

湘东北连云山地区上石锂辉石伟晶岩型 矿床的成矿机制

——来自全岩和锂辉石地球化学特征



黄明^{1, 2)}, 刘磊^{1, 2)}, 刘恒^{1, 2)}, 张云飞^{1, 2)}, 文志林³⁾, 黄宝亮³⁾, 周炜鉴^{1, 4)}

1) 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 长沙, 410083;

2) 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙, 410083;

3) 湖南省地质灾害调查监测所, 长沙, 410014; 4) 西施生态博士创新站, 湖南益阳, 413000

内容提要:已发现的上石锂辉石伟晶岩矿床成矿物质来源及锂富集过程等成矿机制仍需进一步研究。锂辉石伟晶岩脉绝大多数侵入到二云母片岩地层中, 锂辉石伟晶岩脉可能与邻近的白沙窝二云母二长花岗岩体存在成因联系。白沙窝二云母二长花岗岩中 SiO_2 、 K_2O 、 Al_2O_3 含量较高, A/CNK 值为 1.20~1.32, 较低的 Zr/Hf 值 (<25) 与 Nb/Ta 值 (<5), 说明为过铝质类岩石, 具有 S 型花岗岩和高分异的特征。锂辉石伟晶岩结晶分异程度更高, 可能形成于岩浆结晶分异末期, 岩浆中锂含量能够高度富集达到锂辉石饱和结晶浓度。白沙窝二云母二长花岗岩较低的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 ($-3.87 \sim -8.80$) 以及 Nd 二阶段模式年龄 (1.41~1.93 Ga), 说明可能源自华南元古宙地壳物质的重熔。白沙窝花岗岩较高的 $\text{FeO}^T/(\text{FeO}^T + \text{MgO})$ 值 (0.85~0.87), 明显的 Ba—Sr—Eu 负异常和较低 Cr、Co 的含量, 说明其形成于贫水还原环境。白沙窝岩体由富长英质黏土(泥质)的华南元古宙地壳在贫水还原环境下部分熔融形成, 其初始岩浆中具有更高的锂含量。富长英质黏土的花岗岩源区部分熔融形成富矿岩浆, 富矿岩浆高度演化导致锂高度富集达到锂辉石结晶浓度, 这两种因素的叠加促使了上石锂辉石伟晶岩矿床的形成。岩相学结构显示在岩浆体系中较早结晶的锂辉石颗粒边缘不均匀分布锂辉石—石英共生结构 (Spodumene—quartz intergrowth, 简称 SQI 结构)。SQI 结构可能是透锂长石分解的产物, 受成矿环境温压条件改变影响形成。锂辉石中 Sn、Ga 的含量与 Fe、Mn 含量具有较强的正相关性, Sn、Ga 等稀有金属元素可能通过 Fe、Mn 类质同像替代 Li 的过程进入锂辉石。成矿过程中, 锂辉石中发生 Fe 替代 Al, Al 替代 Si—O 四面体中 Si 等现象, 促进了矿物结晶生长, 有利于稀有金属等成矿元素的富集。

关键词: 锂辉石伟晶岩型矿床; 锂辉石—石英共生结构; Sr—Nd 同位素; 连云山地区

锂、铍、铷、铯、铌、钽等稀有金属作为全球科技产业不可或缺的战略资源, 在航空航天、核工业、新能源电池等高新领域应用广泛(蒋少涌和王微, 2022; 焦彦杰等, 2023)。目前对稀有金属成矿作用的研究和锂矿找矿勘查是国际矿床学领域关注的热点(毛景文等, 2019; 王登红, 2019; 翟明国等, 2019)。花岗伟晶岩型矿床是锂、铍、铷、铯、铌、钽、锆和钨等稀有金属的主要成矿类型, 在稀有金属矿床中占有十分重要的地位(London, 2016)。现今时代, 随着新能源行业迅速发展, 锂电池的消耗量显著

