

白云鄂博西矿区伴生型萤石矿床的稀土元素 地球化学特征及其指示意义

刘思晗^{1,2}, 王春连², 刘殿鹤^{2,3}, 王 军², 柯昌辉², 游 超⁴, 周博文¹

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 3. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871; 4. 中国地质大学(武汉) 地质调查研究院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 内蒙古白云鄂博伴生型萤石矿床是举世瞩目的超大型矿床,但萤石成因目前仍然存在争议。本文在系统研究白云鄂博西矿区地质特征及含萤石矿石分布规律的基础上,针对萤石矿石与赋矿 H8 白云岩开展了主量、微量、稀土元素地球化学研究。结果表明:西矿区萤石属于白云石型矿石,萤石和白云岩的稀土元素特征均为轻稀土元素相对富集,重稀土元素相对亏损,萤石和白云岩稀土元素配分曲线具有相似性;所有样品均表现出 Ba、Th、Sm、Ce 的含量相对较高,特别是 Ba、Th 的含量明显偏高,矿区萤石单矿物 δEu 值为 0.93~1.14,既有正异常又有负异常, δCe 值为 1.15~2.11,平均 1.51,表现为 Ce 的正异常。综合研究区萤石矿床地质、微量、稀土元素特征和 $(Y+La)-Y/La$ 、 $Y/Ho-La/Ho$ 、 $Tb/Ca-Tb/La$ 关系图,结合前人对萤石成矿流体的研究结果,认为白云鄂博西矿区伴生型萤石矿属于中高温热液交代型矿床,矿床成因与我国典型沉积改造型、热液填充型萤石矿床不同,与侵入花岗岩无关,主要成矿物质 F 和 Ca 元素源自加里东期钙质碳酸岩岩浆衍生的中高温流体对早期白云岩的交代作用。

关键词: 萤石矿; 稀土元素; 热液交代; 物质来源; 白云鄂博

中图分类号: P595; P578.3⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)05-0903-13

REE geochemical characteristics of associated fluorite deposit in the west mine of Bayan Obo and its indicative significance

LIU Si-han^{1,2}, WANG Chun-lian², LIU Dian-he^{2,3}, WANG Jun², KE Chang-hui², YOU Chao⁴ and ZHOU Bo-wen¹

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 4. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: The Bayan Obo associated fluorite deposit in Inner Mongolia is a super-large deposit attracting worldwide attention, but the genesis of the deposit is still controversial. Based on the systematic study of the geological characteristics and the distribution of fluorite-bearing ores in the western Bayan Obo mine, the geochemical study of major, trace and rare earth elements of fluorite ore and ore-bearing H8 dolomite was carried out in this paper. The

收稿日期: 2021-12-23; 接受日期: 2022-06-26; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005); 地质调查局地质矿产调查评价专项项目(DD20221684, DD20190816, DD20190606); 国家自然科学基金项目(42072114); 科技成果转化项目(HE2122, HE2133)

作者简介: 刘思晗(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为矿床地球化学, E-mail: 1098649056@qq.com; 通讯作者: 王春连, 研究员, 博士生导师, 主要从事沉积学及矿床学方面的研究, E-mail: wangchunlian312@163.com。

网络首发时间: 2022-08-11; 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20220810.1711.002.html>

results show that the fluorite deposit in the west mine belongs to the dolomite-type ore. The REE characteristics of both fluorite and dolomite are relatively enriched in LREE and depleted in HREE. The REE distribution patterns of fluorite and dolomite have similar synchronization. The contents of Ba, Th, Sm and Ce in all samples are relatively high, especially the contents of Ba and Th are obviously high. The δEu values of fluorite ores in the mining area range from 0.93 to 1.14, with both positive and negative anomalies. The δCe values range from 1.15 to 2.11, with an average of 1.51, showing positive anomalies of Ce. Based on the geological characteristics of fluorite deposit, trace and rare earth elements and plots of $(\text{Y}+\text{La})-\text{Y}/\text{La}$, $\text{Y}/\text{Ho}-\text{La}/\text{Ho}$ and $\text{Tb}/\text{Ca}-\text{Tb}/\text{La}$, combined with previous studies on metallogenic fluid in fluorite, it is concluded that the associated fluorite deposit in the west Bayan Obo mine belongs to medium-high temperature, hydrothermal metasomatism type fluorite deposit. Different from typical sedimentary-reworked and hydrothermal filling fluorite deposits in China, the genesis of the deposit has nothing to do with intrusive granite, and the main ore-forming materials of F and Ca elements are derived from the metasomatism of early dolomite rocks by medium-high temperature fluids derived from Caledonian calcareous carbonate rocks.

Key words: fluorite; REE; hydrothermal metasomatism; material source; Bayan Obo

Fund support: Central Public Interest Scientific Institution Basal Research Fund (KK2005); Project of China Geological Survey (DD20221684, DD20190816, DD20190606); National Natural Science Foundation of China (42072114); Transformation Projects of Scientific and Technological Achievements (HE2122, HE2133)

萤石是一种非常重要的非金属矿产资源,除被应用于冶金、玻璃、陶瓷、水泥等行业外,已成为新能源、新材料、国防科技与国民科技等新产业发展不可或缺的战略资源(杨晓勇等, 2015; Fan *et al.*, 2016; 陈军元等, 2021; 王春连等, 2022)。萤石是中国的优势矿种,截止至2020年,中国已查明萤石储量4 200万吨,约占世界萤石储量的13.3%,位居第二(中华人民共和国自然资源部, 2020)。萤石在中国分布广泛但不均匀,主要集中于中国北部、东南部 and 西南部,矿床类型包括沉积改造型、热液充填型和伴生型。萤石成矿主要受母岩性质、岩浆活动及断裂构造控制,其中燕山期花岗岩在萤石的成矿作用中扮演着关键的角色,在已探明的萤石资源量中,属于燕山期的占91%(王吉平等, 2014)。

内蒙古白云鄂博矿床是世界闻名的超大型 Fe-Nb-REE 矿床,同时也是大型的伴生型萤石矿床,萤石储量达到1.3亿吨(李春龙等, 2015),对白云鄂博萤石资源的有效利用能够大幅度提高我国萤石资源的保障年限。然而关于白云鄂博萤石矿床的成因,众多研究学者持有不同的观点,主要有:①沉积成岩叠加后期热液交代成因(孟庆润, 1992);②碳酸岩岩浆侵入成因(刘铁庚, 1985; 范宏瑞等, 2006);③同生沉积成矿,叠加后期的交代成矿(杨晓勇等, 2010)。争论的焦点集中于萤石矿床到底是热液成因还是沉积成因。尽管已经形成了各种成因

认识,但很少有人从萤石单矿物的角度去解释矿床成因,究其原因是白云鄂博矿床的萤石颗粒较细,且混杂着大量的稀土矿物颗粒,单矿物的分选十分困难,需要较高的技术水平。本次研究挑选了白云鄂博西矿区含萤石的白云岩与萤石单矿物,进行了主、微量、稀土元素地球化学测试,通过萤石地球化学特征,同时结合以往区域地质、稀土元素、萤石流体包裹体等研究资料,尝试从萤石单矿物地球化学特征的角度分析研究区萤石成因,以期指导研究区的找矿、勘探工作。

1 地质概况

1.1 区域地质背景

白云鄂博矿床地处内蒙古自治区中部,大地构造上位于华北克拉通北缘,毗邻中亚造山带(Smith *et al.*, 2000),处于华北陆块北缘西段白云鄂博裂谷带内(图1a),一般认为在晚元古代华北克拉通北缘开始发育了包括狼山-白云鄂博裂谷系在内的一系列大陆缘裂谷系(王楫等, 1992)。区内褶皱和断层发育,并伴随岩浆岩的多次侵入,稀土资源的富集及裂谷的演化与白云鄂博地区大规模的碳酸岩岩浆活动有密切关联(Yang *et al.*, 2011)。白云鄂博区域上为一大型复背斜,轴向近东西,其中的小背斜和小向斜具有不同的产状,研究区内不同时期地

