DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.023 **CSTR:** 32252.14.j.1000-4734.2024.44.023

贵州六枝平桥萤石-锂矿床方解石元素地球化学特征——LA-ICP-MS研究

余加艳[1,2]，叶霖[1*]，向震中[1,2]，刘仕玉[1,3]，吴涛[1]，黄智龙[1]，沈能平[1*]

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室，贵州 贵阳 550081；2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 贵州大学 资源与环境工程学院，贵州 贵阳 550025)

摘要：贵州六枝平桥萤石-锂矿床位于扬子地块西南缘，锂矿体赋存于二叠系龙吟组泥岩和泥质灰岩中，锂绿泥石是该矿区锂的主要载体矿物。方解石是矿区内最重要的脉石矿物之一，从成矿早期到成矿后均有分布，其中锂矿化与部分方解石脉密切共生，这类方解石微量元素可能蕴含丰富的成矿信息。对其野外地质特征、手标本及镜下特征进行详细研究发现，成矿早期（Cal-1）和主成矿期方解石（Cal-2）与锂矿化关系密切，而成矿后方解石（Cal-3）形成于锂矿化之后。对不同期次方解石开展LA-ICP-MS原位元素含量分析，结果表明它们的微量元素含量及稀土配分模式差异明显。总体上，方解石中Si、Na、Mg、Fe、Sr和Mn元素含量较高，含量多>100×10^{-6}，表明成矿流体富集这些元素，硅化、黄铁矿化和白云石化与该矿区锂矿化关系密切。其中，Cal-1和Cal-2微量元素组成基本一致，表明两者的成矿流体来源具有一定演化关系和继承性；Cal-3相对Cal-1和Cal-2富集Al、Na、K等元素元素，亏损Fe和Mn元素，与Li成矿期方解石微量元素组成差异较大，暗示成矿后与成矿期方解石的流体来源可能存在一定的差异性。此外，Cal-1→Cal-2以δEu弱负/正异常为特征，δEu呈逐渐减小趋势，其稀土元素配分模式均为MREE和HREE富集型；而成矿后方解石Eu负异常特征明显，但稀土配分模式为REE平坦型，表明成矿后流体还原性增加。综上所述，平桥矿区不同期次方解石中微量与稀土元素组成存在明显差异，可通过方解石微量和稀土元素地球化学特征指导本区域锂资源地质勘探。

关键词：方解石；微量和稀土元素；成矿流体演化；平桥萤石-锂矿床；贵州六枝

中图分类号：P595; P618.17 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-4734(2025)01-0013-13

第一作者：余加艳，女，1999年生，硕士研究生，从事矿床地球化学研究。E-mail: yujiayan@mail.gyig.ac.cn。

Elemental geochemical characteristics of calcites from the Pingqiao fluorite-lithium deposit in Liuzhi, Guizhou: The LA-ICP-MS study

YU Jiayan[1,2], YE Lin[1*], XIANG Zhenzhong[1,2], LIU Shiyu[1,3], WU Tao[1], HUANG Zhilong[1], SHEN Nengping[1*]

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China)

Abstract: The Pingqiao fluorite-lithium deposit in Liuzhi, Guizhou is located in the southwest margin of Yangtze Block. Its lithium orebodies are hosted in the mudstone and micrite of the Permian Longyin Formation. Cookeite is considered as the main Li-carrier mineral of the deposit. Calcite is one of the most important gangue minerals in the deposit, and is distributed widely from the early-re to post-ore stages. Especially, lithium-bearing mineral was closely intergrown with some calcite veins whose trace elements may contain important mineralization information. Detailed studies of the field geological

收稿日期：2023-12-04。

基金项目：贵州省科技厅重大科技工程项目（黔科合战略找矿[2022]ZD002）；国家自然科学基金（42173025）；贵州省科技计划项目（黔科合基础-ZK[2021]一般213））；中科院先导A子专题（XDA0430103）。

*通信作者，E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn; shennengping@vip.gyig.ac.cn。

features, hand specimens and microscopic features of ores show that calcites of the early-ore stage (Cal-1) and the main-ore stage (Cal-2) are closely related to the lithium mineralization, but post-ore stage calcite (Cal-3) was formed after the lithium mineralization. The results of element contents determined by using the *in-situ* LA-ICP-MS analysis show that calcites of various stages have obviously different contents of trace and rare earth elements (REE) and significantly different REE distribution patterns. Generally, calcites have relatively high contents of Si, Na, Mg, Fe, Sr and Mn (mostly more than 100 ppm), indicating that these elements are enriched in the ore-forming fluids, and silicification, pyritization and dolomitization are closely related to the lithium mineralization in the deposit. Especially, trace element compositions of the Cal-1 and Cal-2 calcites are basically consistent, indicating that their ore-forming fluid sources have continuous evolutionary and inheritant relationships. Compared with the Cal-1 and Cal-2 calcites, the Cal-3 calcite has relatively enriched Al, Na, K and other elements, but relatively depleted Fe and Mn elements, with its trace element compositions quite different from those of calcites of the Li mineralization stage, indicating that there is a certain difference between the ore-forming fluid source of the post-ore-stage calcite and that of the ore-stage calcite. Moreover, the Cal-1 and Cal-2 calcites have weak negative/positive Eu anomalies, with δEu values generally decreased from the Cal-1 to Cal-2 calcites, and have MREE- and HREE-enriched REE distribution patterns, while the Cal-3 calcites of post-ore-stage have obviously negative Eu anomalies with flat REE distribution patterns. This indicates that the reducibility of the fluid was increased after the Li mineralization. In conclusion, there are significant differences in compositions of trace and rare earth elements among calcites of different stages. It is believed that the geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements of calcites can be used to guide the geochemical exploration of lithium resources in the region.

Keywords：calcite; trace elements and rare earth elements; evolution of the ore-forming fluids; Pingqiao fluorite-lithium deposit; Liuzhi, Guizhou

锂作为冶金工业、航空航天、国防科技、新能源革命以及核工业等新兴产业领域发展中不可替代的关键性原料，被称为21世纪的“新能源金属”[1]。全球锂资源类型主要分为盐湖卤水型、硬岩型和沉积型三大类[2,3]，其中盐湖卤水型锂矿开发利用率最高，在锂工业生产中发挥重要作用[4]，但由于开采技术及工艺的限制，国内自我供给锂资源量远达不到需求量，目前我国锂资源对外依存度超过80%[2]。锂资源作为战略性关键矿产对我国发展至关重要，寻找潜在可利用的锂资源迫在眉睫。近期贵州省113地质队在贵州六枝平桥地区二叠系龙吟组地层中发现一个中-大型锂资源远景区，Li_2O储量超过4万t[5]，该地区产出一种萤石与锂资源共生的罕见矿化组合类型，全球尚未有相似组合特征的矿床类型报道[6]。由于该地区锂资源发现年限较短，相关地质地球化学研究薄弱，其成矿机制和矿化成因类型等尚不清楚，成矿模式暂未建立，虽然目前在地区周边已经显示出较好的锂资源成矿远景，但相关地质勘探依然缺少实际理论依据。已有研究表明平桥矿区中锂主要富集在锂的独立矿物——锂绿泥石，该矿物常与细粒石英和重结晶黄铁矿等矿物共生，部分产于方解石脉中，其产出特征与中低温热液成因的锂绿泥石[7]相似，热液成因特征明显，因此该类锂绿泥石可能是中低温热液作用的产物[8]。碳酸盐岩矿物为热液矿床中重要的脉石矿物，其形成常与主金属矿化关系密切，方解石的微量和稀土元素组成蕴含着丰富成矿信息[9-11]。前期研究发现方解石是六枝平桥萤石-锂矿床中最主要的脉石矿物之一，且锂矿化与部分方解石密切共生，本文对平桥矿区不同期次方解石开展LA-ICP-MS原位元素分析，以期为认识该矿床锂成矿作用提供相关地球化学依据，并探讨其在同类型锂资源地质勘探中的指示作用。

