

中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征*

曹俊臣

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州·510640)



作者学术简历 男, 1937年生, 1964年毕业于中国科学技术大学地球化学系, 研究员。多年来一直从事非金属矿产资源及其矿物材料的研究工作, 曾负责国家科技攻关“303”项目、国家攀登A30项目及国家重点基金课题、科学院重点课题研究项目中的有关非金属矿床地球化学研究及某些非金属矿物材料的研制。同时负责或参加协助广东省筹建梅县、连山两个人造水晶厂。共发表论文70余篇, 国务院有特殊贡献专家政府津贴获得者。

摘要 中国萤石矿床分为产于花岗岩、火山岩及沉积岩中3种类型。萤石中稀土总量依上述顺序降低, LREE/HREE值依次增加。萤石的稀土配分与围岩相似。在Möller等图中, 3种萤石处于不同的区域内, 表明该类低温热液型萤石只与围岩岩性有关。在Barbier、Allogree以及Möller等图中, 所有沉积岩中的萤石都落入世界范围的沉积岩区, 说明成矿作用与沉积作用密切相关。3种萤石中, 不同的稀土含量具有不同的喇曼光谱、TL曲线和阴极射线发光光谱。

关键词 萤石 稀土元素地球化学 矿物物理 中国

由于 REE^{3+} 与 Ca^{2+} 离子半径相近, 具有相似的结晶化学性质, 因此 REE^{3+} 常与 Ca^{2+} 共沉淀, REE^{3+} 以类质同像置换方式, 进入含Ca矿物晶格中, 萤石即是稀土元素的主要携带矿物之一。原则上, 萤石可以接纳La—Lu所有稀土元素。对萤石矿床, 特别是那些后成的低温热液矿床稀土元素地球化学及相应萤石矿物物理研究, 对了解成矿物质来源及形成机制具有十分重要的意义。

研究样品取自我国12个省(区)近40个中—大型乃至超大型萤石矿床, 基本包括了目前我国已知的所有成因类型。稀土元素聚集与分馏特征表明, 各类岩石中的低温热液脉状充填(交代)萤石矿床的成矿作用均与对

应围岩相关。而萤石的物理性质反映出的矿床类型标型特征, 取决于萤石中稀土元素的含量及配分特征。

1 中国萤石矿床分类及其主要地质特征

国内外对萤石矿床有各种不同的分类原则和方法。本文仍沿用根据含矿岩系特征的分类原则^[1,2], 把我国萤石矿床分3种类型, 各类的主要地质特征和分布如下:

1.1 产于酸—中酸性岩浆岩(主要是各类花岗岩)及其接触带的矿床

主要分布于中南和华南等花岗岩广泛出露地区。以脉状充填式产于各类花岗岩中及

本文1996年8月收到, 张旭明编辑。

* 本研究曾先后得到国家科技攻关攀登A30项目、国家重点基金“低温地球化学”课题、中科院长春物理所凝聚态物理开放室及中关村地区联合测试中心资助。

其接触带,尤以黑云母花岗岩为多,花岗岩的时代多为燕山期,少数为印支期。与花岗岩接触的主要为砂岩、变质岩、碎屑角砾岩等。

1.2 产于火山岩及次火山岩中的矿床

集中分布于陆相火山岩及次火山岩广泛出露的华东地区。围岩主要为晚侏罗世、早白垩世的各类凝灰岩、流纹岩、粉砂岩等。

1.3 产于各类沉积岩中的矿床

这类矿床,按成因类型又可分为两种:

1.3.1 热水沉积—改造矿床

主要指内蒙古苏莫查干敖包超大型萤石矿床。矿床赋存于下二叠统西里庙组火山喷发间断的碳酸盐岩夹层内,矿体以层状、似层状产出,矿石具明显的沉积特点。改造后的矿石以充填式矿巢或细脉产出。围岩主要为酸性熔岩及大理岩、灰质板岩等。

1.3.2 脉状充填(交代)矿床

主要指产于沉积碳酸盐岩地区和海相火山沉积岩地区陆源碳酸盐岩中的矿床。该类矿床多以脉状充填(交代)式产出。围岩为古生代灰岩、大理岩、白云岩以及硅化角砾岩、粉砂岩、玄武砾岩等。

