

山东典型萤石矿的宝石矿物学特征研究

宋晓媚¹, 王小玉^{2*}, 左晓敏¹, 张震¹, 张保涛², 郭伟², 柳森², 葛瑞臣²

(1. 山东省自然资源资料档案馆(山东省地质博物馆), 山东 济南 250299; 2. 中国冶金地质总局山东正元地质勘查院, 山东 济南 250014)

摘要:萤石作为我国重要的战略性矿产资源, 广泛应用于冶金、玻璃和陶瓷等工业领域。萤石因其丰富多彩的颜色、显著的荧光特性与较好的结晶习性, 深受矿物收藏者的青睐。目前, 针对烟台蓬莱巨山沟、临沂郯城房庄和青岛平度三合山等地典型萤石矿的宝石学、矿物学特征尚未得到系统研究。鉴于此, 本文通过手标本观察、常规宝石学实验、激光显微拉曼光谱、电子探针显微分析以及原位 LA-ICP-MS 等测试手段, 对山东典型萤石矿的基本属性、结构、谱学特征、成矿流体来源和形成环境等进行了详细表征。结果表明, 萤石拉曼光谱的谱线特征可划分为 2 类: I 类拉曼峰值仅位于 322 cm^{-1} , 为典型萤石谱图; II 类拉曼峰值除位于 322 cm^{-1} 外, 还存在 $800\text{~}3\,000\text{ cm}^{-1}$ 的 5 组谱带, 与稀土元素有关。微量元素地球化学揭示, 青岛平度三合山地区萤石稀土元素配分模式为平坦型, 典型 Eu 负异常, 结晶温度较高, 且处于还原环境, 成矿流体主要源于大气降水; 而临沂郯城房庄和烟台蓬莱巨山沟地区萤石, 显示 Eu 正异常, 结晶温度较低且处于氧化环境, 前者成矿流体为海水和大气降水混合流体, 而后者主要为源于海水。

关键词:萤石; 宝石矿物学特征; 拉曼光谱; 微量元素地球化学; 山东省

中图分类号: TD985

文献标识码: A

doi:10.12128/j.issn.1672-6979.2025.07.002

0 引言

萤石又称“氟石”, 化学成分为 CaF_2 , 颜色种类丰富, 常见不同色调绿色、紫色和无色萤石, 透明度好, 因其显著的荧光特征与较好的结晶习性, 引起众多学者的关注和研究。工业上, 萤石主要应用于钢铁、氟化工、炼铝和建材行业, 逐渐广泛应用在新材料、信息技术、新能源、生物、高端制造、节能环保等战略性新兴产业^[1-2], 是新时代国民经济发展不可或缺的重要原材料, 已先后被中国、美国、欧盟、澳大利亚、日本等国家和地区列为“战略性矿产”“危机矿产”或“关键矿产”^[3-7]。中国虽然萤石储量丰富, 但同时也是萤石资源消耗大国。目前已查明的萤石矿资源具有富矿少、贫矿多的特点^[8]。整体来看, 中国萤石选矿存在较大提升空间, 鉴于萤石出口量居高不下, 其战略地位在不断提升。

全球范围内, 超过 40% 的萤石矿床产出于环太平洋地区, 其中中国华南地区占据了超过 13.5% 的储量。中国萤石储存量居世界第二位, 仅次于南非, 但萤石研究起步较晚。王吉平等^[9]结合前人的研究结果, 依据萤石成矿成因及工业类型, 将中国萤石矿床划分为沉积改造型、热液充填型和伴生型 3 种类型。其中前两者矿床资源丰富且品位高, 为我国主要开采利用的萤石矿床。山东地区萤石矿床主要为热液充填型和伴生型, 且矿床的主要伴生类型为石英-萤石型和重晶石-萤石型矿床。山东热液充填型萤石集中分布于烟台蓬莱巨山沟, 伴生型集中分布于青岛平度三合山和临沂郯城房庄^[10]。宝石学方面, 前人主要集中研究萤石颜色成因和发光机理, 萤石颜色的多样性与荧光性归因于特殊晶体结构导致萤石发生类质同象替代, 稀土元素通常以三价离子的形式取代 Ca^{2+} 进入萤石晶体结构中, 造成萤石颜色丰富和出现荧光现象^[11-12]。

收稿日期: 2024-09-06; 修订日期: 2025-03-13; 编辑: 王敏

基金项目: 山东省地质勘查基金项目, 山东省自然资源厅 2022 年委托项目, 山东省典型矿物标本及晶体特征综合研究(鲁勘字[2022]13 号)

作者简介: 宋晓媚(1982—), 女, 山东博兴人, 高级工程师, 主要从事地质博物馆科学的研究及科普工作; E-mail: 5277157893@qq.com

* 通信作者: 王小玉(1987—), 女, 山东平度人, 高级工程师, 主要从事地质勘查及找矿研究工作; E-mail: 564826959@qq.com

山东萤石品种多,储存量丰富,开发历史悠久。本文采用激光拉曼光谱仪、电子探针分析仪,结合 LA-ICP-MS,对烟台蓬莱巨山沟、临沂郯城房庄和青岛平度三合山等 3 个地区代表性萤石进行测试分析,研究山东地区萤石结构特征及矿物组成,探讨不同类型萤石的宝石矿物学特征,为山东典型萤石鉴定提供必要指示。

1 实验及样品描述

1.1 测试方法

采用 Renishaw in Via 型激光共焦显微拉曼光谱仪,激光器 532 nm;光栅 1 800 I/mm;物镜 50 倍;输出功率 250~500 mW;最佳分辨率 1 cm^{-1} ;曝光时间 10 s;信号叠加:2 次扫描;测试范围 $100 \sim 4 000 \text{ cm}^{-1}$ 。

