

云母矿物对仁里稀有金属伟晶岩矿床岩浆-热液演化过程的指示

王臻¹, 陈振宇^{1*}, 李建康¹, 李鹏¹, 熊欣¹, 杨晗¹, 周芳春²

(1 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; 2 湖南省核工业地质局三一一大队, 湖南长沙 410011)

摘要 仁里5号伟晶岩脉是湖南仁里超大型铌钽多金属矿床中含矿性最好且分带完整的一条含铌钽矿脉, 云母作为其中的贯通性矿物出现于各分带中, 由外部带至内部带表现出不同的成分和结构特征。文章通过对5号脉各带中的云母矿物进行详细的电子探针(EPMA)分析, 查明了不同分带中云母矿物的演化规律: 自外向内云母类型从白云母→锂云母的方向变化, I带→III带主要为白云母, IV带起出现富锂云母类型, 并开始发育多种不平衡和交代结构; I带→IV带云母的Li、Rb、Cs、F、Mg、Ti含量逐渐升高, K/Rb和K/Cs比值逐渐降低, 从IV带→V带, Mg、Ti降低, Li、Rb、Cs、F含量出现突增, 其中, $w(\text{F})$ 最高可达11.8%, $w(\text{Li}_2\text{O})$ 可达8.33%, $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 为4.00%, 而铯多硅锂云母中的 $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 可达18.0%。这些证据均表明, 5号脉具有极高的分异演化程度, 从外部带向核部演化程度逐渐增高; IV带云母的突变很可能暗示其经历了岩浆-热液过渡过程, 而V带主要发育于热液阶段, 此时的流体性质有利于Nb、Ta尤其是Ta元素的富集再沉淀。仁里矿床经历了岩浆-热液2阶段成矿作用, 并且稀有金属的成矿很可能持续至热液阶段, 这也是造就它特殊性(高品位)的重要原因。

关键词 地球化学; 云母; 伟晶岩; 稀有金属; 岩浆-热液演化; 仁里

中图分类号: P611.1²

文献标志码: A

Indication of mica minerals for magmatic-hydrothermal evolution of Renli rare metal pegmatite deposit

WANG Zhen¹, CHEN ZhenYu¹, LI JianKang¹, LI Peng¹, XIONG Xin¹, YANG Han¹ and ZHOU FangChun²

(1 Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 No. 311 Brigade of Hunan Nuclear Geology, Changsha 410011, Hunan China)

Abstract

The No. 5 pegmatite from Renli high-grade superlarge pegmatite-type Nb-Ta polymetallic deposit is the most enriched ore-bearing pegmatite vein with remarkable zoning in the area. Micas exist in each zone as a penetrating mineral and present a variety of changes in composition and structures from the external zone to the internal zone. In this study, we conducted a detailed electron probe analysis (EPMA) on the micas from different zones of No. 5 pegmatite, investigated the characteristics of the micas through their evolution. Following informations have been obtained: Mica types changes from white mica to lepidolite inward the pegmatite vein, I → III zones are dominated by white mica, lithium micas started to show up from zone IV and meanwhile began to de-

* 本文得到湖南省国土资源厅科研项目(编号:2018-02)、湖南省核工业地质局科研基金(编号:KY2016-311-01)、中央级公益性科研院所基本科研业务费(编号:JYYWF201814)、国家自然科学基金项目(编号:41872096)和中国地质调查局项目“华南稀有稀土稀散矿产调查”(编号:DD20160056)联合资助

第一作者简介 王臻,女,1993年生,博士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:wangzhen9329@126.com

** 通讯作者 陈振宇,男,1978年生,教授级高级工程师,主要从事矿物学和微束分析研究。Email:czy7803@126.com

收稿日期 2019-06-26;改回日期 2019-07-05。赵海杰编辑。

velop a variety of disequilibrium and replacement structures; Li, Rb, Cs, F, Mg, Ti content continuously increased from zone I to zone IV, and K/Rb and K/Cs ratio gradually reduced; from zone IV to zone V, the content of Mg, Ti decreased, whereas Li, Cs, F rapidly increased and reach a maximum value of 8.33%, 4.00% and 11.8%, respectively. These evidences illustrate that No.5 pegmatite is an extremely highly fractioned vein which formed from the edge to the core during fractional crystallization; the sudden convert in chemical composition and mica types in zone IV is likely to be generated under a magmatic-hydrothermal transition environment, zone V is characterized by a hydrothermal stage of magma evolution while the exsolution fluid properties might be favorable for Nb, Ta, especially Ta enrichment and re-precipitation. Therefore, we propose that the Renli deposit underwent two stages of mineralization—magmatic and hydrothermal stages of evolution, and the mineralization of rare metals probably continues into the hydrothermal stage, which is the reason for the output of high-grade Ta ore by Renli deposit.

Key words: geochemistry, mica, pegmatite, rare-metals, magmatic-hydrothermal evolution, Renli

湖南省平江县仁里矿床是近年来新发现的超大型花岗伟晶岩型铌钽多金属矿床,其 $w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ (0.036%)、 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ (0.047%)品位均高于中国其他花岗伟晶岩型铌钽矿床,有望提高中国钽资源品质(李建康等,2019)。目前,前人已经在仁里矿床的成矿地质特征、找矿标志、稀有金属伟晶岩脉的分布、分类、分带(文春华等,2015;刘翔等,2018;周芳春等,2019),以及地球化学和年代学特征等方面积累了部分研究资料(文春华等,2015;李鹏等,2017;李乐广等,2018),但矿物学工作仍相对薄弱(王臻等,2019;杨晗,2019),尤其对该稀有金属伟晶岩的岩浆-热液演化过程的研究较少。仁里矿区内已探明的14条伟晶岩铌钽矿脉中,5号伟晶岩脉铌钽资源量占到仁里矿段总资源量的62.7%(陈虎等,2018),是区内最为重要的矿脉之一。5号脉具有完善的分带性,且地表剥蚀程度低,顶板片岩岩性完整,构成了完整的封闭空间,有利于成矿元素的运移和富集(李鹏,2017),是研究仁里矿床伟晶岩的岩浆-热液演化过程以及稀有金属矿化过程的良好样本。

云母是伟晶岩中的造岩矿物,其特殊的TOT层状结构(T—四面体,O—八面体)可以容纳多种碱金属阳离子,如Li、Nb、Ta、Sn、Rb、Cs等,因而成为稀有金属载体矿物、稀有金属成矿标志性矿物(王汝成等,2019)。云母矿物既可以结晶于岩浆阶段,也可以是热液作用的产物,对结晶介质化学条件的敏感,而其种类、结构特征、化学特征和共生关系能够指示伟晶岩熔体的演化程度、伟晶岩脉的演化过程和结晶条件,并为伟晶岩脉的稀有金属矿化潜力提供信息(Jolliff et al., 1987; 1992; Foord et al., 1995; Pesquera et al., 1999; Vieira et al., 2011; Kaeter et al.,

2018)。在仁里5号伟晶岩脉的不同分带中,云母类矿物作为主要矿物相(Ⅱ带除外)普遍出现。本文通过电子探针(EPMA)主要对仁里5号脉各带中云母类矿物的成分和结构特征进行分析,总结其类型和产状变化,研究其结晶环境和演化规律,探讨仁里稀有金属伟晶岩的岩浆-热液演化过程,指示仁里稀有金属矿床Nb、Ta元素的富集规律。

1 地质特征

仁里铌钽矿床地处湖南省平江县东北部,位于幕阜山复式花岗岩体西南缘与冷家溪群内外接触带伟晶岩脉密集分布区内,大地构造位置属于扬子陆块东南缘的江南成矿带中段北侧(图1)(束正祥等,2015;王小敏等,2017;周芳春等,2019)。矿区内出露地层主要为冷家溪群坪原组片岩、板岩及第四系,仁里矿床主要的含铌钽伟晶岩脉即位于该层位的片岩中(刘翔等,2018)。矿区内构造格架呈“入”字型,以NNE向断裂为主,密集出露的NW向伟晶岩脉则是早期构造痕迹的反映(图2)。区内岩浆活动强烈,规模较大的燕山期幕阜山岩体分布于矿区北东部,主要岩性为片麻状粗中粒黑云母二长花岗岩;东北方向出露新元古代中细粒白云母二长花岗岩;矿区南部出露雪峰期中细粒弱片麻状二云母斜长花岗岩(图1,李鹏等,2017)。

仁里5号伟晶岩脉位于幕阜山花岗岩体外接触带,走向NW向,呈似层状充填于冷家溪群片岩层间构造中。矿脉总长度4040 m,最大厚10.1 m,主要由3个矿体组成,其中主矿体5-2长2040 m,矿体平均厚度3.04 m,厚度变化系数56.51%,平均品位 $w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$: 0.040%、 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$: 0.054%、 $w(\text{Rb}_2\text{O})$: 0.05%,品位