增加, 全球锂消费呈现出高速增长态势, 碳酸锂交易价格总体上涨, 锂矿需求飞速增长, 迫切需要对锂稀有金属矿床开展深入研究(胡晓君和李欢, 2021)。近年来, 我国在伟晶岩型稀有金属找矿方面取得重大突破, 如四川甲基卡—可尔因超大型锂矿带、新疆阿尔金地区黄龙岭超大型伟晶岩型锂矿床(王核等, 2023)。但是, 仍然存在对稀有金属矿床基础研究薄弱、资源家底不清及战略统筹不足等严重问题(翟明国等, 2019)。因此, 加强伟晶岩型稀有金属矿床成矿规律的研究以及伟晶岩型稀有金属找矿勘

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号: 41972198)、湖南省省级财政出资地质勘查项目(编号: 2024003)、湖南省自然科学基金资助项目(编号: 2022JJ30702)、江南陆块南缘成矿带(东段)战略性矿产调查项目(编号: DD20240066)和湖南省教育厅科学研究项目/优秀青年项目(编号: 23B0953)的成果。

收稿日期: 2025-01-01; 改回日期: 2025-04-28; 网络首发: 2025-05-20; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2025.05.035

作者简介: 黄明, 1999年生, 硕士研究生, 地质学专业; Email: 225011006@csu.edu.cn。通讯作者: 刘磊, 1984年生, 博士, 副研究员, 主要从事矿床学和地球化学研究与教学; Email: liu01@ustc.edu.cn。

查是当前国内矿床学领域的战略任务之一。

近年来,湘东北地区伟晶岩型稀有金属矿床找矿勘查成果显著,相继发现一系列稀有金属矿床,主要分布于幕阜山地区,如幕阜山西南缘仁里超大型铌钽矿床(刘翔等,2018;周芳春等,2019),少数分布于连云山地区,如上伏铌钽矿床、白沙窝铍锂铌钽矿床(Wen Chunhua et al., 2021; 黄小强等,2023)。一系列稀有金属矿床的发现显示出湘东北地区具有较好的稀有金属成矿潜力(Yuan Shunda et al., 2018; 李建康等,2023)。对于连云山地区的稀有金属矿床,前人研究多集中于铍铌钽矿床,单矿物研究主要为铌钽铁矿、绿柱石及辉钼矿等(文春华等,2019;Wen Chunhua et al., 2021; Fan Zhiwei et al., 2022),文春华和邵拥军(2019)表明在上石矿段伟晶岩脉中见风化的腐锂辉石。关于锂辉石、锂云母等含锂矿物及以锂为主的伟晶岩型稀有金属矿床的详细报道较少。文志林等(2024)报道了连云山地区上石锂辉石伟晶岩矿床的品位、储量规模等,但对锂辉石的成矿物质来源及成矿机制并未进行深入研究。

上石锂矿床是连云山地区代表性的花岗岩伟晶岩型锂稀有金属矿床,表明连云山地区具有进一步寻找伟晶岩型锂稀有金属矿床的潜力,这也是更加深入理解和认识连云山稀有金属矿床成因的一个新的切入点和立足点。笔者等系统采集了上石锂矿床中花岗伟晶岩和围岩的代表性样品,开展了全岩与锂辉石地球化学研究,初步确定了上石锂矿床的成矿物质来源及锂富集过程。笔者等通过对锂辉石的结构和地球化学特征研究,探索了锂辉石伟晶岩形成的岩浆环境,探讨了连云山地区稀有金属成矿规律,为建立成矿模型提供新的理论依据。

1 地质背景

湘东北地区位于扬子板块和华夏板块结合处,钦杭成矿带北西侧。区内主要出露新元古界板溪群和冷家溪群,以及少量白垩系、泥盆系和第四系。一系列 NNE 向走滑深大断裂如浏阳—醴陵断裂、长沙—平江断裂、新宁—汨罗断裂等将湘东北地区分割成洞庭断陷盆地、幕阜山断陷盆地、平江—长沙断陷盆地、连云山—衡阳断陷盆地、醴陵—攸县断陷盆地等多组断脊和断陷盆地。中生代强烈的岩浆—构造活动,形成了以多个大型花岗质岩基为代表的花岗岩岩体,例如望湘岩体、幕阜山岩体、连云山岩体等(图 1),其中幕阜山岩体和连云山岩体与区内稀有金属成矿密切相关(Wang Jingqiang et al., 2016;