(岩)层的构造各具特征,受多期次构造变形改造,具有强烈褶皱变形的特征。断裂构造发育,后期断裂对早期有继承、切割,乌兰宝力格深大断裂及宽

沟断裂带在区内近东西向发育,其中乌兰宝力格深大断裂距离白云鄂博矿区北 10 km;宽沟断裂带与乌兰宝力格深断裂相交于矿区东部(图 1b)。

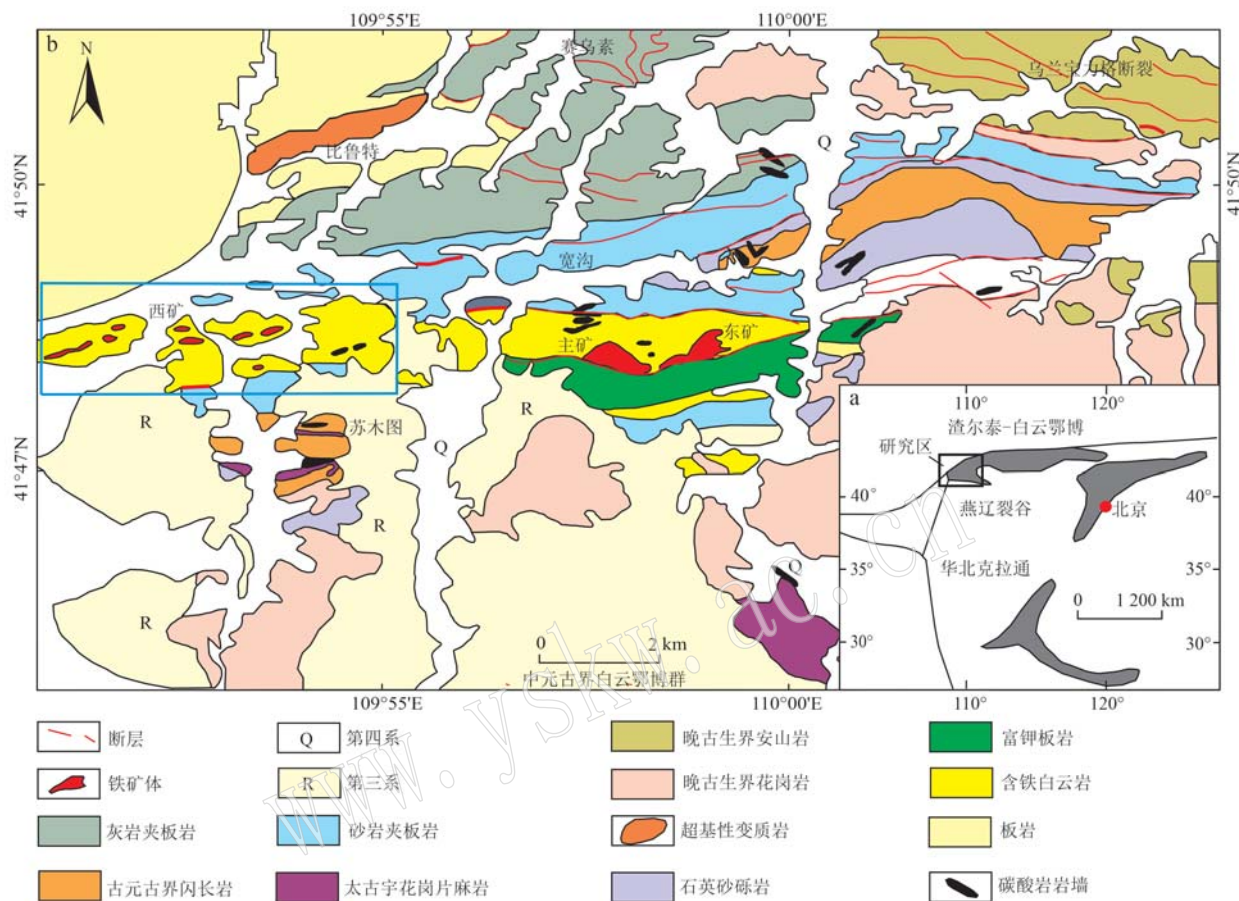


图 1 研究区大地构造纲要图(a, 据柯昌辉等, 2021a, 2021b)和白云鄂博区域地质简图(b, 据 Fan *et al.*, 2016)

Fig. 1 Tectonic sketch map of study area (a, modified from Ke Changhui *et al.*, 2021a, 2021b) and regional geological map of Bayan Obo(b, modified from Fan *et al.*, 2016)

1.2 矿床地质特征

矿区内构造主要发育褶皱及断裂。其中褶皱有宽沟背斜、北部向斜、南部向斜等(张凤仙, 2010), 断裂构造以东西向为主, 次为北西向和南北向, 断裂性质以逆断层为主, 正断层次之。矿区出露地层主要为中元古界白云鄂博群, 为一套陆源碎屑岩、碳酸盐岩组合, 局部可见少量火山岩(张培善等, 1986)。H8 白云岩为主要赋矿层位, 岩段分布范围较广, 在背斜南部岩性为白色或淡棕色结晶白云岩, 并略呈片状构造。白云岩大部分均受矿化作用的影响而呈棕色, 其中大部分含稀土矿物及星散状萤石, 该赋矿白云岩上覆地层主要为一套硅质板岩、云母片岩、石英岩(H9), 该套地层发育强烈的钾化、金云母化、霓长岩化、碳酸盐化。矿区东部与南

部发育大量海西期花岗岩(张宗清等, 2003), 区内岩脉广泛发育, 主要为辉绿岩脉、钠长岩脉、闪长岩脉、碳酸岩脉等。围岩蚀变主要有铁矿化、钠闪石化、萤石化、长石化、云母化。随着岩性的不同和距离铁矿体的远近, 蚀变种类和强弱程度也有所差异, 一般近矿围岩蚀变作用强, 铈、稀土含量高, 远矿围岩蚀变和矿化作用弱(王楫等, 1992)。

矿区内有三大矿化段, 分为主矿、东矿和西矿。本次研究的西矿区位于主矿以西直至阿布达断层, 东西向长约 10 km, 南北宽约 1 km, 处于一个近东西向的向斜构造中(图 2)。向斜核部为黑云母化板岩, 翼部为白云岩中间过渡带, 铁矿与萤石矿即赋存在两翼的白云岩中。

西矿区萤石与铁矿伴生, 多呈条带状分布。铁

矿石类型包括条带状、层纹状、团块状和浸染状,按照全铁含量分为高品位矿石、中品位矿石、低品位矿石3种,其中低品位铁矿石中含脉石矿物较多,以萤石、钠辉石、稀土矿物为主。伴生型萤石矿主要与低品位铁矿石共生。萤石常呈粒状,颜色多为淡紫色至深紫色,无色萤石较为少见,常充填于磁铁矿晶粒之间,或与鳞片状赤铁矿、重晶石、稀土矿物呈

层纹状、条带状产出,萤石含量随铁矿石品位增高而逐渐降低。高品位矿石中萤石含量在10%(体积分数,下同)以下,中品位矿石中萤石含量在10%~18%,低品位矿石中萤石含量15%~24%(王吉平等,2014)。其中,中元古界白云鄂博群为主要赋矿单元(赖小东,2013),由灰岩、板岩、白云岩等组成,厚度较大,岩相变化剧烈。