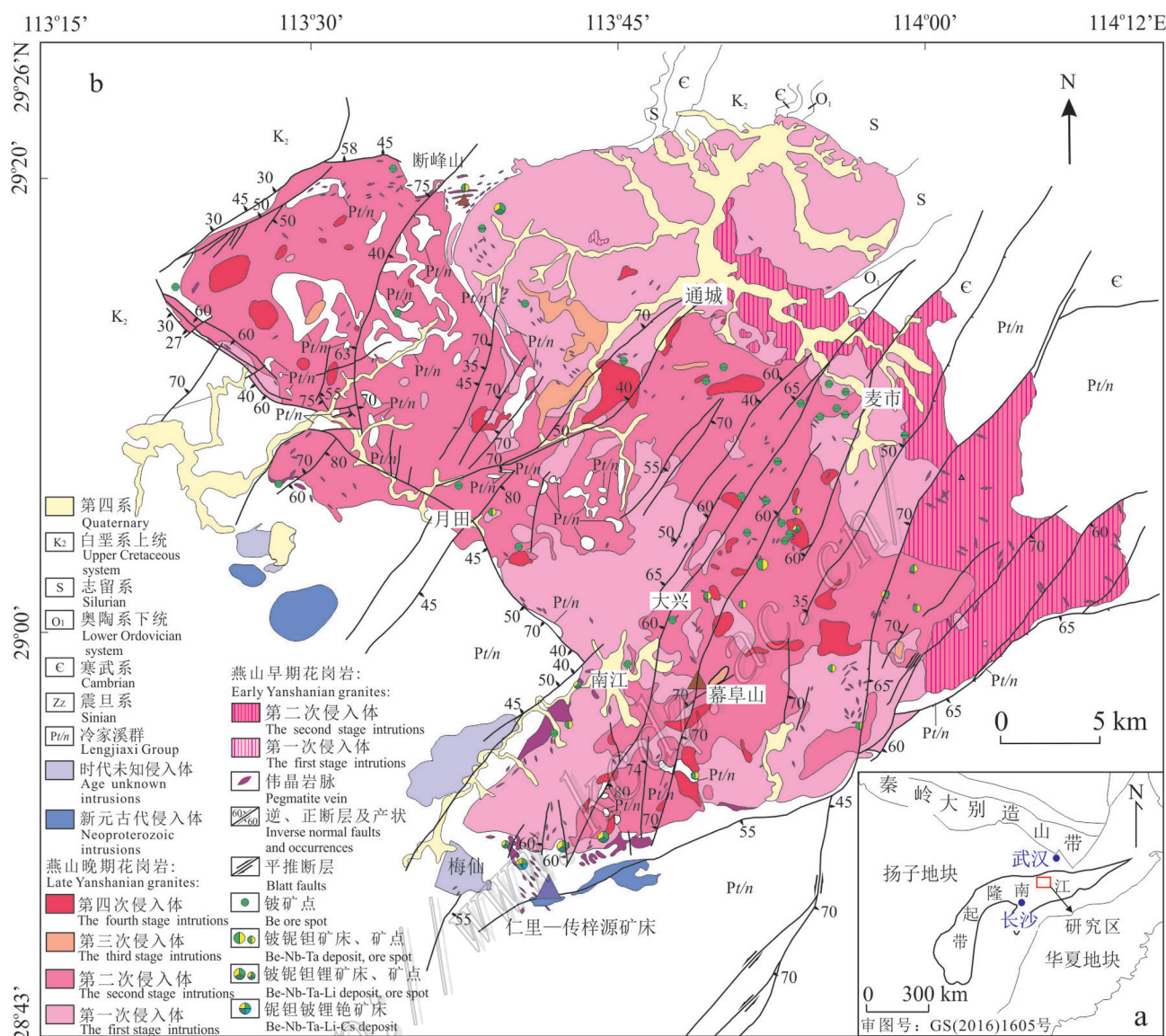


图1 幕阜山大地构造位置(a)及地质矿产简图(b)(据李鹏, 2017)

Fig.1 Simplified tectonic map (a) and geological and mineral resources map (b) of Mufushan area (after Li, 2017)

变化系数(Ta_2O_5)178.62%(陈虎等, 2018)。5号脉分带完善, 由板岩接触带至出露地表的核部, 分带依次为: (I)文象结构带→(II)微斜长石钠长石带→(III)白云母钠长石带→(IV)石榴子石白云母钠长石带→(V)锂云母石英核部带(图3)。伟晶岩脉中常穿插有花岗质过渡相包体, 铌钽矿化主要产于白云母钠长石带和锂云母石英核中(李鹏, 2017)。

2 样品采集和分析

仁里5号伟晶岩脉地表露头经受了一定程度的

风化蚀变, 因此本文选择来源于5号脉采场碎石堆的新鲜岩石标本共计10件, 依据各分带岩性采集, 分别选取文象结构伟晶岩1件、块状微斜长石钠长石伟晶岩1件、白云母钠长石伟晶岩1件、含石榴子石白云母钠长石伟晶岩2件、含绿柱石白云母钠长石伟晶岩1件和钠长石锂云母伟晶岩4件, 矿物组合见表1。

伟晶岩样品中矿物的电子探针分析由中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成, 采用JXA-8230电子探针和X-max能谱仪, 测试条件为加速电压15 kV, 激发电流20 nA, 电子束直径为5 μm , 极小的矿物使用聚焦电子束。测试使用的标准样品

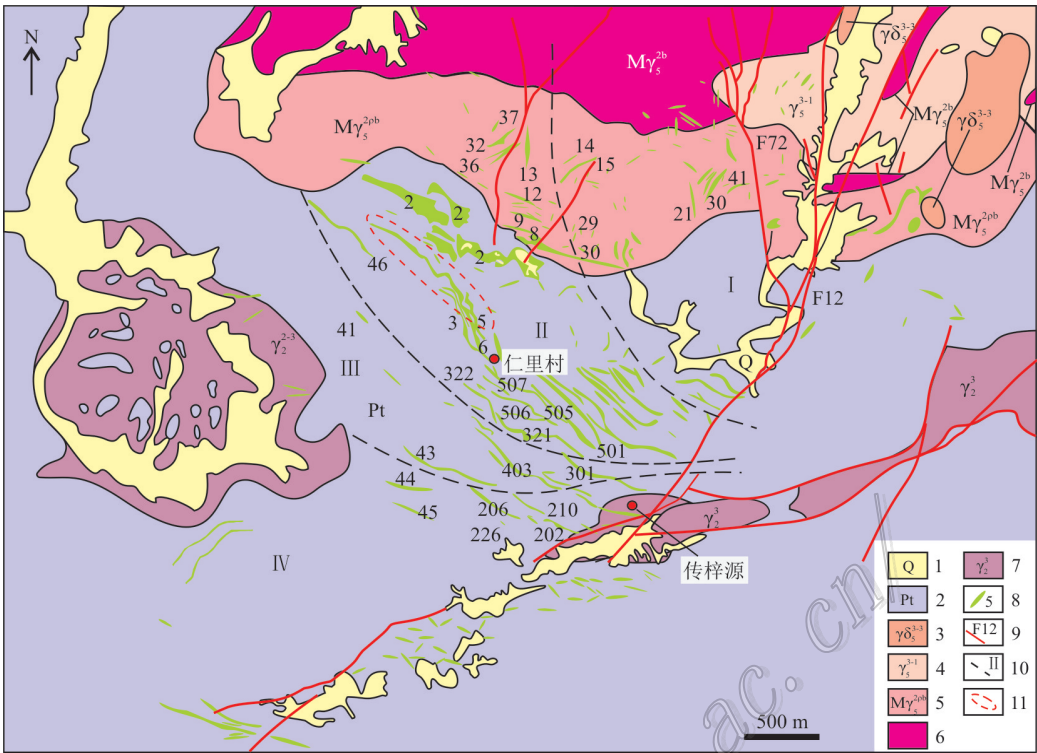


图2 仁里矿床地质简图(据李鹏,2017)

1—第四系;2—冷家溪群;3—细粒花岗闪长岩;4—细粒二云母二长花岗岩;5—中粒似斑状黑云母二长花岗岩;6—粗中粒片麻状黑云母二长花岗岩;7—新元古代中细粒黑云母斜长花岗岩;8—伟晶岩脉及其编号;9—主要断裂;10—伟晶岩类型分带界线及分带类型:
I—微斜长石型;II—微斜长石-钠长石型;III—钠长石型;IV—钠长石锂辉石型;11—5号脉

Fig.2 Simplified geological map of the Renli deposit (after Li, 2017)

1—Quaternary; 2—Lengjiaxi Group; 3—Fine-grained granodiorite; 4—Fine-grained two-mica monzogranite; 5—Medium-grained two-mica monzogranite; 6—Medium-grained porphyritic biotite monzogranite; 7—Neoproterozoic two-mica plagioclase granite; 8—Pegmatite and its number; 9—Main faults; 10—Boundary between pegmatite zones and types: I—Microcline type; II—Microcline albite type; III—Albite type; IV—Albite spodumene type; 11—No.5 pegmatite

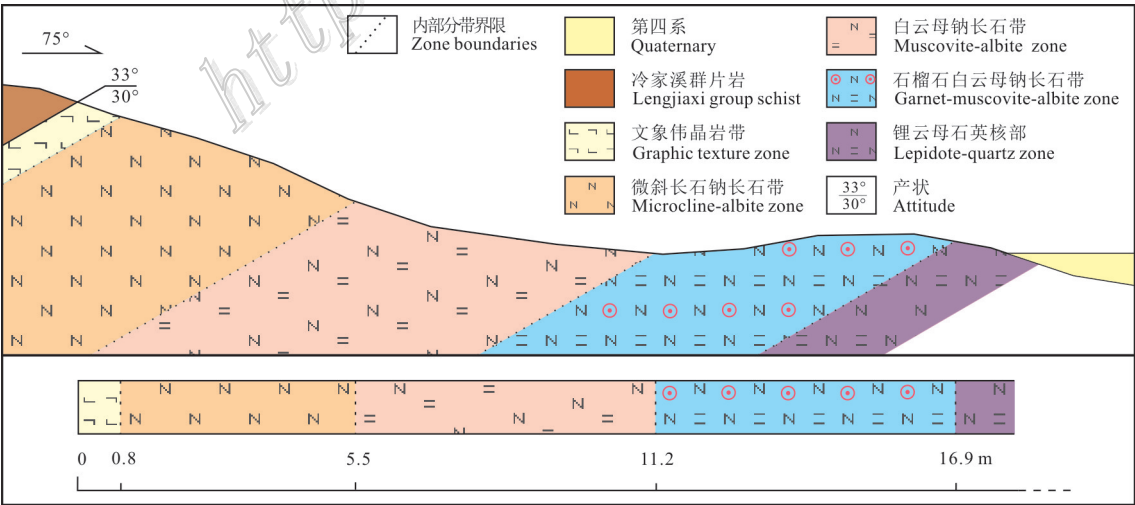


图3 仁里5号伟晶岩剖面图(据李鹏,2017)

Fig.3 Section map of the Renli No.5 pegmatite section(after Li, 2017)