1 区域地质

贵州省六枝特区平桥萤石-锂矿床大地构造位置属上扬子陆块西南缘，处于北西向威宁−六盘水断裂（水城−紫云−南丹断裂局部）和北东向师宗−盘县断裂的夹持部位[12]，即北东角的六盘水叠加褶皱带，其西部为康滇−三江复杂变形区，东南部为右江褶皱带。区域出露地层主要包括泥盆系、

石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系-白垩系。平桥矿区位于燕山期形成的六盘水叠加褶皱带南东端的褶皱隆起区内，区域上主要构造受晚侏罗世-晚白垩世时期发生的燕山运动影响，总体构造形态受近东西向的九层山背斜控制。九层山背斜由西向东沿张锅寨–半坡唐–落洞坝–平桥–洒志一带展布，长度超过25 km，轴迹由北西向和东西向组成，落洞坝以西呈北西向展布，以东呈近东西向展布，在洒志向东倾伏。背斜核部地层为石炭系-二叠系南丹组、下二叠统龙吟组地层，两翼地层为石炭系-二叠系南丹组、下二叠统龙吟组和包磨山组、中二叠统梁山组、栖霞组和茅口组以及三叠系，两翼岩层倾角一般在25°～50°之间，背斜北翼较南稍陡，且倾向和倾角变化较大，倾向20°～50°，倾角40°～60°。

2　矿床地质及方解石产出特征

平桥萤石-锂矿床距贵州省六枝特区郎岱镇南约10 km的平桥村，距六枝城区约35 km。矿区位于九层山背斜东段轴部，区内断裂构造不发育，仅分布少量东西向、北东向及北西向断层（图1）。矿区目前发现东西向、北东向及北西向断层共计4条，断层规模均较小，其延伸多<900 m。其中，F1断层为逆断层，位于矿区中部九层山背斜近轴部，走向近东西，与九层山背斜基本一致，东西延伸约900 m，倾向北，沿倾向尖灭于龙吟组二段碎屑岩内。F2断层为右行走滑断层，断层破碎带宽2～7 m，位于九层山背斜北翼矿区西侧平桥村以西，呈东西向展布，走向延伸约730 m，倾向北。F4断层为左行平移断层，位于九层山背斜北翼矿区西侧平桥村以西800 m，沿北东向展布，走向延伸约120 m。F10断层属于正断层，位于九层山背斜北翼矿区北西平桥村北西，呈北西向展布，走向长620 m。

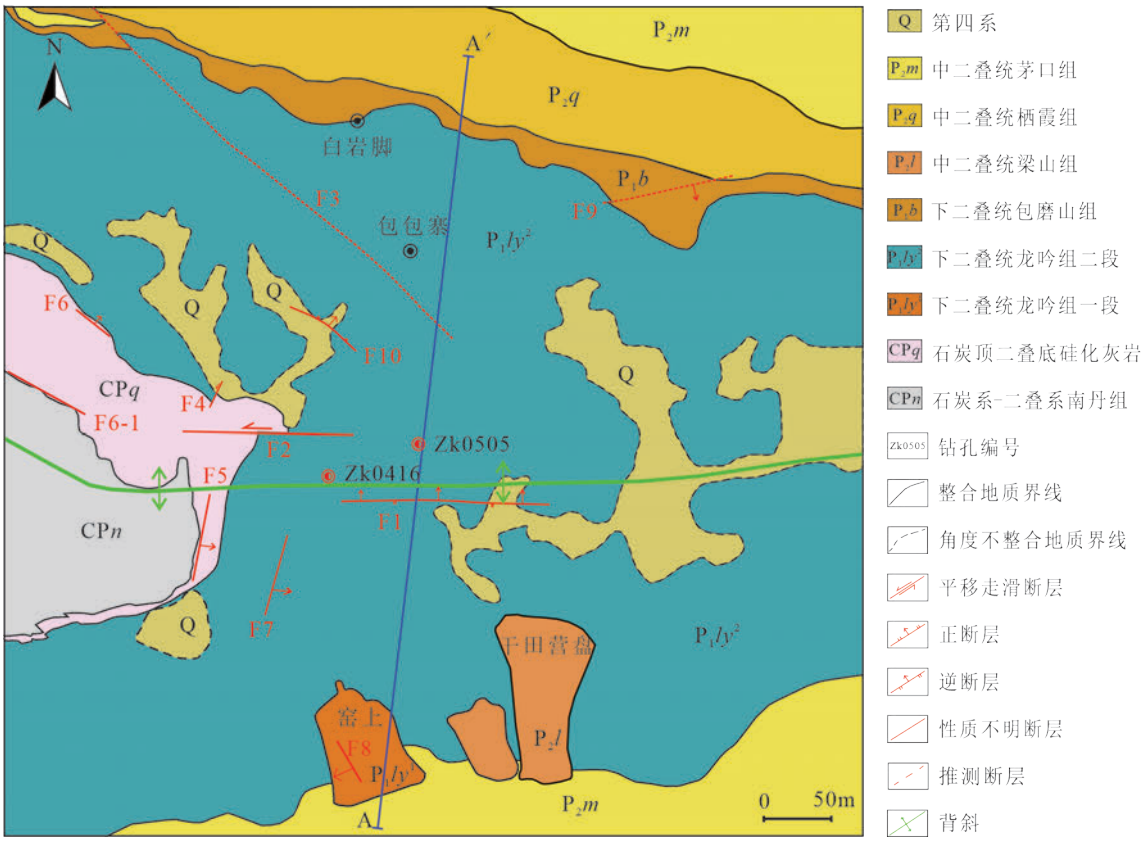


图1　平桥萤石-锂矿床地质图（据文献[5]修改）

Fig. 1.　Geological map of the Pingqiao fluorite-lithium deposit (modified from references[5])

矿区出露地层主要为石炭系-二叠系南丹组（CP*n*）、下二叠统龙吟组（P_1ly）和包磨山组（P_1b）。其中石炭系地层主要分布于九层山背斜核部，二叠系地层主要分布于九层山背斜两翼。硅化蚀变层（CP*q*）为矿区内萤石主要赋矿层位，主要夹持于南丹组（CP*n*）与下二叠统龙吟组一段（P_1ly^1）之间，被划为非地层单元[5]。矿区地层由老到新（图2）依次为：

南丹组（CP*n*）：出露于矿区外围西边平桥−何家地一带沿背斜核部分布，主要为一套灰至深灰色中厚层生物屑泥晶灰岩、燧石灰岩，夹薄层泥岩及薄层黏土岩，厚度>200 m。

硅化蚀变层（CP*q*）：出露于矿区西部阿雨以南平桥以西，沿石炭系南丹组（CP*n*）顶部及下二叠统龙吟组（P_1ly）底部分布。岩性为灰黄-深灰色强硅化灰岩和褐黄-灰绿色强硅化碎裂灰岩/泥灰岩与强硅化角砾岩。该类岩石中常发育萤石化、地开石化和黄铁矿化，气孔状构造发育，为区内萤石矿主要赋存部位[13]，厚0～98 m。

龙吟组一段（P_1ly^1）：为深灰色薄-厚层泥灰岩夹深灰色薄-中厚层灰岩及深灰色薄层至中厚层泥岩、黏土岩。该地层是矿区内最重要含锂岩系，厚70～143 m。其底部为一套泥灰岩，以深灰色薄层钙质黏土岩的出现作为本组开始与下伏南丹组（CP*n*）泥晶灰岩分界，两者呈平行不整合接触。

龙吟组二段（P_1ly^2）：下部为灰黑色薄层含炭质泥岩-黏土岩为主，中部为深灰色薄-中厚层状泥晶灰岩夹泥岩-黏土岩或黏土岩夹灰岩，上部为灰至深灰色薄-中厚层状泥岩-黏土岩、粉砂质黏土岩，厚660～710 m。