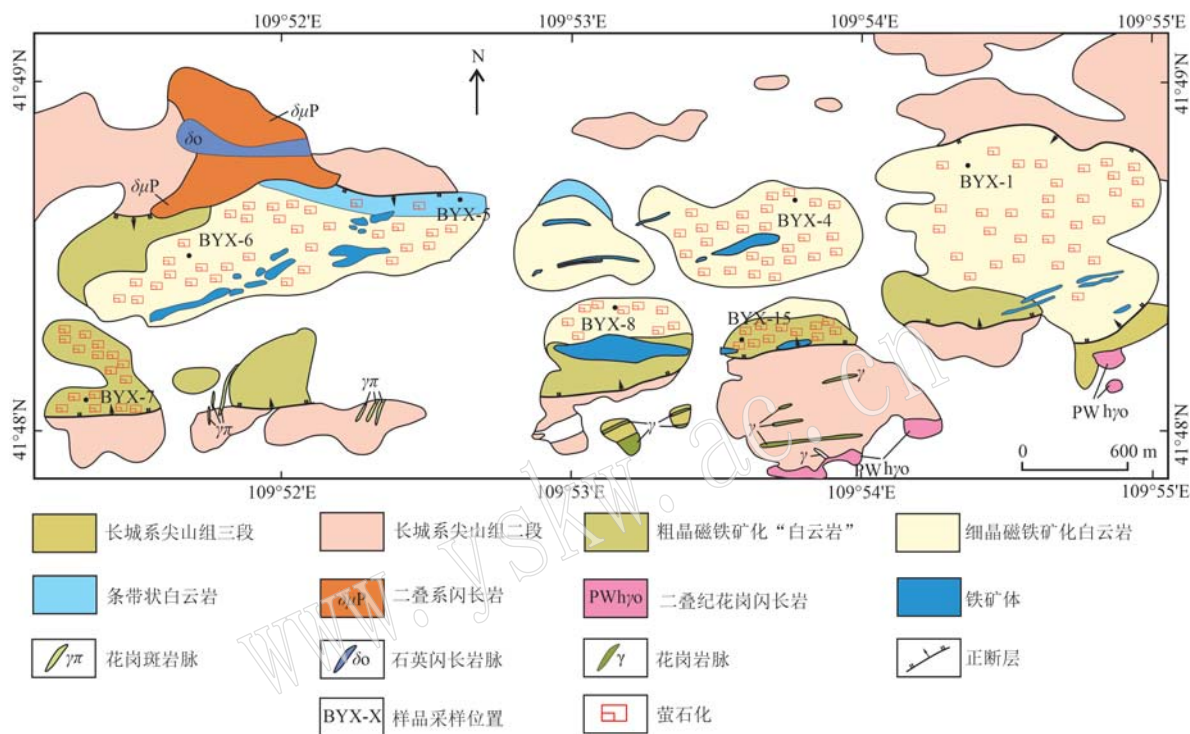


图2 白云鄂博西矿地质图(据柯昌辉等,2021a,2021b)

Fig. 2 Geological map of Bayan Obo deposit(modified after Ke Changhui *et al.*, 2021a, 2021b)

西矿区萤石与白云岩关系密切,本区常见白云岩呈脉状侵入到富钾板岩、碳质板岩内,萤石通常赋存于白云岩与板岩的接触带上,以条带状萤石为主要特征。接触带内带相比于外带萤石矿化强度更高(柯昌辉等,2021a)。西矿区萤石颗粒大小一般在0.03~1 cm,部分晚期细脉中的萤石达1~3 cm,主要呈条带状产出(图3a,3b),少部分呈团块状(图3c)。共生矿物有赤铁矿(图3d)、白云石(图3e)、磁铁矿(图3f)、氟碳铈矿等。萤石在偏光显微镜下主要显深浅不同的紫色,颜色常不均匀,负高突起。萤石中往往包裹细小的稀土矿物颗粒,使单矿物挑选工作较为困难。经野外与萤石显微照片观察总结,西矿区萤石成矿阶段分为两期,萤石种类分为3种,主要为早期与磁铁矿、赤铁矿共生的条带状萤石(图3d)、浸染状萤石(图3f)以及晚期细脉状萤石

(图3e)。

2 样品采集与分析

对白云鄂博西矿区H8赋矿白云岩进行了样品采集,采样位置见图2,共采集7件样品,单个样重1 kg左右。样品单矿物分选由北京加里东能源技术开发有限公司完成,分选后萤石纯度大于99%,其中的一块样品单独挑选出粗粒萤石及细粒萤石,共挑选出8个萤石单矿物样品。主要进行了主量元素、稀土和微量元素分析。白云岩主量元素的测定由国家地质实验测试中心完成,测试在X射线荧光光谱仪(PW4400)上进行,FeO应用氢氟酸-硫酸溶样、重铬酸钾滴定的容量法测试,分析精度优于2%。白云岩稀土元素及微量元素测试由国家地质

实验测试中心完成,萤石单矿物稀土元素及微量元素测试由中国地质科学院矿产资源研究所完成。稀土元素与微量元素均采用 ICP-MS 法进行测试分析,

测试在等离子质谱分析仪(PE300Q)上进行。仪器对 REE 检测下限为 $n \times 10^{-13} \sim n \times 10^{-12}$; 分析结果的相对误差小于 10%, 多数小于 3%。

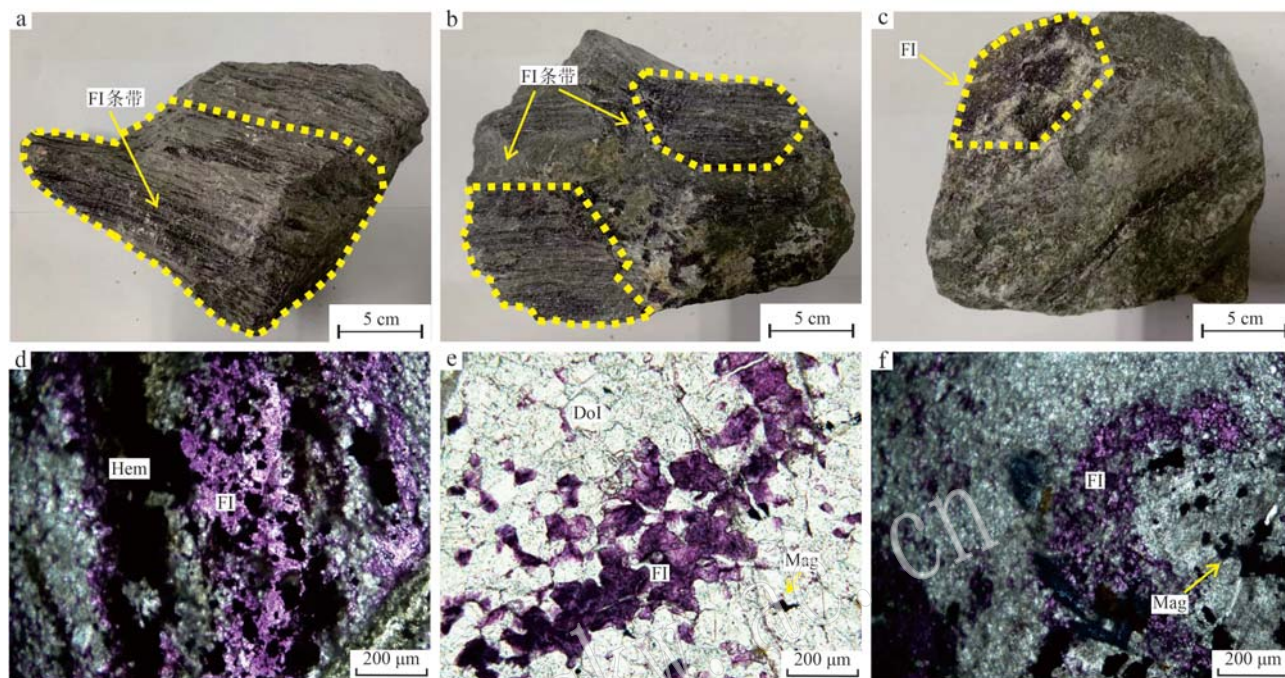


图3 白云鄂博西矿区萤石矿石特征

Fig. 3 Characteristics of fluorite ore in the west mine of Bayan Obo

a、b—条带状萤石; c—团块状萤石; d—单偏光下条带状萤石与赤铁矿条带共生; e—单偏光下的脉状萤石; f—单偏光下浸染状萤石;
FI—萤石; Hem—赤铁矿; Dol—白云石; Mag—磁铁矿

a, b—banded fluorite; b—clumpy fluorite; d—symbiosis of banded fluorite and hematite bands under single polarized light; e—vein fluorite under single polarized light; f—disseminated fluorite under single polarized light; FI—fluorite; Hem—hematite; Dol—dolomite; Mag—magnetite

3 结果与分析

3.1 主量元素地球化学特征

本次采集的白云岩样品中,白云石含量 50%~70%(体积分数,下同),颗粒细小(50~100 μm),属于细粒白云岩;萤石含量 20%~30%(图 3a~3c),菱铁矿、磁铁矿、赤铁矿等含量 10%~20%。由白云岩样品全岩主量元素分析(表 1)可以看出,样品主要氧化物是 CaO、MgO 和 Fe₂O₃,且不同样品中 CaO 和 MgO 含量差异较大, CaO 含量在 20.25%~30.67%之间, MgO 含量在 9.79%~13.19%之间。F 元素在白云鄂博矿床中主要以萤石和稀土矿物氟碳铈矿的形式存在,平均含量为 2.48%~17.60%, Na₂O 平均含量在 0.01%~3.10%,说明该类型矿石的钠交代作用较弱。综合手标本观察与全岩主量元素分析可知西矿区萤石矿石属于白云石型萤石矿石