李鹏等,2017)区内已发现了一批金、铜、钴、铅、锌等稀有金属矿床,如大洞—万古金矿、黄金洞金矿、官庄金矿和仁里—传梓源锂铌钽矿(文春华等,2016;龚建平等,2017;沈关文等,2022)。

连云山地区主要出露新元古界冷家溪群板岩和片岩、古元古界连云山杂岩,以及少量第四系、白垩系、三叠系、二叠系和泥盆系(张鲲等,2019)。连云山杂岩是由中基性岩浆岩、火山碎屑沉积岩、富云母类斜长花岗岩和砂、泥碎屑沉积岩组成,主要出露的岩性为黑云母片岩、二云母石英片岩、二云母片岩和斜长角闪片岩等,还出露一些混合岩化作用改造产物片岩残留体。新元古界冷家溪群主要由变质砂岩、粉砂质板岩、板岩等组成,为一套浅变质岩系(张鲲等,2019)。连云山岩体东邻井冲—横洞钴铜矿、东南侧为长沙—平江断裂、西南侧发育黄金洞金矿,与北西侧的长沙—平江断陷盆地以长沙—平江断裂为界。该岩体中部膨大,向东北向缩小、南西侧分叉,整体的形态受 NE 向长沙—平江深大断裂控制,出露面积约 135 km²。岩体与围岩呈突变侵入和交代侵入接触关系,主要侵位于连云山岩群和冷家溪群板岩之中,变质带宽可达数百米至 20 km 以上。与冷家溪群板岩接触的连云山岩体局部可见混合岩化,并有强烈的定向构造和剪切变形,还可见少量的冷家溪群围岩捕虏体(许德如等,2009,2017a,2017b)。该区冷家溪群被晚中生代岩基侵入,在接触变质晕中表现出明显的分带性,从边缘到内部主要由块状二云母正长花岗岩、条带状/肠状混合岩、石英云母片岩、斑点状板岩和片麻状/块状黑云母二长花岗岩组成。

2 矿区地质

上石锂稀有金属伟晶岩矿床位于连云山花岗岩体东北侧(图 1)。矿区内西部为白沙窝伟晶岩型 Be—Nb—Ta 矿床(图 2),伟晶岩脉主要位于白沙窝花岗岩体内部或邻近区域,主要矿石矿物包括绿柱石、铌钽铁矿等(Wen Chunhua et al., 2021; Fan Zhiwei et al., 2022),少见或未见富含锂的矿物,如锂辉石等。上石锂辉石伟晶岩型矿床位于矿区内东部,伟晶岩脉大多数侵入到二云母片岩中(图 2),矿石矿物主要为锂辉石。

土壤 Li 地球化学异常显示(图 3),矿区东部 Li 异常值主要集中在 200 ~ 600 μg/g 范围内,个别区域异常峰值超 600 μg/g;矿区西部 Li 异常值主要集中在 60 ~ 200 μg/g 范围内,白沙窝岩体范围内及

