赣西北大湖塘钨矿富锂-云母化岩锂元素富集机制 及其对锂等稀有金属找矿的启示

张勇1),潘家永1),马东升2)

1) 核资源与环境国家重点实验室(东华理工大学),南昌,330013;

2) 南京大学地球科学与工程学院,南京,210046

内容提要:赣西北大湖塘钨矿具有低品位、大储量、热液蚀变强等特征。在热液蚀变类型和空间分带特征的厘 定,以及富锂-云母矿物学特征的认识基础上,通过云母类矿物原位主微量元素组成特征的分析,揭示大湖塘钨矿 锂等稀有金属元素的富集,可能是大量热液成因黑鳞云母、铁锂云母和锂-多硅白云母的先后沉淀叠加聚集的结 果。其中铁锂云母的锂元素含量最高(Li₂O=4.15%~4.86%),黑鳞云母(Li₂O=0.81%~1.72%)次之,然后是 锂-多硅白云母(Li₂O=0.24%~0.45%)。大湖塘钨矿富锂-云母在蚀变岩中比例非常高,分布又均匀,而蚀变岩的 规模更是巨大,因而具有巨大锂等稀有金属成矿的潜力。典型蚀变岩的全岩主微量元素分析显示,在晋宁期花岗 闪长岩黑鳞云母+铁锂云母蚀变带的锂、铷和钾等元素含量最高。即富钾热液蚀变岩,其K2O=5.94%~8.06%, Li₂O=0.34%~1.548%和 Rb₂O=0.175%~0.784%,而黑鳞云母+铁锂云母+石英蚀变则次之。在燕山期花岗 岩中,则以锂元素富集为主,铷含量相对偏低。高含量样品主要集中在钠化带,其 Na2 O=5.79%~6.17%,Li2 O= 0.902%~1.034%和 Rb₂O=0.140%~0.213%, 而锂-多硅白云母+石英的蚀变岩则相对略低。大湖塘钨矿燕山 期花岗岩以多期多阶段的脉动活动为特征,特别是晚阶段相对富锂、铷和钨,这是大湖塘钨矿锂、铷和钨富集成矿 的物质基础。对比雅山钽锂矿和赣南钨矿的蚀变空间分带特征,我们进一步探讨了铌钽矿、锂铷矿和钨矿之间的 岩浆-热液演化过程,即铌钽矿以结晶分异为主,锂铷为结晶分异和碱性热液阶段,最晚的是钨矿的酸性热液阶段。 认为赣西北地区乃至华南,着重对热液蚀变空间分带的厘定,特别是在钨矿深部内接触带的云英岩化和钠长石化 带,是寻找富锂-云母化蚀变岩型锂铷多金属矿重要标志,即"就钨找锂铷"。这可能是稀有金属找矿突破的重要方 向之一。大湖塘钨矿富锂-云母类的巨量富集成矿及其富集过程,是本次研究工作的重要发现,也将是大湖塘钨找 矿认识的重要突破。

关键词:云母,热液蚀变,矿物微量,就钨找锂铷,大湖塘钨矿,赣西北

锂矿不但是重要的战略新兴产业矿产资源,也 是能源金属,是当代社会经济持续发展的关键矿种 之一(Wang Denghong et al., 2018; Xu Zhiqin et al., 2018)。而广泛发育黑云母化和云英岩化蚀变 的钨矿床,常伴生锂-铷等稀有金属元素(Research Group of Rare Element Deposits, 1972; Tan Yunjin, 1981; Wu Mingqian, 2017),对其锂元素 富集机制研究具有重要的意义。赣西北位于江南造 山带中段,江南造山带是我国 26 个重要的多金属成 矿带之一,是众多大型、超大型矿床聚集的地带,产 有大湖塘钨矿、香炉山钨矿、花洞山钨矿、同安铌钽 锂矿和雅山 414 铌钽锂矿、浒坑钨矿、下桐岭钨矿 等,诸多大型-超大型的热液矿床(图 1)。其中大湖 塘钨矿是近年来实现重大突破的百万吨级超大型钨 矿之一(Feng Chengyou et al., 2012; Xiang Xinku et al., 2012; Zhang Yong et al., 2017, 2018a)。

注:本文为国家重点研发计划项目(编号 2016YFC0600207、2014CB440904);核资源与环境国家重点实验室基金(编号 NRE1916、Z1906); 中国地质调查局整装勘查项目(编号 12120114034501)及国家自然科学基金项目(编号 42062006、41962007)共同资助的成果。 收稿日期:2020-10-03;改回日期:2020-04-22;网络发表日期:2020-05-20;责任编委:范宏瑞;责任编辑:周健。 作者简介:张勇,男,1983年生。博士,讲师,地质学专业。Email:zhycy2004@163.com。通讯作者:潘家永,男,1967年生。博士,教授, 地球化学专业。Email:jypan@ecit.cn。

 引用本文:张勇,潘家永,马东升.2020. 赣西北大湖塘钨矿富锂-云母化岩锂元素富集机制及其对锂等稀有金属找矿的启示.地质学报, 94(11):3321~3342,doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020218.
 Zhang Yong, Pan Jiayong, Ma Dongshen. 2020. Lithium element enrichment and inspiration for prospecting for rare-metal mineralization in the Dahutang tungsten deposit: constraints from mineralogy and geochemistry of hydrothermal alteration. Acta Geologica Sinica, 94(11):3321~3342. 大湖塘钨矿微细浸染型矿体,占总储量 90%以上, 主要为石英大脉两侧 0.1mm~30cm 宽的石英脉脉 群,即微细浸染型矿体。此类型矿的热液蚀变强烈, 蚀变类型主要为黑云母化叠加云英岩化蚀变 (Zhang Yong et al., 2018a, 2018b),而这两种热液 蚀变生成了大量的富锂的云母(黑鳞云母、铁锂云 母、锂多硅白云母)。因此,微细浸染型钨矿伴生锂 等稀有金属资源的前景极大。

大湖塘钨矿微细浸染型矿体为低品位钨矿体, 矿体厚度大,矿化不均匀,但热液蚀变矿物分布则较 为均匀,主要为黑鳞云母、铁锂云母和石英。大湖塘 钨矿富锂-云母类的巨量富集,是本次研究工作的重 要发现之一。大湖塘钨矿富锂-云母的类型、不同类 型富锂的云母与热液蚀变的关系、不同类型富锂的 云母微量元素分配特征、大湖塘钨矿锂元素富集过 程及其与钨成矿的关系等与成矿地质作用过程有关 的问题亟待解决。本文是在热液蚀变类型和空间分 带的厘定,和富锂-云母及其共生矿物的精细矿物学 研究基础上,通过典型热液蚀变岩的全岩主微量元 素含量,和云母的矿物化学分类,以及原位 LA-ICP- MS 微量元素分配特征的研究,初步探讨了大湖塘 钨矿锂铷元素的富集机制及其成矿潜力,以期能为 锂等关键稀有金属找矿勘查工作提供启示。

1 地质背景

1.1 大湖塘钨矿地质概况

赣西北大湖塘钨矿主要包括三大矿区,即石门 寺、大雾塘、狮尾洞(Zhang Yong et al., 2017, 2018a)(图 2)。其中石门寺矿区是探明储量最大的 钨矿床,其 WO₃的储量大于 74 万 t,钨矿体主要产 在燕山期似斑状花岗岩侵入晋宁期花岗闪长岩的内 外接触带中,成矿以微细浸染型(蚀变花岗岩型)、石 英大脉型和隐爆角砾岩型的"三位一体"为特征 (Xiang Xinkui et al., 2013b)。大雾塘钨矿区紧邻 石门寺矿区的南部,WO₃的储量大于 25 万 t,钨矿 体产在燕山期花岗岩侵入晋宁期花岗闪长岩的内外 接触带中,以微细浸染型矿体为主(>70%),石英大 脉型次之,和少量的隐爆角砾岩型矿体(Zhang Yong et al., 2017)。狮尾洞钨矿区位于大雾塘矿 区的南部,WO₃的储量大于 30 万 t,钨矿体主要分



图 1 赣西北钨和锂多金属矿产分布图(底图据马丽芳等,2002) Fig. 1 Geological sketch map of Northwest Jiangxi (after Ma Lifang et al., 2002)

布在燕山期花岗岩侵入晋宁期花岗闪长岩的外接触带中,以石英大脉型为主,微细浸染型次之,内接触带则以微细浸染型为主,石英大脉型次之,矿区南部边缘有中元古界双桥山群浅变质岩系分布(Feng Chengyou et al., 2012)。昆山矿区位于狮尾洞矿区的南部,为一大型钼铜钨多金属矿床,赋矿围岩为双桥山群,燕山期似斑状黑云母花岗岩直接侵入到双桥山群浅变质岩中,形成石英细脉带型钨矿体(Zhang Mingyu et al., 2016)。





大湖塘钨矿赋矿围岩,以晋宁期黑云母花岗闪 长岩为主,是九岭岩基的一部分,形成年龄约为 820Ma(Zhong Yufang et al., 2005; Zhang Leilei, 2013; Yang Chunpeng et al., 2014)。燕山期花岗 岩则多隐伏地下,零星出露地表(图 2)。

由于燕山期花岗岩的脉动侵入作用以及热蚀变 作用,形成了大湖塘矿区种类多样的岩石类型,其中 一部分可能是结晶相之分,另一部分则可能是蚀变 作用成因。比如部分似斑状白云母花岗岩、似斑状 二云母花岗岩和花岗斑岩,则可能是钠长石/钠云母 化,叠加锂-铁云母化的似斑状黑云母花岗岩。而粗 粒二云母花岗岩和细粒白云母花岗岩则可能是较晚 一期富锂的花岗岩,最晚的则为花岗斑岩(Zhang Yong, 2018)。因此,总体上可以将燕山期花岗岩 划分为三期,早期为(似)斑状花岗岩,成岩年龄约 150~147Ma (Mao Zhihao et al., 2015);中期为中 细粒花岗岩 146~144Ma (Mao Zhihao et al., 2015);晚期为花岗斑岩和斑岩脉,成岩年龄约 140 ~130Ma (Jiang Shaoyong et al., 2015)。已获得 的辉钼矿 Re-Os 和白云母 Ar-Ar 等同位素定年数 据,显示成矿时代主要集中于两个时期,即早期与似 斑状花岗岩岩浆侵入作用相近的 150Ma 左右 (Xiang Xinkui et al., 2013a; Zhang Mingyu et al., 2016);另一期则与中细粒花岗岩岩浆期后热 液作用相对应的 138~143Ma (Wei Wenfeng et al., 2017; Feng Chengyou et al., 2012; Jiang Shaoyong et al., 2015; Zhang Yong et al., 2017)。

大湖塘钨矿的矿化集中分布于燕山期(似)斑状 黑云母花岗岩与晋宁期黑云母花岗闪长岩接触界线 的内外带,主要有微细浸染型、石英大脉型、热液角 砾岩型等矿石类型(Zhang Yong et al., 2017, 2018a; Zhang Yong, 2018)。大湖塘钨矿的钨矿体 厚度大,在内外接触带内形成数十米到数百米似层 状矿体(Feng Chengyou et al., 2012; Xiang Xinku et al., 2013b; Zhang Yong et al., 2017)。石英大 脉型和热液角砾岩型矿体品位高,但储量小,而微细 浸染型矿体虽品位低但储量巨大。同一矿体类型中 黑钨矿形成要早,黑钨矿被白钨矿交代或者包裹的 现象普遍(Zhang Yong et al., 2018a; Zhang Yong, 2018)。大湖塘钨矿热液蚀变强烈,热液蚀 变类型较多,热液蚀变叠加现象普遍。形成晚的热 液蚀变叠加于早的热液蚀变之上,形成各种复杂热 液蚀变岩,例如:黑云母化+云英岩化、黑云母化+ 硅化、黑云母化十云英岩化十硅化等(Zhang Yong et al., 2018b)。大湖塘钨矿热液蚀变岩中不同类 型富锂-云母的发现,为钨矿中锂元素富集过程的认 识及其与热液蚀变的关系提供了新的思路。

1.2 大湖塘钨矿热液蚀变岩中富锂-云母空间分布 特征

大湖塘钨矿热液蚀变叠加现象明显,产有复杂 多样的热液蚀变岩,不同的蚀变类型记录不同的热 液蚀变过程及其物理化学特征(Zhang Yong et al., 2018b; Zhang Yong, 2018)。本文在厘定热液蚀变 矿物组合的基础上,重点通过云母等热液矿物的矿 物学和矿物化学组分特征,厘定了大湖塘钨矿从早 到晚的热液蚀变类型,并将其简化为黑鳞云母化、铁 锂云母\锂多硅白云母化、和硅化三个热液蚀变阶 段。而大湖塘钨矿的矿石矿物,黑钨矿和白钨矿的 沉淀则晚于铁锂云母\锂多硅白云母化,但稍微早于 石英的沉淀(Zhang Yong et al., 2018a)。锂铷元 素的沉淀富集可能与钨矿的沉淀富集,有着成因上 的密切关系。大湖塘钨矿富锂-云母的形成可能很 好地记录钨成矿流体的精细演化过程。本文通过岩 相学、显微矿物学、电子探针和 LA-ICP-MS 原位微 量元素分析,系统厘定了大湖塘钨矿富锂-云母的类 型及其与热液蚀变类型的关系。以下是对大湖塘钨 矿富锂-云母的热液蚀变垂向空间分带(图 3a),及其 岩相学和矿物学特征的简述,详细蚀变分带特征详 见专著(Zhang Yong et al., 2018b)。

1.2.1 外接触带中富锂-云母分带特征

大湖塘钨矿为典型内外接触带型钨矿,垂向上 由浅入深,出露地表的是黑云母化的晋宁期黑云母 花岗闪长岩(图 3b1)。黑云母化为面型蚀变,部分 弱蚀变样品依然保留了部分原岩结构和原生矿物残 余。该类型蚀变的矿物组合为:黑鳞云母+残余原 生黑云母+残余原生斜长石+残余原生石英。黑云 母化蚀变的晋宁期黑云母花岗闪长岩,原生自形的 片状黑云母(片直径 1~7 mm),被热液交代蚀变形成 细小粉晶状的黑鳞云母(图 3b1)。黑云母化的晋宁 期黑云母花岗闪长岩在偏光显微镜下的特征显著,即 黑鳞云母包裹原生黑云母的残余(图 3e2),更多的则 是鳞片状黑鳞云母沿着原生矿物颗粒的间隙, 同矿物 中心交代并充填, 如在石英矿物颗粒的间隙, 黑鳞云 母沿石英颗粒的周缘向中心溶蚀交代(图 3b2)。

