

赣南谢坊萤石矿 CaF_2 与围岩 钙氟特征及成矿意义

杨明生¹, 杨永锋², 赖劲虎¹

(1. 南昌大学 资源环境与化学工程学院, 江西 南昌 330047; 2. 华南农业大 学理学院, 广东 广州 510642)

摘 要:对赣南谢坊萤石矿床萤石 CaF_2 和围岩的钙、氟元素进行了系统检测, 分析发现矿井萤石含量与围岩的钙、氟含量具有良好的相关性, 表明谢坊萤石的钙氟成矿物源来自矿床围岩. 谢坊萤石矿的形成是通过地热水环流汲取围岩 Ca, F 元素, 在合适的断裂空间沉淀析出萤石, 形成典型的热液成矿萤石. 谢坊萤石矿床围岩的 $w(\text{Ca})/w(\text{F})$ 大于萤石, 显示热液成矿过程中存在 Ca 的剩余, F 元素对成矿起决定作用.

关键词:钙氟含量; 萤石; 围岩; 赣南谢坊

中图分类号: TD871⁺.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-9102(2014)04-0058-05

Characteristics and ore – forming significance of CaF_2 of fluorite ore and calcium, fluoride of wall rock in Xiefang, Gannan

YANG Mingsheng¹, YANG Yongfeng², LAI Jinhui¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The CaF_2 of fluorite ore, Ca and F of wall rock in Xiefang fluorite deposit have been determined systematically, and this paper analyzes the relationship between CaF_2 , Ca and F, which shows a good correlation, indicating that the sources of Ca and F are the wall rock of the deposit. The geothermal fluid melts the wall rock, then much Ca and F gets into the geothermal fluid, and finally, the fluorite ore is formed in the rock fracture, which is typical of hydrothermal mineralization. The value of Ca/F of the rock is bigger than that of the fluorite ore, which reveals that the Ca is superabundant during the hydrothermal mineralization, and F plays a decisive role in ore – forming.

Key words: calcium and fluoride content; fluorite ore; wall rock; Xiefang, Gannan

萤石成矿环境及其机制研究已引起国内外的广泛关注, 萤石矿床地质非常复杂, 既有伴生矿床, 也发现单独成矿矿床, 矿床在不同地球物理和地球化学条件下形成, 因此产出的地质环境类型多样. 萤石矿床中多矿物伴生现象很常见, 在广东南岭萤石矿床中, 铀矿物与萤石共生出现, 形成萤石 – 铀

共生矿床^[1]; 我国的钨矿床也发现存在萤石, 形成钨 – 萤石矿床^[2], 湖南柿竹园的巨型共生矿床中出现钨、钼、锡、铋及萤石等矿物, 多种矿物共生于同一矿床^[3], 西华山钨矿床的白钨矿与萤石伴生, 在整个成矿过程中均有萤石、石英形成^[4]. 桃林铅锌矿床中产有大量萤石、重晶石脉^[5], 阳山坡有无

收稿日期: 2014-08-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41001123); 江西省教育厅科技资助项目(GJJ13075); 江西省重大科研专项计划资助项目(20124ABE02104)