目前，矿区内尚未发现岩浆岩出露，也未发现隐伏岩体[14]。

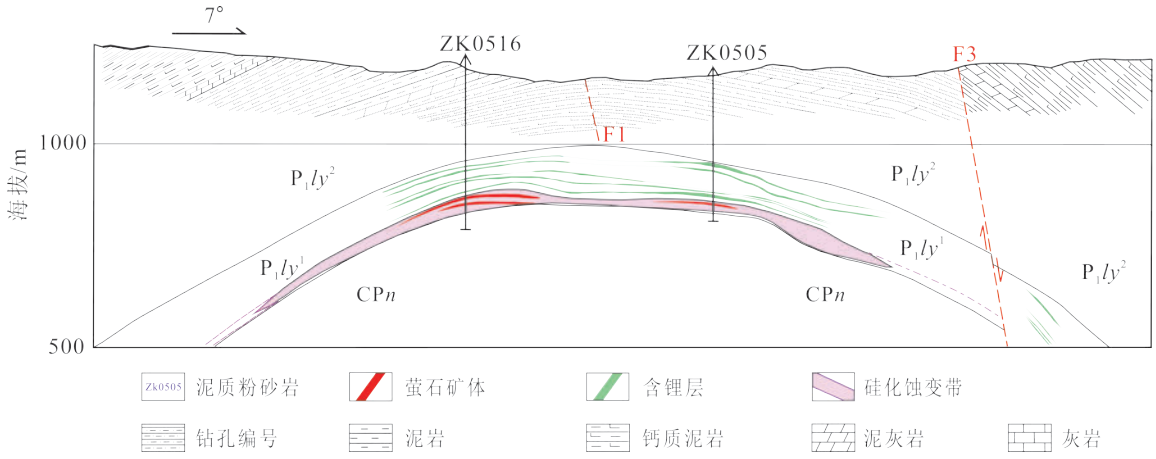
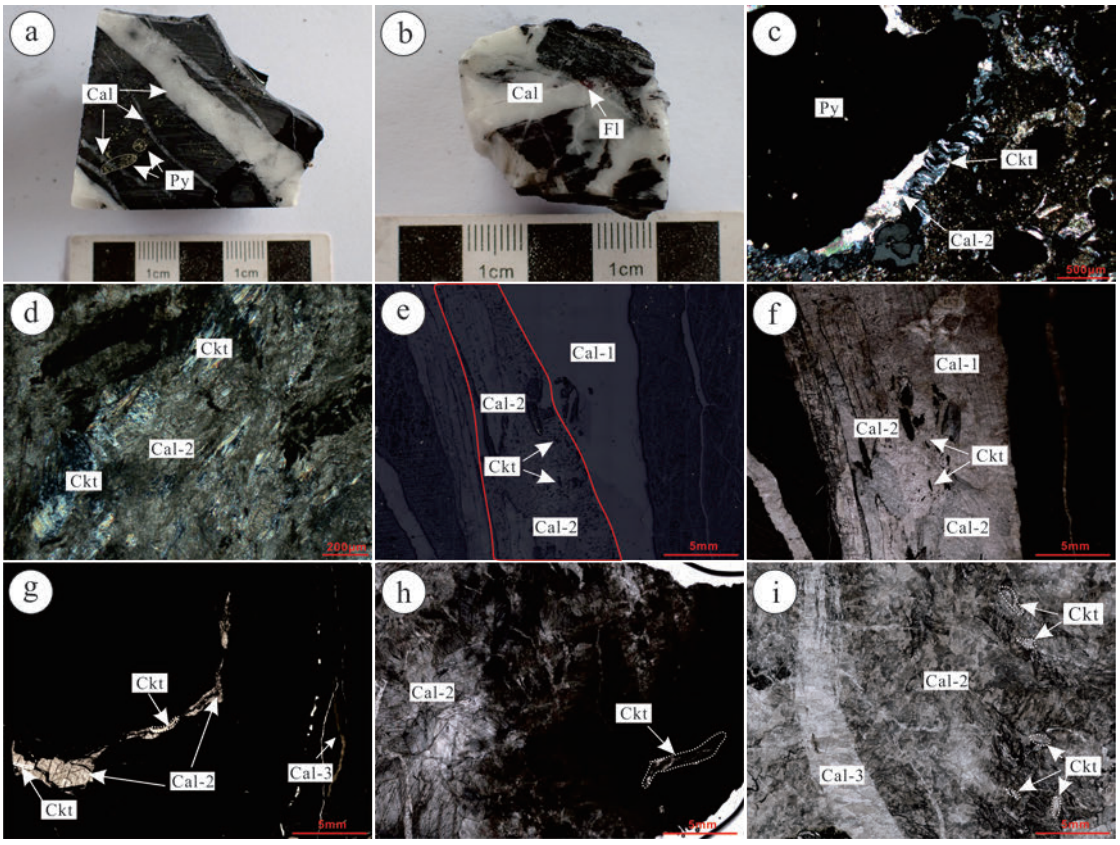


图2 平桥萤石-锂矿床A-A′勘探线剖面图（据文献[5]修改）

Fig. 2. Cross-section of the A-A′ exploration line of the Pingqiao fluorite-lithium deposit (modified from references[5])

平桥矿区中锂资源主要呈层状或似层状产于二叠系龙吟组泥岩及泥质灰岩中，萤石矿产于二叠系龙吟组与石炭系南丹组间硅化破碎带（图2）。目前已查明CaF_2资源量46万t[15]，矿区内锂资源储量丰富，Li_2O含量在0.20%～1.10%，平均品位约为0.40%，初步估计Li_2O资源量达到4万t以上[16]。矿区内萤石矿的矿石矿物以萤石为主（图3b），颜色以淡绿色居多，无色、浅紫色次之，解理发育，常见结构为自形、半自形粒状结构，矿体呈似层状、透镜状产出。该矿区锂资源主要以独立矿物——锂绿泥石形式产出，部分与细粒石英和重结晶的黄铁矿等矿物共生，多呈细粒状或他形浸染状分布于方解石脉中（图3c, d）。区内围岩蚀变主要为硅化、黄铁矿化、方解石化和地开石化，偶见雌雄黄化和金矿化，目前尚未发现工业价值的金矿化[13]。黄铁矿多呈星散状或重结晶团状产出（图3a），方解石和地开石一般呈细脉状顺层或穿层产出。

通过野外、手标本观察和显微镜下观察，矿床中主要脉石矿物为方解石，其中部分含锂绿泥石和黄铁矿。结合矿物共生组合关系，鉴别出该矿区至少存在三期方解石脉（图3e～i），即与锂矿化相关的成矿早期方解石脉（Cal-1）、主成矿期方解石（Cal-2）以及与锂矿化无明显成因联系的成矿后方解石脉（Cal-3）。成矿早期方解石（Cal-1）和主成矿期方解石（Cal-2）常共生，共同形成方解石脉，其中，Cal-1多分布于方解石脉外侧，而Cal-2多分布于方解石脉内侧（图3e, f），表明Cal-1形成略早于Cal-2，两者为同一热液成矿作用的产物。其中，成矿早期方解石（Cal-1）为白色，半透明状，其中无锂绿泥石分布（图3e, f）；主成矿期方解石（Cal-2）多为灰白色，半透明状，这类方解石脉中常分布较多细粒或他形浸染状锂绿泥石，该期方解石常交代成矿早期方解石脉或呈细脉状分布于泥岩中（图3e～i）；与锂矿化无明显关系的成矿后方解石（Cal-3）多呈细脉或网脉状产出，白色，透明或半透明状（图3g, i），该期方解石中无锂绿泥石分布，常穿插交代含锂绿泥石的主成矿期方解石脉（Cal-2），其形成明显晚于锂矿化，属于成矿后热液活动的产物。



a. 泥岩中的方解石脉和星散状黄铁矿集合体；b. 团块状方解石包裹紫色萤石；c. 锂绿泥石与方解石脉分布在重结晶黄铁矿周围；d. 含他形浸染状锂绿泥石的方解石脉；e. 反射光下与锂矿化相关的主成矿期方解石穿插交代成矿早期方解石；f. 透射光下与锂矿化相关的主成矿期方解石穿插交代成矿早期方解石；g. 含锂绿泥石的方解石脉和与锂矿化无关的成矿后方解石脉；h. 含锂绿泥石的团块状方解石；i. 与锂成矿无关的成矿后方解石脉穿插含锂绿泥石的方解石脉；Cal-1−成矿早期方解石；Cal-2−主成矿期方解石；Cal-3−晚于锂矿化的成矿后方解石；Cal−方解石；Py−黄铁矿；Ckt−锂绿泥石；Fl−萤石。