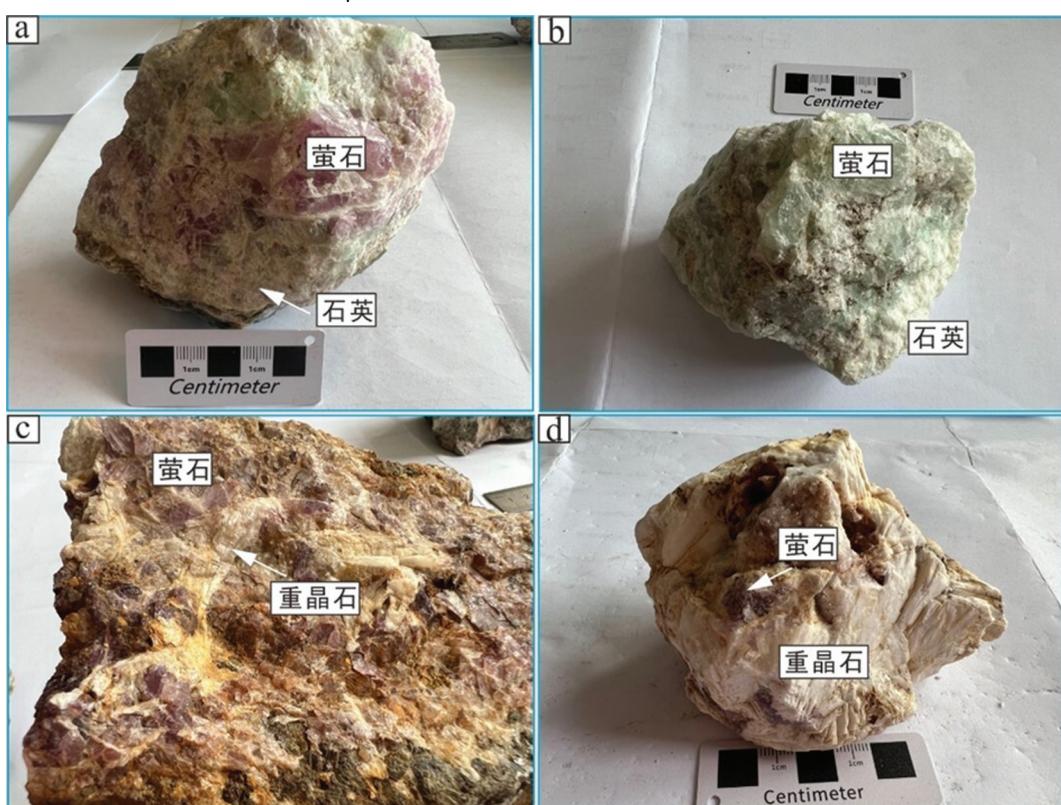
实验使用 JEOL-8230 型号电子探针仪测试,测试地点为中国冶金地质总局山东正元地质勘查院,电流 $2 \times 10^{-8} \text{ A}$;光束光斑直径 $0.5 \mu\text{m}$;数据采集

时间 20~60 s;采用 ZAF 法对数据进行校正,分析精确度小于 1%。使用波长色散光谱(WDS)对不同样品的化学成分进行分析,实验温度 22 °C。

LA-ICP-MS 激光剥蚀系统为美国 Coherent 公司生产的 GeoLasPro 193nm ArF 准分子系统,ICP-MS 为 Thermo Fisher ICAP Q。采样方式为单点剥蚀、跳峰采集;采集时间模式为 25 s 气体空白+60 s 样品剥蚀+25 s 冲洗;每 5~10 个未知样品点插入一组成分标样 NIST610、612。样品的元素含量计算采用 ICPMSDATACAL 数据处理程序,采用归一化法校正。

1.2 样品描述

本实验选取的萤石样品颜色为无色、紫色和绿色,晶形较为完整,玻璃光泽,透明度好。样品呈块状构造,粒状变晶结构。根据矿物组合方式,烟台蓬莱巨山沟样品为石英-萤石热液充填型,临沂郯城房庄和青岛平度三合山(图 1)萤石样品为萤石-重晶石伴生型。