通信作者: 杨明生(1976-), 男, 江西瑞金人, 博士, 讲师, 研究方向: 成矿地质与环境. E-mail: yangmsh@ncu.edu.cn

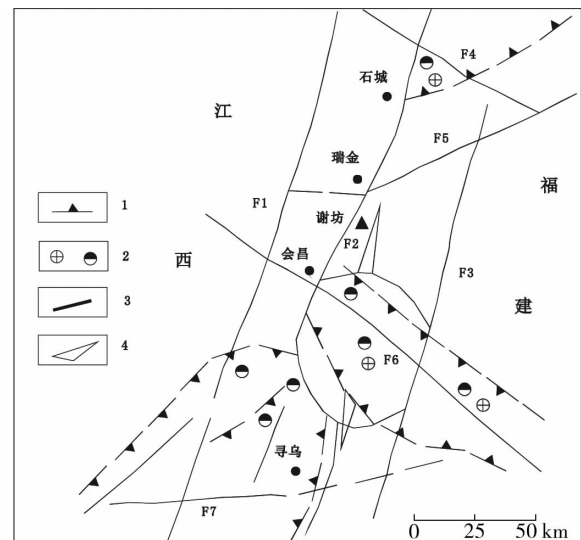
色透明中型光学萤石矿床产出^[6],浙江的金矿床中同时存在氟镁石萤石矿物^[7],这些矿床均是典型的金属与非金属矿物共生矿床.另一种萤石矿床共生是与稀土元素,如冕宁县牦牛坪稀土矿床、白云鄂博稀土矿床、郴山稀土矿床中均有萤石产出,形成氟碳铈萤石型共生矿床^[8,9].萤石成矿的地质环境条件复杂多样,萤石矿在低-中等盐度^[10]、高盐度^[11,12]的均可形成各种类型的萤石矿床,其控矿围岩包括中基性-酸性的岩浆岩、变质岩以及沉积岩^[13,14].对于萤石成矿的物质来源,不同区域矿床的成矿物源差异显著,甚至完全不同,Barbieri等对意大利西西里岛西北部某一萤石矿床研究结果认为,该萤石矿的形成物质是周围石灰岩地层的Ca^[15];墨西哥东马德雷山脉的大型萤石矿床成矿物源研究显示,周围的石灰岩地层和富F火成岩提供成矿物质和成矿流体^[16],这一成矿模式与Kesler提出的萤石成矿模式一致^[17];我国的阿拉善东七一山大型萤石矿床成矿物质更加复杂,成矿作用与加里东期壳-幔源花岗质岩浆上侵定位和结晶分异过程有关,成矿物质既有岩浆入侵源,又有沉积热液源^[18,19].

赣南萤石矿为非露天矿,以脉状散布于成矿断裂带.目前,对赣南萤石矿的研究主要是从地质构造方面分析矿床分布,或者分析围岩特征揭示萤石成矿^[20,21].文化川、候光仪推测江西南坑萤石矿的钙氟来源及其热液成矿机制^[22-24];黄时胜认为永丰南坑萤石矿物质来源于雨水的循环系统^[25].目前,对于赣南萤石矿的形成机制还不明确,证据不够充分,因此,本文将采集赣南谢坊萤石矿床矿井萤石及其围岩样品,分析萤石矿 CaF_2 含量和围岩钙、氟含量,以期揭示矿床萤石形成机制及其与围岩的关系.

1 研究区概况

赣南萤石矿区位于江西南部,东经:113°54'00"E~116°38'00"N,北纬:24°29'00"~27°00'00",面积约 $5.5 \times 10^4 \text{ km}^2$,是我国重要的优质萤石矿产区.在大地构造上,赣南地区为钦-杭古板块结合带和丽水-莲花山、五华-佛冈断裂带之间的一个菱块状变质地体.NNE向展布的石城-寻乌大断裂穿越赣南谢坊萤石矿区,并且沿着石城-寻乌大断裂派生出众多的次级断裂,作侧幕状排列组成一

系列斜冲断裂^[26,27],萤石矿脉填充于断裂之中,形成赣南重要的瑞会萤石成矿带(图1).



(▲ - 萤石矿床, 1 - 火山构造亚带;
2 - 金属矿床; 3 - 深大断裂; 4 - 褶皱)
图1 瑞会萤石成矿带地质构造

2 样品与实验分析

样品采自赣南瑞会萤石成矿带谢坊萤石矿床(图2),分别在矿井XF1~XF9采集萤石矿和围岩样品18件,萤石样品编号为XF1-a, XF2-b, XF3-c, XF4-d, XF5-e, XF6-f, XF7-g, XF8-h, XF1-i, 围岩样品编号为XF1-A, XF2-B, XF3-C, XF4-D, XF5-E, XF6-F, XF7-G, XF8-H, XF1-I, 样品用锡箔纸包装带回实验室.

围岩Ca, F测定: 粉碎样品, 用玛瑙研钵研至粒径小于 $75 \mu\text{m}$ 的粉末, 将4.5 g样品装入直径31 mm, 高约8 mm的铝杯中, 放入直径32 mm的压模, 制成直径32 mm, 厚约3 mm的圆片待测. 样品测试用Rigaku S/MAX 3080E全自动X射线光谱仪, 端窗Rh靶X光管, 工作电压50 kV, 电流50 mA.