表 1 仁里 5 号脉各分带伟晶岩样品描述

Table1 Sample description of pegmatite samples from each zones of the Renli No.5 pegmatite

分带	样品号	矿物组成及相对含量($w(B)/\%$)	副矿物
I-文象伟晶岩带	RL5-1d	Mc(55);Ab(15);Qtz(25);Ms(2)	Zrn, Ap, Ser
II-粗粒块状二长石带	RL5-2d	Mc(55);Ab(30);Qtz(11);Ms(2)	Zrn, Ap, Ser, Mcl, Fcl
III-中粒白云母钠长石带	RL5-3d	Mc(12);Ab(45);Qtz(12);Ms(18)	Zrn, Ap, Ser, Mcl, Fcl
IV-细粒含石榴子石钠长石带	RL5-4d-3; RL5-4d-13	Mc(8);Ab(58);Qtz(20);Ms(5);Grt(8)	Zrn, Ap, Ser, Mcl, Fcl
V-锂云母石英核	RL5-5d-8	Mc(5);Ab(20);Qtz(30);Lpd(40);Brl(5)	Zrn, Ap, Ser, Mcl, Fcl, Cs-Brl
	RL5-5d-1; RL5-5d-2; RL5-5d-6; RL5-5d-7	Mc(5);Ab(15);Qtz(32);Ms(10);Lpd(33)	Zrn, Ap, Ser, Mcl, Fcl, Ftp, Cs-Lpd, Mic

注:Mc—微斜长石;Ab—钠长石;Qt—石英;Ms—白云母;Grt—石榴子石;Lpd—锂云母;Cs-Lpd—含铯锂云母;Brl—绿柱石;Cs-Brl—含铯绿柱石;Zrn—锆石;Ap—磷灰石;Ser—绢云母;Mcl—铈锰矿;Fcl—铈铁矿;Ftp—重铌铁矿;Mic—细晶石。

为天然样品和人工合成氧化物,包括石英(Si)、斜长石(Na)、硬玉(Al)、赤铁矿(Fe)、金红石(Ti)、 $MnTiO_3$ (Mn)、镁铝榴石(Mg)、磷灰石(Ca)、钾长石(K)、金云母(F)、石盐(Cl)、铌酸锂(Nb)、碳酸锂

(Ta)和铯沸石(Cs)。Cs、Sr、Nb、Ta特征峰的测定时间设定为 20 s,其他元素氧化物特征峰的测定时间设定为 10 s,相应的所有氧化物背景测定时间设定为 5 s。绝大部分元素在电子探针分析时的检测限

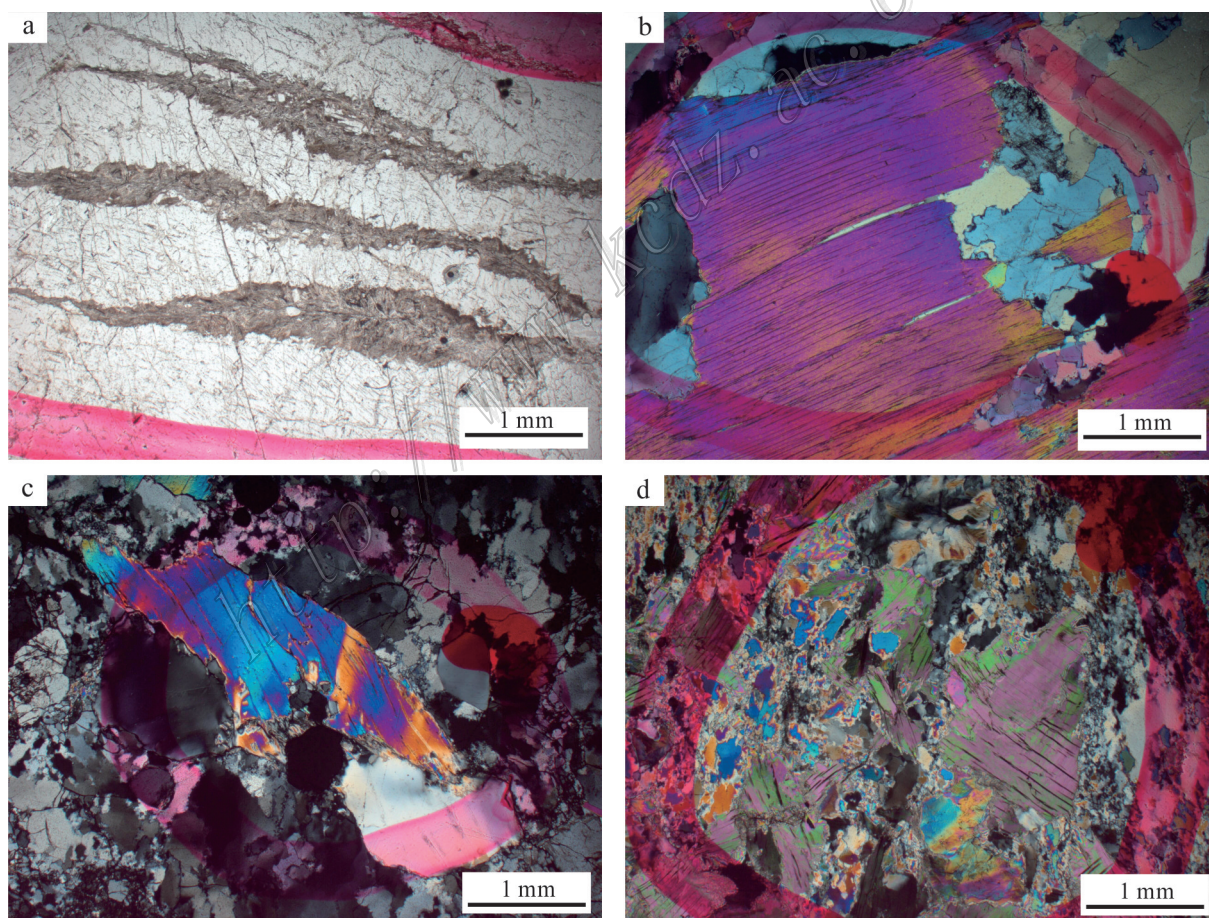


图 4 仁里 5 号脉云母矿物显微镜下照片

a. I 带白云母,以细粒集合体形式产出;b. III 带白云母,自形片状;c. IV 带具不规则环边白云母;d. V 带白云母,干涉色的突变与结构改变有关

Fig.4 Microscope photos of micas from the Renli No. 5 pegmatite

a. Muscovite of zone I, appear in forms of fine-grained aggregation; b. Muscovite of zone III, euhedral and appear in flake; c. Irregular rim of muscovite of zone IV; d. Muscovite of zone V, interference colors are related to the change of mineral structures

为 $100 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$, 部分元素检测限优于 100×10^{-6} 。所有数据经过 ZAF 校正。白云母和锂云母的 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 计算方法据 Tischendorf 等 (1997)。

3 结 果

3.1 云母产状特征

仁里 5 号伟晶岩脉的 I 带→III 带云母矿物类型主要为白云母, 粒径变化大, $10 \mu\text{m}$ 至厘米级不等 (图 4a~d), 常呈半自形-自形片状与钠长石或石英共生, BSE 下显示成分较为均一。自 IV 带起, 云母矿物类型开始发生变化, BSE 下也显示出不同的结构特征: 铁锂云母常沿原生白云母节理缝产出 (图 5h), 富锂多硅白云母即可沿节理缝产出, 也可以在原生白云母颗粒边缘形成不规则边 (图 5g), 这很可能是体系中存在的流体沿构造薄弱带运移并交代原生矿物的结果。V 带云母矿物类型以白云母和锂云母为主, 亦有少量含锂白云母, 呈小片状产于白云母颗粒节理缝中 (图 5b)、或作为白云母的环边产出 (图 5a)。锂云母产状变化较大, 有成分均匀的半自形-自形片状锂云母, 与石英或交代成因的钠长石共生 (图 5c); 有原生白云母经后期蚀变改造形成的锂云母, BSE 下呈不规则补丁状成分分带, 与白云母和铁锂云母共生 (图 5e); 含铯锂云母均出现于白云母边部, 可与含铯锂白云母共生, 且二者在成分上过渡, 这些过渡类型云母既可能是伟晶质岩浆不平衡结晶的产物 (Foord et al., 1995), 也可能是热液交代的结果 (刘昌实等, 2005)。图 5d 中的含铯锂云母溶蚀裂隙内包裹了 1 颗锆铁矿物, 暗示两者可能同期沉淀于热液流体中。V 带产出的铯多硅锂云母仅发现于微斜长石颗粒内部, $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 可达 18%, 可能是晚期富铯流体中晶出的细小颗粒 (图 5f)。

3.2 云母成分特征

5 号脉由外向内 (板岩接触带至核部) 各带中云母矿物成分变化具有一定规律, 类型也具有白云母→锂云母的演化趋势, 各带不同种类云母的代表性电子探针成分见表 2。I 带 (文象结构带)、II 带 (微斜长石钠长石带) 和 III 带 (白云母钠长石带) 主要以白云母为主 (图 6), 矿物化学特征相似: $w(\text{SiO}_2)$ 介于 42.9%~49.3%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 介于 29.5%~40.2%, $w(\text{TFeO})$ 介于 0.128%~4.39%, $w(\text{MnO})$ 介于 0~0.281%, $w(\text{MgO})$ 介于 0~0.426%, $w(\text{CaO})$ 介于 0~0.084%, $w(\text{Na}_2\text{O})$ 介于