2 稀土元素地球化学特征

2.1 稀土元素含量

2.1.1 萤石中稀土含量

测试结果表明,不同类型萤石中稀土含量不同(图1a)。3种类型萤石稀土含量依次降低的顺序是:各类花岗岩及其接触带的矿床→火山岩及次火山岩中的矿床→沉积岩中的矿床。但那些与海相火山喷发作用有关的较正常沉积岩中的要高,如贵州晴隆大厂为 $(41.9 \sim 130.08) \times 10^{-6}$ 、内蒙的为 $(50 \sim 170) \times 10^{-6}$,而四川二河水和贵州丰水岭只有 $(11.26 \sim 20.99) \times 10^{-6}$ 和 $(25.75 \sim 50.51) \times 10^{-6}$ 。

2.1.2 萤石稀土含量与围岩关系

大多数热液脉状矿床,萤石中稀土含量随围岩增加(减少)而增加(或减少)。如花岗

岩中,广东乐昌两大萤石矿床,矿区内花岗岩 ΣREE 为 $(312.28 \sim 501.59) \times 10^{-6}$,萤石为 $(143.85 \sim 182.67) \times 10^{-6}$;江西曹坑,花岗岩为 271.62×10^{-6} ,萤石只有 89.04×10^{-6} 。在沉积岩中,川东南地区,上奥陶统五峰组页岩 ΣREE 为 128.69×10^{-6} ,其中萤石为 $(11.43 \sim 25.83) \times 10^{-6}$;下奥陶统灰岩 ΣREE 为 11.70×10^{-6} ,萤石只有 2.34×10^{-6} 。

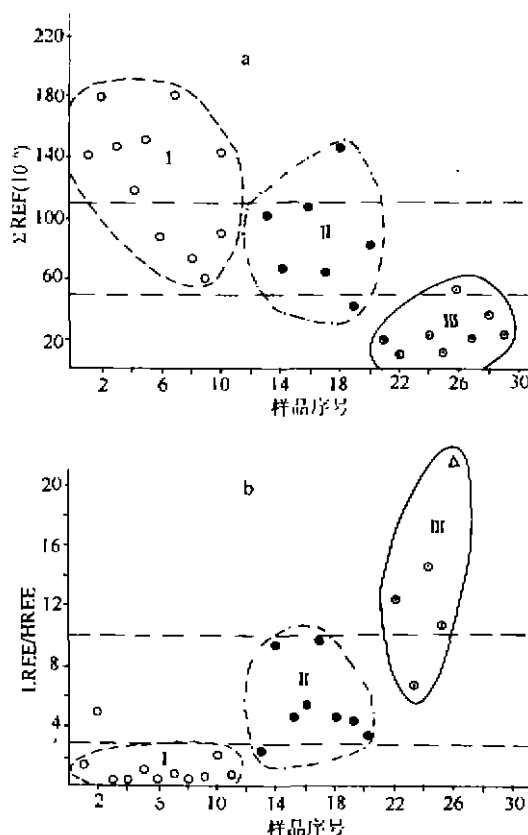


图1 各类岩石中萤石稀土含量及轻、重稀土比
a—稀土总量;b—LREE/HREE值;I—花岗岩中萤石;II—火山岩次火山岩中萤石;III—沉积岩中萤石

2.1.3 成矿由早到晚,稀土含量由多到少

如福建建阳矿,由早到晚3个成矿阶段的萤石中稀土含量依次为 $103.32 \times 10^{-6} \rightarrow 8.03 \times 10^{-6} \rightarrow 3.23 \times 10^{-6}$;福建将乐矿,早期为 144.04×10^{-6} ,晚期为 77.07×10^{-6} 。

① 潘忠华,博士论文,1993年。

内蒙沉积—改造型矿床,改造程度愈高的矿石类型,萤石稀土含量愈高。该矿床的主要矿石类型,由早到晚,改造程度由弱到强的顺序为纹层状→糖粒状→条带状→伟晶状, ΣREE 依次为 $24.57 \times 10^{-6} \rightarrow 37.36 \times 10^{-6} \rightarrow 26.96 \times 10^{-6} \rightarrow 174.71 \times 10^{-6}$,总的趋势是增高。与上述同一热液作用不同成矿阶段的稀土变化趋势则相反,在于两者的机制不同,前者已形成的成矿热液,随时间推移,未解体的稀土络合物逐渐减少,因而晚期进入萤石中的也少;后者是对已形成的萤石重新溶解,溶解破坏的愈多,转入后成的萤石中稀土愈多。