图3　平桥萤石-锂矿床的矿物共生组合及不同期次方解石样品显微镜照片

Fig. 3. Photos showing mineral characteristics of ores and micrographs of calcite samples at different stages in the Pingqia fluorite-lithium deposit

3　样品采集及分析测试方法

本研究分析的样品均采自平桥萤石-锂矿床钻孔，选择最具代表性的区域磨制光片，通过光学

显微镜寻找与方解石共生的疑似锂绿泥石的矿物（图3c, d），利用激光剥蚀等离子体质谱分析仪（LA-ICP-MS）和电子探针分析该矿物，激光剥蚀结果显示其锂含量接近锂绿泥石中Li百分含量的理论值（1.33%），且SEM-EDS分析能谱图显示该矿物Al/Si原子比约为5:3，确定该矿物为锂的独立矿物——锂绿泥石，在此基础上开展不同期次的方解石原位元素含量分析。此测试分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成，使用的仪器为RESOlution-SE 193nm ArF激光剥蚀系统和Agilent7900 ICP-MS，测试过程中激光频率为5 Hz，束斑直径为50 μm，单次背景信号测试时间为20s，样品测量时间为50 s，每分析15个点则测一组标样。测试前先使用标样SRM610对ICP-MS性能进行优化，使仪器达到最佳的灵敏度和电离效率（U/Th≈1）、尽可能小的氧化物产率（ThO/Th<0.3%）和低的背景值。测试采用多外标单内标方式校正；NIST610进行灵敏偏移校正，以NIST612为外标，碳酸盐Ca元素的标准值做内标对其它元素含量进行校正，为保证数据质量，使用碳酸盐粉末压片MACS-3来监控。采用ICPMSDataCal软件[17,18]进行数据处理，分析结果表明多数元素分析误差低于10%。

4 分析测试结果

4.1 微量元素

六枝平桥萤石-锂矿中锂资源成矿阶段不同类型的方解石微量元素分析结果如表1所示，元素变化特征见微量元素箱状图（图4）。分析结果表明：

1）与锂矿化有关的成矿早期方解石（Cal-1，n=9）Na含量为17.5×10^{-6}～46.9×10^{-6}（中值29.5×10^{-6}）；Mg含量为880×10^{-6}～4 611×10^{-6}（中值1029×10^{-6}）；Si含量为<112×10^{-6}～207×10^{-6}（中值126×10^{-6}）；Mn含量为287×10^{-6}～507×10^{-6}（中值342×10^{-6}）；Fe含量为249×10^{-6}～1569×10^{-6}（中

表 1 平桥萤石-锂矿床中方解石样品微量元素含量（×10^{-6}）

Table 1. Contents of trace elements of calcite samples from the Pingqiao fluorite-lithium deposit (×10^{-6})

元素	成矿早期方解石（n=9）				主成矿期方解石（n=36）				成矿期后方解石（n=14）			
	最小值	最大值	中值	均值	最小值	最大值	中值	均值	最小值	最大值	中值	均值
Al	3.17	23.9	8.39	9.79	0.04	28.4	4.73	6.09	1.00	518	12.0	48.1
Si	<112	207	126	/	<119	236	121	/	36.2	3591	156	574
Na	17.5	46.9	29.5	29.9	1.87	41.7	22.3	20.9	0.60	1206	625	553
K	<1.79	2.49	1.40	/	<1.38	5.47	1.23	/	0.16	91.2	14.1	16.1
Mn	287	507	342	364	<0.41	369	133	/	3.26	111	54.8	55.3
Fe	249	1569	678	806	366	2706	1320	1257	296	1549	397	802
Mg	880	4611	1029	1721	2.65	1568	899	652	1406	2639	2216	2168
Sr	966	1708	1260	1258	45.4	2136	1109	876	356	1828	902	882
Ni	<0.12	0.21	0.14	/	<0.11	0.34	0.15	/	0.003	0.34	0.18	0.16
Cu	<0.08	0.05	0.05	/	<0.06	0.30	0.05	/	<0.06	0.31	0.05	/
Zn	<0.47	0.36	0.24	/	<0.38	0.45	0.28	/	0.06	0.40	0.21	0.21
Ti	<0.16	0.27	0.19	/	<0.14	0.64	0.14	/	<0.12	16.0	0.14	/
V	1.08	8.31	2.98	3.83	<0.03	4.52	0.63	/	0.95	26.1	11.7	/
Cd	<0.16	0.10	0.08	/	<0.10	0.26	0.11	/	<0.10	0.59	0.10	/
Rb	0.002	0.02	0.01	0.009	<0.01	0.02	0.006	/	<0.01	0.49	0.008	/
Li	0.06	0.50	0.17	0.20	<0.02	0.30	0.05	/	<0.02	11.1	0.09	/

注：“/”指未计算。

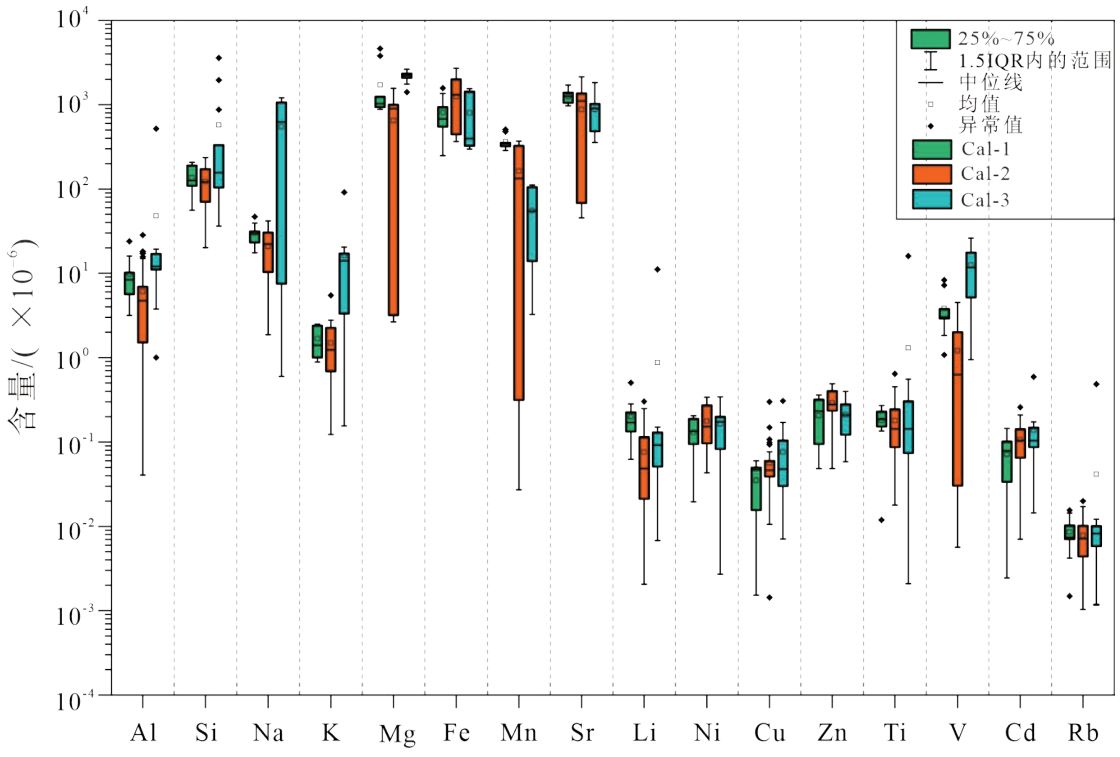


图4　平桥萤石-锂矿床方解石样品微量元素箱状图

Fig. 4. Box diagram of trace elements of calcite samples from the Pingqiao fluorite-lithium deposit