矿石 CaF_2 含量分析: 将样品用玛瑙研钵研至粒径小于 $75 \mu\text{m}$ 的粉末, 称取0.3 g试样置于100 ml烧杯中, 加入10%乙酸8 ml, 盖上表皿, 在沸水浴上加热30 min, 除去 CaCO_3 ; 过滤溶液, 残渣和滤纸放入原烧杯, 用玻璃棒搅碎滤纸, 加入三氯化铝溶液20 ml, 盖上表皿, 煮沸5~10 min, 继续在沸水溶液上加热1.0~1.5 h, 并加水保持原来体积, 过滤; 滤液加入少许钙黄绿素-酚酞络合剂混合指示剂, 在黑色背景下, 用EDTA标准溶液滴定至绿

色萤光消失,溶液变为紫红色即为终点,由 $w(\text{CaF}_2) = (T \times V) \times 100/m + 0.30\%$ 计算获得样品 CaF_2 的百分含量. 式中, T : EDTA 标准溶液对氟化钙的滴定度, g/mL ; V : 滴定消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL ; m : 试样质量, g .

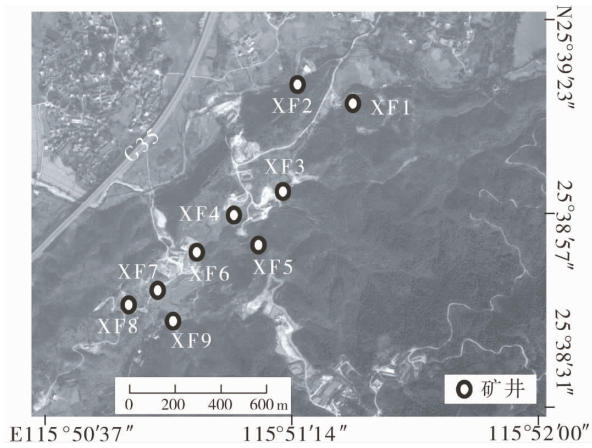


图 2 采样矿井分布

3 结果讨论

3.1 矿床地质及萤石

赣南蕴藏丰富、优质的萤石矿资源,主要分布在三南(龙南、定南、全南)、瑞金-会昌和兴国 3 个区域. 谢坊矿区是瑞金-会昌萤石成矿带的重要部分,资源储量为 $101.5 \times 10^4 \text{ t}$ (表 1). 该矿区断裂带为北东东向断裂,总体产状为北东 $70^\circ \sim 80^\circ$,局部地段近东西或北东;倾向北北西,倾角 $62^\circ \sim 70^\circ$ 之间,断裂具多期、多次地质活动形成特征. 地层为白垩系上统下组红色地层,不整合覆盖于燕山花岗岩之上. 岩性为一套凝灰质砂岩、砾岩、砂砾岩、紫红色粉砂岩、泥质粉砂岩,底夹一层玄武岩. 矿区岩浆岩主要为燕山期(大富足岩基)中粗粒斑状黑云母花岗岩,呈灰紫、灰白、浅肉红等色,斑状结构,块状构造. 造岩矿物以钾长石,正长条纹长石、条纹长石、酸性斜长石和石英为主,黑云母少量,其中钾长石、条纹长石呈半自形板状晶体,组成斑晶与基质,酸性斜长石为自形板状、柱状晶体,组成斑晶与基质. 萤石矿床受控于断裂构造,矿脉沿断裂分布、填充,形态沿走向和倾向均为相连透镜状、藕节状,脉壁呈舒缓波状弯曲,矿体与围岩接触界线清晰. 采矿现场显示,最长矿脉已超过 1 500 m 以上,最大控制深度超 300 m 以上. 萤石矿物颜色有紫色、绿色、肉红、米黄和白色等,以绿色为主. 结晶形态有

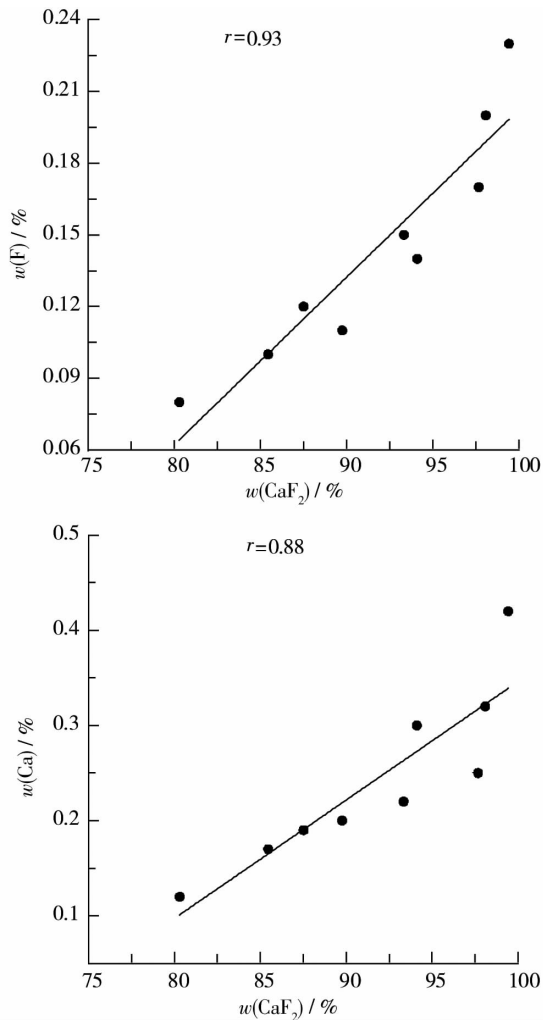
隐晶质状、糖粒状、纤维状、不完整菱形十二面体和自形晶块状,主要为自形块状萤石,半透明,解理发育,约占萤石总量的 95% 以上. 矿石呈块状、角砾状、条带状、晶洞、纤维状和不规则粗粒状,块状萤石产于矿脉中部,是主要矿石类型;角砾状分布在矿脉顶部、底部和块状矿石间.

