩石学报*, 10(4): 370~381.
- 李长江, 蒋叙良. 1991. 中国东南部两类萤石矿床的成矿模式[J]. *地质学报*, 65(3): 263~274.
- 李建碧, 陈文森. 1990. 福建萤石矿床特征及其找矿开发前景[J]. *地质与勘探*, 26(3): 17~20.
- 林国宣. 2004. 闽西北地区萤石矿成矿地质规律及找矿方向[J]. *化工矿产地质*, 26(3): 155~161.
- 林子华. 2018. 福建省萤石矿成矿地质特征[J]. *化工矿产地质*, 40(3): 162~165.
- 刘 磊, 林国宣, 谢晓亮. 2013. 武夷成矿带闽西北部萤石矿床地质特征及成矿启示[J]. *中国矿业*, 22(增刊): 139~142.
- 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.
- 王吉平, 商朋强, 牛桂芝. 2010. 中国萤石矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. *化工矿产地质*, 32(2): 87~94.
- 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 等. 2014. 中国萤石矿床分类[J]. *中国地质*, 41(2): 315~325.
- 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 等. 2015. 中国萤石矿床成矿规律[J]. *中国地质*, 42(1): 18~32.
- 王吉平, 朱敬宾, 李 敬, 等. 2018. 中国萤石矿预测评价模型与资源潜力分析[J]. *地学前缘*, 25(3): 172~178.
- 王振亮, 鲁瑞君, 林天亮, 等. 2013. 浅析中国萤石矿分布特征及其成矿规律[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 106(5): 56~59.
- 夏学惠, 韩毓川, 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. 苏莫干干放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.
- 徐少康, 殷友东. 2001. 我国单一萤石矿床地质概要[J]. *化工矿产地质*, 23(3): 134~140.
- 尤阳正. 2018. 福建浦城黎处萤石矿地质特征及成因探讨[J]. *福建地质*, 37(3): 220~226.
- 张成信, 商朋强, 焦 森, 等. 2019. 内蒙古喀喇沁旗地区萤石矿床地质特征及成因探讨[J]. *中国地质调查*, 6(6): 79~87.
- 张 旗, 李承东, 王 焰, 等. 2005. 中国东部中生代高 Sr 低 Yb 和低 Sr 高 Yb 型花岗岩: 对比及其地质意义[J]. *岩石学报*, 21(6): 1 527~1 537.
- 邹 灏, 张寿庭, 方 乙, 等. 2012. 中国萤石矿的研究现状及展望[J]. *国土资源科技管理*, 29(5): 35~42.