值678×10⁻⁶）；Sr含量为966×10⁻⁶～1708×10⁻⁶（中值1260×10⁻⁶）；Li含量为0.06×10⁻⁶～0.50×10⁻⁶（中值0.17×10⁻⁶）。

2）与锂矿化有关的主成矿期方解石（Cal-2，*n*=36）Na含量为1.87×10⁻⁶～41.7×10⁻⁶（中值22.3×10⁻⁶）；Mg含量为2.65×10⁻⁶～1568×10⁻⁶（中值899×10⁻⁶）；Si含量为<119×10⁻⁶～236×10⁻⁶（中值121×10⁻⁶）；Mn含量为<0.41×10⁻⁶～369×10⁻⁶（中值133×10⁻⁶）；Fe含量为366×10⁻⁶～2706×10⁻⁶（中值1320×10⁻⁶）；Sr含量为45.4×10⁻⁶～2136×10⁻⁶（中值1 109×10⁻⁶），Li含量为<0.02×10⁻⁶～0.30×10⁻⁶（中值0.05×10⁻⁶）。

3）与锂矿化无关的成矿后方解石（Cal-3，*n*=14）Na含量为0.60×10⁻⁶～1206×10⁻⁶（中值625×10⁻⁶）；Mg含量为1406×10⁻⁶～2639×10⁻⁶（中值2216×10⁻⁶）；Si含量为36.2×10⁻⁶～3591×10⁻⁶（中值156×10⁻⁶）；Mn含量为3.26×10⁻⁶～111×10⁻⁶（中值54.8×10⁻⁶）；Fe含量为296×10⁻⁶～1549×10⁻⁶（中值397×10⁻⁶）；Sr含量为356×10⁻⁶～1 828×10⁻⁶（中值902×10⁻⁶）；Li含量为<0.02×10⁻⁶～11.1×10⁻⁶（中值0.09×10⁻⁶）。

总体而言，平桥萤石–锂矿床中方解石多数微量元素含量相对较低，其含量多<10×10⁻⁶，但相对富集Si、Na、Mg、Fe、Sr和Mn元素，其含量多>100×10⁻⁶，暗示成矿流体中相对富集这些元素，硅化、黄铁矿化和白云石化与该矿区锂矿化关系密切，这从含锂绿泥石方解石脉中常伴生有细粒石英和白云石及黄铁矿可以得到佐证。值得注意的是，成矿早期和主成矿期方解石多数微量元素组成基本一致，表明两者的成矿流体来源具有一定演化关系和继承性，主成矿期方解石中Al、Li和V元素含量略低于成矿早期方解石，可能是由于随着成矿过程Li的富集，流体中的Al、Li和V元素参与成矿被部分消耗导致含量降低。而成矿后方解石相对成矿期方解石富集Al、Na、K、Mg、Cu、V元素，相对亏损Fe和Mn元素，与成矿期方解石微量元素含量特征差异明显，暗示成矿后与成矿期方解石的流体来源可能存在一定的差异性。

4.2 稀土元素地球化学特征

六枝平桥萤石-锂矿中锂资源成矿阶段方解石样品稀土元素组成和计算的特征参数见表2，使用球粒陨石稀土元素数据[19]标准化获得其稀土元素配分模式图如图5所示。

表 2 平桥萤石-锂矿床中方解石稀土元素含量（×10^{-6}）及特征参数

Table 2. The REE element contents (×10^{-6}) and parameters of calcite samples from the Pingqiao fluorite-lithium deposit

元素	成矿早期方解石（*n*=9）				主成矿期方解石（*n*=36）				成矿期后方解石（*n*=14）			
	最小值	最大值	中值	均值	最小值	最大值	中值	均值	最小值	最大值	中值	均值
La	0.01	0.07	0.03	0.04	<0.001	0.15	0.005	/	<0.001	0.99	0.13	/
Ce	0.05	0.46	0.18	0.21	0.003	0.60	0.03	0.09	0.01	5.35	0.41	1.15
Pr	0.01	0.09	0.05	0.05	0.000 5	0.12	0.02	0.03	0.003	1.33	0.09	0.29
Nd	0.10	0.87	0.39	0.42	0.003	1.04	0.22	0.28	0.03	11.2	0.72	2.34
Sm	0.24	1.42	0.52	0.70	0.004	1.53	0.62	0.66	0.05	9.49	0.46	1.81
Eu	0.20	0.58	0.32	0.38	0.008	0.79	0.36	0.32	0.01	2.31	0.09	0.42
Gd	0.71	3.43	1.44	1.82	0.08	4.84	1.82	2.11	0.08	11.9	0.46	2.28
Tb	0.11	0.61	0.27	0.31	0.01	1.02	0.32	0.38	0.01	1.92	0.08	0.37
Dy	0.72	3.91	1.67	1.95	0.10	6.78	1.93	2.51	0.08	11.7	0.46	2.25
Ho	0.14	0.72	0.31	0.36	0.01	1.33	0.34	0.48	0.01	2.07	0.08	0.40
Er	0.33	1.73	0.75	0.83	0.03	3.14	0.77	1.11	0.05	5.24	0.23	1.03
Tm	0.03	0.20	0.09	0.10	0.003	0.34	0.09	0.11	0.005	0.66	0.03	0.14
Yb	0.13	1.07	0.44	0.47	0.01	1.52	0.48	0.56	0.03	4.57	0.21	0.94
Lu	0.02	0.13	0.05	0.06	0.0009	0.15	0.05	0.06	0.004	0.65	0.03	0.13
Y	4.57	23.1	9.52	11.6	0.67	87.8	12.2	27.0	0.39	55.2	2.01	10.3
ΣREE	2.80	15.3	6.51	7.67	0.28	21.0	7.63	8.71	0.60	68.9	3.55	13.8
ΣLREE	0.62	3.50	1.55	1.78	0.03	3.40	1.49	1.39	0.13	30.1	1.87	6.27
ΣHREE	2.18	11.8	5.03	5.89	0.25	19.1	5.70	7.04	0.28	38.8	1.58	7.53
ΣCe/ΣY	0.23	0.50	0.29	0.32	0.09	0.52	0.16	0.23	0.21	1.55	1.06	0.96
δEu	0.77	1.48	0.94	1.05	0.47	1.23	0.69	0.77	0.52	0.68	0.58	0.60
δCe	0.89	1.20	1.02	1.03	0.23	1.70	0.86	0.82	0.35	1.27	0.91	0.86
Sm/Nd	1.15	2.46	1.67	1.72	0.52	8.95	2.18	3.05	0.49	1.74	0.64	0.76
La/Ho	0.04	0.29	0.10	0.13	<0.0003	0.31	0.05	/	<0.05	4.62	1.29	/
Y/Ho	29.1	39.6	33.0	33.4	29.1	79.9	45.5	49.8	20.7	37.4	23.9	24.9
$(La/Yb)_N$	0.02	0.26	0.06	0.08	<0.0002	0.19	0.04	/	<0.01	1.54	0.29	/
$(La/Sm)_N$	0.01	0.06	0.04	0.04	<0.0002	0.34	0.02	/	<0.02	0.63	0.18	/
$(Gd/Yb)_N$	2.63	7.03	2.83	3.87	2.29	7.63	3.14	3.85	0.70	2.41	1.79	1.70

注：“/”指未计算；ΣCe/ΣY代表轻重稀土比值；δEu和δCe由下列公式求得：$\delta Eu=2\times Eu_N/(Sm_N+Gd_N)$, $\delta Ce=2\times Ce_N/(La_N+Pr_N)$。