由浅入深,晋宁期花岗闪长岩的黑云母化蚀变 越来越强烈,同时热液蚀变叠加也越来越明显(图 3c1),即黑云母化叠加了稍晚的白云母化,和更晚的 云英岩化,云英岩化伴随着钨矿化的富集,但偶尔还 能找到少量原岩结构的残留。该蚀变带的蚀变类型 为黑云母化+云英岩化,矿物组合为:黑鳞云母+石 英(热液成因)±铁锂云母±磷灰石±残余原生斜长 石±残余原生石英±残余原生黑云母(图 3c2)。

再往深部,则为强黑云母化蚀变的上部,晋宁期 黑云母花岗闪长岩的原岩结构完全被破坏,岩石蚀 变为灰绿色的云母岩,其中热液成因的黑鳞云母含 量大于 60%,一般厚度为数十米到数百米。原生黑 云母和大量热液成因黑鳞云母的富集可能是导致全 岩的颜色偏深原因(图 3d1)。蚀变岩的矿物组合 为,黑鳞云母±原生黑云母残余±石英±磷灰石(图 3d2)。 强黑云母化蚀变的下部,即燕山期似斑状黑云 母花岗岩侵入晋宁期黑云母花岗闪长岩的接触带的 上部,偶见似伟晶岩壳,为强黑云母化叠加了强云英 岩化的蚀变带(图 3e1),也是钨矿化富集的中心。 该蚀变带的蚀变类型为黑云母化+白云母化,晋宁 期黑云母花岗闪长岩的原岩结构完全破坏,无任何 残留。该蚀变岩的矿物组合主要为:黑鳞云母+铁锂 云母+石英+黑钨矿+白钨矿土磷灰石(图 3e2)。

1.2.2 内接触带中富锂-云母分带特征

内接触带为燕山期似斑状黑云母花岗岩顶,即 似伟晶岩壳下部,同样蚀变最强烈,原岩结构完全破 坏,而且叠加现象明显,完全蚀变形成浅色的云英岩 (图 3f1)。蚀变岩的矿物组合主要为:锂-多硅白云 母+石英(热液成因)+磷灰石±磷锂铝石(图 3f2)。

再往深部则为斑状白云母花岗岩,可能为钠长 石化,叠加了白云母化的似斑状黑云母花岗岩。该 带的蚀变类型为钠长石+锂多硅白云母化(图 3g1)。矿物组合主要为:锂多硅白云母+钠长石+ 磷锂铝石±残余斜长石±残余钾长石±石英(图 3g2)。

最深部则为未蚀变的似斑状黑云母花岗岩(图 3h1)。斑晶以斜长石、石英和黑云母为主,斑晶含 量约占49%(斜长石34%、石英15%,黑云母4%), 粒度一般0.5~1 cm,斜长石斑晶大者大于2 cm。 细粒结构的基质由石英、斜长石和白云母组成,约占 51%(石英18%、斜长石25%、白云母5%、黑云母 少量)(图3h2)。

2 测试方法与结果

2.1 样品采集与分析方法

据大湖塘钨矿石门寺、大雾塘、狮尾洞等矿区的 热液蚀变类型和空间分带特征,系统采取了400余 件样品,选取其中200余件样品磨制光薄片,进行系 统的岩矿鉴定。从中选取47件典型样品,进行全岩 主微量元素分析、电子探针分析主量分析,和少量的 LA-ICP-MS 原位微量元素分析。采样信息详见 表1。

选取典型岩石和蚀变岩块状样品,送核工业北 京地质研究院分析测试中心,进行全岩主量和微量 元素分析。而云母类矿物的 BSE 图像拍摄和电子 探针分析测定,则是在东华理工大学核资源与环境 国家重点实验室完成,所用仪器为 JEOLJXA-8530FPlus 电子探针,加速电压 15 kV,束流 20 nA,



图 3 大湖塘钨矿垂直分带示意图(a)及富锂的云母化蚀变岩岩相学和显微岩相学特征(b1~h1 和 b2~h2) Fig. 3 Hydrothermal alteration samples and the mineralogy of Li-mica at the Dahutang tungsten deposit P-Bt—晋宁期花岗闪长岩原生黑云母;C-Bt—燕山期原生黑云母;Li-Bt—热液黑鳞云母;P-Mus—热液铁锂云母; Li-Mus—热液锂-多硅白云母;Pl—斜长石;Kfs—钾长石;Qz—石英;Amb—磷锂铝石;Ccp—黄铜矿 P-Bt—primary biotite from the Neoproterozoic granodiorite; C-Bt—primary biotite from the Yanshanian porphyritic biotite granite; Li-Bt—hydrothermal protolithionite; P-Mus—hydrothermal zinnwaldite; Li-Mus—hydrothermal Li-phengite; Pl—plagioclase; Kfs—potash feldspar; Qz—quartz; Amb—amblygonite; Ccp—chalcopyrite

表1 大湖塘钨矿采样信息

Table 1 Sample list at the Dahutang tungsten deposit

序号	样品编号	标高(m)	矿区	工程编号及位置	原岩岩性	样品描述
1	14SMS01	800.0	石门寺	114°56′52.03″,N28°58′18.71″		车艇土烛亦
2	15KSZ16	312.5		ZK11-1		利虷木田文
3	15DWTZ95	1243.6		71/19 5		
4	15DWTZ96	1243.2		ZK15-0		黑云母化+
5	14DWT71	1314.0	大雾塘	71/ 00		白云母化
6	14DWT90	1433.5		ΖΚΰδ		
7	14DWT150	1117.3		717.00		古一 国 川·
8	14DWT185	1452.2		ZKII		日云丏化
9	15SWD10	1170.0		3 号井(1170 中段)1 号石英大脉,脉侧 15m	晋宁期黑云母	
10	15SWD29	1170.0	海口泊	3 号井(1170 中段)3 号石英大脉,脉侧南 9.5m	花岗闪长岩	黑云母化+
11	15SWD51	1170.0	狮甩孢	3 号井(1170 中段)5 号石英大脉,脉南侧 10m		白云母化士硅化
12	15SWD42	1170.0		3 号井(1170 中段)5 号石英大脉,脉北侧 7.5m		
13	14DWT92	1442.5		ZK68		
14	14DWT171	1305.5	十雷庙	71/77		黑云母化+硅化
15	14DWT203	1578.9	八务店	ZKII		
16	14DWT78	1353.5		ZK68		图三母化士
17	15SWD46	1170.0		3 号井(1170 中段)5 号石英大脉,脉南侧 1.5m		二 二 □ 4 - □ 4
18	15SWD23	1170.0	狮尾涧	3 号井(1170 中段)3 号石英大脉,脉侧北 0.5m		日云母化+硅化
19	14DWT109	817.5		ZK77		
20	15DWT44	1506.2				日云母化
21	15DWT33	1546.2	上帝時			
22	15DWT52	1482.6	大务喏	ZK13-5		
23	15DWT56	1466.3				日云母化士住化
24	15DWT57	1465.0				
25	15SMS45	907.0	インサーナ	907 坑道 9 号沿脉掌子面,石英大脉侧 0.5m		
26	15SMS01	907.0	有门守	907 坑道 2 石英大脉矿体,南侧 1.5m		
27	14DWT13	1064.0		ZK68		
28	15CTG37	943.9			一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一一	白云母化+硅化
29	15CTG44	1161.5		717.0 1 (神 3) 3社)	黑云덕化冈石	
30	15CTG51	1232.5		ZK9-1(帽头他)		
31	15CTG52	1262.5				
32	15DWT71	1390.1				白云母心士
33	15DWT79	1373.2		ZK13-5		ロムサ化し
34	15DWT81	1369.4				
35	15CTG01	676.5				
36	15CTG08	633.0		ZK9-1(槽头港)		
37	15CTG10	610.5	大雾塘			
38	15DWT10	1251.0		ZK11-4	志山田細始	
39	15CTG-16	480.5		ZK9-1(槽头港)	一 然山别细型	
40	15DWT12	960.5			日云母化闵岩	
41	15DWT14	941.0		ZK11-4		新鲜未蚀变
42	15DWT07	897.4			<u>邢田</u> 朔甲细型	
43	15CTG25	297.5			┨ 二云母花岗岩	
44	15CTG20	131.5		ZK9-1(槽头港)	燕山期粗粒二	1
45	15CTG21	156.5			云母花岗岩	
46	15DWT112	1302.4		71 10.0	-#+- 141 792* 141	1
47	15DWT114	1298.5		Ζκ13-6	化冈斑石	

束斑直径云母采用 4μm。分析过程中,主要和次要 组成元素的峰位时间分别为 10 s 和 20 s,背景测定 时间为峰位时间的一半,数据由 ZAF 校正程序进行 统一校正。测定主要组成元素为 Si、Ti、Al、Fe、 Mn、Mg、Ca、Na、K、F、Cl等。 云母类矿物的原位微量元素分析是在南京聚谱 检测科技有限公司完成。使用德国哥廷根 Lamda Physik 公司制造的 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系 统。以及日本东京安捷伦公司制造的电感耦合等离 子体质谱(ICP-MS),型号为 Agilent 7700x。分析 过程中,准分子激光发生器产生的深紫外光束经匀 化光路聚焦于矿物表面,能量密度为 10 J/cm²,束 斑直径为 44 μ m,频率为 4 Hz,共剥蚀 40 s,剥蚀气 溶胶由氦气送入 ICP-MS 完成测试。离线数据处理 采用 ICPMSDataCal 程序(Liu Yongsheng et al., 2008),以²⁹ Si 作为内标元素。微量元素相对偏差优 于±10%。

2.2 分析测试结果

2.2.1 全岩主微量元素含量特征

大湖塘钨矿外接触带的未蚀变晋宁期黑云母 花岗闪长岩,以富钙(CaO=1.23%~2.01%)、铁 (TFe=4.84%~5.43%)和低锂(Li₂O=0.029% ~0.060%)、铷(Rb₂O=0.035%~0.100%),以 及低硅(SiO₂=66.61%~67.61%)为特征(表 2)。 而黑鳞云母+铁锂云母化蚀变岩,相对未蚀变岩, 呈现出强烈的去硅作用特征,即出现明显硅降低 (SiO₂=45.50%~60.23%),而钾、锂和铷,则相 对未蚀变岩,出现明显的升高,分别为 K₂O= 5.94% ~ 8.06%, Li₂O=0.34%~1.548%和 Rb₂O=0.175%~0.784%(表 2)。而黑鳞云母+ 铁锂云母化±硅化、黑鳞云母化+硅化、黑鳞云母 +铁锂云母化+硅化三类叠加蚀变类型的锂铷含 量,则随着叠加硅化作用的增强,锂和铷的含量呈明 显的下降趋势。

大湖塘钨矿内接触带的钠长石化,叠加锂多硅 白云母化蚀变岩的典型特征也是去硅,但富集钾或 钠,以及锂铷等稀有金属元素。其中锂-多硅白云母 化的燕山期似斑状黑云母花岗岩,相对未蚀变似斑 状黑云母花岗岩(表 4),富集钾、锂和铷等稀有金属 元素,其中 $K_2O=5.98\% \sim 6.61\%$, $Li_2O=0.187\%$ $\sim 0.713\%$ 和 $Rb_2O=0.133\% \sim 0.372\%$ (表 3),贫 硅(SiO₂ = 64.45% ~ 66.00%)。而钠长石化+锂-多硅白云母化蚀变岩则贫硅(SiO₂ = 56.02% ~ 70.01%),但高度富集钠、锂和铷等稀有金属元素, 其中 $Na_2O=5.79\% \sim 6.17\%$, $Li_2O=0.902\% \sim$ 1.034%和 $Rb_2O=0.140\% \sim 0.213\%$ (表 2)。

大湖塘钨矿内接触带的早期碱性(钠长石化和 锂-多硅白云母化)蚀变,叠加酸性(硅化)蚀变的最 典型特征,是富硅,亏损钾或钠,以及亏损锂铷等稀 有金属元素。例如,锂-多硅白云母化土硅化和锂-多硅白云母化+硅化蚀变岩,都出现了明显增硅现 象。即流体向围岩带入了大量的硅(SiO₂ = 72.56% ~79.95%)和钨(WO₃ = 0.011%~0.137%)等元 素(表 3)。 大湖塘钨矿内接触带内,未蚀变的燕山期似斑 状黑云母花岗岩,以富硅(SiO₂ = 72.17% ~ 72.47%)、富锂(Li₂O=0.123%~0.234%)、富铷 (Rb₂O = 0.105%~0.156%)和富钨(WO₃ = 0.128%~0.201%),以及Na₂O/K₂O<1为特征。 而较晚期粗粒二云母花岗岩、中细粒白云母花岗岩、 细粒白云母花岗岩,以及最晚的花岗斑岩,都具有明显Na₂O/K₂O>1特征。相对似斑状黑云母花岗 岩,晚期的花岗岩则更富集锂和铷等元素,但明显亏 损钨元素,为其典型特征之一(表 4)。

2.2.2 大湖塘钨矿云母的矿物化学组成特征

电子探针分析和 BSE 图显示,大湖塘外接触带 的晋宁期黑云母花岗闪长岩中云母有:原生黑云母 (图 4a)、交代平衡黑云母(图 4b)、热液黑云母(黑鳞 云母)以及更晚的云英岩化过程形成的白云母,其矿 物化学图解分类为铁锂云母,见图 5a。晋宁期黑云 母花岗闪长岩,在黑云母化(黑鳞云母化)过程中,原 生片状自形的黑云母,被热液交代,释放出钛和铁, 形成交代平衡的黑云母,同时在周缘形成鳞片状热 液成因的黑鳞云母(图 4c)。后又被富锂、钾和硅的 热液流体交代,形成铁锂云母和黑钨矿(图 4b)。热 滚流体演化到晚期,富集硅和钨,一部分沿裂隙脉系 统充填形成矿化石英脉(图 4c),另一部分沿矿物间 隙,交代蚀变热液成因的铁锂云母,形成铁锂云母残 余(图 4b)。

内接触带似斑状黑云母花岗岩中云母类型有, 原生燕山期黑云母(图 4d 和 4f),交代平衡黑云母 (图 4f),和热液成因的白云母(图 5a)。燕山期似斑 状黑云母花岗岩原生的黑云母,在经自交代作用,释 放出大量的钾和铝(表 6),形成交代平衡黑云母。 铁锰等元素则残留于交代平衡黑云母中,而钾和铝 元素则进入邻近热液,并沉淀形成锂-多硅白云母 (图 4f)。部分热液锂-多硅白云母则是热液交代钾 长石形成的,如钾长石被锂-多硅白云母交代呈溶蚀 残余状(图 4d)。更晚热液成因的石英,则交代早形 成热液锂-多硅白云母(图 4f)。