0.282%~0.645%, $w(\text{K}_2\text{O})$ 介于 7.28%~10.6%, $w(\text{Rb}_2\text{O})$ 介于 0~0.121%, $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 介于 0~0.044%, $w(\text{F})$ 介于 0.148%~1.669%, $w(\text{Li}_2\text{O})$ 介于 0~0.444%; IV 带 (石榴子石白云母钠长石带) 起 $w(\text{MnO})$ 、 $w(\text{F})$ 和 $w(\text{Li}_2\text{O})$ 出现增高, $w(\text{TFeO})$ (13.4%) 和 $w(\text{MgO})$ (0.812%) 达到峰值, 除白云母外, 亦见有少量富锂多硅白云母和个别铁锂云母 (图 6); 而 V 带 (锂云母石英核部带) $w(\text{Rb}_2\text{O})$ (最高为 0.677%) 和 $w(\text{Cs}_2\text{O})$ (最高为 18.0%) 出现突增, 同时, $w(\text{MnO})$ (2.433%)、 $w(\text{F})$ (11.8%) 和 $w(\text{Li}_2\text{O})$ (8.33%) 也达到最高, 各带云母矿物化学元素变化范围详见表 3。

4 讨 论

4.1 对伟晶岩演化的指示

在稀有金属伟晶岩中, 云母矿物中部分元素含量或比值会随着岩浆演化而发生规律性的变化, 如, 挥发性元素 Li、F 和不相容元素 Rb、Cs 会随着岩浆演化程度的升高而增加, K/Rb 和 K/Cs 比值会降低 (Foord et al., 1995; Wise et al., 1995; Roda et al., 1995, 2007; Kile et al., 1998), 同时云母类型也会随着 ① F 置换 OH; ② Li^{+VI}Al 置换 $\text{Fe}^{2+}+\text{Mg}$; ③ Rb^{+} 替代 K^{+} 、 Na^{+} 等位置的元素替代而发生变化 (Pesquera et al., 1999; Černý et al., 2003; 李洁等, 2013; Li et al., 2015)。仁里 5 号脉中的云母矿物自外带向核部带, 成分上具有一定的演化规律: 云母矿物的 F、Li、Rb、Cs 含量从 I 带至 V 带逐渐升高, K/Rb 和 K/Cs 比值逐渐降低 (图 7); 类型上也具有 I→III 带为白云母, 自 IV 带起出现富锂多硅白云母和铁锂云母, 直至 V 带出现锂云母的特征, 符合白云母→富锂白云母→锂云母的演化趋势, 元素替代方式见图 8, □ 表示晶格中空位。这些证据均表明, 仁里 5 号伟晶脉自外部带向内部带, 其分异演化程度逐渐增高。此外, 5 号脉 V 带中锂云母的 $w(\text{F})$ 最大值为 11.8%, $w(\text{Li}_2\text{O})$ 可达 8.33%, 含铯锂云母 $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 最高为 4.00%, 而铯多硅锂云母 $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 可达 18%, 与其他地区稀有金属伟晶岩中的云母矿物对比, 如中国新疆可可托海 3 号脉 (周起凤等, 2013)、加拿大 Tanco 伟晶岩区 (Van et al., 2008)、纳米比亚 Karibib 伟晶岩带 (Roda et al., 2007)、西班牙 Valdeflores 地区伟晶岩 (Pesquera et al., 1999) 和 Cap de Creus 伟晶岩区 (Alfonso et al., 2003), 仁里 5 号脉 V 带云母中 F、Li、Cs 含量明显偏高, 暗示其具有极高的分异演化程度。

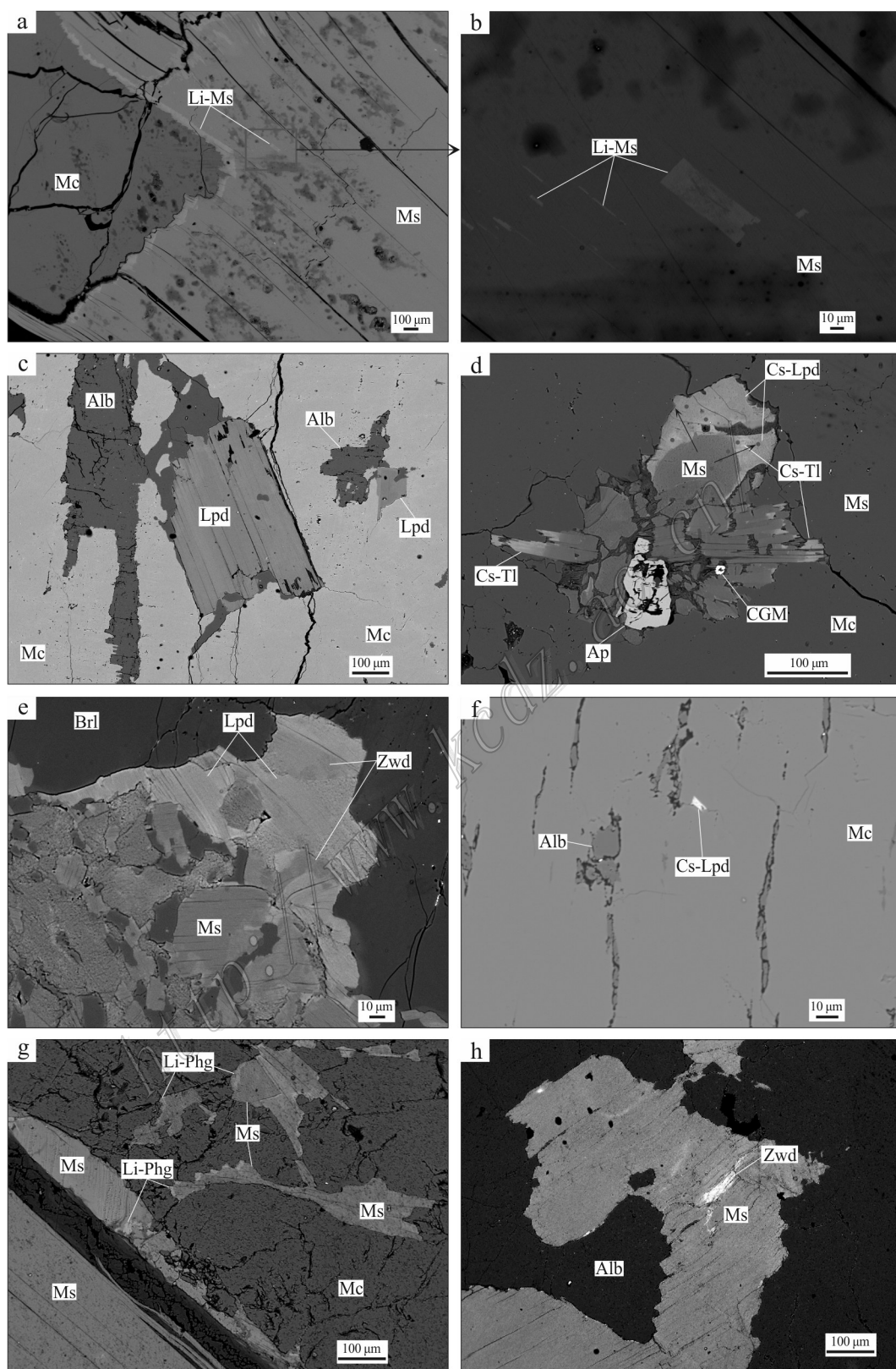


图 5 仁里 5 号脉云母矿物背散射图像

a. V 带含锂白云母,以白云母环边形式产出;b. V 带含锂白云母,呈小片状结晶于白云母节理缝中;c. V 带锂云母,成分均一,与交代形成的钠长石共生;d. V 带白云母,具有不规则状含铯锂云母环边,与铌铁矿族矿物共生;e. V 带锂云母和铁锂云母呈补丁状共生;f. V 带富铯多硅锂

云母,沉淀于微斜长石颗粒内;g. IV带锂多硅白云母,沿裂隙交代白云母形成;h. IV带铁锂云母沿节理缝产于膝折白云母中
Ab—钠长石;Ap—磷灰石;BrI—绿柱石;CGM—铌铁矿族矿物;Cs-Lpd—含铯锂云母;Cs-Pln—铯多硅锂云母;Cs-Tl—含铯锂云母;
Lpd—锂云母;Mc—微斜长石;Ms—白云母;Li-Phg—富锂白云母;Li-Phg—富锂多硅白云母;Qtz—石英;Zwd—铁锂云母

Fig.5 BSE images of micas from the Renli No. 5 pegmatite

- a. Li-bearing mica appears as a rim of muscovite in zone V; b. Li-bearing mica appears in the joint fissures of muscovite in zone V; c. Chemically homogenous lepidolite synchronously precipitated with alteration-formed albite in zone V; d. Lepidolite occurs as rim of muscovite in zone V, synchronously precipitated with columbite-tantalite; e. Patchy zonation composed of lepidolite and zinnwaldite in zone V; f. Cs-bearing polyolithionite precipitated with microcline in zone V; g. Li-bearing phengite in zone IV, formed along the fracture of a muscovite; h. Zinnwaldite occurs along the fracture of a kinked muscovite in zone IV
Ab—Albite; Ap—Apatite; BrI—Beryl; CGM—Columbite Group Minerals; Cs-Lpd—Cs bearing Lepidolite; Cs-Pln—Cs bearing Polyolithionite; Cs-Tl—Cs bearing Trilithionite; Lpd—Lepidolite; Mc—Microcline; Ms—Muscovite; Li-Ms—Li bearing Muscovite; Li-Phg—Li bearing Phengite; Qtz—Quartz; Zwd—Zinnwaldite

表2 仁里5号脉从核部到边部不同分带(V带至I带)云母代表性电子探针成分(w(B)/%)

Table 2 Representative electron-microprobe analyses of micas from center towards the edge(zone V to zone I) of the Renli No. 5 pegmatite(w(B)/%)