(于俊芳, 2020)。

3.2 微量元素地球化学特征

白云岩中大离子亲石元素 Rb 的含量为 $0.75 \times 10^{-6} \sim 5.05 \times 10^{-6}$, 平均值为 2.14×10^{-6} ; Sr 含量为 $1735.00 \times 10^{-6} \sim 3644.00 \times 10^{-6}$, 平均值为 2436.43×10^{-6} ; Ba 的含量为 $444.00 \times 10^{-6} \sim 9629.00 \times 10^{-6}$, 平均值为 2882.57×10^{-6} ; 高场强元素 Nb 含量为 $97.00 \times 10^{-6} \sim 513.00 \times 10^{-6}$, 平均值为 237.00×10^{-6} ; Zr 含量为 $9.15 \times 10^{-6} \sim 49.70 \times 10^{-6}$, 平均值为 23.12×10^{-6} ; Hf 含量为 $1.04 \times 10^{-6} \sim 4.04 \times 10^{-6}$, 平均值为 2.48×10^{-6} ; Th 含量为 $82.00 \times 10^{-6} \sim 440.00 \times 10^{-6}$, 平均值为 191.57×10^{-6} ; U 含量为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 1.42 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.40×10^{-6} 。白云岩亏损 Sr、Zr、U、Ti 元素,富集 Th、Ba、La、Nd、Y 等元素(表 1)。

萤石中大离子亲石元素 Rb 的含量为 $0.14 \times 10^{-6} \sim 2.18 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.59×10^{-6} ; Sr 含量为 $1456.76 \times 10^{-6} \sim 3166.22 \times 10^{-6}$, 平均值为 2005.88

表1 西矿区白云岩主元素($w_B/\%$)及微量元素、稀土元素($w_B/10^{-6}$)分析结果Table 1 Major($w_B/\%$) and trace, rare earth ($w_B/10^{-6}$) elements analytical results of dolomite rock in west mine

样品号	BYX-1	BYX-4	BYX-5	BYX-6	BYX-7	BYX-8	BYX-15
SiO ₂	1.27	0.39	0.94	0.59	4.20	0.77	23.93
Al ₂ O ₃	0.05	0.05	0.03	0.03	0.11	0.08	0.17
CaO	28.51	25.32	30.67	28.75	20.25	23.97	25.22
Fe ₂ O ₃	19.85	14.70	10.28	9.98	27.48	20.24	8.68
FeO	11.73	10.02	7.87	8.51	11.82	9.65	4.71
K ₂ O	0.06	0.04	0.03	0.03	0.28	0.09	0.64
MgO	9.79	12.01	12.95	13.19	10.37	11.67	10.69
MnO	1.64	1.86	1.51	1.33	2.83	2.01	1.30
Na ₂ O	0.13	<0.01	<0.01	0.01	0.44	0.05	3.10
P ₂ O ₅	0.88	1.42	0.44	0.83	0.35	0.09	0.59
TiO ₂	0.23	0.05	0.09	0.16	0.26	0.05	0.10
LOI	26.28	34.33	35.14	37.04	24.38	31.05	15.11
TOTAL	100.42	100.19	99.95	100.45	102.77	99.72	94.24
F	17.60	2.48	5.79	3.74	2.93	6.89	13.60
Rb	1.11	1.29	0.77	0.75	5.05	2.07	3.97
K	0.06	0.04	0.03	0.03	0.28	0.09	0.64
Ba	737.00	9 629.00	444.00	663.00	985.00	3 617.00	4 103.00
Th	214.00	144.00	162.00	126.00	173.00	440.00	82.00
U	0.06	0.05	0.48	0.29	0.16	0.37	1.42
Nb	513.00	110.00	97.00	209.00	278.00	181.00	271.00
Sr	2 168.00	3 644.00	1 735.00	2 515.00	2 067.00	2 209.00	2 717.00
P	0.88	1.42	0.44	0.83	0.35	0.09	0.59
Zr	19.90	9.15	20.50	49.70	11.80	12.50	38.30
Hf	2.26	1.04	2.38	4.04	2.68	1.47	3.47
Ti	1 159.00	0.05	0.09	0.16	0.26	188.00	0.10
La	904.00	4 846.00	895.00	1 969.00	2 538.00	1 262.00	1 896.00
Ce	6 049.00	10 360.00	4 701.00	9 374.00	6 084.00	5 177.00	8 622.00
Pr	842.00	1 127.00	688.00	1 064.00	768.00	688.00	1 075.00
Nd	2 817.00	3 403.00	2 316.00	3 277.00	2 278.00	4 515.00	3 258.00
Sm	232.00	200.00	133.00	207.00	142.00	266.00	255.00
Eu	47.60	36.10	21.80	44.20	23.50	43.40	47.90
Gd	105.00	87.70	47.70	93.60	39.70	72.80	128.00
Tb	9.69	8.90	4.94	10.10	3.95	6.58	10.10
Dy	34.80	32.20	18.60	36.10	13.30	24.70	31.70
Ho	4.62	4.37	2.78	4.61	1.89	3.59	4.21
Er	10.60	10.50	6.91	9.22	4.06	8.29	9.87
Tm	0.89	0.89	0.72	0.75	0.44	0.86	0.92
Yb	4.79	4.51	3.97	3.83	2.56	4.66	5.39
Lu	0.56	0.52	0.47	0.44	0.31	0.53	0.63
Y	129.00	101.00	85.30	107.00	47.00	111.00	107.00
ΣREE	11 062.55	20 121.69	8 840.89	16 093.85	11 899.71	12 073.41	15 344.72
LREE	10 891.60	19 972.10	8 754.80	15 935.20	11 833.50	11 951.40	15 153.90
HREE	170.95	149.59	86.09	158.65	66.21	122.01	190.82
LREE/HREE	63.71	133.51	101.69	100.44	178.73	97.95	79.41
(La/Yb) _N	135.37	770.74	161.71	368.76	711.14	194.26	252.32
δEu	0.93	0.83	0.84	0.97	0.96	0.95	0.81
δCe	1.70	1.09	1.47	1.59	1.07	1.36	1.48

$\times 10^{-6}$; Ba 含量为 $575.40 \times 10^{-6} \sim 2\,064.88 \times 10^{-6}$, 平均值为 890.02×10^{-6} ; 高场强元素 Nb 含量为 $64.57 \times 10^{-6} \sim 241.02 \times 10^{-6}$, 平均值为 126.83×10^{-6} ; Zr 含量为 $11.10 \times 10^{-6} \sim 52.55 \times 10^{-6}$, 平均值为 34.12×10^{-6} ; Hf 含量为 $1.21 \times 10^{-6} \sim 5.29 \times 10^{-6}$, 平均值为 3.54×10^{-6} ; Th 的含量为 $7.67 \times 10^{-6} \sim 378.87 \times 10^{-6}$, 平均值为 78.74×10^{-6} ; U 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 3.35 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.56×10^{-6} 。萤石亏损 La、U、Ti、Zr 元素, 富集 Ba、Sr、Th、Y 等元素(表 2)。

萤石与白云岩中的微量元素含量整体上较为相似, 在微量元素蛛网图(图 4)中, 萤石与白云岩均表现出高场强元素 U、Ti、Zr 的亏损, 呈现相似的特征及变化趋势。

3.3 稀土元素地球化学特征

本文稀土元素分类采用二分法, 轻稀土元素

(LREE)由 La~Eu 组成, 重稀土元素(HREE)由 Gd~Lu+Y 组成。

白云岩 ΣREE 介于 $8\,840.89 \times 10^{-6} \sim 20\,121.69 \times 10^{-6}$ 之间, 平均 $13\,633.83 \times 10^{-6}$, $\delta\text{Eu}=0.81 \sim 0.97$, 平均值 0.90, 变化较小, 总体表现为 Eu 的负异常; $\delta\text{Ce}=1.07 \sim 1.70$, 平均值 1.39; $\text{LREE}/\text{HREE}=63.71 \sim 178.73$, 平均值 107.92, 属于轻稀土元素富集型; $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=135.37 \sim 770.74$, 平均值 648.57。稀土元素分布均表现为 LREE 富集, HREE 亏损。