a、b—烟台蓬莱巨山沟地区;c—临沂郯城房庄地区;d—青岛平度三合山地区。

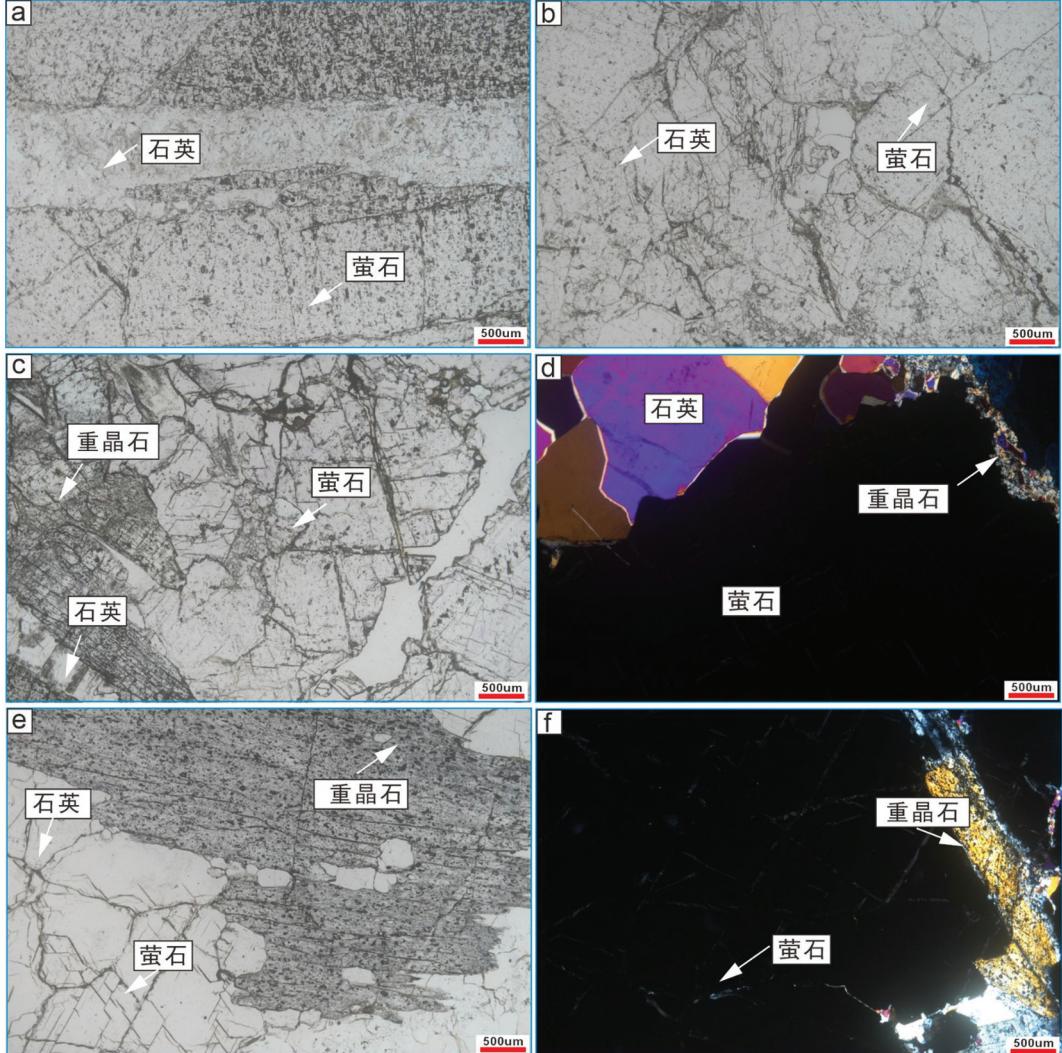
图 1 不同产地代表性手标本照片

2 结果

2.1 显微岩相学

对 3 个产地代表性萤石矿进行显微岩相学研究, 单偏光镜和正交偏光镜下观察发现, 样品主要矿物组成为萤石、重晶石和石英。单偏光镜下各类矿

物均显示无色。萤石负高突起, 见 2 组或 3 组 60° 交角的完全解理, 糙面明显, 正交镜下萤石表现为全消光; 重晶石含杂质而表面显斑杂状, 两组相互垂直的完全解理, 正中突起, 糙面不明显, 长柱状, 正交镜下沿 c 轴平行消光, 一级黄不均匀干涉色; 石英粒状镶嵌成脉状, 糙面不明显, 正低突起, 一级黄白干涉色, 无解理(图 2)。



a、b—烟台蓬莱巨山沟地区;c、d—青岛平度三合山地区;e、f—临沂郯城房庄地区。

图 2 代表性手标本偏光镜下照片

2.2 拉曼光谱分析

依据拉曼光谱的谱线特征, 将山东典型萤石矿图谱分为 2 种类型。其中青岛平度三合山和烟台蓬莱巨山沟萤石的拉曼光谱符合 I 类型特点, 而临沂郯城房庄萤石的拉曼特征符合 II 类型特点。

I 类: 仅存在一个位于 322 cm^{-1} 的主谱带, 峰值

尖锐, 强度比相邻谱带的强度高(图 3)。

II 类: 除存在 322 cm^{-1} 主谱带外, 同时存在位于 $800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 不连续的 5 组谱带。位于 2252 cm^{-1} 和 2946 cm^{-1} 处谱带峰值尖锐, 强度大; 位于 $800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 处谱带常含多个集中分布且强度不等的谱峰, 其谱峰值分别为 864 cm^{-1} 、 1100 cm^{-1} 和 1454 cm^{-1} (图 4)。

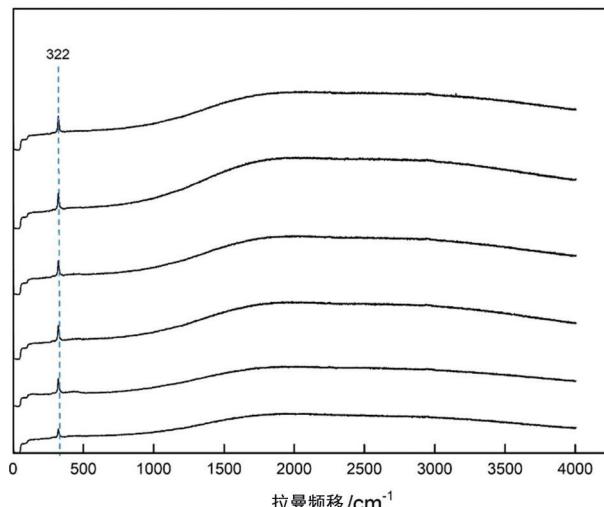


图 3 代表性 I 类萤石样品拉曼光谱图

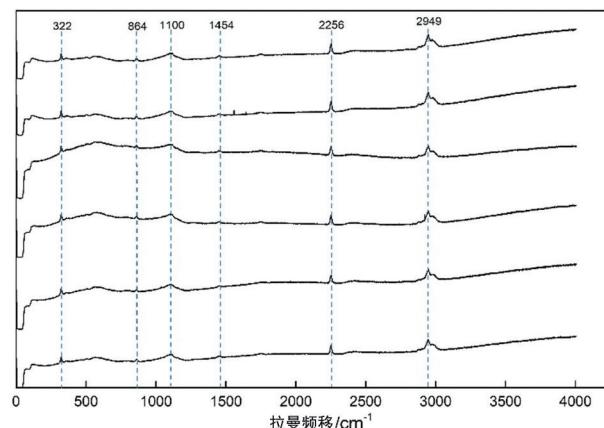


图 4 代表性 II 类萤石样品拉曼光谱图

2.3 矿物化学

如表 1 所示,萤石中 Ca 和 F 含量最高,无其他元素掺杂,变化范围较小,Ca 含量为 49.95%~51.04%(均值 50.52%,标准差 0.310),F 含量为 49.11%~50.54%(均值 49.87%,标准差 0.372)。

