

贵州沿河萤石矿稀土元素地球化学特征及成因探讨

杨忠琴,赵磊,贺永忠,安亚运,盘应娟

(贵州省地质调查院,贵州 贵阳 550005)

[摘要]为了研究沿河县萤石矿成因,主要针对研究区内具代表性的水田坝和丰水岭两个矿床地质特征进行研究,并运用等离子质谱(ICP-MS)对稀土元素进行了系统分析。研究结果表明,围岩的稀土总量、轻稀土和重稀土的含量远高于萤石矿石,但是萤石的稀土配分型式与围岩相似。根据 Moller 等(1976)的 Tb / Ca_{Tb} / La 关系图,结合矿体特征和区地质背景研究,认为该区萤石矿为热水(热卤水)再造沉积岩(或矿床)。

[关键词]稀土元素;萤石;成因;沿河县

[中图分类号]P619.21⁺5 [文献标识码]A [文章编号]1000-5943(2016)03-0199-06

1 序言

萤石是一种具有战略意义的非金属矿产资源,随着世界经济的快速发展,矿产资源消费与需求量不断攀升,包括萤石在内的非金属矿产资源日益受到重视。我国的萤石资源丰富,矿床、矿点、矿化点分布广泛。随着对萤石矿认识程度的加深,很多学者对中国萤石矿的类型进行了总结。王吉平^[1]将中国萤石矿床划分为热液充填型、沉积改造型和伴生型三种类型。曹俊臣等^[2]按萤石矿床的含矿岩系特征,把中国萤石矿床分为三种类型:即产于酸—中酸性岩浆岩及其接触带的矿床;产于火山岩及次火山岩中的矿床;产于碳酸盐岩或其他沉积岩、火山沉积岩中的矿床。曹俊臣等进一步提出产于沉积岩、火山沉积岩中的层控萤石矿床可分为沉积改造矿床和后成矿床。

沿河县是贵州萤石矿的主要产地之一,萤石矿床产于碳酸盐岩中。前人^[3,4]对沿河县丰水岭萤石矿区进行详查和勘探工作,认为丰水岭萤石矿属萤石、重晶石混合充填交代型矿床,查明了丰水岭萤石矿的储量,并确定其为中型矿床。赵磊

等^[5]对务川—沿河地区萤石矿中流体包裹体进行研究认为该区萤石矿主要形成于中低温环境,属中低温热液矿床。现对该区典型的矿床进行稀土元素地球化学研究,探讨矿床成因,为下一步的找矿工作提供依据。

2 区域地质背景

研究区位于上扬子地块南部,属华南板块—扬子陆块—上扬子地块—黔北隆起区—凤岗南北向褶皱变形区^[6](图1)。构造形迹主要有褶皱、断层及劈理等,线性构造形迹方向主要为近南北向及北东向,北东向构造晚于南北向构造。褶皱形态背斜部位较为宽缓,向斜部位较为紧闭,显示隔槽式褶皱组合特征,为典型的侏罗山式褶皱。一般向斜狭窄呈紧密槽状,宽10余千米,背斜宽阔呈舒缓箱状,宽30 km左右。单个褶皱轴在北东向断层发育部位发生S型弯曲,同时,在开阔平缓背斜部位,发育雁行排列的次级褶皱,显示出近东西向挤压和左旋扭动的应力特点。

研究区寒武系—志留系地层分布最广,萤石矿主要赋矿地层为奥陶系桐梓组(O_{1t})、红花园组(O_{1h})、湄潭组(O_{1-2m})及寒武系毛田组(Є_{0m})。

[收稿日期]2016-07-18

[基金资助]贵州省地质矿产勘查开发局青年地质科学研究项目《贵州省务川—沿河片区萤石矿特征及其成因分析》(黔地矿科合(2014)13号)、贵州省国土资源厅组织实施《贵州省矿产资源整装勘查找矿战略选区项目》中的一个子项目《贵州省务川—沿河萤石(铅锌)找矿战略选区项目》黔国土规划院发[2014]4号。