表 1 瑞金-会昌萤石成矿带主要矿床

矿床名称	矿床类型	矿床规模	资源储量/ 10^4 t
瑞金谢坊	热液充填破碎带型	大型	101.5
会昌筠门岭	热液充填破碎带型	大型	44.2
会昌下段	热液充填破碎带型	中型	22.8

3.2 矿物萤石含量与围岩钙氟关系

萤石矿的主要成份是 CaF_2 , 谢坊萤石矿 CaF_2 含量高,占矿石百分比为 $80.31\% \sim 99.43\%$,平均值为 91.74% ,是高品质萤石矿. 萤石矿形成机制主要有 2 种观点:(1)强调热水沉积对萤石成矿的控制作用^[27,28],热水沉积矿床主要是在大气降水循环热水溶液作用下形成的,大气降水沿构造破碎带运移过程中溶滤汲取岩石的 Ca^{2+} 和 F 等成分,大气降水溶液沿构造破碎带渗透到地下深处过程中,随着构造破碎带的挤压和地热增温,循环溶液升温. 然后,循环溶液受静压力、构造压力和温度梯度的变化,又沿着构造破碎带循环上升,在循环过程中不断溶滤汲取地层中的 Ca 和 F 等矿物质,使成矿溶液中的 Ca 和 F 浓度增高,在成矿溶液达到适合 CaF_2 沉淀的物理化学条件时,经化学反应沉淀形成萤石矿体.(2)强调燕山期岩浆活动对萤石成矿的控制作用^[21],认为成矿区内构造以断裂构造为主,强烈的构造活动造就了萤石成矿的断裂空间,为成矿元素的活化、转移、富集创造了有利的聚集空间及运动条件. 随后的燕山期强烈岩浆活动,这些喷发活动为区内成矿作用带来大量的 Ca, F 成矿元素,使得区域上的断裂部位富集 CaF_2 形成各种带状萤石矿脉^[29]. 谢坊萤石矿床各矿井矿物 CaF_2 与围岩 F 含量的相关性分析显示(图 3),相关系数为 0.93,矿物 CaF_2 与围岩 Ca 含量的相关性分析显示,相关系数达到 0.88,相关性能通过 $\alpha = 0.01$ 的检验,表明矿物 CaF_2 百分含量与围岩钙氟含量均有良好相关性,反映了矿物形成过程中,围岩提供了萤石的成矿物质. 因此,谢坊萤石矿的形成为典型的热液成矿,由大气降水沿断裂下渗,沿程溶滤汲取 Ca, F 成矿物质,析出萤石矿.

图3 谢坊萤石矿床萤石 CaF_2 , Ca, F 含量相关性

3.3 围岩钙氟质量比

华南花岗岩随着时代的更新, F 含量增加, 含氟矿物有规律变化, 早期形成的萤石矿被风化、变质作用破坏后, F 重新活化、转移、成矿, 粤北地区萤石矿大多赋存与花岗岩或其接触带中, 该区的花岗岩组分偏基性, 富含氟挥发分, 于晚白垩世压扭构造环境下通过地热水环流汲取成矿作用形成, 是典型的 Ca, F 迁移成矿^[30]. 赣南谢坊萤石矿床也是地热水环流汲取围岩 Ca, F 元素成矿, 矿区地下水 Ca 与 F 的良好相关性, 显示 Ca 和 F 均来自成矿区围岩^[31], 首先大气降水经过裂隙带下渗, 对地表风化沉积层进行溶蚀, 获得少量成矿 Ca 物质进入溶液. 随着大气降水继续下渗, 地热或其他热源不断加热向下运动的冷渗流, 使得其物理化学状态和地球化学性质发生根本变化, 渗流温度升高, 密度变小, 活动能力和水解能力增强, pH 值相应变化, 由此获得很大的溶蚀岩石能力. 然后, 在构造活动影响下, 受温度梯度和压力梯度的双重驱动, 由下渗