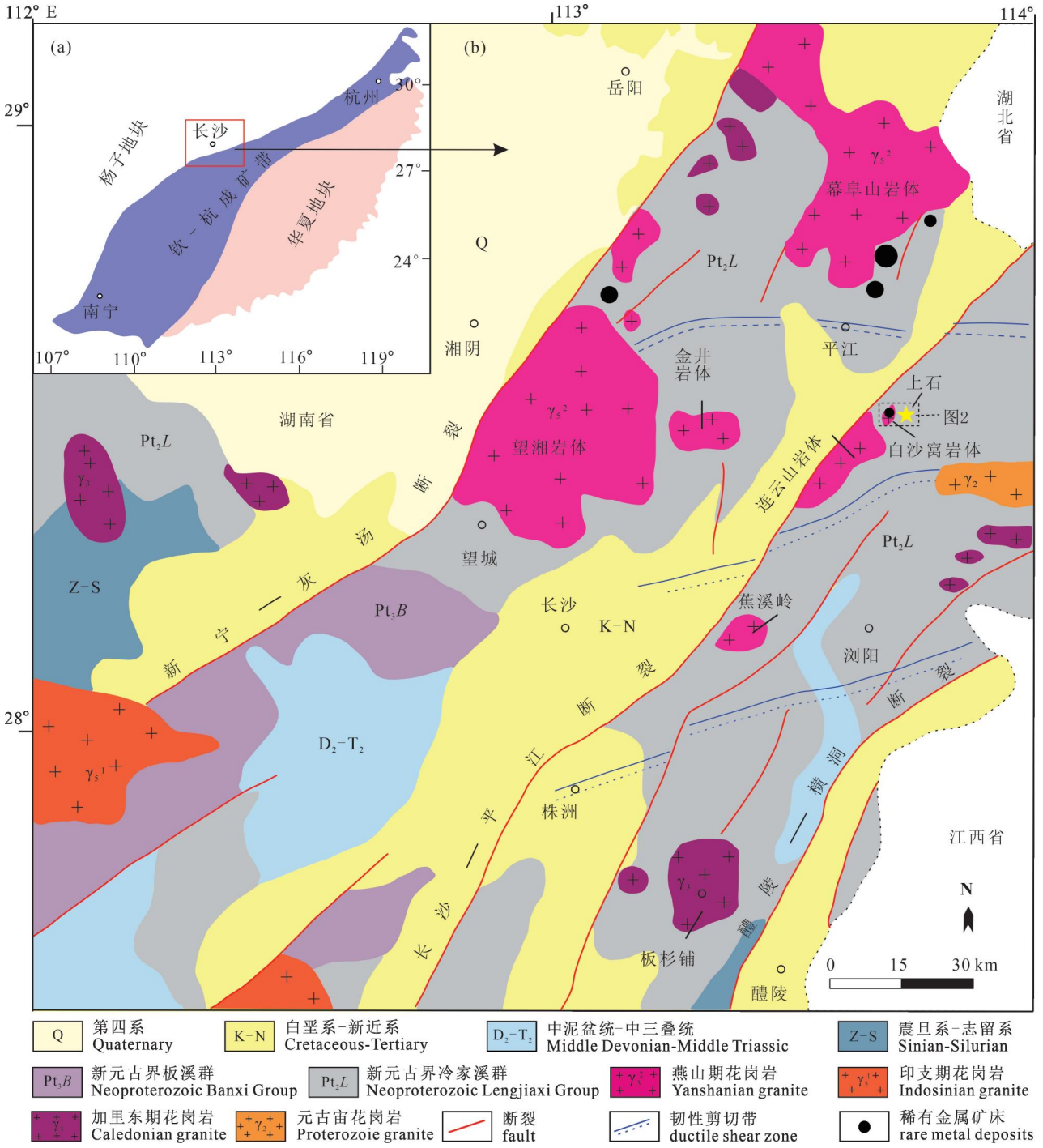


图1 湘东北地区地质图(据许德如等,2017b;Liu Qingquan et al. , 2019 修改)

Fig. 1 Regional geological map of northeast Hunan (modified after Xu Deru et al. , 2017b& Liu Qingquan et al. , 2019)

邻近区域 Li 异常值集中在 200 ~ 300 μg/g 范围内。由此可见,矿区东部 Li 矿化异常显著高于矿区西部,说明 Li 矿化主要发生在白沙窝岩体东侧的上石区域。矿区内出露地层主要为新元古代冷家溪群雷神庙组和黄浒洞组的片岩与板岩等变质沉积岩。区域内地层被 SN 向和 NE 向断裂所切断。SN 向断裂

分布在矿区东侧,倾角在 55° ~ 75°之间,NE 向断裂分布在矿区南部,倾角在 47° ~ 65°之间,常伴有片理化作用(Wen Chunhua et al. , 2021; Fan Zhiwei et al. , 2022)。