[作者简介]杨忠琴(1982—),女,贵州金沙人,高级工程师,从事区域地质调查及矿物学、岩石学、矿床学研究工作。

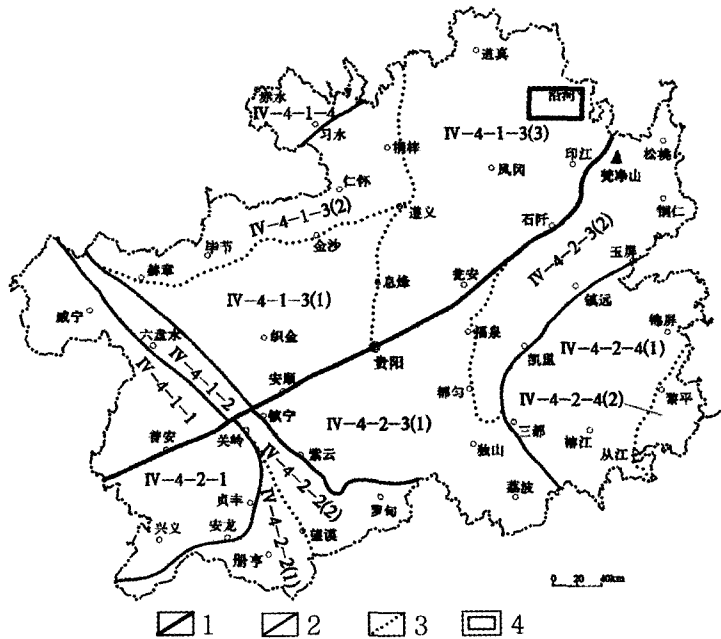


图1 研究区大地构造位置略图(据代传固、陈建书等 2010)

Fig. 1 Geotectonic sketch of the study area

1—三级构造单元界线;2—四级构造单元界线;3—五级构造单元界线;4—研究区

3 研究区地质特征

3.1 矿区构造

研究区位于凤岗滑脱褶皱带内,萤石矿床集中产于土地坳背斜、夹石断裂背斜、金鸡岭背斜等一系列平缓宽阔背斜北西翼中。主要构造形迹为S-N及NNE-NNW蛇形走向的褶皱—断层组合,

多数褶皱属开阔、对称型,枢纽波状起伏。褶皱轴线主呈NNE及近SN走向,在平面上呈“S”形蛇形弯曲。相对而言,背斜开阔、向斜紧闭。背斜翼部地层倾角 $20^{\circ} \sim 40^{\circ}$;而向斜翼部地层倾角达 $40^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。褶皱—断层组合中的断层为高角度($50^{\circ} \sim 80^{\circ}$)NNE-NE向正断层和逆冲断层,与褶皱轴迹近于平行。

从平面地质图上看^[7](图2),萤石矿矿体主要产于土地坳背斜、板场背斜北西翼的奥陶纪地

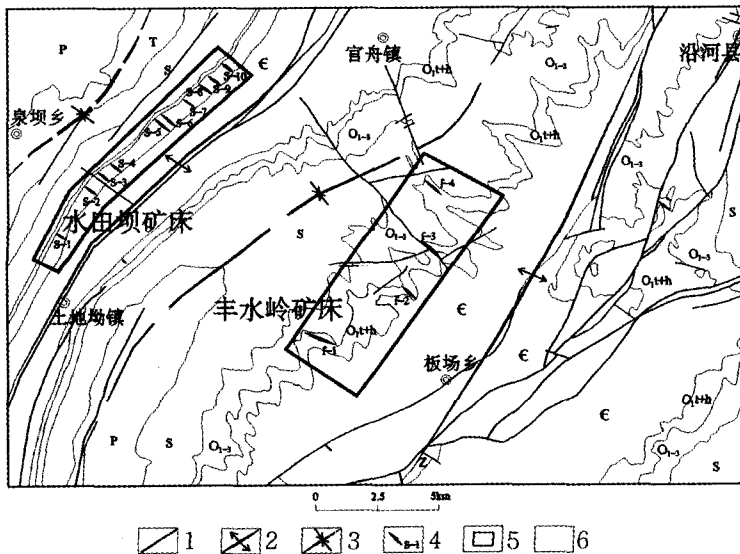


图2 研究区矿体平面特征分布图(据贺永忠等 2015 略有简化)