2.4 微量元素地球化学特征

萤石微量元素测试数据显示(表 2),大多数样品中 Si、Ba、Sr、Fe 含量较高,Si 含量为 $(0.00 \sim 2816.57) \times 10^{-6}$,平均值为 1023.63×10^{-6} ,Ba 含量为 $(0.00 \sim 211.34) \times 10^{-6}$,平均值为 39.52×10^{-6} ,Sr 含量为 $(31.63 \sim 272.10) \times 10^{-6}$,平均值为 90.28×10^{-6} ,Fe 含量为 $(252.74 \sim 674.18) \times 10^{-6}$,平均值为 395.64×10^{-6} ;其他微量元素如 Mo、Sn、Sb 的含量也相对较低。微量元素标准化蛛网图显示(图 5a),3 个产地微量元素配分模式近乎一致,表现为富集 Na、Si、Ba,而 Mg、Nb、Pb 相对亏损的特征。

表 1 代表性萤石矿物电子探针数据 单位: %

样品编号	F	Ca	总计	产地
BP07-01	49.680	50.039	99.719	青岛平度三合山
BP07-02	49.984	50.545	100.529	
BP07-03	49.528	50.676	100.204	
BP07-04	49.543	50.932	100.475	
BP08-01	50.218	49.951	100.169	
BP08-02	49.941	50.462	100.403	
BP08-03	50.213	50.460	100.673	
BP08-04	50.129	50.507	100.636	
BP15-01	50.436	50.342	100.778	临沂郯城房庄
BP15-02	50.360	50.378	100.738	
BP15-03	50.471	50.393	100.864	
BP15-04	49.906	50.632	100.538	
BP24-01	49.900	50.635	100.535	烟台蓬莱巨山沟
BP24-02	50.034	49.849	99.883	
BP24-03	49.720	50.996	100.716	
BP24-04	50.544	50.279	100.823	
BP25-01	49.759	50.357	100.116	
BP25-02	49.723	50.484	100.207	
BP25-03	49.189	50.032	99.221	
BP26-01	49.111	50.706	99.817	
BP26-02	49.609	51.041	100.650	
BP26-03	49.579	50.685	100.264	
BP26-04	49.553	50.990	100.543	
BP27-01	50.205	50.513	100.718	
BP27-02	49.503	50.742	100.245	
BP27-03	49.765	50.701	100.466	