外接触带晋宁期黑云母花岗闪长岩,云母矿物 的电子探针分析和原位 LA-ICP-MS 微量元素分析 (表 5 和表 6),显示原生黑云母(P-Bt)的 Li 元素含 量为 356.3×10⁻⁶~382.2×10⁻⁶。交代蚀变平衡 黑云母/残余原生黑云母(P-R1)的 Li 含量为 1597 ×10⁻⁶~1788×10⁻⁶。热液黑鳞云母(Li-Bt)Li 含 量为 4918×10⁻⁶~5440×10⁻⁶(表 5),与计算所得 的 Li₂O 元素含量(0.81%~1.72%)相近,计算方

(%)
试结果
素分析测
微量元言
闪长岩土
日本花词
宁期黑云
塘钨矿晋
1 大湖
表 2

				Table 2	Analysi	s result (%) of the	Neoprote	rozoic gra	nodiorite 1	from the	Dahutang	tungsten	deposit				
		1	5DWTZ 1	15DWTZ	14DWTZ	14DWTZ	14DWTZ	14DWTZ	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				14DWTZ	14DWTZ	14DWTZ	14DWTZ		
件品獨与	145MIS01	1565216	95	96	-71	06-	-150	-185	010 MSet	1 620 W 201		135WD42	-92	-171	-203	-78	135WD46	155WD23
样品描述	新鲜未	注蚀变		黑魚	<u>*云母化+</u>	-铁锂云母1	2		黑鳞云	母化十铁皂	电云母化士	硅化	黑鳞	云母化十	進化	黑鳞云母仙	2+铁锂云母	非化十硅化
SiO_2	66.61	67.61	50.55	48.68	60.23	52.17	45.50	54.94	67.57	67.67	67.72	67.29	68.10	70.75	68.18	80.86	69.29	82.02
TiO_2	0.64	0.34	0.71	0.76	0.67	0.90	0.03	0.24	0.53	0.55	0.47	0.53	0.59	0.66	0.68	0.07	0.44	0.20
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	15.66	15.34	21.03	22.66	17.36	22.11	27.48	25.16	15.47	14.57	15.11	15.13	15.08	11.78	14.21	11.06	14.75	8.20
TFe	5.43	4.84	9.52	9.90	7.97	8.34	11.25	4.76	5.06	6.20	4.94	4.64	5.89	6.33	6.14	2.61	5.53	3.09
MnO	0.09	0.07	0.22	0.19	0.33	0.18	0.47	0.30	0.09	0.09	0.08	0.08	0.11	0.21	0.11	0.08	0.07	0.05
MgO	1.85	0.73	2.00	2.19	1.57	2.36	3.83	0.89	1.50	1.48	1.33	1.72	1.92	1.68	1.90	0.24	1.05	0.70
CaO	2.01	1.23	3.00	2.40	1.94	2.75	0.54	1.28	1.55	1.45	1.57	1.15	1.29	1.77	1.69	0.29	0.59	0.92
$\rm Na_2O$	2.60	2.98	0.20	0.22	0.55	1.80	0.63	0.34	1.79	2.04	3.05	1.05	1.50	0.22	1.91	0.12	1.12	1.13
${\rm K}_2{\rm O}$	3.43	4.66	7.44	8.06	5.94	6.38	6.97	7.84	4.11	4.18	3.70	4.04	4.07	4.19	3.68	3.36	4.52	2.22
P_2O_5	0.14	0.14	2.26	1.73	1.41	1.06	0.07	0.61	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	1.10	0.15	0.16	0.23	0.12
LOI	1.44	1.90	2.84	2.94	1.44	1.86	3.12	3.14	1.96	1.50	1.71	4.02	1.25	1.21	1.34	0.57	2.19	1.10
Total	99.90	99.83	99.76	99.73	99.41	99.90	99.88	99.49	99.76	99.86	99.81	99.77	99.92	99.91	100.00	99.42	99.78	99.76
$\rm Li_2O$	0.029	0.060	1.266	1.548	0.600	0.346	0.479	0.377	0.224	0.250	0.333	0.451	0.248	0.396	0.201	0.182	0.536	0.350
${\rm Rb}_2{\rm O}$	0.035	0.100	0.690	0.784	0.293	0.175	0.276	0.225	0.098	0.093	0.160	0.139	0.109	0.128	0.077	0.232	0.152	0.074
Cs_2O	0.004	0.038	0.526	0.489	0.215	0.106	1.333	0.109	0.048	0.211	0.121	0.165	0.073	0.102	0.070	0.058	0.103	0.080
WO_3	0.000	0.002	0.005	0.022	0.005	0.007	0.005	0.008	0.017	0.034	0.002	0.009	0.029	0.165	0.220	0.070	0.045	0.008
Nb_2O_5	0.0012	0.0014	0.0035	0.0040	0.0055	0.0018	0.0002	0.0013	0.0009	0.0012	0.0010	0.0011	0.0010	0.0019	0.0011	0.0036	0.0013	0.0012
Ta_2O_5	0.0001	0.0003	0.0027	0.0034	0.0031	0.0002	0.0001	0.0005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0005	0.0001	0.0016	0.0004	0.0003
注:TFe 头	り全铁。																	
				ш С	長3 大说	琲 塘鉑矿0	±变的燕∟	山期似斑丬	伏黑云母:	花词者土德	设量元素 ;	分析测试	结果(%)					
			Tabl	le 3 Ana	Ilysis resu	It (%) of	the Yans	shanian pc	orphyritic	biotite gr	unite fron	the Dah	utang tun	gsten depo	osit			
样品编号	14DWTZ-1	09 15DWTZ	44 15DWT	CZ71 15DW	rTZ79 15D	WTZ81 151	DWTZ33	5DWTZ52	15DWTZ56	15DWTZ5	7 15SMS4	5 15SMS	S01 14DW	TZ-13 15C	TG-37 10	5CTG-44	15CTG-51	15CTG-52
样品描述	锂-多硅白	云母化土石	英 納む	<石化十锂	多硅白云母	事化	铒	世−多硅白云	母化土硅化				4	裡-多硅白云	5母化十硅	化		
SiO_2	65.45	66.00	56.0	12 70.	01 6	7.86	72.26	71.75	71.58	73.25	72.56	73.3	4 74.	65 7.	3. 53	76.91	77.14	79.95
TiO_2	0.09	0.31	0.25	°.	31 C). 22	0.22	0.31	0.31	0.24	0.21	0.21	0.	07 C	. 13	0.14	0.14	0.11
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	19.51	18.23	23.6	11 15.	60 1	7.17	13.51	13.87	14.63	14.12	14.10	13.4	4 13.	76 1.	4. 23	11.94	11.34	10.17
TFe	2.12	3.63	2.95	8	69 2	. 30	3.92	4.30	3.44	2.66	2.89	2.51	2.	61 2	. 02	2.01	2.96	3.43
MnO	0.09	0.09	0.05	°.	06 C	. 05	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05	0.07	20.	07 C	. 04	0.04	0.04	0.06
MgO	0.20	0.81	0.54	4 0.	43 C). 42	0.35	0.43	0.44	0.40	0.49	0.56	· ·	18 C	. 27	0.30	0.26	0.28
CaO	0.72	1.20	2.16	5 1.	06 1	. 09	0.96	1.13	1.11	0.92	1.20	1.51	· ·	66 C	. 68	0.83	0.79	0.67

2.39 2.15 0.14

2.22 4.13 0.17

2. 64 3. 83 0. 18

3.67 4.23 0.20

2.63 4.28 0.39

1.04 5.13 0.13

2.87 3.90 0.29

1.76 4.84 0.17

1.99 4.67 0.21

1.60 4.75 0.30

1.73 5.21 0.24

6.17 2.57 0.74

5.79 2.32 0.66

5.83 4.84 1.37

0.25 5.98 0.82

3.55 6.61 0.44

 $egin{array}{c} Na_2 O \ K_2 O \ P_2 O_5 \end{array}$

			-						-		-	-		-	额	表 3
样品编号 1	[4DWTZ-109]	15DWTZ44	15DWTZ71	15DWTZ79	15DWTZ81	15DWTZ33	15DWTZ52 1:	5DWTZ56	5DWTZ57	15SMS45	15SMS01	14DWTZ-13	15CTG-37 11	5CTG-44	15CTG-51	15CTG-52
样品描述	锂-多硅白云母	t化土石英	钠长石化	L+锂多硅 é	日云母化	-0*	锂-多硅白云岳	事化土硅化				锂-多硅	自云母化十硅	łł		
lol	1. 22	2.53	2.12	0.95	1.16	1.26	1.25	1.33	1.39	1.17	1.82	0.69	0.75	0.95	0.56	0.50
Total	100.0	99.85	99.84	99.88	99.75	99.72	99.75	99.75	99.79	99.74	99.75	99.99	99.75	99.77	99.74	99.85
Li_2O	0.187	0.713	0.968	0.902	1.034	0.263	0.248	0.303	0.177	0.176	0.213	0.236	0.226	0.222	0.334	0.175
${\rm Rb}_2{\rm O}$	0.133	0.372	0.213	0.140	0.148	0.134	0.135	0. 111	0.114	0.137	0.159	0.120	0.119	0.095	0.114	0.070
$C_{S_2}O$	0.047	0.343	0.136	0.121	0.156	0.035	0.038	0.032	0.036	0.032	0.058	0.044	0.060	0.064	0.079	0.049
WO_3	0.002	0.016	0.037	0.003	0.004	0.021	0.115	0.042	0.009	0.117	0.011	0.016	0.025	0.077	0.043	0.137
$\mathrm{Nb}_{2}\mathrm{O}_{5}$	0.0021	0.0020	0.0010	0.0019	0.0012	0.0010	0.0005	0.0010	0.0013	0.0017	0.0010	0.0008	0.0006	0.0015	0.0009	0.0011
${\rm Ta}_{2}{\rm O}_{5}$	0.0008	0.0011	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000	0.0001	0.0004	0.0007	0.0003	0.0003	0.0002	0.0004	0.0001	0.0003
注:TFe 为≟	全铁。	-														
				表	4 大湖塘	钨矿新鲜爿	F蚀变的燕 L	山期花岗岩	言主微量元	ē素分析测	试结果(%	(
			Tabl	le 4 Anal	lysis result ((%) of the	unaltered N	Yanshanian	ו granite f	rom the Da	ahutang tun	igsten deposi	it			
样品编号	15CTG01	15CTG	308 15C	TG10 15	5DWTZ10	15CTG-16	15DWTZ1	2 15DWT	Z14 15D	WTZ07	:5CTG-25	15CTG-20	15CTG-21	1 15DW7	CZ112 15I	WTZ114
样品描述	燕山	期似斑状黑	云母花岗岩	71	燕山期:	细粒白云母	花岗岩	単	<u>{</u> 山期中细 ¹	粒二云母花	岗岩	燕山期粗粒	二云母花岗岩	मान	花岗斑岩	
SiO_2	72.17	72.4	7 72	. 38	70.65	73.68	73.76	72.9	6 7	2.66	72.40	72.97	72.85	73. :	35	72.22
${\rm TiO_2}$	0.13	0.13		. 14	0.03	0.03	0.06	0.04	1 (0.07	0.10	0.08	0.06	0.1	0	0.10
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	14.64	14.7	2 14	. 91	16.40	13.98	14.41	15.0	5 1	5.34	14.84	14.87	14.14	14.8	83	15.13
TFe	2.60	1.97	2.	. 35	1.53	2.92	3.15	1.71		1.55	3.23	1.96	3.02	1.6		2.21
MnO	0.06	0.07	2 0.	. 05	0.13	0.10	0.08	0.24	1	D. 06	0.07	0.09	0.08	0.0	2	0.07
MgO	0.26	0.22	0	. 24	0.04	0.12	0.10	0.06		D. 09	0.23	0.15	0.14	0.1	8	0.17
CaO	0.71	0.65	· ·	. 57	0.69	0.43	0.35	0.3(0.40	0.55	0.55	0.57	0.6	0	0.64
$\rm Na_2O$	3.70	3.58		. 71	5.56	4.20	4.58	4.25	4	4.27	4.60	3.80	3.65	3. 8	8	4.01
$\rm K_2O$	4.92	5.46	3 4.	. 94	3.30	3.76	2.31	3.85	-7	1.34	3.02	4.32	4.60	3.7	3	3.78
$\rm P_2O_5$	0.25	0.30	0.	. 27	0.60	0.22	0.22	0.35		D. 29	0.27	0.34	0.27	0.3		0.41
LOI	0.56	0.42		. 40	0.85	0.36	0.76	0.85	. (0.69	0.54	0.64	0.38	1.0	90	1.00
Total	99.99	99.9	8 99	. 96	99.77	99.80	99.76	99.7	7 9	9.76	99.85	99.75	99.75	. 66	76	99.75
$\rm Li_2 O$	0.123	0.23.	2 0.	254	0.375	0.207	0.304	0.20	7 0	. 184	0.211	0.325	0.256	0.49	96	o. 589
${\rm Rb}_2{\rm O}$	0.105	0.15	6 0.	136	0.376	0.146	0.159	0.21	4 0	. 202	0.128	0.162	0.157	0.10	64	0.173
Cs_2O	0.024	0.050	0.	042	0.109	0.053	0.038	0.03	1 0	. 056	0.072	0.067	0.067	0.0	81	0.089
WO_3	0.128	0.20	1 0.	162	0.002	0.304	0.002	0.10	7 0	. 002	0.002	0.004	0.003	0.00	01	0.001
$\mathrm{Nb}_2\mathrm{O}_5$	0.0015	0.001	.0 (0019	0.0062	0.0020	0.0032	0.004	t4 0.	0035	0.0021	0.0028	0.0019	0. 00	28	. 0025
${\rm Ta_2O_5}$	0.0007	0.001	.1 0.(0008	0.0070	0.0008	0.0007	0.002	29 0.	0021	0.0010	0.0015	0.0014	0.00	12 0	. 0011
注:TFe为≦	全铁。															