2.2 稀土元素的分馏及配分模式特征

2.2.1 轻、重稀土元素的分馏

图 1b 是 3 种类型萤石 LREE/HREE 值的比较图,可以看出,花岗岩中萤石→火山岩、次火山岩中萤石→各类沉积岩中萤石,比值逐渐升高,与 ΣREE 图相对照,两者变化趋势正好相反。花岗岩中的萤石相对富集重稀土, LREE/HREE 一般为 0.3~1.5,少数达 1.5 以上;火山岩、次火山岩中的萤石,相对富集轻稀土, LREE/HREE 值一般为 3~10,明显高于花岗岩中的萤石;而各类沉积岩,尤其是正常沉积岩中的萤石,轻稀土强烈富集,或称轻稀土选择配分型, LREE/HREE 值一般在 10 以上,有的达 21~32。

研究表明,上述各类萤石稀土分馏的差异,与相应的围岩密切相关。所研究矿床的花岗岩 LREE/HREE 值多为 2~4,有的只有 0.52,火山岩中萤石矿床围岩为 7~10,正常沉积灰岩为 10~13,显然,萤石与对应围岩的轻、重稀土的分配是相似的,显示出它们之间的亲缘关系。

2.2.2 萤石与相应围岩的稀土配分曲线具有相似性和同步性

如华南地区低温热液脉状萤石矿床中,萤石和花岗岩的模式曲线是同步的,萤石与黑云母花岗岩及其中的黑云母三者也是同步

的,显示出萤石中的稀土主要来自破坏了的黑云母^①。沉积岩地区的四川二河水和贵州丰水岭的赋矿岩层红花园组灰岩稀土配分是一致的(图 2),而两个矿床的萤石也与相应红花园组灰岩一致,但与各自的非赋矿层大湾组灰岩明显不同。表明这类矿床的成矿溶液对围岩淋滤、萃取,转入萤石中的稀土基本继承了原来围岩的稀土配分模式。

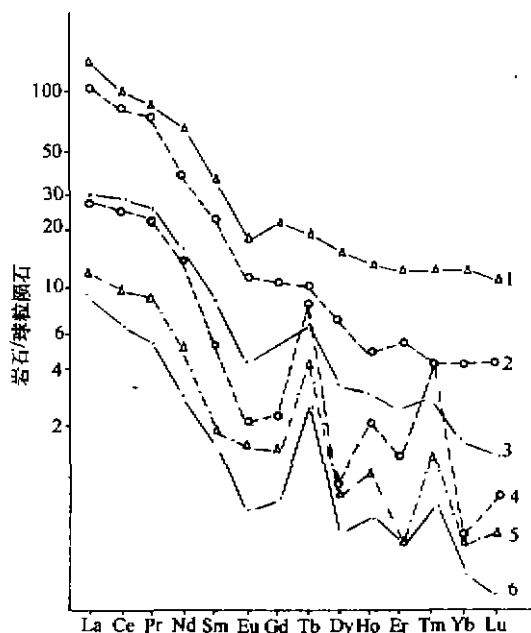


图 2 四川二河水和贵州丰水岭

萤石与围岩稀土配分曲线

1、2—两地萤石矿床非含矿层;3、4—赋矿层岩石;

4、5—两地萤石

2.3 Tb/Ca—Tb/La、La + Y—Y/La 和 La/Yb— ΣREE 图解

2.3.1 Tb/Ca—Tb/La 图解

Möller 等根据世界 150 多个萤石样品的测试结果,设计出 Tb/Ca—Tb/La (原子比)关系图,图中分出 3 个萤石成因类型区:伟晶岩区、热液区和沉积区。我们将这 3 个类

① 李士勤,西里庙—二连萤石成矿规律研究报告,1987 年。

型萤石的对应点投到图中,发现这3种类型的萤石均处在热液区,且又分出3个不同区域^[1]:花岗岩中的萤石居中;火山岩中的居上,处于热液与伟晶岩交汇区;沉积岩中的萤石处于花岗岩之下,位于热液型与沉积型交汇处,有的甚至进入沉积区。表明后成中低温热液型萤石矿床,萤石在 Möller 等图中的位置仅与围岩岩性有关,证明这类矿床的形成与围岩密切相关。