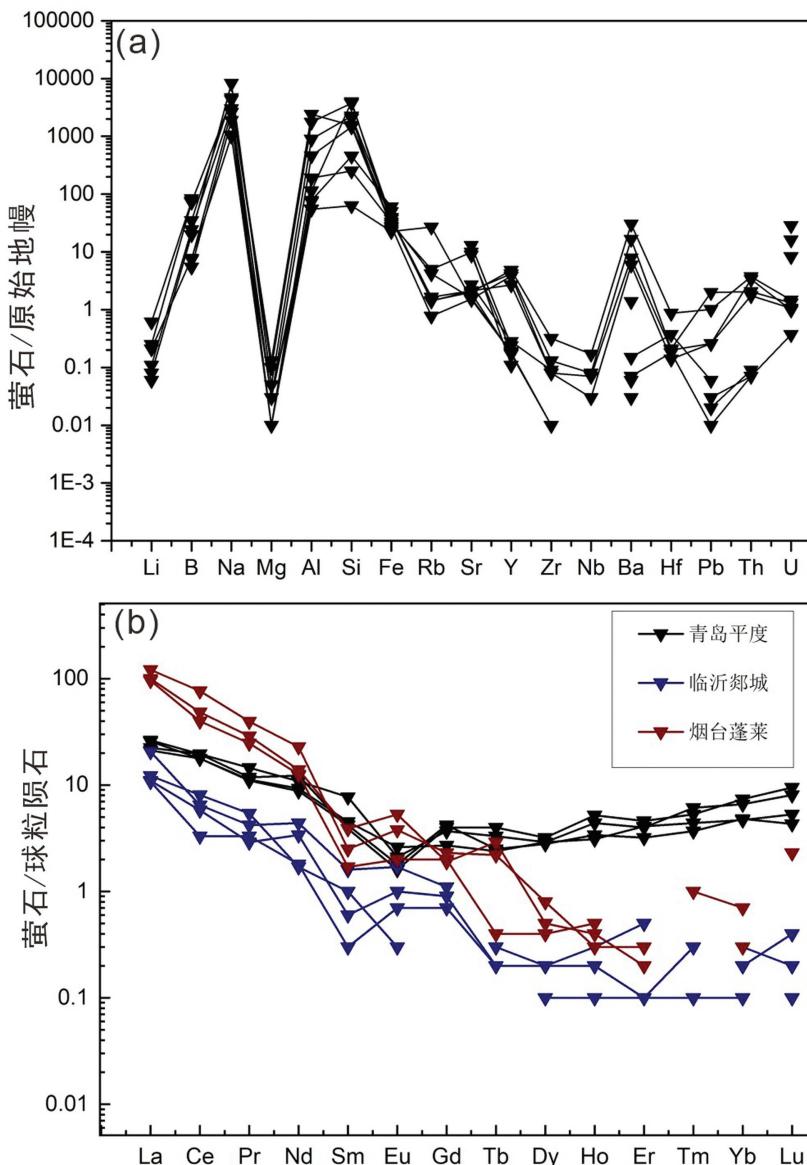
2.5 稀土元素地球化学特征

山东萤石矿床中轻稀土含量相对富集,重稀土相对亏损,且不同矿床间稀土元素含量差别较大。萤石稀土元素总量 $w(\Sigma \text{REEs})$ 为 $(5.96 \sim 91.44) \times 10^{-6}$,平均值为 32.64×10^{-6} ,相较而言,临沂郯城房庄萤石矿床中 ΣREEs 含量较低,为 $(5.96 \sim 11.95) \times 10^{-6}$,平均值为 8.97×10^{-6} ,青岛平度三合山和烟台蓬莱巨山沟萤石矿床中 REEs 含量均较高, ΣREEs 值变化范围分别为 $(25.18 \sim 30.04) \times 10^{-6}$ 和 $(56.53 \sim 91.44) \times 10^{-6}$ 。青岛平度三合山萤石的稀土元素配分型式为典型的平坦型(图 5b),且具有典型的 Eu 元素负异常($\delta \text{Eu} = 0.09 \sim 0.18$,平均值为 0.12),而临沂郯城房庄和烟台蓬莱巨山沟萤石的稀土元素配分型式为典型的右倾型(图 5b),且具有典型的 Eu 元素正异常($\delta \text{Eu} = 0.17 \sim 0.46$,平均值为 0.32)。山东萤石样品的轻重稀土比(LREEs/HREEs)整体变化幅度较大,其值为 5.55~109.87,平均值为 44.96,轻、重稀土分馏作用显著; $\text{La}_{\text{N}}/\text{Yb}_{\text{N}}$ 为 0.00~385.51,平均值为 74.65。

表 2 代表性萤石矿 LA-ICP-MS 微量元素分析结果

单位: $\times 10^{-6}$

组分	BP07-001	BP07-002	BP07-003	BP07-004	BP15-001	BP15-002	BP15-003	BP15-004	BP24-001	BP24-002	BP24-004
Li	0.18	0.00	0.12	0.40	0.34	0.00	0.00	0.00	0.97	0.09	0.00
Be	4.28	3.33	5.30	2.50	0.89	0.44	0.53	0.91	0.00	2.22	0.00
B	2.06	2.96	1.69	6.13	0.66	0.00	0.47	0.63	6.42	0.00	7.04
Na	62.98	98.60	173.90	90.49	21.00	22.06	39.66	54.58	0.00	53.92	0.00
Mg	6.92	33.15	11.51	24.68	7.81	3.43	3.23	7.07	2.80	2.90	3.23
Al	18.81	98.37	36.75	71.88	2.27	2.25	7.76	3.19	0.00	3.04	4.65
Si	1044.44	1099.61	1602.69	2670.68	0.00	44.96	178.95	323.10	1478.96	0.00	2816.57
P	22.04	24.38	32.22	42.28	21.43	0.00	31.81	0.00	0.00	41.79	80.46
K	16.85	88.75	32.29	28.01	0.77	2.43	0.00	5.68	0.00	12.10	30.53
Sc	0.44	0.58	0.29	0.40	0.00	0.11	0.01	0.03	0.72	1.51	0.25
Ti	0.99	3.56	0.54	1.29	0.00	0.16	0.00	12.15	4.96	0.00	0.00
V	0.00	0.01	0.00	0.08	0.01	0.00	0.04	0.00	0.68	0.09	0.00
Cr	5.10	8.58	8.71	13.88	9.01	15.86	0.25	75.21	31.93	12.83	32.36
Mn	0.07	1.10	0.42	0.73	1.55	0.14	0.00	0.06	0.00	2.36	0.00
Fe	308.01	414.45	443.68	421.25	275.63	252.74	366.08	674.18	298.84	559.71	337.47
Co	0.08	0.23	0.10	0.00	0.63	30.50	0.18	0.26	0.57	0.00	0.00
Ni	1.25	1.14	0.82	2.36	0.30	0.91	0.98	4.84	3.72	0.64	4.04
Cu	0.38	1.74	1.14	0.89	2.29	2.65	9.30	4.72	0.00	6.62	0.00
Zn	0.11	1.51	0.00	0.23	4.37	0.64	5.30	66.83	3.30	6.99	0.75
Ga	0.05	0.37	0.10	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Ge	0.41	0.10	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.03	0.68	0.00
As	0.22	0.31	0.30	0.00	0.00	0.55	0.16	1.74	0.00	0.48	0.00
Se	0.66	0.39	0.00	0.93	0.69	0.00	0.00	0.90	1.85	4.54	12.71
Rb	0.06	0.11	0.10	0.12	0.00	2.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.37
Sr	32.57	42.51	44.92	44.90	40.20	31.63	33.79	56.52	272.10	185.21	208.73
Y	17.34	21.81	12.24	19.09	0.78	0.84	0.82	1.27	1.11	0.87	0.49
Zr	0.95	3.62	0.87	1.51	0.07	0.14	0.08	0.97	0.00	0.00	0.00
Nb	0.02	0.12	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00
Mo	0.05	0.15	0.08	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.12	0.29	0.66	0.31	0.21	0.08	0.08	0.09	0.00	0.00	0.00
Sb	0.00	0.02	0.02	0.01	0.11	0.01	0.00	0.32	0.00	0.72	0.19
Cs	0.02	0.02	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00
Ba	41.60	211.34	54.69	115.39	0.48	9.63	0.39	1.06	0.00	0.00	0.19
La	5.00	6.26	6.09	5.30	2.89	2.56	2.61	4.87	28.77	23.71	22.74
Ce	10.89	12.00	10.88	12.00	4.94	2.00	3.57	3.95	46.74	29.63	24.47
Pr	1.04	1.37	1.07	1.12	0.51	0.31	0.27	0.40	3.77	2.74	2.35
Nd	4.09	5.10	4.36	5.73	0.81	0.83	1.58	2.04	10.69	6.50	5.88
Sm	0.65	1.18	0.68	0.59	0.15	0.05	0.09	0.24	0.39	0.59	0.26
Eu	0.10	0.12	0.15	0.09	0.02	0.04	0.06	0.10	0.22	0.31	0.12
Gd	0.87	0.75	0.56	0.83	0.00	0.14	0.19	0.22	0.47	0.38	0.41
Tb	0.09	0.13	0.09	0.15	0.01	0.01	0.01	0.00	0.08	0.11	0.01
Dy	0.71	0.73	0.75	0.81	0.04	0.00	0.05	0.04	0.20	0.13	0.11
Ho	0.19	0.25	0.18	0.29	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.03
Er	0.53	0.66	0.67	0.76	0.01	0.02	0.08	0.02	0.05	0.03	0.00
Tm	0.09	0.15	0.11	0.14	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Yb	0.81	1.12	0.80	1.25	0.01	0.00	0.03	0.06	0.00	0.04	0.12
Lu	0.11	0.21	0.13	0.24	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00
Hf	0.02	0.09	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
W	0.23	0.28	0.36	0.49	0.00	0.00	0.00	0.03	0.08	0.00	0.00
Tl	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.05	0.00
Bi	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.08	0.01	0.00	0.00
Pb	0.65	2.48	0.64	4.92	0.03	0.08	0.05	0.16	0.00	0.04	0.15
Th	0.05	0.11	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
U	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.13	0.07
Σ REE	25.18	30.04	26.51	29.30	9.41	5.96	8.56	11.95	91.44	64.18	56.53
LREE	21.77	26.03	23.22	24.83	9.32	5.79	8.17	11.60	90.57	63.47	55.82
HREE	3.41	4.01	3.29	4.47	0.08	0.17	0.39	0.35	0.87	0.72	0.71
LREE/HREE	6.38	6.49	7.05	5.55	109.87	33.49	21.08	33.40	104.32	88.70	78.24
δ Ce	0.28	0.24	0.24	0.29	0.23	0.12	0.21	0.13	0.24	0.19	0.17
δ Eu	0.10	0.09	0.18	0.10	0.17	0.34	0.31	0.32	0.39	0.46	0.27
La _N /Yb _N	4.43	4.00	5.47	3.03	158.38	0.00	58.70	63.19	0.00	385.51	138.39