Fig. 2 Plane characteristics distribution of orebody in the target area

1—断层;2—背斜;3—向斜;4—矿体及编号;5—矿床范围;6—桐梓组+红花园组

层中;矿脉走向北西—南东,与褶皱轴迹近于垂直。在发育此构造背景下的赋矿地层(红花园组、桐梓组等)中,发育北西、北北西向节理、裂隙,为萤石的容矿场所;北西向的节理、裂隙为导矿、配矿构造,同时北西向的节理裂隙为容矿构造。而受区域上北东、北北东向大断裂构造控制不甚明显。

3.2 矿区地层

研究区出露地层有震旦系灯影组、寒武系牛蹄塘组、明心寺组、金顶山组、清虚洞组、石冷水组、娄山关组,奥陶系桐梓组、红花园组、湄潭组、十字铺组、宝塔组、五峰组、志留系龙马溪组、新滩组、石牛栏组、韩家店组,二叠系大竹园组、栖霞组、茅口组、合山组,三叠系夜郎组、嘉陵江组,白垩系茅台镇和第四系。各组地层出露完整,顶、底界线清楚。但赋矿地层主要为奥陶系红花园组(O_1h)、桐梓组(O_1t),次为寒武—奥陶系毛田组(ϵOm)、奥陶系湄潭组(O_{1-2m})。赋矿地层总体为一套碳酸盐岩夹碎屑岩组合,以泥晶灰岩、生物碎屑灰岩、鲕—砂屑灰岩、白云质灰岩为主。志留系等其他地层中基本没有矿化痕迹。该区矿床还具有明显的层控特点。

3.3 矿体特征

研究区内萤石矿分布于沿河县土地坳镇和板场乡。区内矿床、矿点、矿化点星罗棋布,达中、小型规模的萤石矿床达20个。下面主要针对具代表性的水田坝和丰水岭两个矿床进行描述。

这两个矿床分别由S-1、S-2、S-3、S-4、S-5、S-6、S-7、S-8、S-9、S-10和f-1、f-2、f-3、f-4矿体组成。矿体呈板状(或脉状),总体走向北西($310^\circ \sim 340^\circ$),倾角一般大于 75° 。

赋存于红花园组内的矿体规模最大,多以直立单矿脉状产出,宽约5~8m,最宽可达10m。矿脉与围岩界线清楚,多呈突变接触,围岩蚀变微弱。往下进入桐梓组、毛田组,矿体变为由多条矿脉组成,各矿脉厚度变窄、直至尖灭。从上往下,矿石矿物组合发生规律性变化:萤石+重晶石组合渐变为重晶石+方解石组合,最下部变为方解石脉。

3.4 矿石特征

(1) 矿物成分

此次研究主要针对水田坝矿床的主要矿脉S-9、S-10和丰水岭矿床主要矿脉f-4进行分别进行采

样。样品采用透明矿物制片方法,制成厚0.03mm光薄片,通过偏光显微镜Leica DM4500P透射光、反射光观察及镜下显微照相,以利于光性矿物学特征观察。

结果表明,沿河萤石矿片区的萤石矿矿物组分较复杂,除了主要矿物萤石、重晶石外,还有少量金属矿物闪锌矿和方铅矿等和非金属矿物方解石、石英等。本次研究的矿石矿物为萤石。

(2) 矿石结构、构造

以结晶粒度 $<25.00 \sim 0.10$ mm细—中—粗粒级萤石主见,结晶粒度 <0.10 mm显微级萤石少见;自形一半自形—它形,粒状变晶,晶形多呈立方体,少数为菱形十二面体及八面体。颜色为无色、浅绿色、浅紫色、紫色,透明。萤石呈两世代产出,第一世代萤石结晶粒度 $<3.00 \sim 0.10$ mm(一般 $<2.00 \sim 0.10$ mm),中—细粒级,自形一半自形,粒状变晶;第二世代萤石结晶粒度 <1.00 mm,细—显微级,自形一半自形,粒状变晶。部分萤石内部包裹有少量自形板柱状重晶石。