2.3.2 $La+Y-Y/La$ 图解

为进一步考察研究矿床成矿物质来源和形成机制,我们将各类矿床萤石的对应值投到 $La+Y-Y/La$ 图中,结果表明(图3):

(1)矿区的花岗岩及部分凝灰岩,均落入钙碱性岩石范围内,这与我国与花岗岩有关的萤石矿床围岩多为钙碱性花岗岩事实相符,这类花岗岩或少部分火山岩中的萤石各点,均处于钙碱性岩石的右上部边缘带。显示该类萤石成矿物质主要来自钙碱性岩石。

(2)所有产于沉积岩(灰岩、大理岩、板岩等)地区(图中点17、18)及该类岩石夹层中的萤石各点(图中点5、6、12、13、14),连同对应的围岩灰岩、大理岩等,均落入灰岩区。充分显示出该类矿床萤石继承了围岩的稀土元素组成特征。

2.3.3 $La/Yb-\Sigma REE$ 图解

Allegre 等建立的全球不同类型岩石的 $La/Yb-\Sigma REE$ 图,往往被用来讨论世界不同地区的岩石类型和物质来源,我们同样把它移到讨论萤石成因和物质来源上,将各类沉积岩中萤石各点投到图中后发现(图4):

(1)所有产于正常沉积岩地区及火山喷发间断的碳酸盐岩夹层中的萤石(内蒙苏莫查干敖包萤石矿),均处于沉积岩和钙质泥岩区(I区)及其附近,显示出这类萤石的成矿作用与沉积岩密切相关,进一步证实了内蒙苏莫查干敖包矿床具沉积改造特点。

(2)产于海相火山沉积岩地区陆源碳酸盐岩中及其边缘带的矿床(贵州晴隆大厂、云

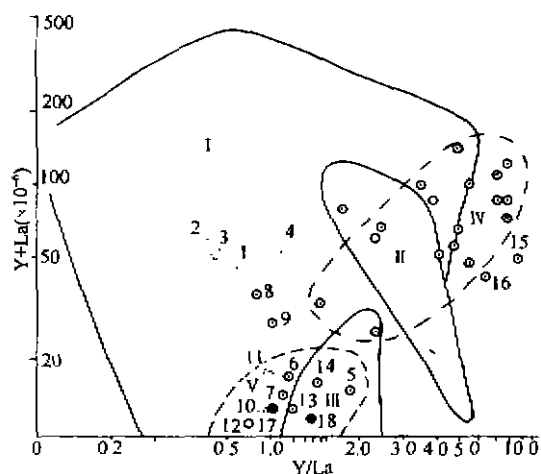


图3 世界各类岩石及中国各类萤石
 $La+Y-Y/La$ 关系图

(原图引自 M. Barbieri 等, 1982)

I—钙碱性花岗岩; II—页岩; III—石灰岩; IV—花岗岩中萤石; V—石灰岩区内及其附近的各类沉积岩

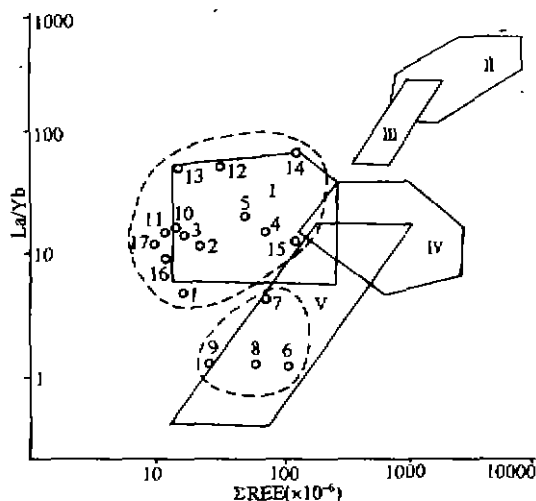


图4 沉积岩中萤石在世界各类岩石
 $La/Yb-\Sigma REE$ 图中位置

(原图引自 Allegre 等, 1987)

I—沉积岩、钙质泥岩; II—碳酸岩; III—金伯利岩; IV—花岗岩区域; V—玄武岩
(6, 7, 8, 9 为贵州大厂、云南老厂样, 其余为内蒙苏莫查干敖包样)