第 11 期

大湖塘钨矿外接触带黑云母矿物化
大湖塘钨矿外接触带黑云母
大湖塘钨矿外接触
大湖塘钨矿
Ř
l S

		L	able 5	Represen	utative EN	MPA ana.	lyses and	trace-ele.	ment con	npositions	s of mica	s from th	he Dahuta	ing tungs	ten depos	sit			
类型		晋宁期花	岗闪长岩	原生黑云	母(P-Bt)			交	代平衡黑	<u>云母(P-R</u>	1)				热液具	真云母(Li	-Bt)		
样号	1-34	1-36	1-37	1-38	1-39	1-41	4-42	4-43	4-44	4-45	4-50	4-51	5-56	5-57	5-60	5-61	5-62	5-66	5-69
EMPA(%)	-																		
SiO ₂	36.40	36.46	36.32	35.09	36.34	36.04	37.26	37.62	36.79	36.98	36.43	37.18	37.57	37.11	37.75	36.12	39.27	36.87	38.84
TiO_2	4.63	4.91	4.82	4.49	4.99	5.10	2.34	2.57	2.52	2.61	2.69	2.43	1.54	1.55	1.47	1.60	1.37	1.56	1.68
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	17.04	16.88	16.95	16.60	16.89	16.71	18.98	18.97	18.96	18.99	18.59	18.45	20.22	20.91	20.59	20.96	20.33	21.00	20.58
${\rm FeO}^*$	21.63	21.45	21.95	20.26	21.03	21.47	20.30	20.19	20.20	20.27	20.21	19.75	20.49	22.00	21.36	22.46	19.65	22.10	20.37
MnO	0.25	0.23	0.31	0.26	0.29	0.23	0.32	0.31	0.36	0.35	0.33	0.31	0.47	0.45	0.47	0.52	0.36	0.45	0.42
MgO	7.19	7.27	7.26	6.88	6.82	7.10	7.80	7.18	7.54	7.54	7.75	8.11	4.05	3.64	3.80	3.24	3.88	3.64	4.17
CaO	I	I	I	0.16	0.02	I	I	0.03	I	0.01	I	I	I	I	I	I	I	0.00	0.01
$\rm Na_2O$	0.19	0.19	0.22	1.70	0.21	0.18	0.10	0.13	0.11	0.13	0.10	0.08	0.17	0.13	0.10	0.05	0.12	0.10	0.13
$\rm K_2O$	9.24	9.09	9.21	9.32	9.10	9.29	9.41	9.40	9.54	9.41	9.51	9.45	9.34	9.24	9.43	9.28	9.25	9.43	9.23
ц	I		I	I	0.26	0.32	I	I	I	0.05	I	I	1.81	1.32	1.58	0.93	1.50	1.19	1.96
CI	0.05	0.04	0.04	0.89	0.05	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00
${ m Fe_2O_3}$ (cal)	4.39	4.42	4.42	4.04	4.54	4.58	2.17	4.09	3.94	4.05	3.91	3.89	4.86	5.03	2.60	2.62	4.69	4.99	4.91
FeO(cal)	17.68	17.47	17.97	16.62	16.95	17.34	18.35	16.51	16.65	16.63	16.69	16.25	16.11	17.48	19.02	20.10	15.42	17.61	15.95
$H_2O(cal)$	4.01	4.01	4.02	4.16	4.02	4.02	4.05	4.06	4.02	4.01	3.99	4.03	3.10	3. 35	3.25	3.47	3. 33	3.40	3.14
O = F, CI	0.01	0.01	0.01	0.20	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.76	0.56	0.67	0.39	0.63	0.51	0.83
$\rm Li_2 O(cal)$	0.89	0.91	0.87	0.52	0.88	0.79	1.14	1.25	1.01	1.06	0.90	1.12	1.23	1.10	1.28	0.81	1.72	1.03	1.59
total	101.50	101.43	101.98	100.33	100.89	101.29	101.72	101.70	101.05	101.43	100.51	100.90	100.00	100.81	101.09	99.44	100.77	100.81	102.12
基于 22 个 0 质	系子计算																		
${ m Si}^{4+}$	5.46	5.46	5.43	5.42	5.48	5.44	5.51	5.55	5.49	5.49	5.47	5.53	5.69	5.59	5.66	5.54	5.82	5.57	5.72
$A1^{W}$	2.54	2.54	2.57	2.58	2.52	2.56	2.49	2.45	2.51	2.51	2.53	2.47	2.31	2.41	2.34	2.46	2.18	2.43	2.28
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	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AI^{W}	0.47	0.44	0.42	0.44	0.49	0.41	0.81	0.85	0.82	0.81	0.76	0.77	1.29	1.31	1.30	1.33	1.37	1.31	1.29
Ti^{4+}	0.52	0.55	0.54	0.52	0.57	0.58	0.26	0.28	0.28	0.29	0.30	0.27	0.18	0.18	0.17	0.19	0.15	0.18	0.19
Fe^{3+}	0.50	0.50	0.50	0.46	0.51	0.52	0.24	0.46	0.45	0.46	0.46	0.46	0.18	0.19	0.10	0.10	0.18	0.19	0.18
Fe^{2+}	2.22	2.19	2.25	2.12	2.13	2.18	2.29	2.05	2.13	2.08	2.18	2.13	0.45	0.49	0.53	0.56	0.43	0.49	0.44
Mn^{2+}	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
${ m Mg}^{2+}$	1.61	1.62	1.62	1.56	1.53	1.59	1.73	1.59	1.72	1.68	1.80	1.90	0.20	0.18	0.19	0.16	0.19	0.18	0.21
Y-site	5.34	5.33	5.36	5.13	5.26	5.31	5.38	5.27	5.44	5.37	5.55	5.57	2.31	2.35	2.29	2.35	2.33	2.35	2.32
Ca^{2+}	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na^+	0.05	0.06	0.06	0.50	0.06	0.05	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
\mathbf{K}^+	1.77	1.74	1.76	1.81	1.75	1.78	1.79	1.78	1.86	1.80	1.89	1.89	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
X-site	1.82	1.79	1.82	2.34	1.81	1.83	1.82	1.82	1.89	1.84	1.92	1.92	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
Cations	15.16	15.13	15.18	15.47	15.07	15.14	15.20	15.09	15.33	15.21	15.47	15.49	10.52	10.55	10.50	10.55	10.53	10.56	10.52

																		续表	5
类型		晋宁期花	;岗闪长岩	原生黑云	母(P-Bt)			Ŕ	代平衡黑	云母(P-K)	(1				热液黑	【云母(Li-	-Bt)		
样号	1^{-34}	1-36	1-37	1-38	1-39	1-41	4-42	4-43	4-44	4-45	4-50	4-51	5-56	5-57	5-60	5-61	5-62	5-66	5-69
Li(cal)	0.54	0.55	0.52	0.32	0.53	0.48	0.68	0.74	0.60	0.63	0.55	0.67	0.74	0.66	0.77	0.50	1.02	0.62	0.94
OH(cal)	3.99	3.99	3.99	3.77	3.86	3.84	4.00	4.00	4.00	3.97	4.00	4.00	3.86	3.86	4.00	3.90	4.00	3.79	3.90
$Fe^{2+} + Mn^{2+} + \\ Mg^{2+}$	3.86	3.84	3.91	3.71	3.70	3.80	4.07	3.68	3. 89	3.81	4.02	4.07	0.66	0.68	0.73	0.73	0.63	0.68	0.66
$\mathrm{Al}^{\mathrm{M}} + \mathrm{Ti}^{4+}$	0.99	0.99	0.96	0.96	1.05	0.99	1.07	1.13	1.10	1.10	1.07	1.04	1.47	1.48	1.46	1.52	1.52	1.48	1.48
Mg ²⁺ -Li(cal)	1.07	1.07	1.09	1.24	1.00	1.11	1.06	0.85	1.11	1.05	1.26	1.23	-0.54	-0.48	-0.58	-0.34	-0.83	-0.44	-0.73
$\frac{Fe_{tot}+Mn^{2+}+}{Ti^{2+}-Al^{W}}$	2.80	2.83	2.91	2.70	2.76	2.89	2.02	1.98	2.09	2.06	2.22	2.14	-0.47	-0.45	-0.49	-0.48	-0.60	-0.44	-0.46
$LA-ICP-MS(\times$	10^{-6})																		
Li	356.3	363.5	369.5	382.2	370.9	361.0	1597	1722	1730	1692	1788	1744	4918	5440	5055	5294	5162	5303	5279
Rb	657.3	555.9	573.4	563.9	631.9	602.2	1178	904.2	878.5	969.2	996.2	809.2	4425	5561	4279	5081	4469	4526	5006
Cs	19.17	15.94	21.40	29.03	34.31	24.91	701.9	83.80	59.99	75.02	86.17	55.38	1363	2892	1902	2203	1578	1806	2782
Sc	71.01	71.22	72.83	71.96	70.51	69.43	38.76	37.22	40.97	44.05	42.87	39.93	7.79	6.30	8.05	7.12	7.01	7.20	7.26
>	524.4	524.0	529.6	531.7	514.0	506.5	397.8	421.6	474.4	488.3	470.7	414.0	117.6	111.7	117.2	126.5	118.8	113.2	213.9
Ga	41.6	41.2	41.5	40.5	40.5	42.1	36.9	33. 7	36.2	36.6	36.6	35.2	52.1	48.8	51.7	48.6	52.4	50.8	52.8
Ge	5.03	3.47	5.50	3.96	4.22	4.14	6.85	4.28	3.15	5.54	4.56	4.82	7.41	5.53	5.29	4.22	6.53	5.84	6.88
Sr	0.23	0.25	0.32	0.31	0.33	0.30	0.96	0.79	0.93	0.71	0.79	0.88	1.69	1.36	1.96	1.36	1.55	1.46	1.32
Y	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.06	0.03	0.11	0.14	0.04	0.06	0.05	I	0.01	I		I	I
Zr	0.38	0.99	1.06	1.02	1.09	0.94	0.13	0.21	0.57	0.39	0.31	0.36	0.17	0.18	0.29	0.23	0.18	0.16	0.16
Nb	50.3	51.5	57.5	58.5	55.0	53.9	33.7	34.8	39.4	35.6	41.7	35.7	55.5	41.2	61.1	41.4	52.1	55.8	70.3
Mo	0.20	0.49	0.30	0.50	0.31	0.30	0.06	0.12	0.26	0.04	0.23	0.39	0.08	0.04	1.27	0.06	0.02	0.02	0.09
In	0.46	0.41	0.37	0.45	0.34	0.38	0.84	0.90	0.86	0.88	0.92	0.90	1.53	1.87	2.33	2.19	2.15	2.20	1.64
Sn	16.22	15.45	16.55	16.27	16.19	15.51	157.9	165.1	170.2	156.9	161.9	174.2	308.0	342.4	349.6	324.8	344.6	341.1	300.9
Ba	1615	2016	2274	2310	1394	242.6	376.4	587.6	350.0	1678	1986	891.0	263.3	246.3	337.9	293.5	305.7	288.1	284.3
Ta	3.38	3.14	3.42	3.45	4.06	4.84	2.33	2.34	2.30	2.37	2.41	2.36	33.67	19.31	37.90	17.74	27.18	32.02	19.36
M	2.97	2.36	2.28	2.19	3.48	2.35	7.81	4.03	4.17	6.02	5.44	3.75	12.35	16.38	17.00	18.77	14.16	15.26	110.2
TI	3.60	3.05	3.38	3.56	3.50	3.59	8.88	8.23	8.09	8.88	8.65	7.87	28.05	26.34	28.15	26.00	28.18	29.06	27.92
Pb	2.67	2.53	3.31	2.66	3.02	3.17	10.62	8.80	8.96	8.68	8.84	8.78	2.60	2.19	2.48	1.95	2.44	2.27	2.39
Th							0.02		0.01	0.11		0.01	0.01			0.01	I		0.03
n							I			0.06	0.01		0.02	0.01	0.01		0.01	I	0.11
注:FeO*为全铁	含量;"一	".低于检!	则限;二价	铁和三价	铁的计算	参照 Lin 1	Venwei ar	id Li Jung	eng (199.	4);Li ₂ O(6	sal)的含量	计算参照	[Tindle et	al. (1990	0)。				