矿石构造主要有团块状构造、脉状构造(图3、4)、网脉状构造、条带状构造。①萤石和重晶石各自偏集呈团块状产出,部分萤石呈团块状充填于重晶石变晶形成的三角形格架孔隙中(图5);②萤石呈脉状穿插重晶石集合体(图);③萤石、重晶石、石英相互穿插呈网脉状构造,此种矿石构造在萤石贫矿体中常见;④主要是萤石、重晶石各自偏集分布构成条带状构造(图6);不同颜色(无色—浅紫色—紫色)萤石偏集呈条带状产出。由此可看成萤石矿均晚于重晶石结晶形成。

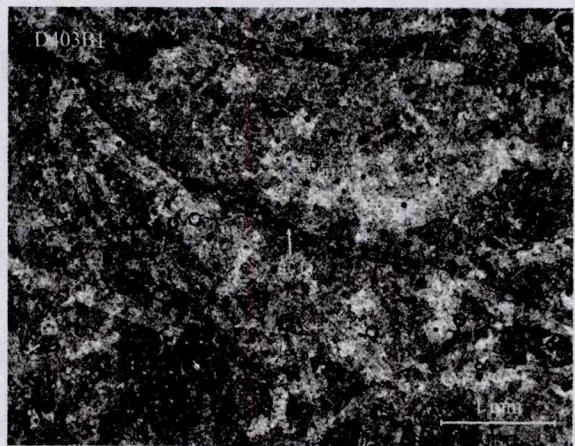


图3 萤石呈脉状穿插重晶石

Fig. 3 Fluorite weave in barite as vein form

(样品采于水田坝矿床S-10矿脉,单偏光)

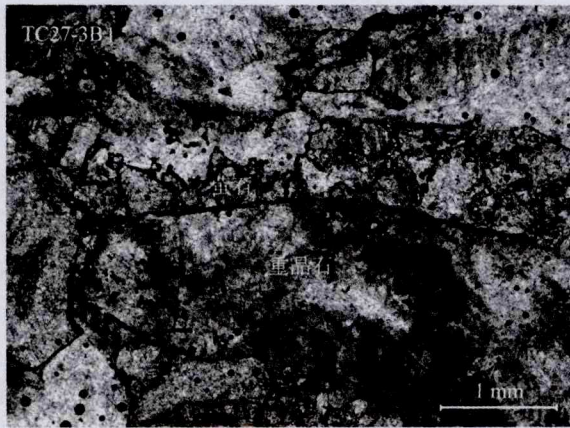


图4 萤石呈脉状穿插重晶石

Fig.4 Fluorite weave in barite as vein form
(样品采于丰水岭矿床 f-4 矿脉,单偏光)

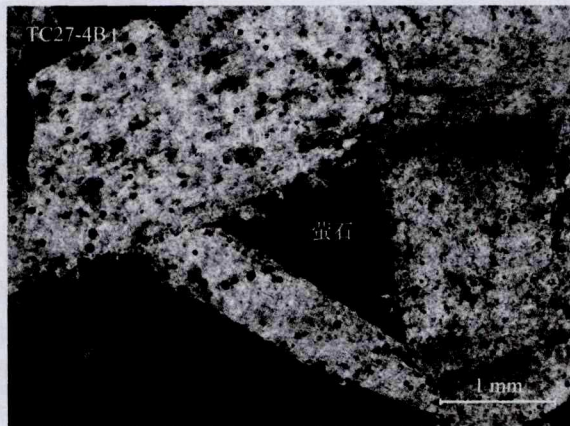


图5 萤石充填于板柱状重晶石形成的
三角形格架孔隙

Fig.5 Triangle frame gap formed by fluorite filled in tabular barite
(样品采于丰水岭矿床 f-4 矿脉,正交偏光)