白沙窝花岗岩是矿区主要的岩浆侵入体。上石地区锂辉石伟晶岩脉主要发育在白沙窝岩体的北东

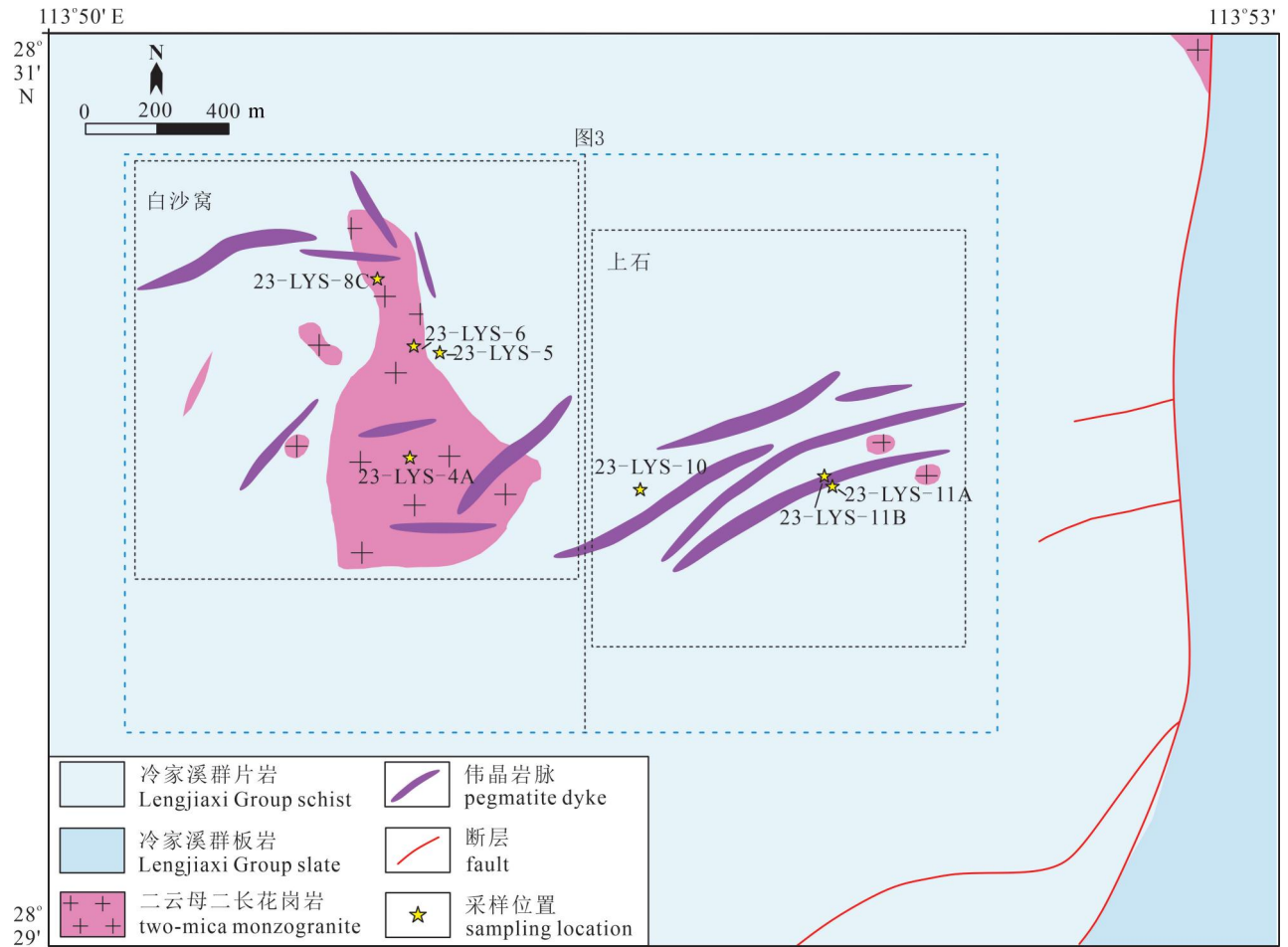


图 2 连云山上石锂矿区地质图(据 Wen Chunhua et al. , 2021; 文志林等,2024 修改)

Fig. 2 Geological map of the Shangshi lithium deposit in the Lianyungshan
(after Wen Chunhua et al. , 2021; Wen Zhilin et al. , 2024&)