组分	Ms RL5-1d-43	Ms RL5-2d-13	Ms RL5-3D-6	Ms RL5-4d-6	Ms RL5-4d-11	Li-Phg RL5-4d-29	Zwd RL5-4d-12	Ms RL5-5d-7-18	Li-Ms RL5-5d-6-52	Zwd RL5-5d-8-18	Lpd RL5-5d-5-61	Cs-Lpd RL5-5d-6-32	Cs-Pln RL5-5d-2-11
SiO ₂	46.8	46.7	45.9	46.4	46.0	55.0	43.1	45.6	48.2	47.5	48.8	44.5	52.9
TiO ₂	0	0	0.11	0.27	0.12	0.10	0.24	0.01	0.06	0	0	0.08	0
Al ₂ O ₃	39.0	37.8	32.2	32.4	32.6	23.0	22.5	35.5	34.7	27.8	23.6	22.3	16.9
TFeO	0.35	0.34	3.23	2.48	2.42	6.62	11.8	1.77	2.39	1.62	4.73	4.22	0.03
MnO	0.10	0.10	0.10	0.16	0.14	0.68	0.84	0.37	0.70	0.76	1.02	2.18	0
MgO	0	0	0.35	0.35	0.43	0.42	0.56	0	0.06	0	0.01	0.05	0.03
CaO	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	0.07	0.03	0	0.01	0.03
Na ₂ O	0.44	0.31	0.65	0.49	0.50	0.10	0.15	0.46	0.17	0.18	0.14	0.09	0.02
K ₂ O	7.44	8.08	10.1	9.86	9.96	8.61	9.80	9.52	6.32	9.78	9.51	8.27	1.19
Rb ₂ O	0	0	0	0	0.10	0.11	0.02	0.52	0.42	0.55	0.63	1.00	0.37
Cs ₂ O	0.01	0	0	0	0.01	0	0	0	0.70	0.32	0.87	3.21	18.0
F	0.15	0.43	1.12	1.43	1.11	6.28	2.90	0.29	2.98	3.44	6.23	6.09	7.84
Cl	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0	0	0.01	0.01	0	0	0.01
O=F,Cl	0.06	0.18	0.47	0.60	0.47	2.65	1.22	0.12	1.26	1.45	2.62	2.57	3.30
Li ₂ O*	0	0.06	0.27	0.37	0.27	1.88	2.83	0.01	0.85	4.09	4.46	3.23	5.62
H ₂ O*	4.51	4.33	3.83	3.70	3.83	1.57	2.71	4.29	3.13	2.76	1.40	1.12	0.42
总和	98.7	98.0	97.5	97.4	97.0	101	96.4	98.2	99.5	97.4	98.8	93.8	100
以24个阴离子为基础计算													
Si	6.12	6.18	6.31	6.35	6.32	7.25	6.33	6.17	6.36	6.49	6.72	6.67	7.66
Al ^{IV}	1.88	1.82	1.69	1.65	1.68	0.75	1.67	1.83	1.64	1.51	1.28	1.33	0.34
T-Site	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al ^{VI}	4.14	4.08	3.54	3.58	3.60	2.82	2.22	3.84	3.75	2.96	2.55	2.60	2.55
Ti	0	0	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0	0.01	0	0	0.01	0
Fe	0.04	0.04	0.37	0.28	0.28	0.73	1.45	0.20	0.26	0.18	0.54	0.53	0
Mn	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.08	0.10	0.04	0.08	0.09	0.12	0.28	0
Mg	0	0	0.07	0.07	0.09	0.08	0.12	0	0.01	0	0	0.01	0.01
Li*	0	0.03	0.15	0.20	0.15	1.00	1.67	0.01	0.45	2.25	2.47	1.95	3.28
Y-Site	4.19	4.16	4.15	4.18	4.15	4.71	5.59	4.09	4.56	5.48	5.69	5.37	5.84
Ca	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0
Na	0.11	0.08	0.17	0.13	0.13	0.03	0.04	0.12	0.04	0.05	0.04	0.03	0.01
K	1.24	1.36	1.78	1.72	1.75	1.45	1.83	1.65	1.06	1.70	1.67	1.58	0.22
Rb	0	0	0	0	0.01	0.01	0	0.05	0.04	0.05	0.06	0.10	0.03
Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0.02	0.05	0.20	1.11
X-Site	1.36	1.45	1.96	1.85	1.89	1.49	1.88	1.81	1.19	1.82	1.81	1.91	1.38
F	0.06	0.18	0.49	0.62	0.48	2.62	1.34	0.12	1.24	1.49	2.71	2.89	3.59
OH*	3.94	3.82	3.51	3.38	3.52	1.38	2.65	3.88	2.76	2.51	1.29	1.11	0.40
Z-Site	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

注:Ms—白云母;Lpd—锂云母;Zwd—铁锂云母;Li-Ms—富锂白云母;Li-Phg—富锂多硅白云母;Cs-Lpd—含铯锂云母;Cs-Pln—铯多硅锂云母;T-site—硅氧四面体层中阳离子数;Y-site—八面体层中阳离子数;X-site—云母结构层中大阳离子数;Z-site—附加阴离子数。括号内数字为分析点数。带*的元素含量根据相关计算得到。

表 3 仁里 5 号脉不同分带云母矿物化学成分变化 ($w(B)/\%$)Table 3 Compositional changes of micas from different zones of the Renli No. 5 pegmatite ($w(B)/\%$)

组分		I 带 Ms	II 带 Ms	III 带 Ms	IV 带 Ms	IV 带 Li-Phg	IV 带 Zwd	V 带 Ms	V 带 Zwd	V 带 Lpd	V 带 Cs-Pln
SiO ₂	范围	46.6~49.3	45.1~50.3	42.9~49.5	45.8~53.1	52.1~55.0	43.1~48.3	43.1~50.2	44.5~47.8	48.8~62.3	52.8~56.5
	均值	48.1	48.1	46.2	46.2	53	45.7	46.9	46.8	52.8	54.7
Al ₂ O ₃	范围	38.0~40.2	37.4~39.6	29.5~34.0	31.4~39.3	22.9~25.3	22.5~24.6	31.7~39.1	20.8~28.4	16.7~29.1	16.9~19.4
	均值	39.40	38.70	31.80	34.00	24.00	23.60	35.80	24.50	24.90	18.10
TFeO	范围	0.128~0.364	0.155~0.411	2.61~4.39	0.346~5.10	6.61~9.70	11.7~13.4	0.379~3.61	1.62~6.52	0.476~4.73	0~0.029
	均值	0.256	0.268	3.68	2.37	8.77	12.60	1.39	4.61	2.68	0.015
MnO	范围	0~0.110	0.042~0.133	0.081~0.281	0.023~0.321	0.676~0.787	0.843~0.893	0.042~0.772	0.563~2.36	0.159~2.433	0~0.038
	均值	0.063	0.098	0.165	0.163	0.742	0.868	0.356	1.15	1.31	0.019
MgO	范围	0~0.040	0~0.062	0.344~0.426	0.019~0.529	0.415~0.812	0.558~0.678	0~0.315	0.004~0.256	0~0.29	0.023~0.031
	均值	0.010	0.015	0.378	0.343	0.668	0.618	0.041	1.15	0.523	0.027
CaO	范围	0~0.022	0.005~0.042	0~0.084	0~0.269	0~0.08	0.02~0.036	0~0.183	0~0.078	0~0.106	0.024~0.028
	均值	0.010	0.021	0.024	0.036	0.030	0.028	0.030	0.020	0.031	0.026
Na ₂ O	范围	0.321~0.534	0.282~0.413	0.441~0.645	0.117~0.550	0.045~0.100	0.124~0.147	0.044~0.583	0.058~0.260	0.022~0.181	0.018~0.024
	均值	0.436	0.334	0.541	0.367	0.069	0.136	0.308	0.132	0.087	0.021
K ₂ O	范围	7.44~8.64	7.28~8.79	8.09~10.6	6.24~10.3	8.13~9.46	7.44~9.81	5.85~10.2	6.49~10.0	5.43~10.3	1.18~2.37
	均值	8.13	8.14	10.10	9.19	8.86	8.62	8.82	9.23	7.34	1.78
Rb ₂ O	范围	0~0.030	0~0.121	0~0.050	0~0.095	0~0.114	0.050~0.05	0~0.653	0.452~1.003	0.117~0.677	0.372~0.415
	均值	0.006	0.022	0.003	0.025	0.054	0.037	0.284	0.603	0.394	0.394
Cs ₂ O	范围	0~0.044	0~0.035	0~0.011	0~0.042	0~0.024	0.003~0.021	0~0.704	0.203~4.95	0.056~4.00	14.8~18.0
	均值	0.012	0.010	0.002	0.010	0.007	0.012	0.114	1.30	1.68	16.40
F	范围	0.148~0.541	0.297~0.821	0.957~1.669	0.245~1.881	4.91~6.59	2.899~5.038	0~3.19	3.44~6.45	0.178~11.8	7.84~7.87
	均值	0.296	0.495	1.27	0.937	5.80	3.97	1.12	5.62	8.20	7.85
Li ₂ O*	范围	0~0.093	0.179~0.017	0.222~0.444	0~0.510	1.45~1.97	2.82~4.32	0~0.916	3.23~4.17	4.45~8.33	5.61~6.67
	均值	0.024	0.078	0.320	0.216	1.73	3.57	0.274	3.88	5.62	6.14

注:Ms—白云母;Lpd—锂云母;Zwd—铁锂云母;Li-Phg—富锂多硅白云母;Cs-Pln—铯多硅锂云母。带*的元素含量根据相关计算得到。

Roda 等(2006)通过对西班牙 Pinilla de Fermo-selle 伟晶岩不同分带中云母矿物的研究认为,云母中 Li、Rb、Cs、F、Mg、Ti 和 K/Rb 等化学指标的连续变化以及云母类型变化趋势(Al-云母→锂云母,Fe-云母→锂云母)证明了各分带中云母矿物均为岩浆演化成因,而仁里 5 号脉 I 至 IV 带中白云母的 Li、Rb、Cs、F、Mg、Ti 逐渐增高,5 号脉 5 个分带的云母类型具有白云母→锂云母的变化趋势,与岩浆演化方向一致,说明 I 至 IV 带白云母成分的变化很可能为岩浆演化的结果。然而,从 V 带起,云母中部分化学元素含量发生转变,如 Mg、Ti 从持续的增高转为降低, Li、Rb、Cs、F 含量出现突增(图 7),这些都说明 I 至 IV 带云母中元素的规律性变化在 IV 带至 V 带的演化中被打破。这就表明,在 5 号脉的分异演化过程中,伟晶质岩浆体系可能在 IV 带至 V 带时期发生变化,也就是说,此时体系很可能由岩浆阶段逐渐过渡到热液阶段。支持这一点的还有云母的结构变化证据。刘昌实等(2005)的研究表明,云母矿物常由于