南富源老厂)各点却落入玄武岩区(V)(点

6、7、8、9)内。结合该类矿床硫同位素测试结果显示, $\delta^{34}\text{S}$ 为接近零的负值^[1], 不难看出, 此类矿床成矿物质与深部非岩浆地质作用有关。同时也验证了我们以前得出的有关云南老厂与贵州大厂矿床成矿物质来自同一物源的结论。

综上所述证明, 产于我国各类岩石中的萤石矿床, 特别是低温热液脉状矿床, 在成矿过程中, 成矿溶液对围岩进行了充分淋滤、萃取, 促使成矿物质重新活化转移, 显示出明显的后成再造特点。

3 萤石的矿物物理特性

随着矿物物理基础理论的发展和测试技术的不断更新, 近些年来, 国外对萤石矿物物理进行了大量测试研究。但将矿物物理理论与测度技术, 引入到矿床地球化学研究中, 建立某些成因类型的矿物物理标志, 国外至今未见报道。我们对上述 3 种类型萤石, 分别进行了喇曼光谱、热释光及阴极射线发光光谱研究, 结果表明, 萤石的几种矿物物理特性, 均显示出 3 种不同的类型, 造成物理性能不同的根本因素, 无一例外地是萤石中的稀土元素。

3.1 喇曼光谱

在室温下测得的喇曼光谱图, 可分出 3 种类型萤石^[5]:

I 类: 只出现一个谱带, 频率为 $310 \sim 325\text{cm}^{-1}$ 。前人采用试剂测得的喇曼谱是萤石(氟化钙)的典型喇曼谱, 我们称之为主谱带, 沉积岩中的萤石具有这类谱形特征。用于测试的萤石样品, 稀土含量低, 一般 $< 50 \times 10^{-6}$ 。

II 类: 除主谱带外, 尚有 $825 \sim 945\text{cm}^{-1}$ 中频区的一组谱带, 这组谱带强度远低于主谱带, 火山岩及次火山岩中的萤石矿床具有 II 类谱形特征, 萤石的稀土含量 $(60 \sim 100) \times 10^{-6}$, 个别为 108×10^{-6} 。

III 类: 出现 3 组谱带, 除上述两组谱带

外, 尚有高频区一组谱带, 频率为 $1100 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 。花岗岩及其接触带矿床中的萤石具有 III 类谱图。稀土含量多在 100×10^{-6} 以上。

此外, 我们对同一矿床不同样品及同一样品不同部位的测试结果也证实, 稀土含量低的为 I 类谱, 高的为 II、III 类谱。

根据前人对 CaF_2 的因子群分析结果, 在 CaF_2 晶体结构体系中, 只出现一个由喇曼活性声子引起的振动模式, 纯试剂 CaF_2 喇曼谱只显示 $310 \sim 325\text{cm}^{-1}$ 谱带。显然, II、III 类谱图中出现的中、高频区谱带, 已不属于喇曼谱, 结合前人对其发光谱测试和能级图辨认, 应是某一波长单色光激发后造成能级跃迁产生的光致发光谱, 所以我们讨论的实际上是喇曼谱与发光谱的综合谱, 至于各发光谱的归属, 有待于结合人工合成样品一一对应研究。

由以上可知, 不同类型萤石, 具有不同的喇曼谱形特征, 而造成这种差异的因素是萤石的稀土含量。在此, 喇曼谱图无疑成为判别萤石矿床类型的主要标志之一。

3.2 天然热释光

对上述 3 种矿床类型的萤石测定了天然热释光, 结果表明, 同样出现 3 种不同类型的热释光曲线^[4]:

I 型: 发育低温峰 150°C , 中温峰 (200°C) 、中高温峰 $250 \sim 300^\circ\text{C}$, 以中温峰强度最大。主要产于沉积岩中的萤石具有这类发光曲线, 其稀土含量最低。

II 型: 发育低温峰和中高温峰 $200 \sim 250^\circ\text{C}$, 中温峰缺失, 中高温峰强度占总发光强度的 90%。具 II 型发光曲线的是火山岩及次火山岩矿床中的萤石。稀土含量高于 I 型而低于 III 型。