与锂矿化有关的成矿早期方解石（Cal-1，*n*=9）的ΣREE在2.80×10^{-6}～15.3×10^{-6}之间（中值6.51×10^{-6}），轻重稀土比值（LREE/HREE）为0.23～0.50（中值为0.29），以Eu异常不明显或弱正异常（δEu值范围为0.77～1.48，中值0.94）和Ce异常（δCe值范围为0.89～1.20，中值1.02）不明显为特征，Y/Ho值在29.1～39.6（中值33.0）之间，其稀土配分模式为相对较富集MREE与HREE和中等亏损LREE的左倾型（图5a）。

与锂矿化有关的主成矿期方解石（Cal-2，*n*=36）的ΣREE为0.28×10^{-6}～21.0×10^{-6}（中值

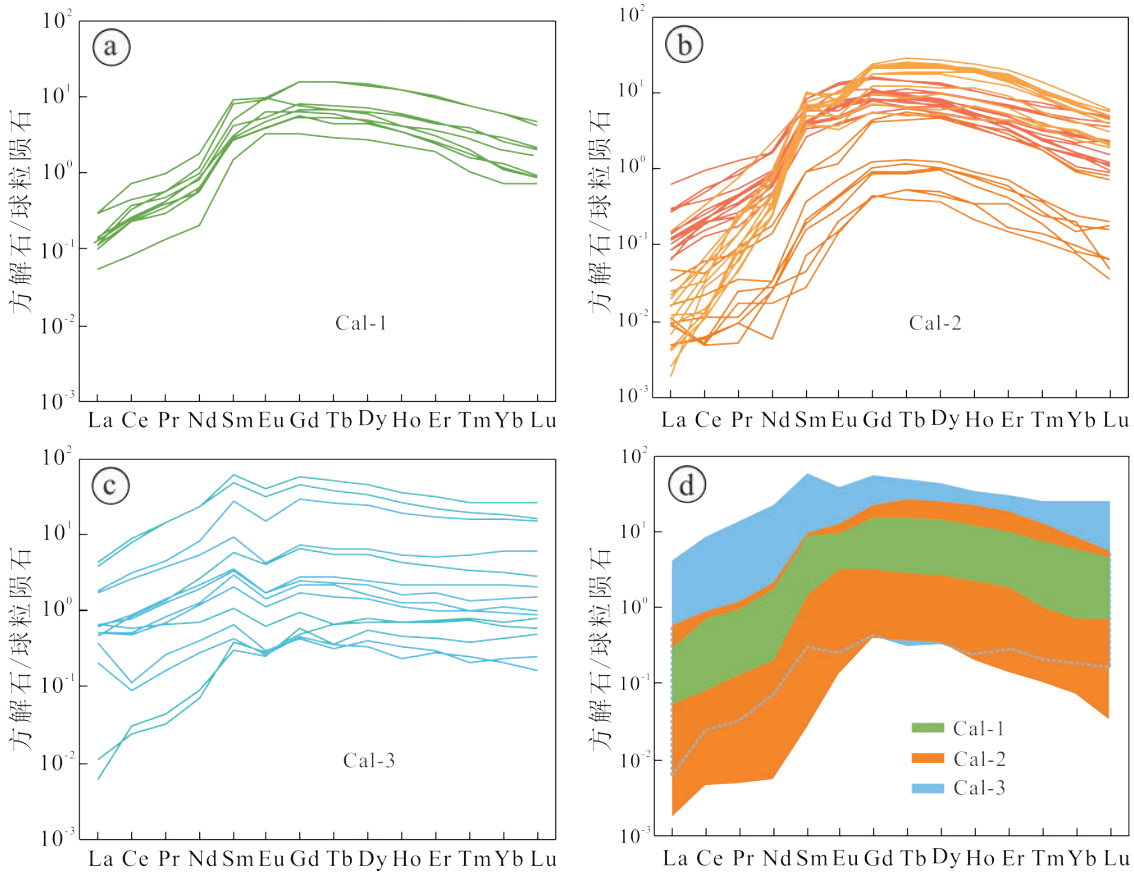


图5　平桥萤石-锂矿床方解石样品稀土元素配分图

Fig. 5. Chondrite-normalized REE patterns of calcite samples from the Pingqiao fluorite-lithium deposit

7.63×10^{-6}），轻重稀土比值（LREE/HREE）为0.09～0.52（中值0.16），多数样品呈现出Eu负异常（δEu值范围为0.47～1.23，中值0.69）和Ce异常变化范围较大（δCe值范围为0.23～1.70，中值0.86），Y/Ho比值在29.1～79.9（中值45.5）之间，其稀土配分模式为富集MREE与HREE和强烈亏损LREE的左倾型（图5b）。

此外，与锂绿泥石无交代关系的成矿后方解石（Cal-3，n=14）的ΣREE在0.60×10^{-6}～68.9×10^{-6}之间（中值3.55×10^{-6}），轻稀土具有相对较弱的亏损，轻重稀土比值LREE/HREE为0.21～1.55（中值1.06），以Eu负异常明显为特征（δEu值范围为0.52～0.68，中值0.58），但Ce异常变化范围较大，多数异常不明显（δCe值范围为0.35～1.27，中值0.91），Y/Ho值在20.7～37.4（中值23.9）之间，其稀土配分模式多接近REE平坦型，弱亏损LREE，轻重稀土之间分异最小（图5c）。

总体而言，该矿区方解石样品稀土元素含量变化范围较大（图5d），其ΣREE（不含Y）含量范围在0.28×10^{-6}～68.9×10^{-6}之间，$(La/Yb)_N$为0.0002～1.54，一般<1.00，轻重稀土比值（ΣLREE/ΣHREE）变化范围较大（0.09～1.55），多数样品LREE亏损特征明显，其$(La/Sm)_N$为0.0002～0.63，$(Gd/Yb)_N$为0.70～7.63，指示HREE之间的分馏程度明显高于LREE之间的分馏程度，且大多数样品La相对Sm亏损明显。从稀土元素配分模式图来看，成矿早期和主成矿期方解石ΣREE和稀土元素配分模式具有相似性，均呈现出相对富集MREE和HREE的现象（图5a, b），表明它们为同一成矿作用产物，具有相似的物源。而成矿后方解石稀土配分模式多则呈现为REE平坦型（图5c），与上述两期方解石稀土元素组成差异明显，暗示其可能为富Li成矿流体后期热液活动的产物。

5 讨论

5.1 方解石微量元素

六枝平桥萤石-锂矿床是一类产于构造蚀变带岩石的中低温热液矿床[16]，石炭系顶部的碳酸盐岩和二叠系底部的硅酸盐硅钙界是主要赋矿层位。已有研究表明成矿过程中流体来源复杂，并且水-岩相互作用通常会改变成矿流体的性质，导致成矿元素沉淀，对成矿流体的形成与演化过程起着重要作用[6]。由于不同程度水-岩相互作用的影响，方解石中的微量元素会经历不同程度的活化迁移，而成矿流体中的部分元素也会进入方解石而被消耗，形成流体与岩石之间元素的迁入和迁出，导致其中微量元素含量变化明显。

由于Al、Na、Mg、Si、Mn、Fe和Sr等元素的离子半径与Ca^{2+}半径相似，这些微量元素与Ca元素具有相似的地球化学性质和特征，易于进入方解石晶格中替代Ca^{2+}，致使方解石中这些元素含量往往高于其他微量元素。此外，Sm与Nd的地球化学性质上十分相似，在成矿过程中不易发生分离，因此Sm/Nd值能够较好地反映源区的特性[20]。本研究表明，主成矿期方解石Sm/Nd值在0.52～8.95之间（中值2.18），而与锂矿化无关的成矿后方解Sm/Nd值相对较低，仅在0.49～1.74之间（中值0.64），它们Sm/Nd值差异明显，表明成矿期和成矿后方解石在物质来源与形成过程存在一定的差异，可能为不同成矿阶段产物。