纽
卝
R
杼
尔
牛
ኟ
ሎ
₽
玓
啩
١þ
ħ
£
唐
朝
Ω.
T
9
表

成

Table 6 Representative EMPA analyses of micas from the Dahutang tungsten deposit

类型	晋 一 一 二 二	花岗闪长 云母(P-N	<岩热液 Ius)	燕山	期似斑状原生黑云	黑云母花母(C-Bt)	赵	憲正憲	期似斑北 	₹ 代平衡 県	花岗岩原 云母(C-	生 R2)		177	熊山期似 白 _三	斑状黑云 5母(Li-N	母花岗岩 Ius)	71	
样号	4-53	4-54	5-58	6-126	6-129	6-133	6-135	9-76	9-77	9-78	9-79	9-80	9-72	9-73	9-74	9-75	9-82	9-83	9-84
EMPA(%)																			
SiO_2	49.65	50.22	47.76	37.29	36.60	36.95	38.15	24.48	24.41	24.50	25.01	24.88	49.83	49.75	48.75	48.55	49.20	49.08	49.21
TiO_2	0.26	0.42	0.35	3.40	3.09	3.31	2.85	0.12	0.05	0.00	0.02	0.05	0.48	0.54	0.89	0.73	0.57	0.65	0.43
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	34.16	34.20	29.45	18.91	19.25	19.14	18.88	19.78	19.75	19.73	20.12	20.29	30.90	31.84	33.97	34.32	34.21	32.66	34.28
FeO *	1.61	1.58	4.83	20.83	22.17	21.13	20.25	40.80	42.14	42.96	42.14	39.37	3.67	3.32	2.01	2.12	2.06	2.64	1.94
MnO		0.03	0.12	0.33	0.70	0.34	0.37	1.05	0.88	0.69	0.83	0.98	0.16	0.16	0.06	0.03	0.04	0.10	0.07
MgO	1.34	1.35	1.93	6.33	5.55	6.33	6.54	0.76	0.52	0.48	0.72	2.34	0.77	1.67	1.05	1.14	1.08	1.31	1.07
CaO	0.05	0.01	0.03		0.03			0.09	0.01		0.01	0.05	0.07	0.03	0.03	0.02		0.02	0.02
Na_2O	0.36	0.30	0.28	0.09	0.10	0.13	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.14	0.33	0.77	0.84	0.53	0.40	0.68
K_2O	9.95	10.15	9.95	9.56	8.50	9.54	9.59	0.03	0.02		0.01	0.09	10.37	10.08	9.50	9.64	9.89	10.15	9.73
ц	0.51	0.41	2.06	0.96	I	0.75	1.10	0.39					0.57	0.95	0.74	0.83	0.70	1.07	0.72
CI	0.01		0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.00		0.02	0.00	0.00	0.01	0.00
${ m Fe_2O_3(cal)}$	0.44	0.44	1.314	4.72	4.54	4.67	4.66	5.84	4.77	4.71	4.97	4.72	1.00	0.91	0.55	0.58	0.57	0.72	0.53
FeO(cal)	1.21	1.19	3.65	16.58	18.09	16.93	16.05	35.54	37.85	38.72	37.67	35.12	2.77	2.50	1.52	1.60	1.55	1.99	1.46
$H_2O(cal)$	4.65	4.75	3.66	3.60	4.00	3.69	3.56	3.10	3.29	3.30	3.34	3.35	4.52	4.41	4.49	4.46	4.55	4.32	4.54
O=F,CI	0.22	0.17	0.87	0.73	0.23	0.21	0.24	0.16					0.44	0.38		0.15	0.18	0.17	0.22
Li ₂ O(cal)	4.70	4.86	4.15	0.41	I	0.32	0.46	1.00	1.14	1.45	1.21	1.17	0.24	0.40	0.32	0.35	0.30	0.45	0.30
total	102.63	103.43	99.92	101.71	100.02	101.65	101.82	91.61	92.26	93.14	93.43	92.62	101.72	103.47	102.59	103.02	103.13	102.85	102.98
基于 22 个 O 原子计算																			
Si^{4+}	6.08	6.09	6.18	5.52	5.49	5.48	5.60	4.47	4.45	4.45	4.48	4.45	6.24	6.14	6.03	6.00	6.04	6.10	6.05
$A1^{IV}$	1.92	1.91	1.82	2.48	2.51	2.52	2.40	3. 53	3.55	3.55	3.52	3.55	1.76	1.86	1.97	2.00	1.96	1.90	1.95
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	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AI^{W}	3.01	2.98	2.66	0.81	0.89	0.82	0.86	0.73	0.70	0.67	0.74	0.72	2.80	2.77	2.98	2.99	3.00	2.88	3.01
$Ti^{4}+$	0.02	0.04	0.03	0.38	0.35	0.37	0.31	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.05	0.08	0.07	0.05	0.06	0.04
Fe^{3+}	0.04	0.04	0.13	0.52	0.51	0.52	0.51	0.78	0.64	0.63	0.66	0.63	0.10	0.09	0.06	0.06	0.05	0.07	0.05
Fe^{2+}	0.13	0.13	0.40	2.03	2.27	2.08	1.96	5.31	5.69	5.80	5.57	5.17	0.31	0.27	0.17	0.18	0.17	0.21	0.16
Mn^{2+}	0.00	0.00	0.01	0.04	0.09	0.04	0.05	0.16	0.13	0.10	0.12	0.15	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
Mg^{2+}	0.26	0.26	0.38	1.38	1.24	1.39	1.42	0.20	0.14	0.13	0.19	0.62	0.15	0.32	0.21	0.23	0.21	0.25	0.20
Y-site	3.47	3.44	3. 63	5.17	5.35	5.22	5.11	7.20	7.31	7.34	7.28	7.29	3.42	3.51	3.50	3.52	3.48	3.49	3.47
Ca^{2+}	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na^+	0.09	0.07	0.07	0.02	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.08	0.20	0.22	0.13	0.10	0.17
K^+	1.63	1.65	1.68	1.79	1.63	1.79	1.78	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	1.76	1.65	1.60	1.64	1.62	1.67	1.59
X-site	1.73	1.73	1.76	1.81	1.66	1.83	1.80	0.03	0.02	0.01	0.01	0.04	1.80	1.74	1.80	1.86	1.75	1.78	1.77
Cations	13.19	13.17	13.39	14.98	15.01	15.05	14.91	15.23	15.33	15.35	15.29	15.33	13.23	13.25	13.30	13.38	13.23	13.26	13.24
Li(cal)	2.31	2.37	2.16	0.84	0.93	0.86	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.05	1.02	1.04	1.04	1.06	1.00	1.05
OH(cal)	3.80	3.84	3.16	3.46	3.33	3.63	3.69	3.78	4.00	4.00	4.00	4.00	3.62	3.47	2.97	3.61	3.71	3.71	3.47
$Fe^{2+} + Mn^{2+} + Mg^{2+}$	0.39	0.39	0.80	3.46	3.60	3.52	3.42	5.67	5.96	6.03	5.88	5.94	0.48	0.61	0.38	0.41	0.38	0.48	0.37
${ m Al}^{ m W}+{ m Ti}^{4+}$	3.04	3.02	2.70	1.19	1.24	1.19	1.18	0.75	0.70	0.67	0.74	0.73	2.84	2.82	3.06	3.06	3.05	2.94	3.05
Mg ²⁺ -Li(cal)	-2.06	-2.11	-1.78	0.55	0.31	0.53	0.59	0.20	0.14	0.13	0.19	0.62	-0.90	-0.71	-0.84	-0.81	-0.85	-0.75	-0.85
$\mathrm{F}\mathrm{e}_{\mathrm{tot}} + \mathrm{Mn}^{2+} + \mathrm{Ti}^{2+} - \mathrm{Al}^{\mathrm{W}}$	-2.82	-2.77	-2.08	2.16	2.33	2.19	1.97	5.53	5.78	5.86	5.62	5.23	-2.33	-2.35	-2.67	-2.68	-2.72	-2.52	-2.76
注.FeO* 为全铁含量;"一", 4	低于检测	限;二价;	铁和三价:	铁的计算	:参照 Lin	Wenwei	and Li Jı	unpeng (]	1994);Li	<u>e O(cal)</u> 朕	含量计多	算参照 Ti	indle and	Webb (1990)。				





Fig. 4 BSE images of mica from the Dahutang tungsten deposit

(a)一晋宁期未蚀变黑云母花岗闪长岩;(b)、(c)一热液蚀变叠加的晋宁期黑云母花岗闪长岩,蚀变矿物组合为铁锂云母+锂白云母+石英; (d)一热液蚀变的燕山期似斑状黑云母花岗岩,蚀变矿物组合为锂白云母+石英;(e)、(f)一热液蚀变的燕山期似斑状黑云母花岗岩,蚀变矿 物组合为石英土锂白云母;P-Bt一晋宁黑云母花岗闪长岩原生黑云母;P-R1一晋宁期黑云母花岗闪长岩交代平衡/残余黑云母;Li-Bt一晋宁期 黑云母花岗闪长岩热液成因黑云母(黑鳞云母);P-Mus一晋宁期黑云母花岗闪长岩热液成因白云母(铁锂云母);C-Bt一燕山期似斑状黑云母 花岗岩中原生黑云母;C-R2一燕山期似斑状黑云母花岗岩中交代平衡/残余黑云母;Li-Mus一燕山期似斑状黑云母花岗岩中的白云母(锂-多 硅白云母);Kfs一钾长石;Q一石英;Wol一黑钨矿;Sch一白钨矿;Ap一磷灰石;Ga一方铅矿;Ru一金红石

(a)—The unaltered Neoproterozoic biotite granodiorite; (b), (c)—superposition of alteration at the Neoproterozoic biotite granodiorite with chronological order of zinnwaldite+Li-phengite+quartz; (d)—the altered Yanshanian porphyritic biotite granite with chronological order of Liphengite+quartz; (e), (f)—the altered Yanshanian porphyritic biotite granite with chronological order of quartz+Li-phengite; P-Bt—primary biotite from the Neoproterozoic granodiorite; P-R1—re-equilibrated biotite from the Neoproterozoic granodiorite; C-Bt—primary biotite from the Yanshanian porphyritic biotite granite; Li-Bt—hydrothermal protolithionite; P-Mus—hydrothermal zinnwaldite; C-Bt—primary biotite from the Yanshanian porphyritic biotite granite; Li-Mus—hydrothermal Li-phengite; Kfs—potash feldspar; Qz—quartz; Wol—wolframite; Sch—cheelite; Ap—apatite; Ga—galena; Ru—rutilite

法参照 Tindle et al. (1990)。热液成因的铁锂云母 (P-Mus),计算所得的 Li₂ O 元素含量(4.15%~ 4.86%)(表 6),远高于热液成因黑鳞云母的锂元素 含量。因此,铁锂云母和黑鳞云母可能是大湖塘钨 矿外接触带块状蚀变样品中,锂元素富集的主要贡 献者。

而内接触带内的似斑状黑云母花岗岩,云母矿物的电子探针分析显示,原生黑云母(C-Bt)、交代平衡黑云母/残余原生黑云母(C-R2)、白云母(Li-Mus),三类黑云母中计算所得的Li₂O元素含量变化范围为0%~1.45%。其中原生黑云母的Li₂O元素含量变化较大为0%~0.46%。交代平衡黑云母的Li₂O元素含量较高,变化范围为1.0%~1.45%。而白云母的Li₂O元素含量相对较低,但分

布均匀,含量变化为 0.24%~0.45%。

3 讨论

3.1 锂元素富集与富锂-云母的关系

大湖塘钨矿外接触带晋宁期黑云母花岗闪长岩中,云母矿物的电子探针研究显示,黑云母的类型主要有三类:①原生黑云母(未蚀变岩中自形黑云母(P-Bt)),矿物化学分类为铁-黑云母(图 5a);②而交代平衡黑云母(原生黑云母残余(P-R1)),矿物化学分类显示其为铁-黑云母(图 5a);③热液黑云母(Zhang Yong et al., 2018a)(Li-Bt),矿物化学分类 实际上可能是黑鳞云母,分类图解投点主要落在黑鳞云母与锂-多硅白云母的界线上(图 5a),同时又接近于铁锂云母(图 5b),综合镜下和手标本矿物特



图 5 大湖塘钨矿云母化学组成(Mg-Li)-(Fe+Mn+Ti-Al)分类图解(a)(底图据 Tischendorf et al., 1997;锂云母花岗岩数 据据 Yin Rong et al., 2019)和 Li(Al+Ti)-(Fe+Mn+Mg)分类(b)(底图修改自 Rieder et al., 1997;Brigatti et al., 2001) Fig. 5 (Mg-Li)-(Fe+Mn+Ti-Al) (a, after Tischendorf et al., 1997; mica date of Li-mica granite from Yin Rong et al., 2019) and Li(Al+Ti)-(Fe+Mn+Mg) (b, modified from Rieder et al., 1997; Brigatti et al., 2001)

of micas from the biotitization at the Dahutang tungsten deposit

P-Bt一晋宁黑云母花岗闪长岩原生黑云母;P-R1—晋宁期黑云母花岗闪长岩交代平衡/残余黑云母;Li-Bt—晋宁期黑云母花岗闪长岩热液成 因黑云母;P-Mus—晋宁期黑云母花岗闪长岩热液成因白云母;C-Bt—燕山期似斑状黑云母花岗岩中原生黑云母;C-R2—燕山期似斑状黑云 母花岗岩中交代平衡/残余黑云母;Li-Mus—燕山期似斑状黑云母花岗岩中的白云母;Mus—白云母;Ann—羟铁云母;Znw—铁锂云母; Ply—多硅锂云母;Sid—铁叶云母;Al-Cld—铝绿鳞石;Tri—锂白云母

P-Bt—primary biotite from the Neoproterozoic granodiorite; P-R1—re-equilibrated biotite from the Neoproterozoic granodiorite; Li-Bt hydrothermal protolithionite; P-Mus—hydrothermal zinnwaldite; C-Bt—primary biotite from the Yanshanian porphyritic biotite granite; C-R2—re-equilibrated biotite from the Yanshanian porphyritic biotite granite; Li-Mus—hydrothermal Li-phengite; Mus—muscovernite; Ann annite; Znw—zinnwaldite; Ply—polylithionite; Sid—siderophyllite; Al-Cld—Al celadonite; Tri—trilithionite

征,基本可以将其定义为黑鳞云母;4)热液白云母 (P-Mus),矿物化学分类实际上是铁锂云母(图 5a)。

大湖塘钨矿原生铁-黑云母→黑鳞云母→铁锂 云母中锂元素含量呈明显的升高趋势,记录了大湖 塘钨矿锂元素的富集成矿过程。黑云母的原位 LA-ICP-MS 微量元素分析,显示形成黑云母化蚀变的 过程中,从原生铁-黑云母(Li₂O=0.08%~0.09%) →交代蚀变平衡黑云母(Li₂O=0.33%~0.37%) →案鳞云母(Li₂O=1.06%~1.17%)(表 5 和图 5) →铁锂云母(Li₂O=2.34%~3.95%),呈明显的升 高趋势。其中铁锂云母的原位 LA-ICP-MS 微量元 素数据来源(Yin Rong et al., 2019),文中依据电子 探针数据将其矿学分类定义为锂-云母(Li-mica), 经本次数据处理后投到分类图解中,清晰显示其为 铁锂云母(图 5a 灰色的椭圆区域),这与本文晋宁期 黑云母花岗岩中热液成因白云母的分类相同。

LA-ICP-MS 分析铁锂云母矿物的 Li 元素含量 数据(Li₂O=2.34%~3.95%)和探针数据计算所 得的 Li 元素含量(Li₂O=4.15%~4.86%)相近,黑 鳞云母亦是如此,这充分显示出本文的电子探针数 据计算所得的 Li 元素含量是可靠,能快速反映云母 类矿物中 Li 元素的富集状态。结合全岩主微量分 析结果(表 2 和表 5),综合反映了形成大湖塘钨矿 大范围的云母化蚀变的热液流体,可能是高度富集 Li、F 和 K 的碱性流体,其中锂元素主要富集在热液 成因的云母中,即黑鳞云母和铁锂云母。铁锂云母 可能是大湖塘钨矿锂元素富集程度最高的云母。结 合黑鳞云母化叠加铁锂云母化的蚀变岩,全岩锂元 素富集程度最高(Li₂O=1.266%~1.548%),指示 热液蚀变叠加可能是形成大湖塘钨矿高品位锂矿石 的关键。

内接触带内燕山期似斑状黑云母花岗岩的云母 主要有:① 原生黑云母,矿物化学分类为铁叶云母 (图 5a);② 交代平衡黑云母为铁黑云母(图 5a),相 对原生黑云母,铝和钾出现大量丢失,可能是由于自 交代作用,流体带走大量的钾和铝(表 3),而铁、锰 和钛呈残余,保留在云母中,从而导致其分类出现很 大变化;③ 白云母,可能主要为锂白云母(Yin Rong et al., 2019; Liu Ying et al., 2018),电子探针分 析的矿物化学分类显示,大湖塘钨矿内接触带内蚀 变花岗岩的原生白云母和热液白云母,都为锂-多硅 白云母(图 5a)。这可能是内接触带块状样品,锂元 素富集的主要贡献者之一(表 3)。

内接触带内钠长石化+锂-多硅白云母化的蚀 变样品,相对外接触带的黑鳞云母化+铁锂云母化 蚀变的样品,具有相近程度的锂富集(Li₂O = $0.902\% \sim 1.034\%$),和更高的磷富集(P₂O₅ = $0.66\% \sim 1.37\%$),但相对低含量的铷(Rb₂O = $0.140\% \sim 0.213\%$)(表 2 和表 3)。这显示大湖塘 钨矿内接触带的锂元素富集不只是锂-多硅白云母 的富集,可能有更多的富锂和磷的矿物富集。结合 偏光显微镜的观察分析,显示主要为锂-多硅白云母 的富集。锂-多硅白云母可能是导致钠化似斑状黑 云母花岗岩锂元素富集的主要矿物。这与九岭岩体 南缘同安铌钽锂矿中富锂矿物特征相似(Wang Chenghui et al., 2018, 2019)。