萤石单矿物的 ΣREE 为 $403.99 \times 10^{-6} \sim 15\,322.28 \times 10^{-6}$, 平均值 $5\,047.32 \times 10^{-6}$, LREE 为 $358.79 \times 10^{-6} \sim 15\,168.53 \times 10^{-6}$, HREE 为 $45.19 \times 10^{-6} \sim 153.74 \times 10^{-6}$, $\text{LREE}/\text{HREE}=7.94 \sim 98.66$ 。萤石单矿物的 ΣREE 较高, 是区域广泛发育的稀土矿化的结果, 这也导致 REE 变化范围较大。萤石单矿物的稀土元

表 2 西矿区萤石单矿物微量元素、稀土元素分析结果

$w_{\text{B}}/10^{-6}$

Table 2 Trace elements and rare earth elements analytical results of fluorite in west mine

样品号	BYX-1	BYX-4	BYX-5	BYX-6(细)	BYX-6(粗)	BYX-7	BYX-8	BYX-15
Rb	0.14	0.15	2.18	0.27	0.51	0.36	0.27	0.80
Ba	566.79	1 365.75	666.64	133.58	139.72	2 064.88	575.40	1 607.38
Th	31.16	18.73	37.15	104.83	7.67	25.44	378.87	26.10
U	0.01	0.02	3.35	0.20	0.34	0.04	0.32	0.19
Nb	241.02	73.92	68.72	161.37	204.12	131.93	69.02	64.57
Sr	1 781.22	2 043.79	1 456.76	1953.97	2 003.30	2 588.67	1 053.12	3 166.22
Zr	37.71	32.81	44.55	43.32	52.55	21.98	11.10	28.94
Hf	4.35	3.31	5.29	4.32	3.68	3.71	1.21	2.41
Ti	249.00	53.00	385.00	374.00	692.00	221.00	60.00	105.00
La	58.18	613.47	585.64	103.01	1 944.90	1 601.63	436.25	44.31
Ce	437.71	1 794.68	3 428.32	790.00	8 928.19	3 951.94	2 221.34	183.81
Pr	61.96	188.67	426.56	81.72	1 183.61	443.35	388.92	26.57
Nd	227.44	630.64	1 452.96	261.10	2 873.55	1 473.21	1 874.36	87.61
Sm	25.40	57.59	102.44	25.89	198.34	113.53	164.38	12.45
Eu	7.00	13.31	19.31	6.77	39.94	21.40	26.19	4.05
Gd	17.65	29.04	39.05	16.46	58.14	40.67	45.46	11.79
Tb	3.01	4.84	5.06	2.98	10.38	5.44	5.57	2.29
Dy	19.64	27.83	25.33	18.69	42.44	24.71	24.53	14.94
Ho	4.37	5.54	5.19	3.93	6.95	4.60	4.52	3.18
Er	12.75	16.80	19.71	10.69	26.46	16.93	18.23	8.06
Tm	1.45	1.75	1.71	1.02	1.44	1.26	1.13	0.80
Yb	7.57	9.13	9.37	4.82	7.15	6.63	5.72	3.73
Lu	0.92	1.13	1.19	0.54	0.78	0.81	0.62	0.42
Y	282.89	208.17	224.09	293.61	342.55	209.02	299.29	181.57
ΣREE	885.07	3 394.44	6 121.83	1 327.61	15 322.28	7 706.10	5 217.24	403.99
LREE	817.70	3 298.38	6 015.23	1 268.49	15 168.53	7 605.06	5 111.45	358.79
HREE	67.36	96.07	106.60	59.12	153.74	101.04	105.79	45.19
LREE/HREE	12.14	34.33	56.43	21.46	98.66	75.27	48.32	7.94
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$	5.52	48.18	44.84	15.34	195.19	173.27	54.75	8.53
δEu	1.01	1.00	0.93	1.00	1.14	0.96	0.93	1.02
δCe	1.79	1.29	1.68	2.11	1.44	1.15	1.32	1.31

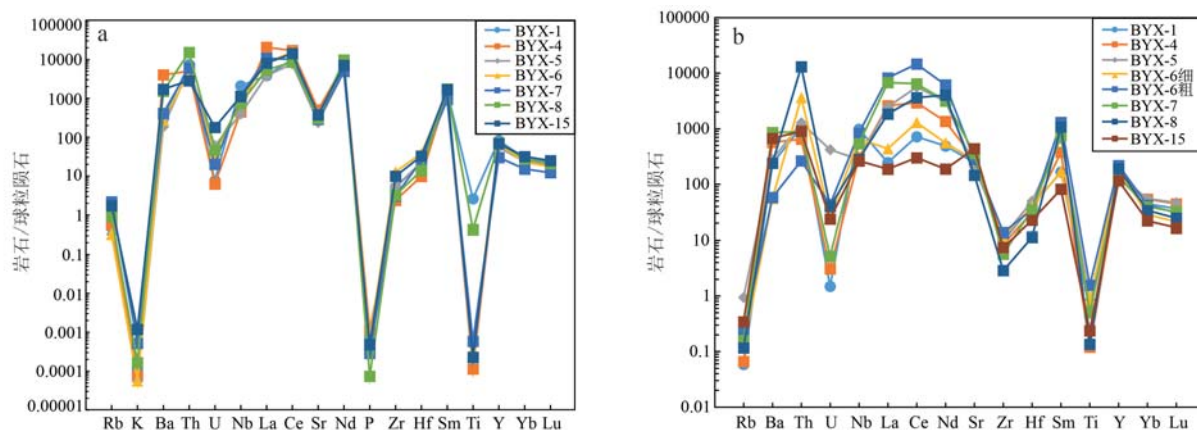


图4 白云岩(a)和萤石(b)的微量元素蛛网图(标准化数据据 Boynton, 1984)

Fig. 4 Standardized spider diagram of the trace elements for dolomite(a) and fluorite(b) (normalization value after Boynton, 1984)

素分布均表现为 LREE 富集, HREE 亏损(表 1、表 2、图 5)。

萤石单矿物 δEu 值为 0.93~1.14, 除 BYX-5、BYX-7、BYX-8 表现负异常外, 总体表现出轻微的 Eu 正异常。曹华文等(2014)对内蒙古林西萤石矿床的研究中指出, 正 Eu 异常表明成矿流体具有较高的温度, 负 Eu 异常指示成矿过程是低温的。研究区样品 Eu 既有正异常又有负异常的特征, 指示了成矿流体温度的变化。萤石单矿物 δCe 的值为 1.15~2.11, 平均为 1.51, 除 BYX-7(粗)表现出较强的正异常, 其余样品均表现为微弱正异常, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 5.52~195.19, 平均 68.20。以上特征表明白云鄂博西矿区稀土元素具有较强的分馏程度。

萤石单矿物与白云岩样品的稀土元素特征较为相似, 均具有 ΣREE 极高、LREE 富集、HREE 亏损的右倾型曲线。萤石 Eu 元素存在负异常与正异常, 而白云岩 Eu 元素全部表现为负异常, 同时二者均

存在 Ce 元素的正异常。

4 讨论

4.1 微量元素与稀土元素指示意义

研究区 8 件萤石单矿物样品具有相似的 REE 配分模式(图 5b), 均为 LREE 富集、HREE 亏损的右倾型曲线。萤石单矿物与白云岩 REE 的整体变化趋势也是一致的, 两者具有相似性(图 5a、5b)。推测萤石及白云岩中的稀土元素受同一成矿流体场的控制作用。

Sm 与 Nd 在化学性质上十分相似, 在反应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(刘英俊等, 1987)。研究区萤石的 Sm/Nd 值为 0.07~0.14, 平均值 0.09(表 2); 白云岩的 Sm/Nd 值为 0.06~0.08, 平均值 0.06(表 1)。通过数据可知, 萤石与白云岩的 Sm/Nd 值差别不大, 说