III 型: 发育低温峰、中高温峰和高温峰 $(\geq 300^\circ\text{C})$, 以中温峰和中高温峰所占比例最大, 约 80%。

对同一样品不同部位测试结果也证实,

发光峰与萤石的颜色及稀土含量有一一对应关系,如义乌的同一样品不同部位,颜色由浅紫→紫→深紫,稀土含量增加,而中高温峰随之向高温方向漂移。

此外,通过对8个不同类型矿床中的萤石统计表明,萤石的热释光强度、稀土含量和钠的含量,基本上呈正消长关系^[6]。这是因为 Ca^{2+} 离子被 REE^{3+} 离子置换时,需要 Na^+ 等1价离子电价补偿,因而钠的进入有利于REE的增加,又影响了热释光。由此可知,热释光不仅是判别萤石成因类型的标志,而且发光强度又是成矿溶液碱性度的指示剂。

3.3 阴极射线发光

天然萤石中,除含各种稀土离子外,尚含有其他杂质离子,因此,它的发光谱相当复杂。国内外对萤石发光研究,多数局限于掺杂人工合成 CaF_2 研究,很少有人对天然萤石进行系统测试。我们对上述各类萤石的阴极射线发光谱测试研究表明^[7]:

3.3.1 各类萤石具有不同的阴极射线发光谱。沉积岩中的萤石谱形简单,除400nm宽谱带外,其余谱峰比较弱;火山岩、次火山岩中的萤石除400nm谱带外尚有490~600nm峰,强度中等,仅次于主峰;产于花岗岩及其接触带的萤石,除前两个峰外,还发育600nm以上的峰,图形变得复杂。

3.3.2 造成以上不同峰形的因素,仍然是稀土离子的含量不同。结合前人对人工合成 CaF_2 测试结果,认定大部分样品的发光峰主要来自 Dy^{3+} 和 Sm^{3+} ,少数是 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 的发光谱线,谱线强度随离子浓度增加而增加。

4 结论

4.1 中国萤石矿床,按赋矿围岩岩性特征分为3类,即酸—中酸性岩浆岩(主要指各类花岗岩)及其接触带的矿床、火山岩及次火山岩中的矿床和各类沉积岩中的矿床。3种类型

的萤石中,以第一种类型的萤石稀土含量最高,且相对富集重稀土。而第3种类型的萤石稀土含量最低,且相对富集轻稀土。

4.2 根据各类萤石的稀土含量和稀土配分模式与围岩之间的密切关系,以及各类萤石投影点在 Tb/Ca-Tb/La 、 Y+La-Y/La 和 $\text{La/Yb-}\Sigma\text{REE}$ 等关系图中的位置判断,这些矿床在成矿作用过程中,成矿溶液对围岩进行了充分淋滤、萃取,使围岩中的稀土重新活化、转移,萤石中的稀土基本上继承了围岩的稀土组成特点,由此推测,这些萤石矿床都具有后成再造的成矿特点。

4.3 3种类型矿床中的萤石喇曼光谱、热释光曲线和阴极射线发光光谱都分别呈现3种不同类型的图谱或曲线,这些图谱或曲线多以沉积岩中的萤石最为简单,而花岗岩及其接触带的萤石最为复杂,造成这种差异的决定因素是萤石中的稀土含量。不同矿床类型的萤石,这3种物理测试呈现的不同类型特征,无疑是判别萤石矿床类型的重要标志之一;而各类萤石的天然热释光强度,又是成矿溶液碱性度的指示剂。

参考文献

- 曹俊臣. 中国萤石矿床分类及其成矿规律. 地质与勘探, 1987, 23(3): 12~17.
- 曹俊臣. 中国萤石矿. 见《中国矿床》编委会编著, 中国矿床(下册), 北京: 地质出版社, 1994: 314~339.
- 曹俊臣. 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, 1995, 24(3): 235~234.
- 曹俊臣等. 中国层控萤石矿床. 见李光远等著, 中国层控矿床地球化学(第二卷), 北京: 科学出版社, 1987: 224~259.
- 张惠芬, 曹俊臣等. 天然萤石喇曼光谱研究. 矿物学报, 1996, (3).
- 曹俊臣, 李新安. 天然萤石的热释光. 矿物学报, 1988, 8(3): 238~244.
- 林传易, 曹俊臣. 天然萤石的阴极射线发光谱研究. 发光学报, 1992, 13(3): 220~225.

(下转第38页)