由此可以看出,大湖塘钨矿蚀变岩中锂元素的 富集,主要贡献者可能是热液成因的黑鳞云母、铁锂 云母、锂-多硅白云母等云母类矿物,以及磷锂铝石 等富锂矿物。结合蚀变空间分带特征,发现大湖塘 钨矿富锂云母的矿化富集相对钨矿化富集得更均 匀,规模也更大,可能具有很大的锂成矿潜力。

3.2 热液蚀变与锂元素富集的关系

大湖塘钨矿热液蚀变类型众多,从形成热液蚀 变流体的物理化学性质上,可以简单分为碱性蚀变 和酸性蚀变(Zhang Yong et al., 2018a, 2018b),形 成这两种蚀变对应的热液类型,分别为碱质热液和 酸质热液。碱性蚀变有钾长石化、钠长石化、黑鳞云 母化、铁锂云母化和锂-多硅白云母化,而酸性蚀变 则以硅化为主。

3.2.1 外接触带热液蚀变与锂元素的富集

晋宁期黑云母花岗闪长岩不同蚀变类型的 Li₂O和K₂O含量呈正相关(图 6a),这显示在外接 触带内锂元素的沉淀富集,与富钾的碱性蚀变关系 密切。结合矿物化学和原位微量元素分析(图 5 和 表 5),外接触带锂元素富集,可能是富钾和锂的碱 质流体,交代蚀变晋宁期黑云母花岗闪长岩,并沉淀 析出大量的黑鳞云母和铁锂云母的结果。

已有研究显示,花岗伟晶岩类铷矿床中,铷主要 富集在锂云母和铁锂云母中(Sun Yan et al., 2019)。大湖塘钨矿外接触带蚀变岩中 Li₂O 和 Rb₂O含量散点图呈明显的正相关(图 6b),进一步 指示外接触带内蚀变岩中锂元素和铷元素的富集, 可能是黑鳞云母化和铁锂云母化蚀变导致的。 大湖塘钨矿晋宁期花岗闪长岩中蚀变岩的 Li₂O和SiO₂含量呈明显的负相关(图6c)。这一现 象可能指示了,成矿流体与围岩水岩反应形成硅化 的过程中,大量黑鳞云母和铁锂云母被交代蚀变,并 形成大量的热液石英。锂等稀有金属元素从云母中 释放出,从而导致硅化越强的蚀变岩的锂元素含量 越低的变化趋势。

3.2.2 内接触带热液蚀变与锂元素的富集

燕山期似斑状黑云母花岗岩的不同热液蚀变岩 中,锂元素与磷、钠元素都呈明显的正相关(图 6d, 6e),显示内接触带内钠长石+锂-多硅白云母蚀变 岩的锂元素富集,可能与富锂和富磷的矿物富集有 关,即可能是锂-多硅白云母和磷锂铝石共同富集的 结果。磷锂铝石一般认为是岩浆成因矿物(Huang Xiaolong et al., 2001; Wang Chenghui et al., 2018)。因此,大湖塘钨矿内接触带内燕山期钠长石 化花岗岩,锂元素的富集可能是结晶分异演化,后叠 加锂-多硅白云母化的结果。这与雅山 414 铌钽锂 矿钠长石带,叠加锂白云母化蚀变带内富集锂元素 特征相似(Xu Zhe et al., 2018)。

因此,富钾或者富钠的碱性热液蚀变,形成大量 的黑鳞云母、铁锂云母和锂-多硅白云母,即黑云母 化和白云母化,可能是锂等稀有金属元素富集成矿 的直接找矿标志。而强烈的面型云母化蚀变,则是 锂等稀有金属元素富集成规模或成大矿的关键 标志。

3.2.3 锂元素富集与花岗岩演化的关系

大湖塘钨矿燕山期不同期次未蚀变花岗岩中, 锂元素的富集与磷的富集呈正相关(图 6f)。燕山 期花岗岩中锂元素的富集,总体具有从早到晚期的 富集趋势。例如,锂在最晚的花岗斑岩中含量最高 (表 3)。因此,大湖塘钨矿燕山期花岗岩是相对富 锂的花岗岩,随着分异演化程度越来越高,岩体的锂 元素富集程度也越来越高。由于大湖塘钨矿燕山期 多期脉动岩浆作用,形成巨量的岩浆期后碱性热液, 该热液富锂、钾/钠,并与围岩发生强烈的水岩反应。 该碱性热液在蚀变围岩的过程中,沉淀析出大量的 富锂的云母,叠加在高分异演化的钠长石花岗岩之 上,最终高度富集成矿。

此外,已有的研究显示,大湖塘钨矿含铌钽花岗 斑岩的原始岩浆中富含锂铷铌钽钨等元素,而含钨 似斑状花岗岩则以富钨锡为特征(Liu Ying et al., 2018)。结合富锂的云母矿物的世代关系,显示大湖 塘钨矿锂等稀有金属元素富集的物质基础,可能是





Fig. 6 The correlation diagram of element Li with Si, Na, K, and P in the Dahutang tungsten deposit (a)—外接触带晋宁期黑云母花岗闪长岩不同热液蚀变岩中 Li 含量与 K 元素呈正相关性;(b)—外接触带晋宁期黑云母花岗闪长岩中 Li 和 Rb 元素高度正相关;(c)—外接触带晋宁期黑云母花岗闪长岩中 Li 元素与 Si 含量呈负相关;(d)—内接触带燕山期似斑状黑云母花岗岩不同 热液蚀变岩中 Li 元素含量与 P 呈正相关;(e)—内接触带燕山期似斑状黑云母花岗岩不同热液蚀变岩中 Li 元素含量与 Na 元素含量呈正相 关;(f)—燕山期未蚀变花岗岩的 Li 元素含量与 P 元素呈正相关

(a)—Lithium is positively correlated with potassium of the altered Neoproterozoic granodiorite from the outer contact zone; (b)—lithium is positively correlated with rubidium of the altered Neoproterozoic granodiorite; (c)—lithium is negatively correlated with silicon of the altered Neoproterozoic granodiorite; (d)—lithium is positively correlated with phosphorus of the altered the Yanshanian porphyritic biotite granite from the inner contact zone; (e)—lithium is positively correlated with phosphorus of the altered the Yanshanian porphyritic biotite granite, for the enrichment of albite or paragnite; (f)—lithium is positively correlated with phosphorus of the unaltered the Yanshanian granite from the inner contact zone

高演化的花岗岩,而锂进一步富集,可能是岩浆期后 热液的强烈交代蚀变高演化的花岗岩,即自交代作 用,导致成矿流体富集钨和锂等稀有金属元素。

因此,花岗岩的高度演化,是锂元素富集的物质 基础,但要富集成矿则可能需要更多的热液作用,热 液蚀变的叠加可能更有利于锂元素的富集成矿。

3.3 大湖塘钨矿富锂-云母化蚀变的热液来源

大湖塘钨矿富锂-云母化岩中,富锂-云母的形成,主要是碱质流体,与华南钨矿内碱性蚀变形成的流体类似。研究显示大湖塘钨矿富锂-云母的形成,与燕山期似斑状黑云母花岗岩形成的期后岩浆热液关系最密切(Zhang Yong et al., 2018b)。氧同位素研究显示大湖塘钨矿热液流体以岩浆水为主(Zhang Zhiyu et al., 2019)。硫和铅同位素研究显示成矿物质与燕山期花岗岩具有相同来源,即新元古代双桥山群深熔作用(Yang Yansheng et al., 2017; Zhang Yong et al., 2018b)。大湖塘钨矿钨和锂等稀有金属元素矿化的岩浆热液成矿特征显著,且与燕山期似斑状黑云母花岗岩的成岩关系最密切。

进一步研究显示,大湖塘钨矿晋宁期黑云母花

岗闪长岩形成的黑云母化面型蚀变,与燕山期似斑 状黑云母花岗岩形成的岩浆期后热液的关系密切 (Zhang Yong et al., 2018a)。显微岩相学和矿物 学研究显示,叠加的铁锂云母化蚀变,则可能与稍晚 的中细粒黑云母花岗岩形成岩浆期后热液有关,锂-多硅白云母则可能与白云母花岗岩的岩浆期后热液 有关。此外,通过累计概率统计石门寺钻孔岩芯劈 芯样的钨元素含量分布特征,每一期花岗岩都叠加 至少两期热液作用(Zhang Yong et al., 2019)。据 此,多期岩浆期后热演化之间的叠加,可能是大湖塘 钨矿多类型富锂-云母富集成矿的关键。

因此,大湖塘钨矿富锂-云母化岩形成的流体来 源,可能是以燕山期似斑状黑云母花岗岩的岩浆期 后热液为主,稍晚的中细粒黑云母花岗岩和白云母 花岗岩次之。

3.4 大湖塘钨矿成矿流体演化与钨、锂元素沉淀成 矿过程

3.4.1 大湖塘钨矿锂等稀有元素矿化和钨矿化的 关系

显微岩相学和阴极发光(CL)研究发现,大湖塘 钨矿细脉浸染型矿石中白钨矿至少有两期,早期白 钨矿(核部)包裹了更早期形成的黑钨矿,晚期白钨 矿(边部)围绕早期白钨矿生长加大(Zhang Yong, 2018)。大湖塘钨矿石英大脉型钨矿体中,黑钨矿矿 物以自形长柱状和板状为主。而白钨矿则以半自形 粒状散布在石英大脉边部,或针状、梳状充填在石英 大脉中部块状黑钨矿晶体的间隙或裂隙中,辉钼矿 则偏向于富集在大脉脉壁(Zhang Yong et al., 2017)。

进一步研究表明,大湖塘钨矿黑云母化向云英 岩化蚀变阶段转变过程中,云英岩化阶段相对黑云 母化阶段流体氧逸度是下降的,黑云母化形成的热 液黑云母记录的氧逸度为-13.6~-14.1(lg(fo₂)), 云英岩化形成交代平衡黑云母的氧逸度为-17.6~ -17.8(Zhang et al., 2018),利于云英岩化阶段黑 钨矿的生成。同时云英岩化过程中,大量 Fe 和 Mn 从黑云母中释放出来,与成矿流体中的钨酸根结合 形成黑钨矿,较低的氧逸度和充足的 Fe、Mn 利于大 量黑钨矿的生成。随后流体氧逸度升高,抑制了黑 钨矿生成,或者部分黑钨矿被分解(Liu Yingjun and Ma Dongsheng, 1987),但较高氧逸度却利于白钨 矿生成。

加之黑云母化和云英岩化过程中,斜长石的黑 云母化、绢英岩化、白云母化和水解等,同样有大量 Ca等从斜长石中释放出,并富集到流体相中(Zhang Yong et al., 2018a)。高氧逸度和充足的 Ca,促使 成矿流体开启白钨矿大量生成阶段,即大湖塘钨矿 早阶段 Eu 负异常白钨矿的形成,随后又出现氧逸 度下降,被记录在晚阶段 Eu 正异常的白钨矿中 (Zhang Yong, 2018)。此时成矿流体以 Eu²⁺为主, 流体向低氧逸度的还原性演化,有利于大量硫化物 的生成。Cu 元素等矿化可能主要在这一阶段形成。 成矿流体氧逸度先降后升再降,可能是控制大湖塘 钨矿大量黑钨矿和大量白钨矿,以及黄铜矿等硫化 物共同沉淀成矿的关键。

钨矿床云英岩化能直接形成钨的工业矿床,这 种类型的钨矿在华南地区已知有几十处,但均为中 小型规模的矿床,云英岩化更重要的意义在于它能 为继而发生的石英脉钨矿化提供必需的成矿元素、 矿化剂和成矿介质(Liu Yingjun and Ma Dongsheng, 1987)。大湖塘钨矿外接触带内云英岩 化的白云母主要为铁锂云母,是锂元素富集的主要 矿物之一(表 6)。大湖塘钨矿巨量钨元素迁移沉淀 堆积成矿过程,被记录在大规模的富锂-云母化蚀变 岩中。实验地球化学发现,在室温下,Na₂WO₃ 在水 中的溶解度为 42.59% (重量百分数)(25℃), K₂WO₃的溶解度为 76.05% (18℃)(Liu Yingjun and Ma Dongsheng, 1987)。这预示着钨元素在富 钾碱性热液中溶解度非常高,钨元素要沉淀析出,就 要求消耗掉流体中的 K 等元素,即要与围岩发生 水-岩反应,形成大量云母类矿物的蚀变岩。这个蚀 变过程同时会从围岩中,交代出大量的硅,导致流体 中硅元素出现富集(Zhang Yong et al., 2018a)。 流体演化到云母类矿物沉淀晚期,流体的 K 元素含 量偏低,加之温度等地球化学环境的改变,导致流体 中钨元素沉淀析出形成黑钨矿,后由于氧逸度的变 化,导致白钨矿的生成。最后可能是流体温度和 pH 的降低,导致石英矿物的大量生成。因此,锂等 稀有金属矿矿化可能是钨元素沉淀成矿的基础,可 能是同一成矿流体演化不同阶段的产物。

3.4.2 大湖塘钨矿富锂-云母化岩的成矿潜力

大湖塘钨矿的单工程钻孔岩芯典型蚀变样品的 主微量元素分布特征,显示富锂-云母化最强烈的是 黑锂云母+铁锂云母化+硅化蚀变(图 3el 和图 3f1)。全岩 Li₂ O 含量变化为 0.187%~1.266% (表 2 和表 3), 矿化体厚度为 10~20m(钻孔岩芯) (图 3a),同样也是钨矿化富集部位。应用概率格纸 图解法对石门寺矿床的 234 个钻孔的 62961 件岩芯 样(1/2 劈芯)的 WO3含量进行了定量分析,显示石 门寺钨矿床每一期燕山期花岗岩,包括似斑状黑云 母花岗岩、中细粒黑云母花岗岩、白云母花岗岩等, 都存在至少两期含钨热液叠加成矿作用,而最晚一 期为成矿的花岗斑岩(Zhang Yong et al., 2019)。 蚀变岩相学和显微矿学研究显示,大湖塘钨矿富锂-云母化相对钨矿化更均匀,范围也更大,即垂直蚀变 分带中的黑云母化+硅化带、强黑云母化带、钠长石 +白云母化带(图 3c1、3d1 和图 3g1),一般厚度为 数十米到一百多米(图 3a),全岩 Li2O 含量变化为 0.201%~1.023%(表2和表3)。

此前大湖塘钨矿的勘查工作,从未考虑过锂等 稀有金属成矿这个问题。由此,钻孔岩芯的化学分 析都未分析锂等金属元素的含量。大湖塘钨矿富锂 等稀有金属的发现,是在对大湖塘钨矿蚀变空间分 带及其地球化学过程的研究中,通过典型钻孔岩芯 的重新编录和梳理,以及系统采取大量典型样品和 镜下岩矿鉴定工作得出的新认识。采样过程中对单 个工程的钻孔岩芯,一般不超过 10m 采取一个块状 样品,来实现对蚀变强度和类型的控制。但由于采 样的总钻孔数量有限,且是块状样品,因而要圈定出 锂等稀有金属矿矿体,则先要按勘查规范劈芯取样, 后进行化学分析,最后依据工业品位和边界品位圈 定矿体。虽然科研工作取样存在局限性,但综合分 析认为大湖塘钨矿可能具有伴生锂等稀有金属矿的 潜力。再结合蚀变的空间分带特征和分布规模来 看,锂等稀有金属矿成矿潜力还是较大的。本文成 文的目的更多是基于科研工作的认识,期望能对关 键稀有金属找矿勘查提供些新的找矿思路。