方向,岩脉沿北东向近平行排列,多呈不规则脉状产出。伟晶岩脉多出露于深部白沙窝花岗岩基的顶部和裂隙带周围,产状和展布方向主要受构造裂隙约束(柳建新等,2024)。白沙窝岩体和断裂带控制上石伟晶岩成矿。白沙窝花岗岩体主要由细粒至中粒二云母二长花岗岩及少量黑云母花岗岩组成(Wen Chunhua et al. , 2021)。白沙窝二云母二长花岗岩具有花岗结构,主要由斜长石(35% ~ 40%)、碱性长石(25% ~ 30%)、石英(20% ~ 25%)、白云母(5% ~ 8%)和黑云母(3% ~ 5%)组成(图 4a、e、f),并伴有石榴子石、锆石和磷灰石等副矿物。碱性长石主要呈自形一半自形板状或柱状,细粒—中粒(0.5 ~ 3 mm)。斜长石晶体大小不一,细粒—中粒(0.3 ~ 4 mm),板条状、板柱状,见聚片双晶,蚀变现象较为明显。花岗岩岩体内部与冷家溪群地层中大量伟晶岩脉侵入,受花岗岩内部断裂以及花岗岩与冷家溪变质沉积地层接触带控制,总体呈东北—

东西向展布,具水平分带特征。从花岗岩体内向外依次可划分出二云母二长花岗岩带、不含锂辉石伟晶岩(图 4b、g)和锂辉石钠长石伟晶带,其中锂辉石钠长石伟晶带为主要赋锂矿带(文志林等,2024)。

锂辉石钠长石伟晶岩(图 4c、d)主要由钠长石(35% ~ 40%)、锂辉石(20% ~ 25%)、石英(15% ~ 20%)、钾长石(5% ~ 10%)和白云母(5% ~ 10%)组成,副矿物主要包括锆石、磷灰石等。其中,锂辉石在手标本中呈白色,少量呈淡绿色。锂辉石根据粒径大致可分为两类,微晶锂辉石和细粒锂辉石。微晶锂辉石可呈短柱状(粒径多为 0.1 ~ 0.2 mm)或长柱状(粒径最大可达 1 cm),常见裂隙发育。部分锂辉石的边缘可见蠕虫状的锂辉石—石英集合体,更为常见的是,在部分锂辉石局部外缘,形成毛发状/纤维状的锂辉石—石英共生结构(spodumene—quartz intergrowth),可简称 SQI 结构(图 4h、i)。该共生结构多在锂辉石外缘局部发育,