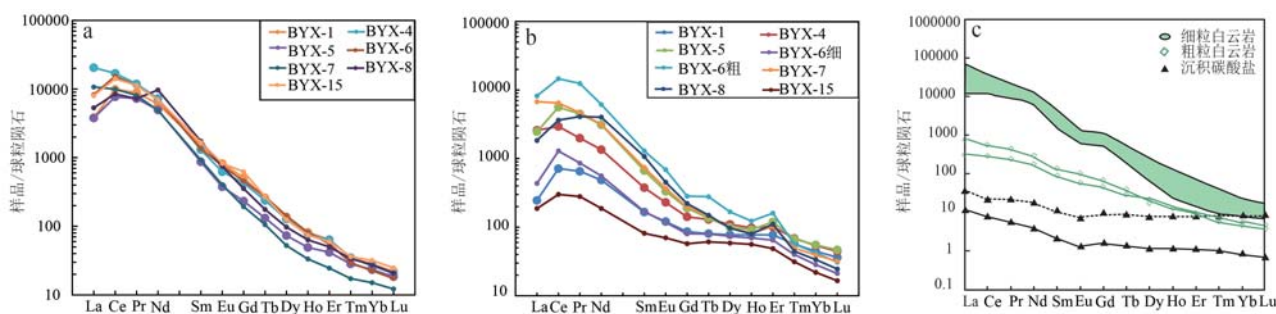


图5 白云鄂博西矿区白云岩(a)和萤石(b)、主/东矿区白云岩(c, 据 Fan *et al.*, 2016)稀土元素配分模式图(标准化数据参照 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of dolomite(a) and fluorite(b) in the west mine, dolomite of main and east mine (c, modified from Fan *et al.*, 2016) from Bayan Obo(normalization value after Sun and McDonough, 1989)

明萤石在成矿物质来源、成矿机理上与白云岩密切相关。

研究区白云岩样品表现为 Σ REE 极高、LREE 富集、HREE 亏损的右倾型曲线,与 Fan 等(2016)测得的主、东矿白云岩样品具有相似的稀土元素特征(图 5c), Σ REE 与稀土元素配分模式具有相似性,证明西矿区与主、东矿区白云岩具有相似的成岩过程。

微量元素在矿物中的分配存在一定规律,如果具有相同电荷的微量元素的离子半径与主相阳离子半径相似,半径相对小的将优先进入晶格(刘英俊等,1987)。对于萤石,LREE 的离子半径略大于钙离子,而 HREE 离子半径小于钙离子半径,从这个角度来讲,HREE 更倾向于受半径的影响优先进入晶格。而许成等(2001)在对四川牦牛坪矿床萤石的 REE 元素研究中发现,早期高温条件下,LREE 倾向于优先进入晶格;随着反应的进行,温度开始降低,此时 HREE 更倾向于受半径的影响优先进入晶格。因此不同时期形成的萤石, Σ REE 与 HREE 含量存在差异。8 件萤石单矿物样品中,LREE/HREE 值为 7.94~98.66,平均值为 44.32;萤石的稀土元素配分曲线多呈轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的右倾型曲线,稀土元素含量差别巨大。

4.2 矿床成因探讨

由于 La、Y 各自的地球化学活性与 LREE 和 HREE 的习性很相似,因此在 $(Y+La)-Y/La$ 关系图中,横坐标 (Y/La) 原子数比值可指示稀土元素的分馏程度,纵坐标 $Y+La$ 含量大致为稀土元素含量(Barbieri *et al.*, 1983)。将矿区萤石矿石的数据投入该图中,发现本区萤石矿石点位均未落入花岗岩范围内(图 6)。可见西矿区萤石在成矿上与海西期花岗岩的侵入作用无关,白云鄂博萤石矿床的成因与我国典型沉积改造型、热液填充型萤石矿床(王吉平等,2014)存在明显差异。

Bau 等(1995)在研究德国 Tannenboden 矿床和 Beihilfe 矿床中萤石 Y 元素与其他 REE 的关系后,总结出 $Y/Ho-La/Ho$ 关系图,并指出 Y、Ho 的分馏现象并不取决于流体来源,而是取决于流体的组成及其物理化学性质。因此萤石如果是同源同期形成,那么 Y/Ho 与 La/Ho 值会较为相似,两者之间的关系应趋近一条直线,如果是同源非同期形成的,那么 La/Ho 与 Y/Ho 值之间会呈现出负相关。研究

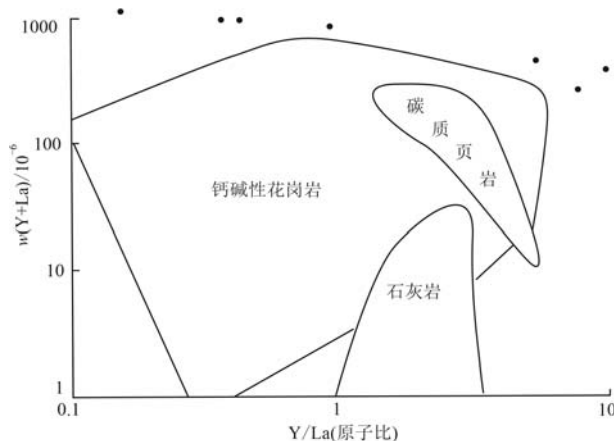


图 6 西矿区萤石矿石 $(Y+La)-Y/La$ 关系图(据 Barbieri *et al.*, 1983)

Fig. 6 Relation diagram of fluorite ore $(Y+La)-Y/La$ in west mine (modified from Barbieri *et al.*, 1983)

区萤石矿石在 $Y/Ho-La/Ho$ 图中呈两种不同的变化趋势,一种相对水平(图 7 红色虚框线),另一种则呈现出负相关(图 7 蓝色虚线),代表至少存在两个期次的萤石成矿作用,早期萤石可能受到了晚期成矿热流体的部分影响与改造,这也与镜下观察所得的结论相吻合。

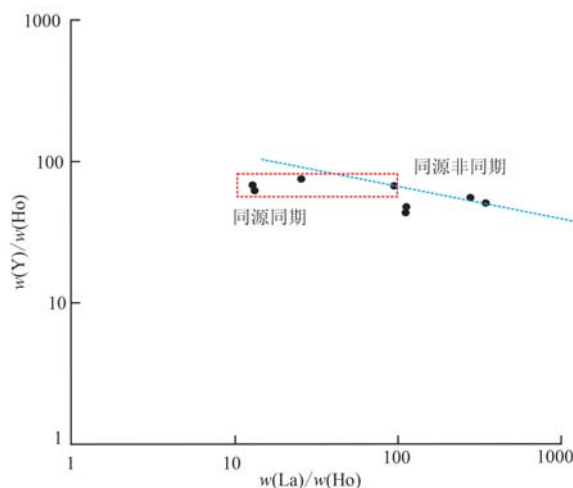


图 7 西矿区萤石矿石 $Y/Ho-La/Ho$ 关系图(据 Bau and Dulski, 1995)

Fig. 7 $Y/Ho-La/Ho$ relationship diagram of fluorite ore in west mine (modified from Bau and Dulski, 1995)

Moller 等(1976)在对全球 150 多个萤石样品测试数据分析的基础上,设计出 $Tb/Ca-Tb/La$ 萤石矿床成因判别图,共划分出伟晶岩气液成因、热液成因和沉积成因等 3 个成因区,其纵坐标(Tb/Ca 值)

代表萤石形成的地球化学环境,横坐标(Tb/La 值)指示稀土元素的分馏程度(赵省民等, 2002),通过该图解能有效地判别出萤石的成因类型。将研究区萤石样品的相关数据投入该图,发现全部落入热液成因的区域内(图 8),证明本区萤石矿系热液成因的产物。

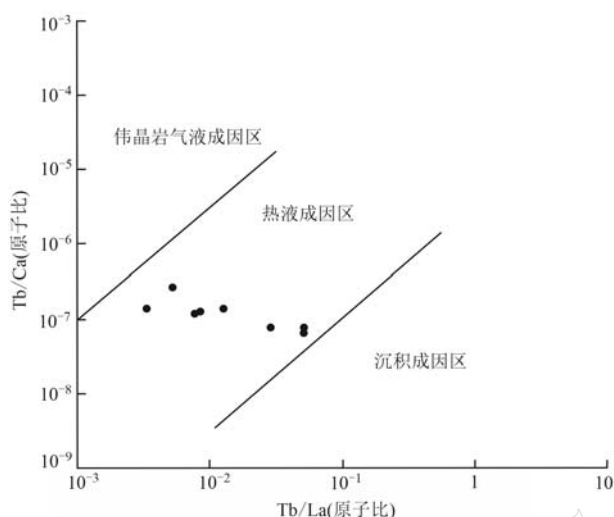


图 8 西矿区萤石矿石 Tb/Ca - Tb/La 成因判别图解
(据 Moller *et al.*, 1976)