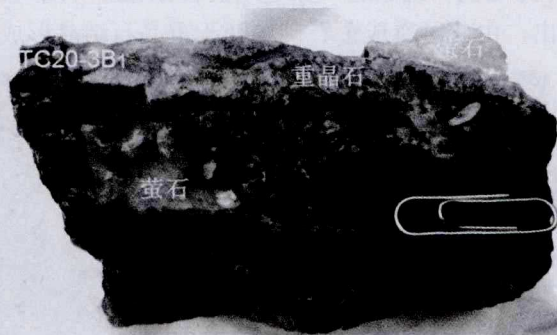


图6 条带状构造

Fig.6 Banded structure
(样品采于水田坝矿床 S-10 矿脉)

3.5 围岩蚀变

矿体围岩为奥陶系桐梓组、红花园组,少量为寒武系毛田组的灰岩、白云质灰岩中。萤石矿、重晶石矿体呈条带状、团块状与灰岩接触界线清晰。

围岩蚀变相对简单,主要有萤石化、重晶石化、硅化、碳酸盐化、黄铁矿化、铅锌矿化及矿物重结晶现象等,以前四种矿化蚀变为主。主要分布在矿脉两侧围岩 0~10 m 内。

4 稀土元素特征

4.1 样品分析方法及结果

本次样品主要采了三件矿石样和一件围岩样品,三件矿石样分布采自水田坝矿床的主要矿体 S-9、S-10 和丰水岭矿床的主要矿体 f-4,围岩样采自水田坝矿床围岩。

挑选出萤石单矿物样品粉碎至 0.074 mm (200 目)并缩分后,由广州澳实矿物实验室用等离子质谱(ICP-MS)对稀土元素进行了系统分析,分析结果见表 1。

表 1 沿河不同矿区萤石稀土元素分析结果 ($w / 10^{-6}$)

Table 1 REE analyses results in different mining area of Yanhe

样品编号	矿 石		围 岩	
	丰水岭-1	水田坝-1	水田坝-2	水田坝-3
La	0.50	0.90	0.60	4.50
Ce	0.80	0.70	0.60	8.90
Pr	0.10	0.09	0.10	0.98
Nd	0.50	0.50	0.50	3.70
Sm	0.13	0.42	0.22	0.65
Eu	<0.03	<0.03	<0.03	0.14
Gd	0.21	0.17	0.23	0.60
Tb	0.03	0.03	0.02	0.11
Dy	0.16	0.16	0.12	0.57
Ho	0.04	0.04	0.03	0.12
Er	0.08	0.06	0.08	0.29
Tm	0.01	0.01	0.01	0.04
Yb	<0.03	0.07	<0.03	0.25
Lu	0.01	0.02	0.01	0.04
Y	2.60	3.00	2.30	3.30
ΣREE	2.61	3.19	2.56	20.90
LREE	2.05	2.63	2.04	18.87
HREE	0.56	0.56	0.52	2.02
LREE / HREE	3.66	4.696	3.92	9.34
δEu	0.54	0.28	0.39	0.68
δCe	0.80	0.47	0.53	0.96
(La / Yb) _N	6.348	8.477745	7.62	11.8619

注:稀土元素分析由广州澳实矿物实验室完成

4.2 稀土元素特点

由表1可见,两个矿区萤石矿的稀土元素含量接近。萤石的稀土元素总量(ΣREE) $<3.20 \times 10^{-6}$,其中轻稀土(LREE) $<2.63 \times 10^{-6}$ 、重稀土(HREE) $<0.56 \times 10^{-6}$, $Y < 3.00 \sim 2.30 \times 10^{-6}$ 。相对而言,围岩的稀土元素总量(ΣREE)为 20.90×10^{-6} 、轻稀土(LREE)为 18.87×10^{-6} 、重稀土(HREE)为 2.02×10^{-6} ,均远高于萤石(达9倍之