晶体与界面液体的化学平衡受到重大扰动(结晶介质性质的改变)而形成环带构造,而环带边界的形态(平直、过渡、不规则)能够一定程度反映环带云母的成因。仁里 5 号脉中的云母类型自 IV 带起出现突变,部分白云母发育成分带,富锂白云母常呈较窄、不连续的环边产于白云母矿物颗粒外缘,或呈不规则状出现于节理缝中(图 5g、h),V 带中的富锂、富铯类云母则或呈环边状、或呈补丁状、或呈完全不规则状与早期白云母共生,边部界限常不规则(图 5a、b、d、e)。稳定、平衡环境下结晶形成的尖锐、平直的规则边界,以及岩浆混合导致的核-幔构造或韵律结构,在环带云母中均不发育,而 IV 带、V 带中最常见不规则边界更可能是在晚期残余熔体或流体作用下白云母发生溶蚀的结果,这种不完整、断续的边部带(rim zone)形成于晶体和残余岩浆或流体的相互作用过程,代表着岩浆作用的结束,也有可能和亚固相线下的流体作用有关(刘昌实等,2005)。IV 带中富锂多硅白云母的 F、Li(apfu)值已经接近三八面体的

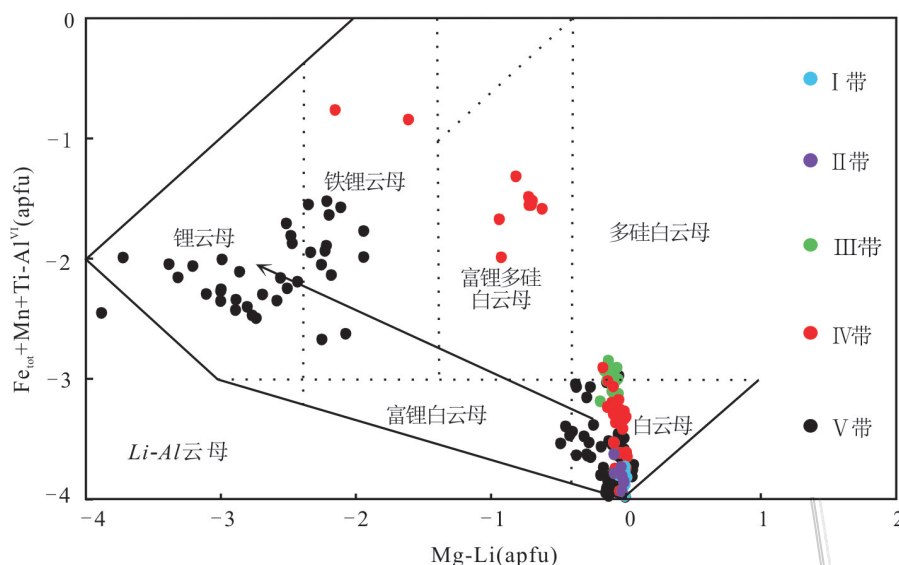


图6 仁里5号脉云母矿物分类简图(底图据 Tischendorf et al., 1997)

Fig.6 The nomenclature of the micas from Renli No.5 Pegmatite (base map after Tischendorf et al., 1997)

锂白云母(Trilithionite),根据矿物结构中八面体层占有率来看,白云母4.15~4.20 apfu代表二八面体和三八面体混合结构(Foord et al., 1995),这种混合类型(mixed-type)云母是不平衡结晶的体现,而V带中的富锂白云母和铁锂云母也都属于元素替代过程中不平衡结晶的产物(Van et al., 2008)。事实上,5号脉自IV带其少量发育蚀变云母,而V带中补丁分带、富Li、Cs的蚀变边等不平衡和交代结构已经十分普遍,除云母外,5号脉V带中的绿柱石矿物也常见不规则、沿裂隙交代的富Cs蚀变边,其 $w(\text{Cs}_2\text{O})$ 可高达14.8%,这些现象都表明流体组分比例的增高,暗示V带演化于一个极富流体的环境中。

综上,仁里5号脉具有极高的分异演化程度,且从外部带向内部带(I带→V带)分异演化程度逐渐增高,并经历了以岩浆作用为主和由岩浆转为热液阶段的2阶段演化过程,而IV带很可能为岩浆-热液阶段的过渡带。

4.2 对Ta、Nb成矿的指示

在花岗质岩浆的演化过程中,Ta和Nb更容易保留在熔体中($D_{\text{Ta}}^{\text{fluid/melt}}=0.002\sim0.08$, $D_{\text{Nb}}^{\text{fluid/melt}}=0.005\sim0.08$; Chevychelov et al., 2005),因而含铌钽矿物仅能在岩浆结晶的最晚阶段形成。进入岩浆-热液过渡阶段后,体系流体组分比例增高,体系化学成分、物理性质以及结晶的环境条件发生巨大变化,此时,

各个物相之间存在复杂的不混溶现象,可能是稀有金属高度富集的开端(Kamenetsky et al., 2004; Veksler, 2004)。

传统上认为,铌钽矿物主要结晶于岩浆分异作用下,但近年来的一些研究表明,单纯的岩浆分异作用可能不足以形成具有经济价值的铌钽矿床,岩浆期后的热液作用过程对铌钽矿族矿物的再沉淀反而更为重要(Chevychelov et al., 2005; Zraisky et al., 2008)。仁里5号脉自II带起发育铌钽矿族矿物,至V带出现大量细晶石(李鹏, 2017):从外向内,其Nb-Ta矿物具有铌铁矿+铌锰矿→铌锰矿→铌锰矿+重钽铁矿(仅V带)的特征(作者资料,待发表),反映了岩浆结晶作用下含铌钽矿物的正常成分演化(Zhang et al., 2004; Rao et al., 2009; Yin et al., 2015),而V带细晶石的大量出现则指示出V带已经进入以流体作用为主的热液阶段(Partington et al., 1995)。岩浆期后热液环境下的流体作用不仅导致了细晶石等富Ta矿物的结晶,也使得CGM中Ta含量的增加(Nb/Ta降低)(Green, 1995; Partington et al., 1995),即流体作用促进了体系中Ta的富集。仁里5号脉部分关键化学组分特征表明,岩浆-热液过渡时期体系中出溶的流体的性质对铌钽成矿有利。在体系从岩浆进入热液阶段的转变过程中,F、Li元素作为一种溶剂,常富集于岩浆演化晚期的流体中,并通过:①F置换O,形成八面体络合物 AlF_6^{3-} 并进

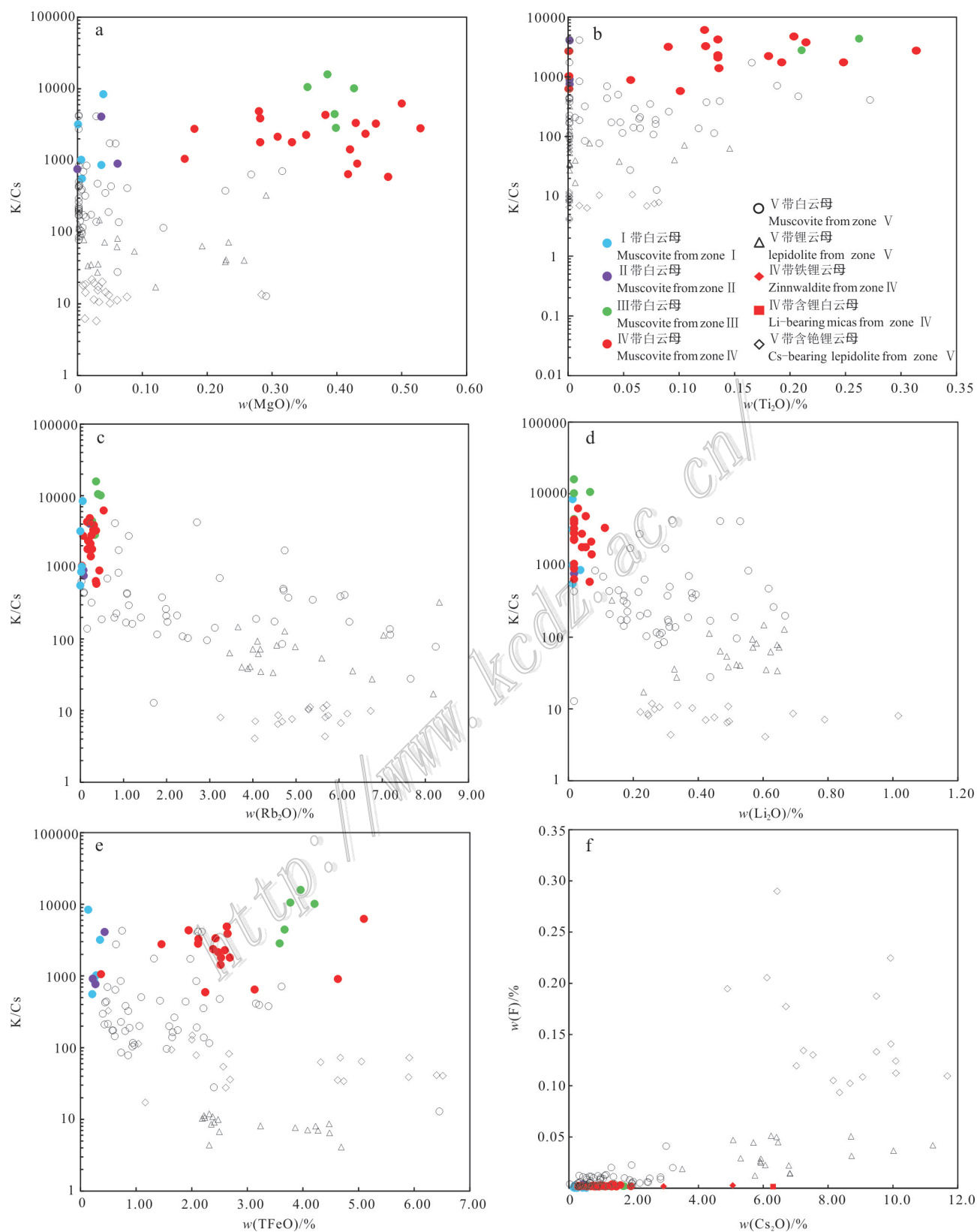
图 7 仁里 5 号脉各分带中云母矿物的 K/Cs 与 MgO、Ti₂O、Rb₂O、Li₂O、TFeO (a~e) 以及 F 与 Cs₂O (f) 关系图解