图 5 萤石矿微量元素标准化蛛网图(a)和稀土元素配分模式图(b)^[13]

3 讨论

3.1 光谱特征指示两种类型

I 类: 青岛平度三合山和烟台蓬莱巨山沟的萤石拉曼图谱显示: 322 cm^{-1} 处峰位尖锐, 比相邻谱带的强度高。据张惠芬等^[14] (对 zz 因子群分析结果) 表明, 萤石中只存在一个拉曼活性的声子振动模式, 表现在 $310\text{--}325\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰带, 该处为萤石典型的拉曼图谱。

II 类: 临沂郯城房庄除在 322 cm^{-1} 处出现的萤石典型谱峰带外, 还存在位于 $800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 和

$2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 处的两组强度不同, 分布特征不同的谱带。据前人对萤石发光机制研究得到的萤石稀土元素能级图, 对比上述萤石样品得到的拉曼图谱峰值, 将这两组额外的谱带归为稀土元素离子的发光图谱。由于 514.5 nm 的单色激光作用在萤石晶体中稀土离子上, 产生光致发光现象。光致发光形成的谱带同时被记录到拉曼图谱中, 它们与萤石拉曼散射谱存在完全不同的成因机制, 因此本实验得到的 II 类图谱实际上包括了两种不同成因机制的谱线, 即拉曼光谱和发光光谱, 是二者的综合图谱^[15]。

3.2 微量元素揭示萤石成矿环境

萤石中 Sr/Ba 比值可用于判断萤石沉淀溶液的性质, 大陆淡水相流体 $\text{Sr}/\text{Ba} < 1$, 海水相流体 $\text{Sr}/\text{Ba} > 1$ ^[16]。山东萤石矿床 11 个矿石微量元素中, 青岛平度三合山萤石样品 Sr/Ba 比值均 < 1 , 表明矿床成矿流体可能主要为大气降水; 临沂郯城房庄 3 个萤石样品 Sr/Ba 比值 > 1 , 1 个样品 Sr/Ba 比值 < 1 , 表明矿床成矿流体可能主要为海水相流体, 后期成矿流体有少量大气降水的加入; 烟台蓬莱巨山沟萤石样品 Sr/Ba 比值均 > 1 , 表明矿床成矿流体可能主要为海水相流体。Si 含量为 $(0.00 \sim 2816.57) \times 10^{-6}$, Si 的高含量表明, 样品中存在一定量的石英或硅酸盐矿物, 可能与萤石矿床的围岩和成矿环境有关。