多),围岩Y的含量也略高于矿石Y的含量。围岩轻重稀土含量比值为萤石的2-3倍。

球粒陨石标准化(图7)表明,两个矿区萤石的稀土配分样式均为轻稀土相对富集、重稀土微弱亏损的右倾型,具有明显的负Eu异常(Eu含量小于检测限)。除La外,所有稀土元素的含量均小于、部分远小于球粒陨石。萤石的稀土配分型式与围岩(结晶灰岩)相似,只是其含量远低于灰岩。

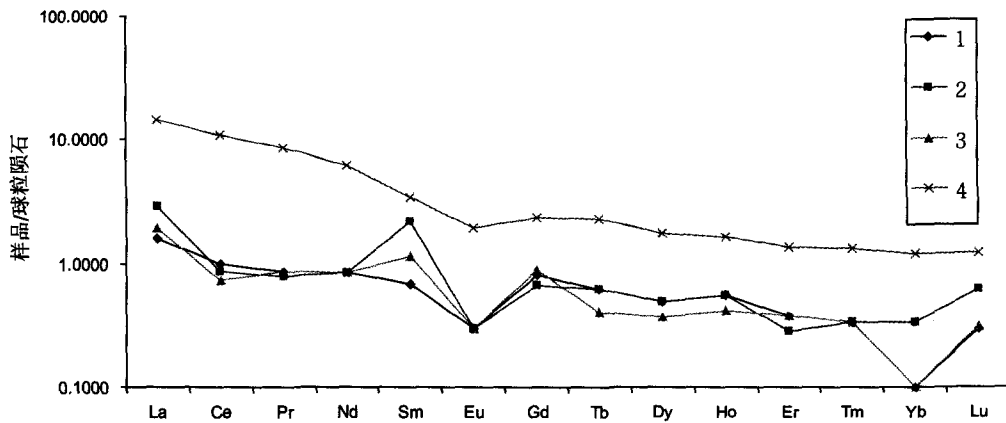


图7 沿河县不同矿区萤石矿石和围岩稀土元素配分型图

Fig. 7 REE distribution pattern of fluorite and wall rock in different mining area of Yanhe
1—丰水岭-1;2—水田坝-1;3—水田坝-2;4—水田坝-3(围岩)

4.3 矿床稀土元素图解

Tb / Ca - Tb / La 关系图是 Moller 等(1976)^[7]在对全球150多个萤石样品测试数据分析的基础上,以 Tb / Ca、Tb / La 的原子数之比为参数而做出的萤石矿床成因判别图(图8),其纵坐标(Tb / Ca 比值)代表萤石形成的地球化学环境,横坐标(Tb / La 比值)表示稀土元素的分馏程度。将研究区萤石矿石的相关数据(表2)投入该图,样品均位于热液区和沉积区交界处,其原因可能与该萤石矿形成过程中,热液对作为其围岩沉积碳酸盐岩有关。

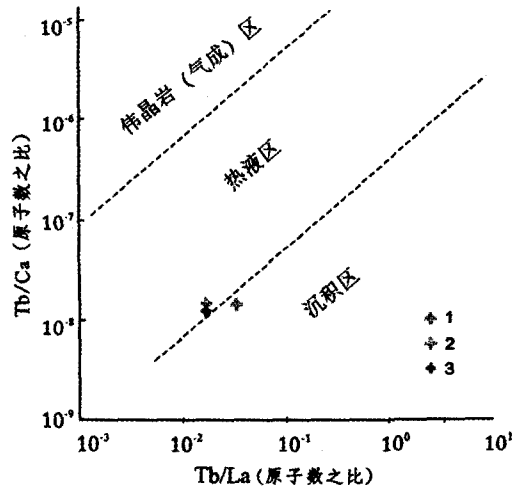


图8 萤石矿的 Tb / Ca-Tb / La 关系图

Fig. 8 Relation of Tb/Ca-Tb/La of fluorite deposit
1—丰水岭-1;2—水田坝-1;3—水田坝-2

5 矿床成因探讨

综上所述,沿河县萤石矿为低温热液与围岩相互作用的产物。主要证据如下:

矿体呈透镜状、脉状、团块状产出,其形态、产状和规模受构造裂隙的控制作用十分明显。在发育此构造背景下的赋矿地层(红花园组、桐梓组等)中,发育北西、北北西向节理、裂隙,为萤石的