5.2 方解石稀土元素对成矿流体性质的指示

前人对不同成因的方解石稀土元素含量分析发现：与岩浆作用相关方解石的ΣREE含量较高（$>100\times10^{-6}$），与岩浆作用无关的方解石中ΣREE含量较低（$<100\times10^{-6}$），且变化范围较大[21]。平桥矿区方解石样品ΣREE含量变化范围较大，其稀土总量（ΣREE）均$<100\times10^{-6}$（含量为0.28×10^{-6}～68.9×10^{-6}），结合研究区内无岩浆活动信息，本文认为该矿床方解石的稀土元素主要来源于沉积岩，而与岩浆作用无关，这与目前钻孔所揭露的地质事实相吻合。

此外，δEu和δCe与成矿物理化学条件密切相关[10,22]，主要受外界温度和氧化还原条件控制。研究表明当方解石结晶温度>250 ℃时，Eu^{3+}会受热化学影响还原为Eu^{2+}，造成温度250 ℃以上结晶的方解石Eu亏损而呈负异常[23,24]。在还原条件下，Eu^{3+}转变成Eu^{2+}，粒子半径增大，不易与Ca^{2+}发生类质同象进入矿物晶格中，从而造成方解石呈现出Eu负异常特征[25]。平桥萤石-锂矿床包裹体研究结果表明其成矿温度在110～240 ℃之间，其中方解石形成温度为130～190 ℃[6]，均低于250 ℃，表明温度变化不是导致成矿期到成矿后方解石逐渐呈现出明显Eu负异常的主要原因。成矿早期方解石（Cal-1）表现出Eu异常不明显或微弱正异常特征（δEu值范围为0.77～1.48，中值0.94），主成矿期方解石（Cal-2）多呈现出Eu负异常特征（δEu值范围为0.47～1.23，中值0.69），从成矿早期到主成矿期方解石δEu逐渐减小且呈现出较明显负异常特征，结合主成矿期方解石交代的锂绿泥石常与重结晶黄铁矿共生的矿化特征，上述两期方解石δEu变化趋势可能反映了成矿期流体由弱氧化向较还原条件演化。成矿后解石（Cal-3）呈现出明显的Eu负异常（δEu值范围为0.52～0.68，中值0.58），表明成矿后环境相较于成矿期更为还原，这可能是成矿期结束后存在更还原的热液流体侵位至矿区范围形成了成矿期后方解石所致。综上可见，本区锂资源成矿期热液流体从相对氧化向相对还原演化，成矿后可能存在更还原的流体混入。

δCe异常通常由成矿流体的pH和氧逸度等因素所决定[26]，Ce^{3+}易氧化为Ce^{4+}，在高氧逸度环境（相对氧化）中Ce^{4+}具有较低的溶解度[27]，Ce^{4+}容易与成矿流体分离，从而优先被铁锰氢氧化物、黏土矿物或有机质吸附、沉淀[28]，致使这些沉积物中呈现Ce正异常，而成矿流体中呈现Ce负异常，

强Ce负异常的流体交代方解石，使得方解石呈现Ce负异常现象。研究表明，Ce对pH值的变化更加敏感，在碱性环境下易被氧化成Ce^{4+}与成矿流体分离，使得成矿流体中呈现Ce负异常[29]。上述研究可以看出，本矿床成矿早期方解石（Cal-1）无明显Ce异常；主成矿期方解石Ce异常变化范围较大，多数方解石无Ce异常或微弱Ce负异常，部分方解石呈现出明显Ce负异常特征；成矿后方解石多呈现无Ce异常或Ce负异常，若指示成矿环境则代表氧化环境，与前文中δEu异常结果显示成矿后环境相对还原的结果相悖，因此分析主成矿期和成矿后部分方解石出现明显Ce负异常特征有两种可能：1）锂的赋矿地层为二叠系龙吟组钙质泥岩和石炭系南丹组碳酸岩，均为海相沉积地层，由于海水自身具有Ce负异常特征[30,31]，因此在成矿过程中流体与围岩发生不同程度的水-岩相互作用，致使主成矿期和成矿后方解石部分继承了海水的Ce负异常特征；2）这些呈现明显Ce负异常特征的方解石测得的La、Ce和Pr元素含量比较低，部分含量甚至低于最低检测线，测试误差可能会较大，计算出的δCe值并不准确，导致方解石的Ce负异常特征可能并不能有效指示成矿流体的特征。

通过分析方解石稀土元素Y/Ho和La/Ho值特征，可以进一步探究各类方解石的成矿流体来源。Y与Ho在流体运移中表现出相似的地球化学行为[32]，由于Y、Ho分异受流体成分影响的特性，Y/Ho与La/Ho值的双变量关系图解可有效地反映成矿流体来以及成矿期次，不同流体（海水、卤水等）的Y/Ho值有明显的差异，同源脉石矿物的Y/Ho-La/Ho图解大体呈水平分布[33,34]。本研究表明，平桥矿区成矿早期（Cal-1）、主成矿期（Cal-2）和成矿后（Cal-3）方解石样品投点分别在Y/Ho-La/Ho图解上呈水平分布（图6），表明同一期次方解石成矿流体来源和成矿过程相似。其中成矿早期和成矿期方解石投点在图解中基本重合呈同一水平线，说明Cal-1和Cal-2两期方解石成矿流体来源较一致。而与锂矿化关系微弱的成矿后方解石（Cal-3）与成矿期方解石之间投点不在同一水平线上，表明成矿后流体来源与成矿期不一致，暗示矿区内方解石的形成可能至少经历了两期性质不同流体的成矿作用。

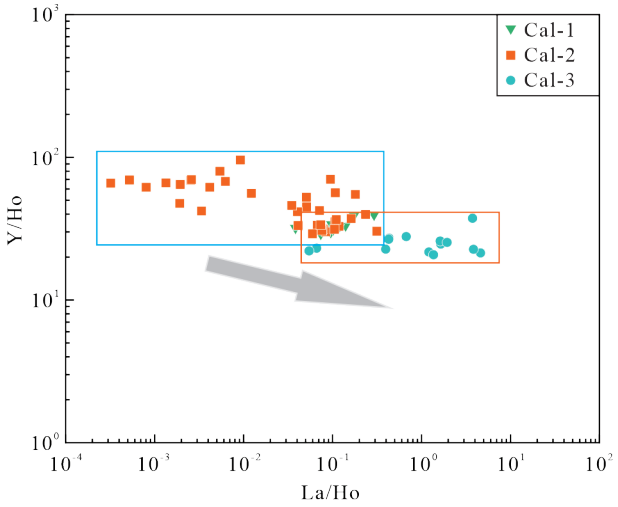


图6　平桥萤石-锂矿床方解石样品Y/Ho-La/Ho图解

Fig. 6.　Plot of Y/Ho-La/Ho of calcite samples from the Pingqiao fluorite-lithium deposit

5.3 方解石REE对锂资源地质勘探的指示

由于REE^{3+}与Ca^{2+}的离子半径相近，故REE能以类质同象形式进入方解石晶格，但$LREE^{3+}$离子半径比$HREE^{3+}$更接近Ca^{2+}，从而优先进入方解石晶格。稀土元素在方解石-流体体系中的分配系数随稀土元素原子序数的增加而减小，使方解石往往呈现LREE富集、HREE亏损特征[35-37]。本研究发

现，六枝平桥萤石-锂矿床成矿期方解石稀土配分模式呈现出相对富集MREE和HREE的特征，其配分模式明显区别于成矿后方解石。前人对中国西南地区（湘中至滇黔桂）金、锑矿床中脉石矿物的稀土元素特征做了大量研究工作，研究发现成矿期方解石或萤石普遍呈现出LREE亏损、MREE和HREE富集的稀土配分模式，非成矿期方解石或萤石则表现为LREE富集型或平坦型的稀土配分模式，例如泥堡金矿[38]、黔西南板其金矿[39]、锡矿山锑矿[40]、苗龙金-锑矿[41]、水银洞金矿[42]等矿床。前人将金-锑矿床成矿期与非成矿期碳酸盐微量和稀土元素特征的明显差异作为重要找矿标志之一[39,40]，平桥萤石-锂矿的方解石稀土元素配分特征与金-锑矿床相似，其方解石稀土元素地球化学特征作为矿区内找矿标志具有可行性。