临沂郯城房庄和烟台蓬莱巨山沟 LREEs/HREEs 处于 $21.08 \sim 109.87$ 范围内, 表明两地区的萤石内稀土元素分馏作用更加显著, 揭示了漫长的成矿流体演化过程, 青岛平度三合山 LREEs/HREEs 比值较小, 表明该地区的萤石内稀土元素分馏作用微弱。Eu、Ce 是稀土元素中具有指示意义的变价元素, 其异常可作为萤石矿成矿流体氧化还原条件、温度变化的指示^[17-18]。研究表明, 当结晶温度 $> 250^\circ\text{C}$ 的还原环境下, Eu 在热液流体中主要以 Eu^{2+} 形式存在, Eu^{2+} 的离子半径 (1.33 \AA) 大于 Ca^{2+} 的离子半径 (1.2 \AA), 不易置换萤石中的 Ca^{2+} , 从而导致萤石中 Eu 出现负异常^[19-23]; 而当结晶温度 $< 250^\circ\text{C}$ 的氧化环境下, Eu^{3+} (离子半径 0.95 \AA) 在流体体系中才能占主导地位, 可大量进入萤石内部, 从而导致萤石的稀土配分特征呈现明显的 Eu 正异常^[24-27]。由图 5b 可以看出, 青岛平度三合山萤石 Eu 总体表现负异常, 指示了矿物结晶温度较高 ($> 250^\circ\text{C}$), 结晶时可能处于还原环境; 相比较而言, 临沂郯城房庄和烟台蓬莱巨山沟的萤石 Eu 总体均表现正异常, 指示了矿物结晶温度较低 ($< 250^\circ\text{C}$), 结晶时可能处于氧化环境。

3.3 微量元素揭示萤石颜色成因

萤石颜色与微量元素存在一定的关系^[25]。刘铁庚等^[26]测定了白云鄂博稀土元素矿床中不同颜色萤石的 U 和 Th 元素含量, 发现微晶的无色萤石中不含 U、Th 元素, 结晶程度较好的紫色—浅紫色萤石中含少量的 U、Th 元素, 结晶程度较差的紫黑色萤石中含大量的 U、Th 元素, 由此表明, 放射性

元素能够影响萤石的颜色。Makhtoomi et al.^[30]认为深紫色萤石着色是由于萤石中 U、Th 衰变导致萤石晶体结构形成晶格缺陷, 这种晶格缺陷是色心形成的关键。本研究微量元素结果表明, 青岛平度三合山萤石(图 1d、图 2c、图 2d)富集 U 和 Th 元素, 样品多呈现紫色, 说明放射性元素与萤石颜色, 尤其是与紫色之间具有成因联系。除了 U 和 Th 元素以外, 紫色萤石还富集 Rb 和 Nb 元素。临沂郯城房庄萤石(图 1c、图 2e、图 2f)的 U、Th 元素含量极少甚至无, 样品多呈现无色。

4 结论

(1) 根据萤石拉曼光谱图的特点, 将图谱分为两类。I 类只位于 322 cm^{-1} 处的谱带, 峰值尖锐, 由于萤石中只存在一个拉曼活性的声子振动模式引起, 为萤石典型拉曼图谱; II 类除位于 322 cm^{-1} 处的谱带, 存在位于 $800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 不连续的 5 组谱带, 为稀土元素的发光图谱, 该类图谱为萤石拉曼图谱和稀土元素发光图谱的综合图。

(2) 青岛平度三合山萤石样品 REEs 配分模式图表现为 Eu 负异常, 配分曲线为平坦型, 指示了矿物结晶温度较高 ($> 250^\circ\text{C}$), 结晶时可能处于还原环境, 根据 Sr/Ba 比值, 判断该地区萤石矿床成矿流体可能主要为大气降水; 临沂郯城房庄和烟台蓬莱巨山沟的萤石样品 REEs 配分模式图表现为 Eu 正异常, 配分曲线为右倾型, 指示了矿物结晶温度较低 ($< 250^\circ\text{C}$), 结晶时可能处于氧化环境, 根据 Sr/Ba 比值, 判断临沂郯城萤石矿床成矿流体可能主要为海水相流体, 后期成矿流体有少量大气降水的加入, 烟台蓬莱巨山沟萤石矿床成矿流体可能主要为海水相流体。

(3) 紫色萤石比较富集 U、Th、Rb、Nb 元素, 无色萤石 U、Th 元素含量极少甚至无。

(4) 山东省萤石储存量丰富, 开发历史悠久, 通过研究萤石的宝石矿物学特征, 对山东典型萤石的鉴定具有重要意义, 促进山东萤石矿产资源的利用和可持续发展。

参考文献:

- [1] 张建芳, 陈浩然, 伍江涵, 等. 萤石矿床成因研究方法及发展趋势[J]. 西北地质, 2024(4): 97-112.
- [2] 王春连, 王九一, 游超, 等. 战略性非金属矿产厘定、关键应用和