容矿场所;北西向的节理、裂隙为导矿、配矿构造,同时北西向的节理裂隙为容矿构造。而受区域上北东、北北东向大断裂构造控制不甚明显。

同时,矿床还明显受地层的控制。在成矿过程中,含矿热液受上覆地层湄潭组泥岩的遮挡在地层中成矿,且红花园组地层裂隙节理发育及其

表2 沿河县不同矿区萤石矿 Tb、La、Ca 的含量及其相关数据

Table 2 Content of Tb, La, Ca and related data of different fluorite deposits in Yanhe

样品编号	Tb / 10 ⁻⁶	La / 10 ⁻⁶	Ca / %	Tb / La	Tb / Ca	Tb / La atom	Tb / Ca atom
丰水岭-1	0.03	0.50	48.27	0.060	0.0622	0.052442	0.157E-07
水田坝-1	0.03	0.90	46.3	0.033	0.0648	0.029134	0.163E-07
水田坝-2	0.02	0.60	49.53	0.033	0.0404	0.029134	0.102E-07

发育,故矿床明显分布于红花园组地层中。在 Tb / Ca_{Tb} / La 关系图和 Y+La_Y / La 关系图中可看出,所采集的矿石样品分布在热液区和沉积区交界处,说明成矿热液与沉积岩关系密切。

在流体中由于氧化还原反应导致 REE 离子电价和离子半径的变化^[8],从而导致 Eu、Ce 相对其他 REE 元素发生显著的分馏,形成 Eu、Ce 的异常。在这种物理化学条件下, Eu³⁺ 不同于其他稀土元素,易于被还原为 Eu²⁺,从而不会与其他的三价稀土元素共同沉淀在含钙矿物的晶格中,导致 Eu 负异常。而 Ce 的通常是于 Eu 呈相互消长关系,但 Ce 的负异常与此相矛盾,说明 Ce 的负异常可能反映了成矿流体本身就是亏损 Ce 的,或者是成矿流体在经由灰岩交代后继承了灰岩的性质。

沿河地区红花园组生物碎屑灰岩及含燧石结核灰岩中的萤石矿为典型的层控矿床,其形成受燕山期褶皱、断裂构造控制,矿层产出受固定的层位和特点的岩石组合条件制约,矿床的矿物组分以萤石、重晶石为主,伴生有少量低温金属矿物方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等,因而萤石成因应属地下水(热卤水)再造沉积岩(或矿床)。

6 结论

(1)沿河县萤石矿矿体呈透镜状、脉状、团块状产出,其形态、产状和规模受构造节理、裂隙的控制作用十分明显。

(2)沿河地区红花园组生物碎屑灰岩及含燧石结核灰岩中的萤石矿为典型的层控矿床。

(3)结合研究区矿石和围岩的稀土元素特征,可看出沿河县的萤石矿为轻稀土元素略微富集、具弱 Ce 负异常和 Eu 负异常的平缓曲线与结晶灰岩的配分型式相似。成矿流体在经由灰岩交代后继承了灰岩的性质。

(4)根据 Tb / Ca_{Tb} / La 关系图和 Y+La_Y / La 关系图,可看出所采集的矿石样品分布在热液区和沉积区交界处,成矿热液与沉积岩关系密切。

(5)沿河县萤石成因应属地下水(热卤水)再造沉积岩(或矿床)。

[参考文献]