Fig. 8 Genetic discrimination diagram of Tb/Ca - Tb/La of fluorite ore in west mine(modified from Moller *et al.*, 1976)

4.3 成矿物质来源与矿床成因

研究区萤石成矿与 H8 白云岩关系密切,由于赋矿 H8 白云岩遭受了大范围的后期热液作用,地表霓石、钠闪石矿物与萤石-重晶石脉较为发育,对原生矿物组合进行叠加、置换(Smith *et al.*, 2015),稀土矿物则大部分与硅酸盐类矿物、萤石-重晶石脉体共生,难以区分稀土矿物的形成世代,导致对矿床初始矿化特征的了解非常困难,因此研究区域内深部钻探与地球化学分析有很重要的意义。Song 等(2018)对东矿钻孔岩芯白云岩样品的研究表明该类样品主要由白云石斑晶和细粒白云石基质组成,斑晶和基质都具有极低的 Sr 同位素组成(0.702 4~0.703 0),是典型的岩浆碳酸岩,同时前已述及,主矿、东矿及西矿区的白云岩受同一成岩机制控制,因此,西矿区白云岩同为碳酸岩岩浆冷却形成。

前人针对白云鄂博矿床成矿年龄进行了深入探究,如针对全岩、稀土矿物的 Sm-Nd、Rb-Sr 等时线年龄(Smith *et al.*, 2015)、稀土矿物的 Th-Pb 年龄(张宗清等, 1994)等。当前的共识是:白云鄂博的

成矿年龄变化范围在 1.4~0.3 Ga 之间,年龄数据呈现双峰型,全岩-稀土矿物 Sm-Nd 等时线集中在约 1.3 Ga 的中元古代, H8 赋矿白云岩是与 1.3 Ga 碳酸岩岩墙同源的岩浆作用的产物(Yang *et al.*, 2011, Ling *et al.*, 2013; Song *et al.*, 2018)。

Campbell 等(2014)利用 Th-Pb 法精确测定了 H8 赋矿白云岩中锆石原位核部年龄为 $1\,325 \pm 60$ Ma, 边缘为 455.6 ± 28.27 Ma,他们认为该锆石结晶于火成碳酸岩岩浆,其核部记录了初始岩浆作用时间;后期的 Na-P-F 流体交代作用使早期结晶的锆石边缘发生了溶解-再沉淀,其边缘记录了加里东期的流体作用时间。该研究结果指示白云鄂博矿床初始矿化时代是中元古代,后期主要经历了加里东期的热液流体改造。

通过研究区矿物学与地球化学研究可知,矿体中萤石呈条带状、浸染状产出,呈现热液交代成矿的特点;主要发育钠闪石化、长石化、云母化等中高温热液蚀变;萤石单矿物 Tb/Ca - Tb/La 关系图中点位全部落入热液成因区,证明研究区萤石成因应为热液成因; $(Y+La)-Y/La$ 关系图表明矿区广泛分布的海西期花岗岩的成矿流体并未对萤石的成矿造成影响; $Y/Ho-La/Ho$ 关系图指示萤石存在两期流体的成矿作用。

综合年代学、矿物学、地球化学证据表明,研究区萤石矿床的形成与加里东期构造热运动有非常密切的联系。距今 1.3 Ga 前,碳酸岩岩浆的活动导致了赋矿 H8 白云岩的初始矿化,碳酸岩岩浆的活动,既为萤石成矿带来了大量的 Ca 元素,同时也带来了大量的 F 元素,为研究区早期的萤石成矿提供了物质来源, Ca 元素与 F 元素以 CaF_2 的形式,在构造有利部位成矿。早古生代志留纪晚期,华北板块与西伯利亚板块发生俯冲碰撞造山,受其影响,白云鄂博矿区地层强烈褶皱变质,断层构造非常发育,形成近东西向展布的乌兰宝力格深断裂和白云鄂博-白银角拉克大断裂,并伴随着一系列东西向断层的形成,为萤石成矿提供了有利的地质条件(王揖等, 1992)。研究区 REE 与成矿物质(如 Ca、F 等),可能主要来源于加里东期钙质碳酸岩岩浆衍生的 REE-F- CO_2 -NaCl- H_2O 中高温成矿流体(范宏瑞等, 2006),该流体中含有大量的 F、REE,热液中的 F 以 SiF_6^{2-} 、 NaF_0 、 HF_0 、 MgF^+ 的络合物的形式赋存于运移的热液中,为 CaF_2 的形成提供基础。萤石有就地取材的特性,图 8 中 Tb/Ca 值变化区间接近 100

倍,指示了成矿流体淋滤萃取白云岩为成矿提供了一定的Ca(曹俊臣,1995)。

5 结论

(1) 白云鄂博西矿区的萤石矿石中白云石含量50%~70%,萤石含量20%~30%,属于白云石型萤石矿石。萤石分为早期与磁铁矿、赤铁矿共生的条带状萤石、浸染状萤石以及晚期细脉状萤石。

(2) 研究区萤石矿中白云岩的稀土元素总量、轻稀土元素含量高于萤石,重稀土元素的含量与萤石接近。萤石和白云岩的稀土元素特征均为轻稀土元素相对富集型;稀土元素配分曲线均呈较陡右倾,萤石和赋矿白云岩稀土元素配分曲线具有相似性,说明萤石成矿与白云岩之间关系较为密切。

(3) 矿区萤石单矿物 δEu 值,既有正异常又有负异常,指示了成矿流体温度的变化。 δCe 值表现出较高的Ce正异常,表明白云鄂博西矿区稀土元素具有较强的分馏程度。

(4) 研究区与典型沉积改造型、热液填充型萤石矿床不同,矿床成因与海西期花岗岩无关。推测主要成矿物质F元素源自区内加里东期钙质碳酸岩岩浆的衍生流体,Ca主要来源于赋矿H8白云岩。

致谢 中国地质科学院矿产资源研究所李以科教授级高工、余小灿博士后在本文成文过程中提出了许多建设性意见,审稿专家提出了许多有益建议,在此一并致谢!

References

- Barbieri M, Tolomeo L and Voltaggio M. 1983. Yttrium, lanthanum and manganese geochemistry in fluorite deposits from Sardinia (Italy) [J]. *Chemical Geology*, 40(1/2): 43~50.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213~223.
- Boynton W N. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements; Meteorite studies[J]. *Developments in Geochemistry*, 2: 63~114.
- Campbell L S, Compston W, Sircombe K N, *et al.* 2014. Zircon from the East Orebody of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit, China, and SHRIMP ages for carbonatite-related magmatism and REE mineralization events[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(2): 1 041.
- Cao Huawen, Zhang Shouting, Gao Yongzhang, *et al.* 2014. REE geochemistry of fluorite from Linxi fluorite deposit and its geological implications, Inner Mongolia Autonomous Region[J]. *Geochimica*, 43(2): 131~140(in Chinese with English abstract).
- Cao Junchen. 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in south china[J]. *Geochimica*, 24(3): 225~234 (in Chinese with English abstract).
- Chen Junyuan, Liu Yanfei, Yan Lingya, *et al.* 2021. Research on development trend of strategic nonmetallic minerals such as graphite and fluorite[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 42(2): 287~296(in Chinese with English abstract).
- Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng, *et al.* 2006. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian China[J]. *Mineral Deposits*, 25(S1): 163~166(in Chinese with English abstract).
- Fan H R, Yang K F, Hu F F, *et al.* 2016. The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis[J]. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 335~344.
- Ke Changhui, Li Yike, Li Lixing, *et al.* 2021a. Petrogenesis of ore-bearing "dolostone" in Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, China: Insights from geological features[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 52(9): 3 047~3 063 (in Chinese with English abstract).
- Ke Changhui, Sun Sheng, Zhao Yonggang, *et al.* 2021b. Ore-controlling structure and deep prospecting of the Bayan Obo large-sized REE-Nb-Fe ore deposit, Inner Mongolia[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(1): 95~109(in Chinese with English abstract).
- Lai Xiaodong. 2013. Study on Genesis of Bayan Obo REE-Nb-Fe Deposit, Inner Mongolia[D]. Hefei: University of Science and Technology of China(in Chinese).
- Li Chunlong, Li Xiaogang and Xu Guangyao. 2015. Technology development and industrialization of resources comprehensive utilization of intergrowth and associated ore in Baiyun Obo [J]. *Chinese Rare Earths*, 36(5): 151~158(in Chinese with English abstract).
- Ling M X, Liu Y L, Williams I S, *et al.* 2013. Formation of the world's largest REE deposit through protracted fluxing of carbonatite by subduction-derived fluids[J]. *Scientific Reports*, 3: 1 776.
- Liu Tiegeng. 1985. Geological and geochemical character of Baiyou Ebo Rauhaugite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1(3): 15~28(in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun and Cao Liming. 1987. Introduction to Elemental Geochemis-