平桥萤石-锂矿的锂资源成矿范围较大，在矿区外围也有强烈的锂矿化信息，锂资源的分布情况以及深部是否含有隐伏锂矿体尚缺少实际依据，矿区内锂矿体多分布在深灰色泥灰岩或钙质泥岩中，缺少有效的锂资源找矿指示剂。本研究发现，矿区内方解石发育并且存在与锂资源矿化关系密切、具有特殊稀土元素特征的方解石，可以与锂矿化无关的成矿后方解石区分开来。若考虑在矿区内及外围选择性地开展不同类型的方解石REE地球化学填图工作，合理利用具有M-HREE富集特征的方解石与锂矿化关系密切这一信息，并结合其他地球化学信息综合分析，可为本区锂资源地质勘探提供重要依据。

6 结论

1）矿区中方解石相对富集Si、Na、Mg、Fe、Sr和Mn，其含量多>100×10^{-6}，表明成矿流体相对富集这些元素。成矿早期和主成矿期方解石多数微量元素含量保持相对一致，两者的成矿流体来源具有一定演化关系和继承性，而成矿后方解石相对成矿期方解石微量元素含量特征差异较大，暗示成矿后与成矿期方解石的流体来源可能存在一定的差异性。

2）矿区中方解石稀土元素含量较低且变化范围大，Eu的异常特征可作为平桥矿区成矿流体氧化还原条件有效指示剂。成矿早期到主成矿期方解石δEu逐渐减小且呈现出较明显负异常特征，可能反映了成矿期流体由弱氧化向较还原条件演化；成矿后解石呈现出明显的Eu负异常，成矿后可能存在更还原的流体混入。

3）成矿期方解石具有相对富集MREE、HREE，亏损LREE的稀土元素特征，明显区别于成矿后方解石。可考虑在矿区开展方解石REE地球化学填图工作，利用方解石稀土元素组成特征为矿区及外围锂资源地质勘探提供重要依据。

致谢：野外采样工作中得到了贵州省地矿局113地质大队陈星工程师、105地质大队陈发恩工程师及其他技术人员的帮助与支持；实验分析测试得到了中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室LA-ICP-MS和SEM实验室老师的指导和帮助，在此一并表示感谢！

参考文献：

[1] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189–1209.

[2] 钟海仁, 孙艳, 杨岳清, 等. 铝土矿(岩)型锂资源及其开发利用潜力[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 898–916.

[3] Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, et al. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits[J]. Ore Geology Reviews, 2012, 48: 55–69.

[4] 王晨. 试论全球锂矿资源分布与潜力分析[J]. 西部资源, 2018(1): 7–8.

[5] 贵州省地矿局一一三地质大队. 贵州省六枝特区平桥萤石(锂)矿详查(终)报告[R]. 2021.

[6] Zou H, Xiao B, Gong D X, et al. Origin and tectonic setting of Pingqiao fluorite-lithium deposit in the Guizhou, southwest Yangtze Block, China[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 143: 104755.

[7] 郭唯明, 王登红, 李鹏, 等. Sb-Li组合: 罕见的矿化组合及锂的赋存状态[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1296–1308.

[8] 叶霖, 向震中, 吴涛, 等. 贵州六枝平桥锂资源热液成因锂绿泥石的发现及意义[J]. 矿物学报, 2024, 44(1): 58.

[9] Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3605–3618.
[10] Debruyne D, Hulsbosch N, Muchez P. Unraveling rare earth element signatures in hydrothermal carbonate minerals using a source–sink system[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72: 232–252.
[11] Zhou J X, Wang X C, Wilde S A, et al. New insights into the metallogeny of MVT Zn-Pb deposits: A case study from the Nayongzhi in South China, using field data, fluid compositions, and *in situ* S-Pb isotopes[J]. American Mineralogist, 2018, 103(1): 91–108.
[12] 刘添益, 金廷福, 冯开友, 等. 贵州六枝平桥萤石矿控矿因素与找矿标志分析[J]. 四川有色金属, 2023(1): 34–37.
[13] 陈星, 陈昌阔, 黄庆, 等. 贵州六枝平桥萤石矿床与晴隆大厂锑矿床含矿层特征的对比研究[J]. 贵州地质, 2021, 38(2): 213–219.
[14] 张建忠, 左亚林, 陈远兴. 贵州沿河北部地区萤石—重晶石矿地质特征及找矿前景分析[J]. 西部探矿工程, 2014, 26(10): 153–155+160.
[15] 王景腾, 王世贵, 赖银. 贵州六枝平桥萤石矿矿床地质特征及控矿因素研究[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(11): 94–96.
[16] 王世贵, 王景腾, 张伟, 等. 贵州省六枝特区平桥萤石矿的组分特征及其意义[J]. 四川地质学报, 2022, 42(S2): 37–42.
[17] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. Chemical Geology, 2008, 257(1/2): 34–43.
[18] Liu Y S, Hu Z C, Zong K Q, et al. Reappraisement and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(15): 1535–1546.
[19] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. Geological Society of London Special Publications, 1989, 42(1): 313–345.
[20] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 194–205.
[21] Graf J L Jr. Effects of Mississippi valley-type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, viburnum trend, southeast Missouri[J]. The Journal of Geology, 1984, 92(3): 307–324.
[22] 段其发. 湘西—鄂西地区震旦系—寒武系层控铅锌矿成矿规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.
[23] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. Chemical Geology, 1991, 93(3/4): 219–230.
[24] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2016.
[25] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 89–90.
[26] 梁峰, 毕献武, 冯彩霞, 等. 云南富乐铅锌矿床碳酸盐矿物化学特征及其对成矿作用的指示[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3418–3430.
[27] Möller P. Lanthanoids as a geochemical probe and problems in lanthanoid geochemistry distribution and behaviour of lanthanoids in non-magmatic-phases[M]. Systematics and the Properties of the Lanthanides. Dordrecht: Springer, 1983: 561–616.
[28] 赵彦彦, 李三忠, 李达, 等. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义[J]. 大地构造与成矿学, 2019, 43(1): 141–167.
[29] Elderfield H, Sholkovitz E R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1987, 82(3/4): 280–288.
[30] Shimizu H, Masuda A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation[J]. Nature, 1977, 266: 346–348.
[31] Elderfield H, Upstill-Goddard R, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(4): 971–991.
[32] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 155(1–2): 77–90.
[33] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1995, 119(2): 213–223.
[34] 黄智龙, 李文博, 陈进, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. 矿床地质, 2003, 22(2): 199–207.
[35] Zhong S J, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25℃ and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3): 443–453.
[36] Rimstidt J D, Balog A, Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(11): 1851–1863.
[37] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters[J]. Chemical Geology, 1990, 82: 159–186.
[38] 戢兴忠, 陈强, 刘旭, 等. 贵州泥堡金矿床热液方解石地球化学特征及地质意义[J]. 矿床地质, 2020, 39(5): 785–804.
[39] 王加昇, 韩振春, 李超, 等. 黔西南板其卡林型金矿床方解石REE、Fe、Mn元素特征及其对找矿的指示意义[J]. 大地构造与成矿学, 2018, 42(3): 494–504.
[40] 胡阿香, 文静, 彭建堂. 湘中锡矿山锑矿床方解石稀土元素地球化学及其找矿指示意义[J]. 矿物学报, 2023, 43(1): 38–48.
[41] 孙国涛, 沈能平, 苏文超, 等. 贵州苗龙金锑矿床方解石微量元素、Sr-Nd同位素地球化学特征及其意义[J]. 矿物学报, 2016, 36(3): 404–412.
[42] Su W C, Hu R Z, Xia B, et al. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China[J]. Chemical Geology, 2009, 258(3/4): 269–274.