- [1] 王吉平,商朋强,牛桂芝. 中国萤石矿主要集矿区及其资源潜力探讨[J]. 化工矿产地质,2010,32(2):87-94.
- [2] 曹俊臣.初论中国层控萤石矿床分类及某些地球化学特征[J]. 地质与勘探,1985,7:8-14.
- [3] 赵省民,聂凤军,江思宏,等. 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,2002,21(3):311-316.
- [4] 杨子荣,刘敬党,孙祥,等. 阜新萤石成矿区稀土元素地球化学特征及指示意义[J]. 现代地质,2008,22(3):751-756.
- [5] 许东青,聂凤军,江思宏,等. 内蒙古敖包土萤石矿床地质和地球化学特征[J]. 地球学报,2008,29(4):440-450.
- [6] 夏学惠,徐少康,严生贤,等. 浙江八面山特大型萤石矿床成因研究[J]. 化工矿产地质,2009,31(2):65-75.
- [7] 原铜仁专区地质大队. 贵州省沿河县丰水岭萤石矿区详细普查地质报告[R]. 1960.
- [8] 贵州省地矿局 106 地质队. 沿河丰水岭萤石—重晶石矿床地质勘探报告[R]. 1976.
- [9] 赵磊,杨忠琴,贺永忠,等. 贵州省务川—沿河地区萤石矿床流体包裹体特征[J]. 贵州地质,2015,32(3):196-202.
- [10] 程裕淇等. 中国区域地质概论[M]. 北京:地质出版社,1994.
- [11] 贺永忠,赵磊,安亚运,等. 贵州省务川—沿河萤石(铅锌)找矿战略选区[R]. 贵阳:贵州省地质调查院,2015,11-13.
- [12] Moller P, Parekh P P, and Schneider H J. The application of Tb/Ca Tb/La abundance ratios to problems of fluospar genesis [J]. Min-eral Deposita, 1976. 11:111-116.

(下转第 198 页)

Bank Facies of the Shihniulan Formation (late Aeronian, Llandovery, Silurian) at the Shixi section, Tongzi, northern Guizhou

DENG Xiao-jie¹, WANG Guan², HUANG Yong¹, ZHANG Jia-wei¹,
LONG Sheng-qing¹, MA Yi-bo¹, LI Yue^{3*}

(1. Guizhou Academy of Geologic Survey, Guiyang 550018, Guizhou, China; 2. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. Key Laboratory of Economic Stratigraphy and Palaeogeography (NIGP, CAS), Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

[Abstract] Limestones of the Shihniulan Member (Shihniulan Formation, late Aeronian, Llandovery, Silurian) are typical shallow marine facies covering the ramp setting of the northern Dian-Qian-Gui Land on the Upper Yangtze Epicontinental Sea spatially. Patch reefs comprising rich metazoan contributors of coral-stromatoporoid assemblages are limited palaeogeographically along the Shuibatang of the Tongzi County. Bedded limestone sequences from northward off-shoal setting at Baiziya section, Shixi show less silty and muddy components implying higher clarity of the marine water in palaeoenvironmental parameters. Bank facies composed of intraclastics and less bioclastics at the Baiziya section were formed in a depth above the major wave-base. However, complexity of the ecological niche illustrate as lower abundance and smaller-sized in coral-stromatoporoid frameworks; they aren't considered as the reefal limestone types. Furthermore, no positive relief is recognized from the limestone units herein. This palaeoecological pattern suggests that differentiations of the benthic communities were essentially constrained by depth varieties of the marine floor. Depth range idealized for inhabitation of metazoan patch reef was relatively narrow.

[Key words] Bank facies; Shihniulan Formation; Silurian; Shixi of Tongzi; North Guizhou

(上接第204页)

Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements and Genesis of Fluorite Deposits in Yanhe, Guizhou

YANG Zhong-qin, ZHAO Lei, HE Yong-zhong, AN Ya-yun, PAN Ying-juan

(Guizhou Academy of Geologic Survey, Guiyang 550005, Guizhou, China)

[Abstract] In order to study the genesis of fluorite deposit in Yanhe area, mainly aimed at the geologic characteristics of Shuitianba and Fengshuiling fluorite deposit, and use plasma mass spectrun for analysis the REE. The results shows that total amount of rare earth in surrounding rock, light rare earth and heavy rare earth is much higher than fluorite. But the type of rare earth distribution in fluorite is similar to surrounding rock. According to fig of Tb/Ca_Tb/La, unite the characteristics of orebody and research geological background of the area, think that the fluorite deposit is hot water (hot brine) recycled sedimentary rock (or deposit).

[Key words] REE; Fluorite; Genesis; Yanhe