流改变为上升流, 同时不断地溶蚀围岩, 获取成矿物质, 形成成矿地热水. 上升成矿地热水与浅部岩石下渗“冷流”相遇混合, 温度、压力降低, pH 值升高, 在合适的断裂空间内萤石沉淀析出, 形成萤石矿. 图4显示, 围岩的 F 与 Ca 质量比为 0.47 ~ 0.68, 均值为 0.60, 而萤石组分的 F 与 Ca 质量比为 0.95, 围岩的 F 与 Ca 质量比远小于萤石矿物, 表明在形成萤石时存在 Ca 的剩余. 在成矿物质获取上, 大气降水经过地表风化沉积物, 下渗液获得部分成矿物质 Ca, 但并没有获得成矿物质 F. 谢坊萤石矿床分布于燕山期花岗岩断裂, 该花岗岩富含氟, 随着下渗液经过燕山期花岗岩断裂, 下渗液被加热, 且受构造活动、温度梯度和压力梯度驱动, 变为上升流, 此时上升热液溶蚀能力增大, 溶解出花岗岩中的氟和 Ca, 获得成矿物质, 由于溶液上升, 温度下降, pH 升高, Ca 和 F 反应沉淀析出萤石. 值得注意的是, 谢坊萤石矿床围岩的 Ca 与 F 比大于萤石, 而在所有元素中, 氟是电负性最强、化学性质最活泼的一种非金属元素, 几乎与所有的元素都能发生作用, 自然界中几乎不存在单质氟, 因此, 谢坊萤石矿床热液成矿过程中存在 Ca 的剩余, F 元素对成矿起决定作用.

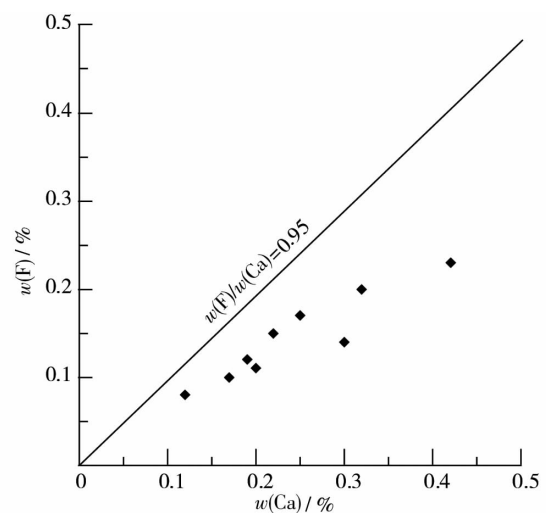


图4 谢坊萤石矿床围岩的钙氟关系

4 结论

谢坊萤石矿床矿井萤石 CaF_2 含量高, 是典型的优质萤石矿区. 矿井萤石与围岩的钙、氟含量具有的良好相关性, 显示萤石成矿物质来源于矿床围岩. 通过地热水环流汲取成矿, 通过地下水下行运动过程中获得地热, 溶蚀能力增大, 获取大量的钙氟成矿物质, 然后受岩石构造裂隙的引导, 地下

水上行运动,与下渗冷流相遇混合,温度、压力降低,析出萤石矿。

谢坊萤石矿床围岩的 $w(\text{F})/w(\text{Ca})$ 小于萤石,成矿过程中存在 Ca 的剩余, F 元素对萤石成矿起决定作用,影响萤石品质和产矿量。

参考文献:

- [1] 覃慕陶,刘师先. 南岭花岗岩型和火山岩型铀矿床[M]. 北京:地质出版社,1998.
- [2] 罗铭玖,张辅民,董群英,等. 中国钼矿床[M]. 郑州:河南科学技术出版社,1991.
- [3] 王昌烈,罗仁徽,胥友志,等. 柿竹园多金属矿床地质[M]. 北京,地质出版社,1987.
- [4] 吴永乐,梅勇文,刘鹏程,等. 西华山钨矿地质[M]. 北京:地质出版社,1987.
- [5] 马鸿文. 工业矿物与岩石[M]. 北京:地质出版社,2002.
- [6] 四川省地方志编纂委员会. 四川省志-地质志[M]. 成都:四川科学技术出版社,1998.
- [7] 郑大中,郑若锋. 氟镁石-萤石型金矿的成岩成矿机制新探索[J]. 江西地质,1999,13(4):288-294.
- [8] 郑大中,郑若锋. 稀土元素的迁移形式富集机理初探[J]. 化工矿产地质,2003,25(4):219-228.
- [9] 田京祥,张日田,范跃香,等. 山东郯山碱性杂岩体地质特征及与稀土矿的关系[J]. 山东地质,2002,18(1):21-25.
- [10] Cannals A, Cardellach E. Strontium and sulphur isotope geochemistry of low-temperature barite-fluorite veins of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constrains [J]. Chemical Geology, 1993,104:269-280.
- [11] Alvin M P, Dunphy J M, Groves D L. Nature and genesis of a carbonatite-associated fluorite deposit at Speewah, East Kimberley region, Western Australia [J]. Mineralogy and Petrology, 2004,80:127-153.
- [12] Williams A E, Samoson I M, Olivo G R. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico [J]. Economic Geology, 2000, 95:327-341.
- [13] Richardson C K, Holland H D. Fluorite deposition in hydrothermal system [J]. Geochem. Cosmochim. Acta, 1979,43:1327-1335.
- [14] Strong D F, Fryer B J, Kerrich R. Genesis of the St. Lawrence fluorite deposits as indicated by fluid inclusions, rare earth element and isotopic data [J]. Economic Geology, 1984,79:1142-1155.
- [15] Barbieri M, Bellanca A. Use of strontium isotopes to determine the source of hydrothermal fluorite and barite from northwestern Sicily (Italy) [J]. Chem Geol, 1987, 66:273-278.
- [16] Ruiz J, Kesler S E. Strontium isotope geochemistry of fluorite mineralization associated with fluorine-rich igneous rocks from the Sierra Madre Occidental, Mexico: possible exploration significance [J]. Econ Geol, 1985, 80:33-42.
- [17] Kesler S E. Geochemistry of Manto fluorite deposits, northern Coahuila, Mexico [J]. Economic Geology, 1977,72:204-218.
- [18] 聂凤军,江思宏,刘妍. 阿拉善东七一山大型萤石矿床萤石钐-钕同位素年龄及地质意义[J]. 矿床地质, 2001(1):10-15.
- [19] 蔡龙飞,陈国树,李薇. 催化褪色光度法测定痕量钍(IV)的研究[J]. 南昌大学学报(理科版),2002,26(2):117-120.
- [20] 李长江,蒋叙良. 中国东南部两类萤石矿床的成矿模式[J]. 地质学报,1991(3):263-273.
- [21] 曹俊臣. 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,1994,30(5):1-6.
- [22] 文化川,汪建中. 南坑萤石矿床萤石包裹体特征及成因研究[J]. 矿物岩石,1992,12(3):74-79.
- [23] 文化川. 江西永丰南坑萤石矿床稀土元素地球化学特征研究[J]. 四川建材学院学报. 1992,7(2):70-76.
- [24] 侯光仪. 江西南坑萤石矿床动力变质岩特征与成矿讨论[J]. 四川建材学院学报,1993,8(1):37-47.
- [25] 黄时胜. 永丰南坑萤石矿床地质特征与成因研究[J]. 江西地质,1992(2):4-10.
- [26] 励音骐,厉子龙,毛建仁,等. 江西会昌崇背玄武岩地球化学和 Sr-Nd 同位素特征及其地质意义[J]. 矿床地质,2009,28(5):696-706.
- [27] 邱检生,McInnes BIA,蒋少涌,等. 江西会昌密坑山岩体的地球化学及其成因类型的新认识[J]. 地球化学,2005,34(1):20-32.
- [28] 杨明生,张虎才,邱俊明,等. 赣南萤石矿床地下水金属离子分布特征及形成机理[J]. 南昌大学学报(理科版),2011,35(4):370-375.
- [29] 李士勤. 火山作用形成的特大型沉积萤石矿床[J]. 地质与勘探,1985,21(1):30-31.
- [30] 蓝兴段. 粤北萤石矿的成矿规律浅析[J]. 能源与节能,2014(1):102-104.
- [31] 杨明生,常凤琴,赖劲虎. 赣南新塘萤石矿区地下水元素钙氟变化及其成矿意义[J]. 南昌大学学报(理科版),2012,36(2):155-159.