3.4.3 大湖塘钨矿成矿流体演化与钨、锂元素沉淀 成矿模式

大湖塘钨矿黑鳞云母的形成,是大湖塘早期富 钾碱性流体交代蚀变围岩的主要产物,也是锂元素 沉淀成矿的阶段之一。大湖塘钨矿蚀变的空间分带 特征较为明显,浅部晋宁期黑云母花岗闪长岩的黑 云母化蚀变为面型蚀变,蚀变范围较大。云英岩化 蚀变则叠加在黑云母化蚀变之上,形成黑云母化+ 云英岩化蚀变,对应于微细浸染型的钨矿体。该类 矿体占大湖塘钨矿钨资源量的 90% 以上(Zhang Yong et al., 2018b)。钠长石化蚀变主要在赋存在 内接触带深部,即似斑状黑云母花岗岩。大湖塘钨 矿已有钻孔岩芯基本都是终孔于该蚀变带上部 (Zhang Yong et al., 2018b)。原因是钨元素在该 带内相对未蚀变似斑状黑云母花岗岩是亏损的。多 期脉动岩浆演化和热液蚀变的共同作用,最终导致 大湖塘钨矿锂、铷和钨等成矿元素的巨量富集。其 演化过程可能记录了赣西北地区燕山期岩浆-热液 演化与钨和锂等稀有金属成矿的过程。

与大湖塘钨矿锂铷矿化类似的是宜春雅山 414 铌钽锂矿为一超大型的钽、锂和铷矿,其中锂铷和铌 钽成矿富集在钠长石蚀变带中(Li Jie and Huang Xiaolong, 2013; Yang Zeli et al., 2014; Xu Zhe et al., 2018)。大湖塘和雅山 414 两个超大型矿床钠 长石化蚀变带,可能都是锂和铷等成矿元素最有利 的富集地段。雅山 414 钽、锂和铷矿,与大湖塘钨矿 类似,具有明显的成矿空间分带特征。其中大湖塘 钨矿的钨主要赋存在外接触带中。而雅山 414 钽、 锂和铷矿则主要分布在内接触带中,其中钽矿主要 分布在内接触带的深部强钠长石化带,锂铷矿则分 布在内接触带的浅部,以及似伟晶岩壳中。雅山 414 锂铷矿体对应于钠长石化,叠加锂白云母化的 蚀变带。雅山 414 伟晶岩壳同样叠加了更晚的酸性 蚀变,即硅化,同时出现大量硫化物的沉淀,例如辉 钼矿和黄铁矿等热液矿物。雅山 414 铌钽锂矿的外 接触带较早形成透辉石化的钙质砂板岩,后叠加了

硅化蚀变,同时伴随白钨矿和硫化物的沉淀,形成矿 化的硅质壳和石英脉。

雅山 414 铌钽锂矿和大湖塘钨矿可能都经历相 似的,岩浆作用→碱性热液蚀变→酸性热液蚀变的 岩浆-流体演化过程。分别对应于铌钽矿化→锂铷 矿化→钨钼矿化的阶段性演化过程。大湖塘钨矿和 雅山 414 铌钽锂矿的热液蚀变空间分带特征显示铌 钽矿、锂铷矿和钨矿之间的先后阶段性演化关系(图 7)。这可能为稀有金属矿产找矿提供更明确的找矿 方向。

大湖塘钨矿和雅山 414 矿富锂的云母化蚀变带 的矿物组合特征,与赣南钨矿深部的("五层楼"的地 下室或石英大脉的根部(图 7))钠长石化带的矿物 组合特征相似(No.932 Geological Team of Metallurgical Exploration Limitd Company, 1966; Xu Jianxiang et al., 2008; Wang Denghong et al., 2010)。已有研究显示,锂-铌-钽富集成矿所在的分 带,同样与花岗岩有关的热液矿床,蚀变分带深部钠 长石化带的矿物组合特征相似(Shcherba, 1970; Hu Shouxi et al., 2004; Pirajno, 2013)。综合花 岗岩有关的典型热液矿床蚀变的空间分带特征,赣 南钨矿的"五层楼"模式,以及大湖塘钨矿和雅山 414 矿的成矿地质特征,可以初步将钨矿、锂铷矿和 铌钽矿三类矿床的形成,与花岗岩结晶分异形成的 岩浆期后流体,演化到不同阶段,成矿元素的先后沉 淀析出有关。该系统成矿过程可能经历了自交代蚀 变→碱性蚀变→酸性蚀变的作用,交代蚀变过程成 矿流体的物理化学条件发生了相应的改变,导致成 矿元素依次沉淀成矿(图7)。因此,赣西北乃至赣 南地区,在钨矿深部的钠长石化和云英岩化带(云母 化带)中,寻找锂铷等稀有金属矿产,可能是今后找 稀有金属矿产的重要方向之一。

4 结论

(1)全岩主微量元素以及云母的电子探针和 LA-ICP-MS 原位微量元素分析,综合显示大湖塘钨 矿的黑云母化和白云母化热液蚀变主要是黑鳞云 母、锂-多硅白云母和铁锂云母。其中铁锂云母的锂 元素含量最高(Li₂O=4.15%~4.86%),黑鳞云母 (Li₂O=0.81%~1.72%)次之,然后是锂-多硅白云 母(Li₂O=0.24%~0.45%)。外接触带主要是黑 鳞云母化叠加铁锂云母化蚀变,全岩锂铷元素含量 最高(Li₂O=0.346%~1.548%);而内带则主要是 锂-多硅白云母化蚀变,锂元素含量较高,但铷含量



图 7 赣西北地区花岗岩有关的岩浆-热液演化与铌钽锂钨多金属成矿模式图

图中"五层楼"模式据广东有色金属地质勘探公司九三二队, 1966; Xu Jianxiang et al., 2008; Wang Denghong et al., 2010)) Fig. 7 The granite-related magmatic-hydrothermal system of Nb-Ta-Li-W polymetallic mineralization at the Northwest

Jiangxi ("five floor" model modified from the No. 932 Geological Team of Metallurgical Exploration Limitd Company, 1966; Xu Jianxiang et al.,2008; Wang Denghong et al.,2010)

则较低,这可能是富锂贫铷的矿富集的结果。大湖 塘钨矿内外接触带的富锂和铷的云母大量集聚,具 有锂铷等稀有金属元素富集成矿的潜力,更值得开 展进一步勘查评价工作。

(2)赣西北巨量的钨,以及锂铷等稀有金属富集 成矿,可能是同一岩浆-热液系统演化的结果。即, 岩浆结晶分异形成铌钽矿化,后叠加黑鳞云母、铁锂 云母和锂多硅白云母等云母化蚀变作用形成锂铷矿 化,和最后的硅化形成钨矿体。

致谢:两位匿名审稿人宝贵的意见和建议,对本 文的提高具有重要作用,在此表示衷心的感谢!

References

- Brigatti M F, Kile D E, Poppi M. 2001. Crystal structure and crystal chemistry of lithium-bearing muscovite-2M1. The Canadian Mineralogist, 39(4): 1171~1180.
- Feng Chengyou, Zhang Dequan, Xiang Xinkui, Li Daxin, Qu Hongying, Liu Jiannan, Xiao Ye. 2012. Re-Os isotopic dating of molybdenite from the Dahutang tungsten deposit in

northwestern Jiangxi Province and its geological implication. Acta Geologica Sinica, 28(12): $3858 \sim 3868$ (in Chinese with English abstract).

- Hu Shouxi, Yeying, Fang Changquan 2004. Petrology ofMetasomatic Rocks and Implications for Ore Exploration. Beijing: Geological Publishing House, 1~109 (in Chinese).
- Huang Xiaolong, Huang Rucheng, Cheng Xiaoming, Liu Changshi. 2001. Phosphateminerals from the Yashan F- and P-rich granite in Yichun, cJiangxi Province. Genetic Implications Geological Review, 47(5): 449~458 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Shaoyong, Peng Ningjun, Huang Lanchun, Xu Yaoming, Zhan Gangle, Dan Xiaohua. 2015. Geological characteristic and ore genesis of the giant tungsten deposits from the Dahutang ore-concentrated district in northern Jiangxi Province. Acta Petrologica Sinica, 31(3): 639~655 (in Chinese with English abstract).
- Li Jie, Huang Xiaolong. 2013. Mechanism of Ta-Nb enrichment and magmatic evolution in the Yashan granites, Jiangxi Province, South China. Acta Petrologica Sinica, 29(12): 4311~4322 (in Chinese with English abstract).
- Lin Wenwei, Peng Lijun. 1994. The estimation of Fe^{3+} and Fe^{2+} of amphibole and biotite from EMPA data. Chang Chun University of Earth Science, 24(2): 155~162 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Ma Dongsheng. 1987. Geochemistry of Tungsten. Beijing: Science Press, 1~232 (in Chinese).
- Liu Ying, Xie Lei, Wang Rucheng, Hu Huan, Che Xudong, Tian

Ennong, Lu Xiang. 2018. Comparative study of petrogenesis and mineralization characteristics of Nb-Ta-bearing and W-bearinggranite in the Dahutang deposit, northern Jiangxi Province. Acta Geologica Sinica, 92 (10): $2120 \sim 2137$ (in Chinese with English abstract).

- Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, Günther Detlef, Xu Juan, Gao Changgui, Chen Haihong. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. Chemical Geology, 257 (1): 34~43.
- Ma Lifang, Qiao Xiufu, Ming Longrui, Fan Benxian, Ding Xiaozhong. 2002. Geological Atlas of China. Beijing: Geological Publishing House, 201~208 (in Chinese).
- Mao Zhihao, Liu Jiajun, Mao Jingwen, Deng Jun, Zhangfeng, Meng Xuyang, Xiong Bikang, Xiang Xinkui, Luo Xiaohong. 2015. Geochronology and geochemistry of granitoids related to the giant Dahutang tungsten deposit, middle Yangtze River region, China: Implications for petrogenesis, geodynamic setting, and mineralization. Gondwana Research, 28(2): 816~ 836.
- No. 932 Geological Team of Metallurgical Exploration Limitd Company. 1966. How do we imply the met allogeni crule to look for, prospect for and estimate the wolframite-quartz vein type deposit? Geology and Exploration, $(5): 17 \sim 21$ (in Chinese).
- Pirajno F. 2013. Effects of Metasomatism on Mineral Systems and Their Host Rocks: Alkali Metasomatism, Skarns, Greisens, Tourmalinites, Rodingites, Black-Wall Alteration and Listvenites. Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock. Heidelberg: Springer Berlin, 203~251.
- Research Group of Rare Element Deposits. 1972. Lepidolite albitization granite with fine-grained and niobium tantalite. Geochimica, (02): 144~151 (in Chinese).
- Rieder M, Hybler J, Weiss Z. 1997. Refinement of the crystal structure of zinnwaldite 2M1. European Journal of Mineralogy: 1241~1248.
- Shcherba G N. 1970. Greisens. International Geology Review, 12 (2): 114~150.
- Sun Yan, Wang Denghong, Wang Chenghui, Li Jiankang, Zhang Zhi, Wang Yan, Guo Weiming. 2019. Metallogenic regularity, new prospecting and guide direction of rubidium deposits in China. Acta Geologica Sinica, 93(06): 1231~1244 (in Chinese with English abstract).
- Tan Yunjin. 1981. Characteristics of mica minerals in Nb-Tamineralized granites in Nanling, China. Chinese Science Bulletin, 18: 1121~1124 (in Chinese with English abstract).
- Tindle A G, Webb P C. 1990. Estimation of lithium contents in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. European Journal of Mineralogy: 595 \sim 610.
- Tischendorf G, Gottesmann B, Förster H J, Trumbull R D. 1997. On Li-bearing micas: Estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. Mineralogical Magazine, 61(408): 809~834.
- Wang Chenghui, Wang Denghong, Chen Chen, Liu Shanbao, Chen Zhenyu, Sun Yan, Zhao Chenhui, Cao Shenghua, Fan Xiujun. 2019. Progress of research on the Shilizing rare meatals mineralization from Jiuling-type rock and its significance for prospecting. Acta Geologica Sinica, 93(06): 1359~1373 (in Chinese with English abstract).
- Wang Chenghui, Yang Yueqing, Wang Denghong, Sun Yan, Chen Zhenyu, Xie Guogang, Fan Xiujun. 2018. Discovery ofamblygonite and Li-Be-Sn-Ta minerals in the Jiuling area, Jiangxi Province. Rock and Mineral Analysis, 37(1): 108~110 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Sun Yan, Liu Xifang, Tian Shihong, Dai Jingjing, Liu Lijun, Ma Shengchao. 2018. Deep exploration technology and prospecting direction for lithium energy metal. Geological Survey of China, 5 (1): 1 ~ 9 (in Chinese with English)

abstract).