- 供需形势研究[J].地球学报,2022,43(3):267-278.
- [3] 管仁利,卢威志,戚业菲,等.空天地一体自然资源调查监测技术在第三次国土调查中的研究与应用[J].山东国土资源,2022,38(11):71-74.
- [4] 伍江涵,邹灏.多彩萤石的奥秘[J].矿物岩石地球化学通报,2023,42(1):243-247.
- [5] 张丹仙,亢建华,黄红军,等.萤石资源开发利用现状与战略意义[J].过程工程学报,2023,23(1):1-14.
- [6] 湛景震,高志勇,范才兵,等.我国萤石资源利用现状和战略规划分析[J].矿业研究与开发,2024,44(5):251-259.
- [7] 田含笑,刘兴宝,郑厚义,等.中国萤石资源安全保障战略性新兴产业发展对策建议研究[J].地质论评,2024,70(21):113-114.
- [8] 路倩倩,韩海生,陈占,等.典型有机抑制剂在萤石和方解石浮选分离中的作用机制及其应用[J].金属矿山,2023,34(1):216-222.
- [9] 张丹仙,亢建华,黄红军,等.萤石资源开发利用现状与战略意义[J].过程工程学报,2023,23(10):1-14.
- [10] 王吉平,商朋强,熊先孝,等.中国萤石矿床分类[J].中国地质,2014,41(10):315-325.
- [11] 乔庆伟,梁东,丁喜莲,等.基于生态系统评价的山东省国土空间生态修复重点区域识别[J].山东国土资源,2022,38(11):45-51.
- [12] GAFT M, WAYCHUNAS G, ROSSMAN G. Red photoluminescence and purple color of naturally irradiated fluorite[J]. Physics Chemistry of Minerals, 2020, 47(11): 1-11.
- [13] SIDIKE A, KUSACHI I, YAMASHITA N. Natural fluorite emitting yellow fluorescence under UV light [J]. Physics Chemistry of Minerals, 2003, 30(8): 478-485.
- [14] SUN S, MCDONOUGH W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. Geological Society London Special Publications, 1989, 42(1): 313-345.
- [15] 张惠芬,曹俊臣,谢先德.天然萤石的喇曼光谱和发光谱研究[J].矿物学报,1996,16(4):394-402.
- [16] 黄从俊,李泽琴.拉拉 IOCG 矿床萤石的微量元素地球化学特征及其指示意义[J].地球科学进展,2015(9):1063-1073.
- [17] 刘道荣,商朋强.中国萤石矿床分类及稀土元素地球化学特征[J].地质与勘探,2023,59(2):211-222.
- [18] 万弘,欧阳永棚,陈祺,等.赣东上水桥萤石矿床萤石微量元素地球化学特征及其对矿床成因的指示[J].西北地质,2024(4):80-96.
- [19] 周博文,王春连,游超,等.福建邵武地区张厝萤石矿微量元素地球化学特征[J].地球学报,2022,43(3):393-403.
- [20] LIU W H, ETSCHMANN B, MIGDISOV A. Revisiting the hydrothermal geochemistry of europium (II/III) in light of new in situ XAS spectroscopy results[J]. Chemical Geology, 2017(459): 61-74.
- [21] 江卫兵,周堂波,许丽丽,等.粤北棉花坑铀矿床萤石地球化学特征及其地质意义[J].世界核地质科学,2022,39(1):60-69.
- [22] 陈祖艳,叶小蒙,张良,等.湘东北栗山铜铅锌多金属矿床热液萤石稀土元素地球化学特征及其指示意义[J].岩石学报,2023,39(2):532-546.
- [23] 钱建民,华杰雄.华南造山带北东端萤石矿床地球化学特征[J].化工矿产地质,2022,44(3):193-200.
- [24] 唐晓源,方乙,王硕,等.浙江缙云骨洞坑萤石稀土地球化学与阴极发光特征[J].地球化学,2024,53(2):293-308.
- [25] 黄鸿新,罗平,常斯敏,等.江西簧碧萤石矿床萤石稀土元素特征与成矿物质来源探讨[J].矿产与地质,2018,32(4):641-646.
- [26] 刘道荣,商朋强.中国萤石矿床分类及稀土元素地球化学特征[J].地质与勘探,2023,59(2):211-222.
- [27] 白俊豪,祝朝辉,侯雪刚,等.河南省栾川—嵩县地区萤石矿床稀土元素地球化学特征及成因[J].地球学报,2024,45(3):349-364.
- [28] 方乙,唐晓源,王硕,等.萤石颜色与微量元素关系研究[J].地球化学,2024,53(2):277-292.
- [29] 刘铁庚,赵云龙,李新安.辐射损伤与萤石颜色的初步研究[J].矿物学报,1983,3(4):300-303.
- [30] MAKHTOOMI A, SHAFIEI B B, LOTFI O R. Optical characteristics and mineral chemistry of colored fluorites from the mines of Mazandaran Province, and causes of their coloration [J]. Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 2020, 28(1): 111-124.

Study on Gemmological Mineralogical Characteristics of Typical Fluorite Deposits in Shandong Province

SONG Xiaomei¹, WANG Xiaoyu², ZUO Xiaomin¹, ZHANG Zhen¹, ZHANG Baotao², GUO Wei², LIU Sen², GE Ruichen²

(1. Shandong Provincial Museum of Geology, Shandong Jinan 250299, China; 2. Shandong Zhengyuan Geological Exploration Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Shandong Jinan 250014, China)

Abstract: As an important strategic mineral resource in China, the fluorite is widely used in industry, metallurgy, glass and ceramics. The fluorite is favored by mineral collectors because of its colorful color, remarkable fluorescence characteristics and good crystallization habit. Currently, gemological and mineralog-

ical characteristics of typical fluorite deposits in Penglai Jushangou in Yantai city, Tancheng Fangzhuang in Linyi city and Pingdu Sanhe Mountain in Qingdao city in Shandong province have not been systematically studied. Through hand sample observation, conventional gemmological experiments, laser micro-Raman spectroscopy, electron probe microanalysis, as well as in-situ LA-ICP-MS trace element analysis, basic properties, textures, spectral characteristics, ore-forming fluid source and formation environments of typical fluorite in Shandong province have been characterized in detail. It is showed that two dominant types of Raman spectra of fluorite can be identified: Type I, with the peak value at 322 cm^{-1} , while as for Type II, except for the typical peak of 322 cm^{-1} , there present 5 groups of spectral bands in the range of $800\sim3000\text{cm}^{-1}$. It is related to the peak of rare earth elements. The trace element geochemistry reveals that rare earth elements patterns of fluorite in Pingdu Sanhe Mountain in Qingdao city is flat type, with typical negative Eu anomaly and high crystallization under reducing environment. The ore-forming fluids are mainly derived from atmospheric precipitation. While the fluorite in Tancheng Fangzhuang in Linyi city and Penglai Jushangou in Yantai city show positive Eu anomaly, with low crystallization temperature and oxidation environment. The former ore-forming fluids are mixed fluids of seawater and atmospheric precipitation, while the latter is mainly derived from seawater.

Key words: Fluorite; gemmological and mineralogical characteristics; Laser Raman spectrum; trace elements geochemistry; Shandong province