Fig.7 K/Cs versus MgO, Ti₂O, Rb₂O, Li₂O, TFeO (a~e) and F versus Cs₂O (f) for micas of different zones from the Renli No. 5 pegmatite

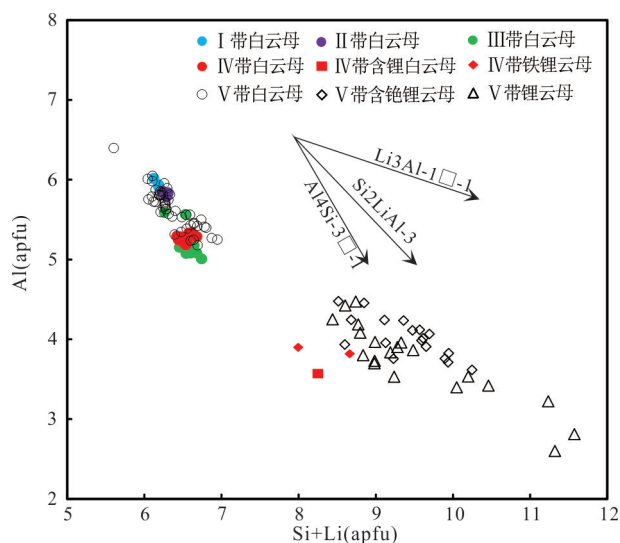


图8 仁里5号脉白云母—含锂白云母—锂云母的替代机制
(替代机制据 Roda et al., 2007, “□”代表晶体空位)

Fig.8 Substitution mechanism of micas from Renli No. 5 pegmatite(based on Roda et al., 2007, “□”represent for vacancy of Crystal)

入花岗质熔体中,破坏成网离子 $[\text{AlO}_2]^-$ 四面体、生成变网离子 Al^{3+} (Keppler, 1993);② Li^+ 置换碱金属氧化物,使碱金属离子成为变网离子的方式解聚熔体,通过影响熔体中的非桥氧数(NBO)来促进Nb、Ta在岩浆中溶解度的增加(Linnen, 1998),从而提高熔体中含铌钽矿物形成的能力(Van et al., 2011)。除F、Li外,晚期流体中其他元素也会影响Nb、Ta的运移能力,Parker等(1968)的研究表明,Nb和Ta,尤其是Ta在F等组分的络合作用下会倾向于转移到富Na、Cs流体中。仁里5号脉伟晶岩各分带中,自外向内F、Li、Cs元素含量不断增高,Na在核部带中的含量也出现明显增加,暗示着晚期流体富集F、Li、Cs、Na的性质,这是Nb、Ta尤其是Ta富集沉淀的有利环境条件。

仁里Nb-Ta-Be-Li稀有金属伟晶岩矿床的Ta平均品位高($w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 为0.036%),Ta是多金属矿床资源链中的重要一环。5号脉云母矿物的变化反映着仁里矿床伟晶岩演化晚期的极富流体的环境,而热液流体为5号脉中云母成分演化和结构特征提供动力的同时,也影响着矿物之间的化学再平衡过程,对稀有金属Nb、Ta尤其是Ta的富集起到了非常重要的作用。综上所述,热液演化阶段中的流体作用很可能是造成仁里稀有金属矿床Ta高度富集的原因,正是仁里矿床伟晶岩浆的高度演化、晚期流体的高度富集及流体性质的

特殊性,为其独特的高Ta品位特征提供了物质基础。

5 结 论

(1)自外向核部带,仁里5号脉中的云母矿物具有白云母→富锂白云母→锂云母的演化趋势:I→III带云母矿物类型主要为白云母,自IV带起云母矿物类型开始发生变化,并发育多种不平衡和交代结构。IV带出现富锂多硅白云母和铁锂云母,V带则主要以白云母和锂云母为主,较为特殊的含铯锂云母和铯多硅锂云母的出现是富Cs流体交代过程的反映。云母的矿物化学分析研究指示,仁里5号伟晶岩脉具有极高的分异演化程度,且从外部带向核部演化程度逐渐增高。

(2)5号脉经历了从岩浆-热液2阶段演化过程:从I带→IV带云母的Li、Rb、Cs、F、Mg、Ti含量逐渐升高,K/Rb和K/Cs比值逐渐降低,而IV带→V带Mg、Ti降低,Li、Rb、Cs、F含量突增,结合IV带云母类型的突变,认为IV带很可能由岩浆阶段逐渐过渡到热液阶段,V带进入热液阶段。

(3)热液阶段的流体作用对仁里矿床Nb、Ta尤其是Ta的富集再沉淀具有重要作用,仁里矿床稀有金属的成矿很可能持续至热液阶段。

References

- Alfonso P, Melgarejo J C, Yusta I and Velasco F. 2003. Geochemistry of feldspars and muscovite in granitic pegmatite from the Cap de Creus field, Catalonia, Spain[J]. The Canadian Mineralogist, 41 (1): 103-116.
- Černý P, Chapman R, Teertstra D K, and Novák M. 2003. Rubidium- and cesium-dominant micas in granitic pegmatites[J]. American Mineralogist, 88: 1832-1835.
- Chen H, Chen Q R, Zhou F C, Wang X M and Lin Y. 2018. Geological characteristics and prospecting criteria of Nb-Ta deposit in Renli, Hunan Province[J]. Land & Resources Herald, 15(4): 76-81(in Chinese with English abstract).
- Chevychelov V Y, Zaraisky G P, Borisovskii S E and Borkov D A. 2005. Effect of melt composition and temperature on the partitioning of Ta, Nb, Mn, and F between granitic (Alkaline) melt and fluorine-bearing aqueous fluid: Fractionation of Ta and Nb and conditions of ore formation in rare-metal granites[J]. Petrology, 13 (4): 305-321.
- Foord E E, Černý P, Jackson L L, Sherman D M and Eby R K. 1995. Mineralogical and geochemical evolution of micas from miarolitic pegmatites of the anorogenic Pikes Peak batholith, Colorado[J].

- Mineralogy and Petrology, 55(1-3): 1-26.
- Green T H. 1995. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system[J]. *Chemical Geology*, 120: 347-359.
- Jolliff B. L., Papike J. J. and Shearer C. K. 1987. Fractionation trends in mica and tourmaline as indicators of pegmatite internal evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 519-543.
- Jolliff B. L., Papike J. J. and Shearer C. K. 1992. Petrogenetic relationships between pegmatite and granite based on geochemistry of muscovite in pegmatite wall zones, Black Hills, South Dakota, USA[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5): 1915-1939.
- Kaeter D., Barros R., Menuge J. F. and Chew D. M. 2018. The magmatic-hydrothermal transition in rare-element pegmatites from southeast Ireland: LA-ICP-MS chemical mapping of muscovite and columbite-tantalite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240: 98-130.
- Kamenetsky V. S., Naumov V. B., Davidson P., Van A. E. and Ryan C. G. 2004. Immiscibility between silicate magmas and saline fluids: A melt inclusion microprobe into magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan Granite (NE Russia) [J]. *Chemical Geology*, 210: 73-90.
- Keppler H. 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114: 479-488.
- Kile D. E. and Foord E. E. 1998. Micas from the Pikes Peak Batholith and its cogenetic granitic pegmatites, Colorado: Optical properties, composition, and correlation with pegmatite evolution[J]. *The Canadian Mineralogist*, 36: 463-482.
- Li J. and Huang X. L. 2013. Mechanism of Ta-Nb enrichment and magmatic evolution in the Yashan granites, Jiangxi Province, South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4311-4322 (in Chinese with English abstract).
- Li J., Huang X. L., He P. L., Li W. X., Yu Y. and Chen L. L. 2015. In situ analyses of micas in the Yashan granite, South China: Constraints on magmatic and hydrothermal evolutions of W and Ta-Nb bearing granites. *Ore Geology Reviews*, 65: 793-810.
- Li J. K., Li P., Wang D. H. and Li X. J. 2019. A review of niobium and tantalum metallogenic regularity in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 64(15): 1-22 (in Chinese with English abstract).
- Li L. G., Wang L. X., Tian Y., Ma C. Q. and Zhou F. C. 2018. Mineral chemistry and indication significance of the Mufushan granitic pegmatite, South China[J]. *Earth Science*, 44(7): 2532-2560 (in Chinese with English abstract).
- Li P., Li J. K., Pei R. F., Leng S. L., Zhang X., Zhou F. C. and Li S. M. 2017. Multistage magmatic evolution and Cretaceous peak metallogenic epochs of Mufushan composite granite mass: Constrains from geochronological evidence[J]. *Earth Science*, 42(10): 1684-1696 (in Chinese with English abstract).
- Li P. 2017. Magmatic activities and metallogenic regularity of rare metals of mufushan area[R]. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, 1-170 (in Chinese with English abstract).
- Linnen R. L. 1998. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li + F: Constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites[J]. *Econ. Geol.*, 93: 1013-1025.
- Liu C. S., Chen X. M., Wang R. C., Zhang W. L. and Hu H. 2005. Isotopic dating and origin of complexly zoned micas for A-type Nankunshan aluminous granite[J]. *Geological Review*, 51(2): 193-201 (in Chinese with English abstract).
- Liu X., Zhou F. C., Huang Z. B., Li J. K., Zhou H. X., Xiao G. Q., Bao Y. H., Li P., Tan L. M., Shi W. K., Su J. N., Huang X. Q., Chen H., Wang X. M., Lin Y. and Liu X. M. 2018. Discovery of Renli superlarge pegmatite-type Nb-Ta polymetallic deposit in Pingjiang, Hunan Province and its significances. *China[J]. Geotectonica et Metallogenia*, 42(2): 45-53 (in Chinese with English abstract).
- Parker R. L. and Fleischer M. 1968. Geochemistry of Niobium and Tantalum[R]. Geological Survey Professional 612 P.
- Partington G. A. and McNaughton N. J. 1995. A review of the geology, mineralization, and geochronology of the Greenbushes Pegmatite, Western Australia[J]. *Econ. Geol.*, 90: 616-635.
- Pesquera A., Torres-Ruiz J., Gel-Crespo P. and Velilla N. 1999. Chemistry and genetic implications of tourmaline and Li-F-Cs micas from the Valdeflores area (Cáceres, Spain)[J]. *American Mineralogist*, 84: 55-69.
- Rao C., Wang R. C., Hu H. and Zhang W. L. 2009. Complex internal texture in oxide minerals from the Nanping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian Province, southeastern China[J]. *The Canadian Mineralogist*, 47: 1195-1212.
- Roda E., Pesquera A. and Velasco F. 1995. Micas of the muscovite-lepidolite series from the Fregeneda pegmatites (Salamanca, Spain)[J]. *Mineralogy and Petrology*, 55(1): 145-157.
- Roda E., Pesquera A., Gil-Crespo P. P., Torres-Ruiz J. and de Parseval P. 2006. Mineralogy and geochemistry of micas from the Pinilla de Fermoselle pegmatite (Zamora, Spain) [J]. *European Journal of Mineralogy*, 18: 369-377.
- Roda E., Keller P., Pesquera A. and Fontan F. 2007. Micas of the muscovite-lepidolite series from Karibib pegmatites, Namibia[J]. *Mineral Magazine*, 71(1): 41-62.
- Spear F. S. and Florence F. P. 1992. Thermobarometry in granulites: Pitfalls and new approaches[J]. *Precambrian Research*, 55: 209-241.
- Tischendorf G., Gottesmann B., Foerster H. J. and Trumbull R. B. 1997. On Li-bearing micas: Estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation[J]. *Mineral Magazine*, 61(6): 809-834.
- Van L. M., Grégoire M., Linnen R. L., Béziat D. and Slavi S. 2008. Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(6): 791-806.
- Van L. M., Holtz F., Dziony W., Ludwig T. and Meyer H. P. 2011. Incorporation mechanisms of Ta and Nb in zircon and implications for pegmatitic systems[J]. *American Mineralogist*, 96: 1079-1089.