- Wang Denghong, Tang Juxing, Ying Lijuan, Chen Zhenghui, Xu Jianxiang, Zhang Jiaqing, Li Shuiru, Zeng Zhailin. 2010. Application of "Five levels+Basement" model for prospecting deposits into depth. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 40 (04): 733 ~ 738 (in Chinese with English abstract).
- Wei Wenfeng, Yan Bing, Shen Nengping, Liu Lei, Zhang Yong, Xiang Xinkui. 2017. Muscovite⁴⁰ Ar/³⁹ Ar age and H-O-S isotopes of the Shimensi tungsten deposit (northern Jiangxi Province, South China) and their metallogenic implications. Minerals, 7(9): 162.
- Wu Mingqian. 2017. Minerallogy, geochemistry, and metallogeny of the Yichun and the Dajishan deposits. Doctoral thesis of China University of Geoscience (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Xiang Xinkui, Chen Maosong, Zhan Guonian, Qian Zhenyi, Li Hui, Xu Jianhua. 2012. Metallogenic geological conditions of Shimensi tungsten-polymetallic deposit in north Jiangxi Province. Contributions to Geology & Mineral Resources Research, 27 (2): 143 ~ 155 (in Chinese with English abstract).
- Xiang Xinkui, Wang Peng, Sun Deming, Zhong Bo. 2013a. Re-Os isotopic age of molybdeinte from the Shimensi tungsten polymetallic deposit in northern Jiangxi province and its geological implications. Geological Bulletin of China, 32(11): 1824~1831 (in Chinese with English abstract).
- Xiang Xinkui, Wang Peng, Zhan Guonian, Sun Deming, Zhong Bo, Qian Zhenyi, Tan Rong. 2013b. Geological characteristics of Shimensi tungsten polymetallic deposit in northern Jiangxi Province. Mineral Deposits, 32(6): 1171~1187 (in Chinese with English abstract).
- Xu Jianxiang, Zeng Zailin, Wang Denghong, Chen Zhenghui, Liu Shanbao, Wang Chenghui, Ying Lijuan. 2008. Anew type of tungsten deposit in southern Jiangxi and the new model of "Five Floors+Basement" for prospecting. Acta Geologica Sinica, 82 (7): 880~887 (in Chinese with English abstract).
- Xu Zhe, Huang Diwen, Wu Zhengchang, Fu Haiming, Liu Qinghong, Liu Yang, Huang Xinshu. 2018. Geological characteristics and genesis of the Yashan niobiumtantalum deposit at Yichun, Jiangxi Province. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 41(4): 364 ~378 (in Chinese with English abstract).
- Xu Zhiqin, Wang Rucheng, Zhao Zhongbao, Fu Xiaofang. 2018. On thestructural backgrounds of the large-scale "hard-rock type" lithium ore belts in China. Acta Geologica Sinica, 92(6): 1091~1106 (in Chinese with English abstract).
- Yang Chunpeng, Xia Fei, Pan Jiayong, Zhang Yong, Liu Guoqi. 2014. Single-zircon LA-ICP-MS U-Pbdating and their implications of the granite in the Lianhuaxin copper molybdenum polymetallic deposit, Xiushui County, Jiangxi Province. Journal of East China Institute of Technilogy, 37(2): 192~198 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yansheng, Pan Xiaofei, Zhao Miao, Zhang Zhiyu, Gong Xueqian. 2017. Indication of lead isotopes to source of rockforming and ore-forming materials of some deposits in Dahutang ore concentration area, Jiangxi Province. MineralDeposits, 36 (6): 1439~1452 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zeli, Qiu Jiansheng, Xing Guangfu, Yu Minggang, Zhao Jiaolong. 2014. Petrogenesis andmagmatic evolution of the Yashan granite pluton in Yichun, Jiangxi Province, and their constraints on mineralization. Acta Geologica Sinica, 88(05): 850~868 (in Chinese with English abstract).
- Yin Rong, Han Li, Huang Xiaolong, Li Jie, Li Wuxian, Chen Linli. 2019. Textural and chemical variations of micas as indicators for tungsten mineralization. Evidence from highly evolved granites in the Dahutang tungsten deposit, South China. American Mineralogist, 104(7): 949~965.
- Zhang Leilei 2013. Thegenetic relationship between the geochemical

characteristics of granites and mineralization in Suoyidong mine of the tungsten ore field of Dahutang in Jiangxi Province, South China. Master's thesis of East China University of Technology, $1\sim59$ (in Chinese with English abstract).

- Zhang Mingyu, Feng Chengyou, Li Daxin, Wang Hui, Zhou Jiahou, Ye Shaozhen, Wang Guohua. 2016. Geochronological study of the Kunshan W-Mo-Cu deposit in the Dahutang area, northern Jiangxi Province and its geological significance. Geotectonica et Metallogenia, 40(3): 503 ~ 516 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yong. 2018. Ore-forming fluid evolution and Sb-Au-W metallogenesis in the Central Hunan-northwestern Jiangxi, South China. Doctoral thesis of Najing University, 1~145 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yong, Gao Jianfeng, Ma Dongsheng, Pan Jiayong. 2018a. The role of hydrothermal alteration in tungsten mineralization at the Dahutang tungsten deposit, South China. Ore Geology Reviews, 95: 1008~1027.
- Zhang Yong, Liu Nanqing, Pan Jiayong, Xiang Xingkui, Jiang Qingxia, Jiang Caoqiang, Jiang Yuanyuan, Ding Weikai. 2018b. The Superposition of Alkaline by Acidic Hydrothermal Alteration and its Formation Mechanism at Dahutang Tungsten Deposit, South China. Beijing: Science Press, 1 ~ 116 (in Chinese).
- Zhang Yong, Liu Lanqing, Pan Jiayong. 2019. Mineralization stages of the Shimengsi giant tungsten deposit, South China: A cumulative frequency distribution in tungsten ore genesis and the application in ore prospecting. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 42(4): 334~341 +367 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yong, Pan Jiayong, Ma Dongsheng, Dan Xiaohua, Zhang Leilie, Xu Guohui, Yang Cunpeng, Jiang Qingxia, Jiang Caoqiang. 2017. Re-Os molybdenite age of Dawutang tungsten ore district of northwest Jiangxi and its geological significance. Mineral Deposits, 36(3): 749~769 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhiyu, Hou Zengqian, Peng Huaming, Fan Xianke, Wu Xianyuan, Dai Jialiang. 2019. In situ oxygen isotope, trace element, and fluid inclusion evidence for a primary magmatic fluid origin for the shell-shaped pegmatoid zone within the giant Dahutang tungsten deposit, Jiangxi Province, South China. Ore Geology Reviews, 104: 540 ~ 560 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Yufang, Ma Changqian, She Zhenbing, Lin Guangchun, Xu Haijin, Wang Renjing, Yang Kunguang, Liu Qiang. 2005. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of the Jiuling granitic complex batholith in Jiangxi Province. Earth Science — Journal of China University of Geosciences, 30(6): 685 ~ 691 (in Chinese with English abstract).

参考文献

- 丰成友,张德全,项新葵,李大新,瞿泓滢,刘建楠,肖晔. 2012. 赣西北大湖塘钨矿床辉钼矿 Re-Os 同位素定年及其意义. 岩石 学报,28(12):3858~3868.
- 广东有色金属地质勘探公司九三二队.1966.我们是怎样用"五层楼"规律寻找、评价和勘探黑钨石英脉矿床的.地质与勘探,(05):15~19.
- 胡受奚,叶瑛,方长泉 2004. 交代蚀变岩岩石学及其找矿意义.北 京:地质出版社,1~109.
- 黄小龙,王汝成,陈小明,刘昌实.2001.江西雅山富氟高磷花岗岩 中的磷酸盐矿物及其成因意义.地质论评,47(5):542~550.
- 蒋少涌,彭宁俊,黄兰椿,徐耀明,占岗乐,但小华.2015.赣北大 湖塘矿集区超大型钨矿地质特征及成因探讨.岩石学报,31 (03):639~655.
- 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. 岩石学报,29(12):4311~4322.
- 林文蔚,彭丽君. 1994. 由电子探针分析数据估算角闪石、黑云母中

的 Fe³⁺、Fe²⁺. 长春地质学院学报, 24(2): 155~162.

- 刘英俊,马东升. 1987. 钨的地球化学. 北京:科学出版社,1 ~232.
- 刘莹,谢磊,王汝成,胡欢,车旭东,田恩农,向路.2018.赣北大 湖塘矿床的含铌钽与含钨花岗岩成岩成矿特征对比研究.地质 学报,92(10):2120~2137.
- 马丽芳,乔秀夫,闵隆瑞,范本贤,丁孝忠. 2002. 中国地质图集. 地质出版社,201~208.
- 孙艳,王登红,王成辉,李建康,赵芝,王岩,郭唯明. 2019. 我国 物矿成矿规律、新进展和找矿方向.地质学报,93(06):1231 ~1244.
- 谭运金.1981. 南岭地区铌钽矿化花岗岩的云母类矿物成分特征. 科学通报,(18):1121~1124.
- 王成辉,王登红,陈晨,刘善宝,陈振宇,孙艳,赵晨辉,曹圣华, 凡秀君. 2019. 九岭式狮子岭岩体型稀有金属成矿作用研究进 展及其找矿意义. 地质学报,93(06):1359~1373.
- 王成辉,杨岳清,王登红,孙艳,陈振宇,谢国刚,凡秀君.2018. 江西九岭地区三稀调查发现磷锂铝石等锂铍锡钽矿物. 岩矿测试,37(1):108~110.
- 王登红,孙艳,刘喜方,田世洪,代晶晶,刘丽君,马圣钞. 2018. 锂能源金属矿产深部探测技术方法与找矿方向.中国地质调 查,5(1):1~9.
- 王登红,唐菊兴,应立娟,陈郑辉,许建祥,张家菁,李水如,曾载 淋. 2010."五层楼+地下室"找矿模型的适用性及其对深部找 矿的意义.吉林大学学报(地球科学版),40(04):733~738.
- 吴鸣谦. 2017. 江西宜春(四一四)和大吉山矿床的矿物学、地球化 学及成矿作用研究. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 1 ~131.
- 稀有元素矿床研究组.1972.含细晶石、铌钽铁矿的锂云母、钠长石 化花岗岩.地球化学,(02):144~151.
- 项新葵,陈茂松, 詹国年, 钱振义, 李辉, 许建华. 2012. 赣北石门 寺矿区钨多金属矿床成矿地质条件. 地质找矿论丛, 27(2): 143~155.
- 项新葵, 王朋, 孙德明, 钟波. 2013a. 赣北石门寺钨多金属矿床辉 钼矿 Re-Os 同位素年龄及其地质意义. 地质通报, 32(11): 1824~1831.
- 项新葵, 王朋, 詹国年, 孙德明, 钟波, 钱振义, 谭荣. 2013b. 赣北 石门寺超大型钨多金属矿床地质特征. 矿床地质, 32(6): 1171 ~1187.
- 徐喆,王迪文,吴正昌,符海明,刘庆宏,刘杨,黄新曙.2018. 江 西宜春雅山地区铌钽矿床地质特征及成因探讨. 东华理工大学 学报(自然科学版),41(4):364~378.
- 许建祥,曾载淋,王登红,陈郑辉,刘善宝,王成辉,应立娟.2008. 赣南钨矿新类型及"五层楼+地下室"找矿模型.地质学报,82 (7):880~887.
- 许志琴,王汝成,赵中宝,付小方.2018.试论中国大陆"硬岩型"大型锂矿带的构造背景.地质学报,92(6):1091~1106.
- 杨春鹏,夏菲,潘家永,张勇,刘国奇.2014. 江西修水莲花芯铜钼 多金属矿床花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及其地质意义. 东华理工大学学报(自然科学版),37(2):192~198.
- 杨炎申,潘小菲,赵苗,张智宇,龚雪婧. 2017. Pb 同位素对江西大 湖塘矿集区部分矿床成岩成矿物质来源的指示. 矿床地质,36 (6):1439~1452.
- 杨泽黎,邱检生,邢光福,余明刚,赵姣龙. 2014. 江西宜春雅山花 岗岩体的成因与演化及其对成矿的制约. 地质学报,88(05): 850~868.
- 张雷雷. 2013. 江西大湖塘钨矿田蓑衣洞矿区花岗岩地球化学特征 及其与成矿关系. 东华理工大学硕士学位论文, 1~59.
- 张明玉,丰成友,李大新,王辉,周建厚,叶少贞,汪国华.2016. 赣北大湖塘地区昆山 W-Mo-Cu 矿床侵入岩锆石 U-Pb、辉钼矿 Re-Os 年代学及地质意义.大地构造与成矿学,40(3):503 ~516.
- 张勇. 2018. 湘中-赣西北成矿流体演化与 Sb-Au-W 成矿.南京大学 博士学位论文,1~145.
- 张勇,刘南庆,潘家永,项新葵,江青霞,江超强,江媛媛,丁伟开

2018b. 大湖塘钨矿田碱-酸交代特征及其形成机制. 北京:科学 出版社,1~116.

张勇,刘南庆,潘家永,尹浩. 2019. 赣西北石门寺超大型钨矿床多 期成矿作用——累积概率格纸在钨矿成因及找矿中的应用.东 华理工大学学报(自然科学版),42(04): 334~341+367.

张勇,潘家永,马东升,但小华,张雷雷,徐国辉,杨春鹏,江青霞,

江超强. 2017. 赣西北大雾塘钨矿区地质特征及 Re-Os 同位素 年代学研究. 矿床地质, 36(3): 749~769.

钟玉芳,马昌前,佘振兵,林广春,续海金,王人镜,杨坤光,刘强. 2005. 江西九岭花岗岩类复式岩基锆石 SHRIMP U-Pb 年代 学.地球科学:中国地质大学学报,30(6):685~691.

Lithium element enrichment and inspiration for prospecting for rare-metal mineralization in the Dahutang tungsten deposit: constraints from mineralogy and geochemistry of hydrothermal alteration

ZHANG Yong¹¹, PAN Jiayong^{*1)}, MA Dongsheng²⁾

1) State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment (East China University of Technology), Nanchang, 330013;

2) School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210046

* Corresponding author: jypan@ecit.cn

Abstract

In recent years, a series of rare metals and tungsten prospecting breakthroughs have been made in the northwestern Jiangxi. Especially, the Li-Rb enrichment and mineralization were reported for the first time in the Dahutang giant tungsten deposit. It shows an obvious distinction, probably a genetic relationship between the W and Li-Rb deposits. The Dahutang tungsten deposits have a characteristic of low grade, high tonnage, and strong hydrothermal alteration based on the identification of mineralogy of Li-mica and hydrothermal alteration type. The hydrothermal Li-mica are zinnwaldite ($Li_2O = 4.15\% \sim 4.86\%$), protolithionite (Li₂O=0.81% \sim 1.72%), and Li-phengite (Li₂O=0.24% \sim 0.45%). We chose 47 altered hand specimens for whole rock geochemical analysis. Research shows that lithium mineralization is mostly responsible for the enrichment of Li-mica in the Dahutang tungsten deposit. The protolithionite and zinnwaldite altered Neoproterozoic granodiorite samples have a characteristic of high concentration of K_2O $(5.94\% \sim 8.06\%)$, $(Li_2O = 0.34\% \sim 1.548\%)$ and Rb_2O $(0.175\% \sim 0.784\%)$. However, the trilithionite, paragonite and albite Yanshanian altered porphyritic biotite granite have a characteristic of high concentration of Na₂O (5.79% \sim 6.17%), Li₂O (0.902% \sim 1.034%), and Rb₂O (0.140% \sim 0.213%). Significantly, the unaltered Yanshanian granites have a characteristic of multi-phase magmatic activity, but all are enriched in Li, Rb, and W. Potentially, further enrichment and mineralization occurred due to hydrothermal fluid circulation. This work demonstrates a precipitation sequence from the magmatic Nb-Ta mineralization to Li-Rb, and finally to the W-Mo hydrothermal deposit. The preliminary study could provide a new direction for the regional and deep prospecting of rare metals in the tungsten deposit at the northwestern Jiangxi.

Key words: mica; LA-ICP-MS; hydrothermal alteration; rare-metal mineralization; Dahutang tungsten deposit; northwestern Jiangxi