- try[M]. Beijing: Geological Publishing House, 194~205 (in Chinese).
- Meng Qingrun. 1992. Study on oxygen and carbon isotope and the implication for genesis of Bayan Obo ore-bearing H8 dolomite[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 7(2): 45~54 (in Chinese with English abstract).
- Ministry of Natural Resources, PRC. 2020. China Mineral Resources [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Moller P, Parekh P P and Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La bundance ratios to problems of fluorspar genesis[J]. Mineralium Deposita, 11(1): 111~116.
- Smith M P, Campbell L S and Kynicky J. 2015. A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe-REE-Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions[J]. Ore Geology Reviews, 64: 459~476.
- Smith M P, Henderson P and Campbell L S. 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal processes: Constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(18): 3 141~3 160.
- Song W L, Xu C, Martin P S, *et al.* 2018. Genesis of the world's largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over ~1 b. y[J]. Geology, 46(4): 323~326.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society of London Special Publications, 42: 313~345.
- Wang Chunlian, Wang Jiuyi, You Chao, *et al.* 2022. A study on strategic non-metallic mineral definition, key applications and supply and demand situation[J]. Acta Geoscientica Sinica, 43(3): 267~278 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ji, Li Shuangqing and Wang Baoliang. 1992. The Langshan-Baiyun Obo Rift System[M]. Beijing: Peking University Press, 16~71 (in Chinese).
- Wang Jiping, Shang Pengqiang, Xiong Xianxiao, *et al.* 2014. Metallogenic Regularities of Fluorite Deposits in China[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Xu Cheng, Huang Zhilong, Qi Liang, *et al.* 2001. Factors affecting the REE patterns of fluorites in Maoniuping REE Deposit Si Chuan Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 21(3): 557~559 (in Chinese with English abstract).
- Yang K F, Fan H R and Santosh M. 2011. Mesoproterozoic mafic and carbonatitic dykes from the northern margin of the North China Craton: Implications for the final break up of Columbia supercontinent [J]. Tectonophysics, 498(1): 1~10.
- Yang Xiaoyong, Lai Xiaodong, Liu Jianyong, *et al.* 2010. Geochemical characteristics and genesis of the iron-rare earth deposit in Bayan Obo [J]. Mineral Deposits, 29(S1): 119~120 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xiaoyong, Lai Xiaodong, Ren Yisu, *et al.* 2015. Geological characteristics and their scientific problems of the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit: Discussion on the origin of Bayan Obo super-large deposit [J]. Acta Geologica Sinica, 89(12): 2 323~2 350 (in Chinese with English abstract).
- Yu Junfang. 2020. Different Ore Types and Analysis of Fluorite Purity in Baiyan Obo[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese).
- Zhang Fengxian. 2010. Geological features of Bayan Obo deposit [J]. Shanxi Science and Technology, 25(5): 17~18, 20 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Peishan and Tao Kejie. 1986. Bayan Obo Mineralogy [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Zhang Zongqing, Tang Suohan, Wang Jinhui, *et al.* 1994. New data for ore-forming age of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia [J]. Acta Geoscientica Sinica, 15(1~2): 85~94 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zongqing, Yuan Zhongxin, Tang Suohan, *et al.* 2003. Age and Geochemistry of The Bayan Obo Ore Deposit [M]. Beijing: Science Press, 19~54 (in Chinese).
- Zhao Xingmin, Nie Fengjun, Jiang Sihong, *et al.* 2002. REE geochemistry and genesis of Dongqiyishan fluorite deposit, Inner Mongolia [J]. Mineral Deposits, 21(3): 311~317 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹华文, 张寿庭, 高永璋, 等. 2014. 内蒙古林西萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球化学, 43(2): 131~140.
- 曹俊臣. 1995. 华南低温热液脉状萤石矿床稀土元素地球化学特征 [J]. 地球化学, 24(3): 225~234.
- 陈军元, 刘艳飞, 颜玲亚, 等. 2021. 石墨、萤石等战略非金属矿产发展趋势研究[J]. 地球学报, 42(2): 287~296.
- 范宏瑞, 胡芳芳, 杨奎锋, 等. 2006. 白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床成矿过程中的流体不混溶作用[J]. 矿床地质, 25(S1): 163~166.

- 柯昌辉, 李以科, 李立兴, 等. 2021a. 白云鄂博矿区赋矿“白云岩”地质特征与成因再认识[J]. 中南大学学报(自然科学版), 52(9): 3 047~3 063.
- 柯昌辉, 孙 盛, 赵永岗, 等. 2021b. 内蒙古白云鄂博超大型稀土-铈-铁矿床控矿构造特征及深部找矿方向[J]. 地质通报, 40(1): 95~109.
- 赖小东. 2013. 内蒙古白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿床成因问题研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学.
- 李春龙, 李小钢, 徐广尧. 2015. 白云鄂博共伴生矿资源综合利用技术与产业化[J]. 稀土, 36(5): 151~158.
- 刘铁庚. 1985. 白云鄂博白云碳酸岩地质及地球化学特征——白云鄂博白云岩成因讨论[J]. 岩石学报, 1(3): 15~28.
- 刘英俊, 曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 194~205.
- 孟庆润. 1992. 内蒙白云鄂博“H8 含矿白云岩”氧、碳同位素研究及其成因[J]. 地质找矿论丛, 7(2): 45~54.
- 王春连, 王九一, 游 超, 等. 2022. 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, 43(3): 267~278.
- 王 楫, 李双庆, 王保良. 1992. 狼山-白云鄂博裂谷系[M]. 北京: 北京大学出版社, 16~71.
- 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 等. 2014. 中国萤石矿成矿规律[M]. 北京: 地质出版社.
- 许 成, 黄智龙, 漆 亮, 等. 2001. 四川牦牛坪稀土矿床萤石 REE 配分模式的影响因素[J]. 矿物学报, 21(3): 557~559.
- 杨晓勇, 赖小东, 柳建勇, 等. 2010. 白云鄂博铁-稀土矿床地球化学特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 29(S1): 119~120.
- 杨晓勇, 赖小东, 任伊苏, 等. 2015. 白云鄂博铁-稀土-铈矿床地质特征及其研究中存在的科学问题——兼论白云鄂博超大型矿床的成因[J]. 地质学报, 89(12): 2 323~2 350.
- 于俊芳. 2020. 白云鄂博含萤石矿石类型及萤石纯净度分析[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 张凤仙. 2010. 白云鄂博矿床地质特征浅析[J]. 山西科技, 25(5): 17~18, 20.
- 张培善, 陶克捷. 1986. 白云鄂博矿物学[M]. 北京: 科学出版社.
- 张宗清, 唐索含, 王进辉, 等. 1994. 白云鄂博稀土矿床形成年龄的新数据[J]. 地球学报, 15(1-2): 85~94.
- 张宗清, 袁忠信, 唐索寒, 等. 2003. 白云鄂博矿床年龄和地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 19~54.
- 赵省民, 聂凤军, 江思宏, 等. 2002. 内蒙古东七一山萤石矿床的稀土元素地球化学特征及成因[J]. 矿床地质, 21(3): 311~317.
- 中华人民共和国自然资源部. 2020. 中国矿产资源报告[M]. 北京: 地质出版社.