- Veksler I V. 2004. Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: A summary of experimental studies[J]. *Chemical Geology*, 210: 7-31.
- Vieira R, Roda-Robles E, Pesquera A and Lima A. 2011. Chemical variation and significance of micas from the Fregeneda-Almendra pegmatitic field (Central-Iberian Zone, Spain and Portugal) [J]. *American Mineralogist*, 96(4): 637-645.
- Wang R C, Xie L, Zhu Z Y and Hu H. 2019. Micas: Important indicators of granite-pegmatite-related rare-metal mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1):69-75 (in Chinese with English abstract).
- Wang X M, Peng S N and Li L J. 2017. Metallogenic-geological conditions and prospecting direction of Tungsten deposits in Mufu mountain-Jiugong mountain[J]. *Resources Environment and Engineering*, 31(5): 541-545(in Chinese with English abstract).
- Wang Z, Chen Z Y, Li J K, Li P, Yang H and Zhou F C. 2019. The indication of mica minerals for the fluid-melt evolution of Renli rare metal deposit[A]. In: Zhou Q ed. Abstracts of papers from the 17th annual meeting of Chinese society for mineral and rock geochemistry[C]. Hangzhou: Chinese Society for Mineral and Rock Geochemistry. 259-260.
- Wen C H, Luo X Y, Li S M and Li J K. 2015. Application of X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry in the geochemical study of rare metal deposits in Chuan-ziyuan area, Hunan Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 34(3): 359-365(in Chinese with English abstract).
- Wise M A. 1995. Trace element chemistry of lithium-rich micas from rare-element granitic pegmatites[J]. *Mineralogy and Petrology*, 55: 203-215.
- Yang H, Chen Z Y, Wang Z, Li J K, Li P and Zhou F C. 2019. Deep mineralogical characteristics of Renli No. 5 Pegmatite, Hunan Province[A]. In: Zhou Q ed. Abstracts of papers from the 17th annual meeting of Chinese society for mineral and rock geochemistry[C]. Hangzhou: Chinese Society for Mineral and Rock Geochemistry. 263-264.
- Yin R, Wang R C, Zhang A C, Hu H and Zhu J C. 2015. Chemical evolution and late-stage re-equilibration of Zr-Hf-U bearing columbite-group minerals in the Koktokay No. 1 granitic pegmatite, Altai, Northwestern China[J]. *The Canadian Mineralogist*, 53:461-478.
- Zaraisky G P, Aksyuk A M, Devyatova V N, Udoratina O V and Chevychelov V Y. 2008. Zr/Hf ratio as an indicator of fractionation of rare-metal granites by the example of the Kukulbei complex, eastern Transbaikalia[J]. *Petrology*, 16(7): 7710-7736.
- Zhang A C, Wang R C, Hu H, Zhang H, Zhu J C and Chen X M. 2004. Chemical evolution of Nb-Ta oxides and zircon from the Koktokay No. 3 granitic pegmatite, Altai, northwestern China[J]. *Mineralogical Magazine*, 68(5): 739-756.
- Zhou F C, Liu X, Li J K, Huang Z B, Xiao G Q, Li P, Zhou H X, Shi W K, Tan L M, Su J N, Chen H and Wang X M. 2019. Metallogenic characteristics and prospecting direction of Renli super-large rare metal deposit in Hunan Province, China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 43(1): 77-91(in Chinese with English abstract).
- Zhou Q F, Qin K Z, Tang D M, Ding J G and Guo Z L. 2013. Mineralogy and significance of micas and feldspars from the Koktokay No. 3 pegmatitic rare-element deposit, Altai[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(9): 3004-3022(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈虎, 陈阡然, 周芳春, 汪宣民, 林跃. 2018. 湖南省仁里钨钽矿床地质特征及找矿标志[J]. *国土资源导刊*, 15(4): 76-81.
- 李洁, 黄小龙. 2013. 江西雅山花岗岩岩浆演化及其 Ta-Nb 富集机制[J]. *岩石学报*, 29(12): 4311-4322.
- 李建康, 李鹏, 王登红, 李兴杰. 2019. 中国钨钽矿成矿规律[J]. *科学通报*, 64(15): 1-22.
- 李乐广, 王连训, 田洋, 马昌前, 周芳春. 2018. 华南幕阜山花岗岩伟晶岩的矿物化学特征及指示意义[J]. *地球科学*, 44(7): 2532-2560.
- 李鹏. 2017. 幕阜山地区岩浆活动及稀有金属成矿规律[R]. 北京: 中国地质科学院矿产资源研究所博士后出站报告. 1-170.
- 李鹏, 李建康, 裴荣富, 冷双梁, 张旭, 周芳春, 李胜苗. 2017. 幕阜山复式花岗岩体多期次演化与白垩纪稀有金属成矿高峰: 年代学依据[J]. *地球科学*, 42(10): 1684-1696.
- 刘昌实, 陈小明, 王汝成, 张文兰, 胡欢. 2005. 广东南昆山 A 型花岗岩定年和环带云母研究[J]. *地质评论*, 51(2): 193-201.
- 刘翔, 周芳春, 黄志彪, 李建康, 周厚祥, 肖国强, 包云河, 李鹏, 谭黎明, 石威科, 苏俊男, 黄小强, 陈虎, 汪宣民, 林跃, 刘晓敏. 2018. 湖南平江县仁里超大型伟晶岩型钨钽多金属矿床的发现及其意义[J]. *大地构造与成矿学*, 42(2): 45-53.
- 束正祥, 张德贤, 鲁安怀, 谷湘平. 2015. 湘东北幕阜山岩体地质地球化学特征及其找矿指示意义[J]. *矿物学报*: 240.
- 王汝成, 谢磊, 诸泽颖, 胡欢. 2019. 云母: 花岗岩-伟晶岩稀有金属成矿作用的重要标志矿物[J]. *岩石学报*, 35(1): 69-75.
- 王小敏, 彭少南, 李琳静. 2017. 幕阜山—九宫山地区钨矿成矿地质条件及找矿方向[J]. *资源环境与工程*, 31(5): 541-545.
- 王臻. 2019. 云母矿物对仁里稀有金属矿床熔-流体演化过程的指示[A]. 中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文摘要集[C]. 中国矿物岩石地球化学学会: 中国矿物岩石地球化学学会: 217-218.
- 文春华, 罗小亚, 李胜苗, 李建康. 2015. 应用 X 射线荧光光谱-电感耦合等离子体质谱法研究湖南梓源地区稀有金属矿床伟晶岩地球化学特征[J]. *岩矿测试*, 34(3): 359-365.
- 杨晗. 2019. 湖南仁里 5 号伟晶岩脉的深部矿物学特征[A]. 中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文摘要集[C]. 中国矿物岩石地球化学学会: 中国矿物岩石地球化学学会: 221-222.
- 周芳春, 刘翔, 李建康, 黄志彪, 肖国强, 李鹏, 周厚祥, 石威科, 谭黎明, 苏俊男, 陈虎, 汪宣民. 2019. 湖南仁里超大型稀有金属矿床的成矿特征与成矿模型[J]. *大地构造与成矿学*, 43(1): 77-91.
- 周起凤, 秦克章, 唐冬梅, 丁建刚, 郭正林. 2013. 阿尔泰可可托海 3 号脉伟晶岩型稀有金属矿床云母和长石的矿物学研究及意义[J]. *岩石学报*, 29(9): 3004-3022.