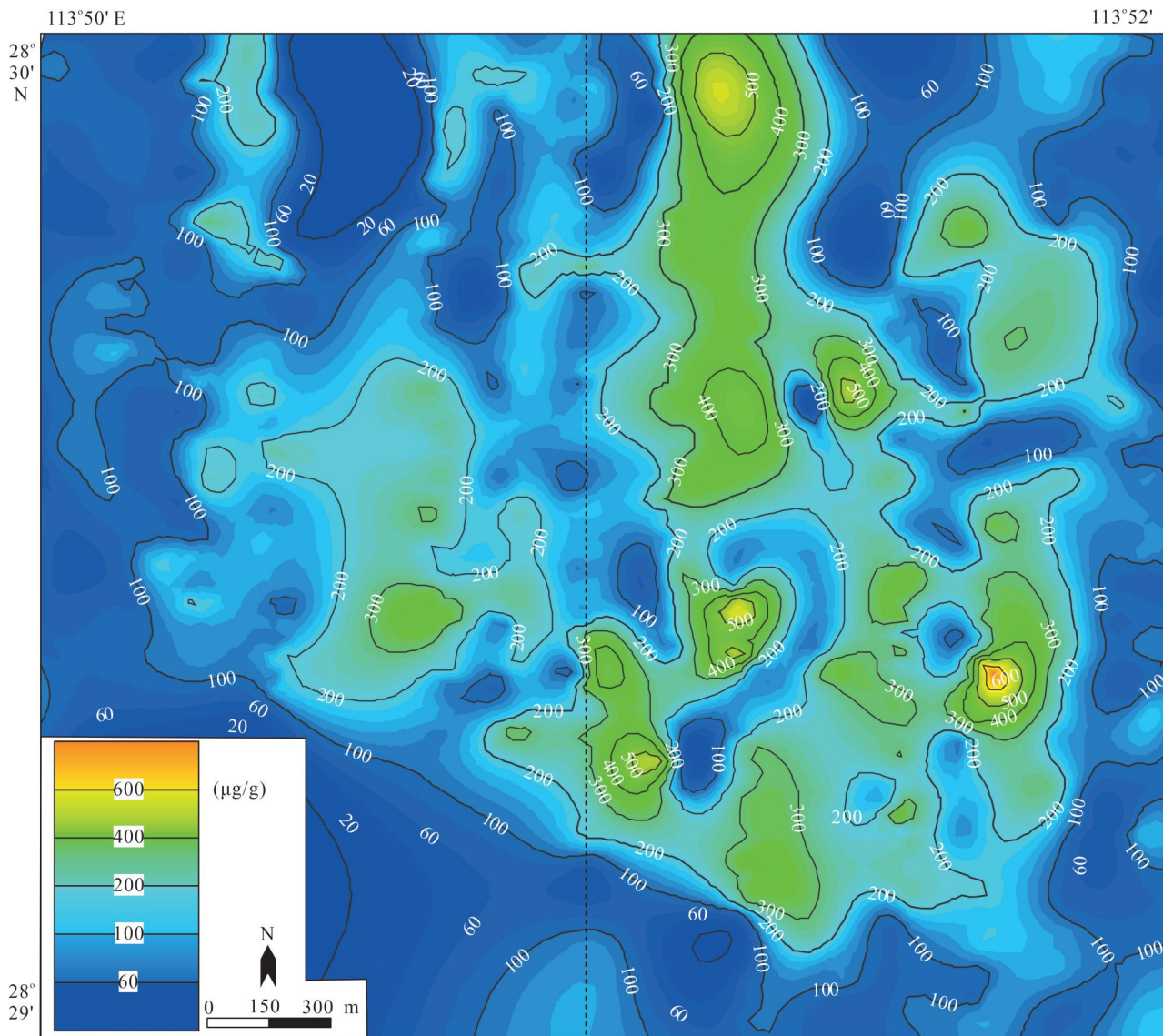


图3 连云山上石锂矿区土壤Li地球化学图

Fig. 3 Geochemical map of lithium in soil in the Shangshi lithium deposit, Lianyungan

几乎未见整颗锂辉石被其包裹。细粒锂辉石,多呈长柱状,粒径通常为2~4 cm,裂隙发育,多被蚀变矿物沿裂隙充填,边缘可见次生白云母、磷灰石等,位于锂辉石裂隙内或边部的白云母与其相接触的边沿常蚀变为富锂云母。长柱状锂辉石蚀变现象明显,常见熔蚀孔洞。锂辉石颗粒边缘局部具有SQI结构(图4h、i)。

3 样品分析测试方法

3.1 全岩主、微量元素

全岩的主、微量元素分析测试均在广州澳实检测有限公司完成,测试岩石主、微量共计5项。主量元素的分析测试采用ME-XRF26方法,称取两份试

样,一份试样中加入含硝酸锂的硼酸锂—硝酸锂熔融助熔剂,充分混合后,高温熔融。熔融物倒入铂金模子形成扁平玻璃片后,再用X射线荧光光谱仪分析。同时另一份试样放入马弗炉中,于1000℃灼烧。冷却后称重。样品加热前后的重量差即是烧失量。烧失量的结果和XRF测得的元素氧化物结果相加,就是本方法的加和“total”。微量元素和稀土元素测试分析采用ME-MS61r四酸消解法和ME-MS81g熔融法。ME-MS61r法分析测试时,试样用高氯酸、硝酸、氢氟酸和盐酸消解后,用稀盐酸定容,再用电感耦合等离子发射光谱进行分析,若Bi/Hg/Mo/Ag/W较高,需要做相应稀释,再用电感耦合等离子体质谱分析。ME-MS81g法分析测试时,往试

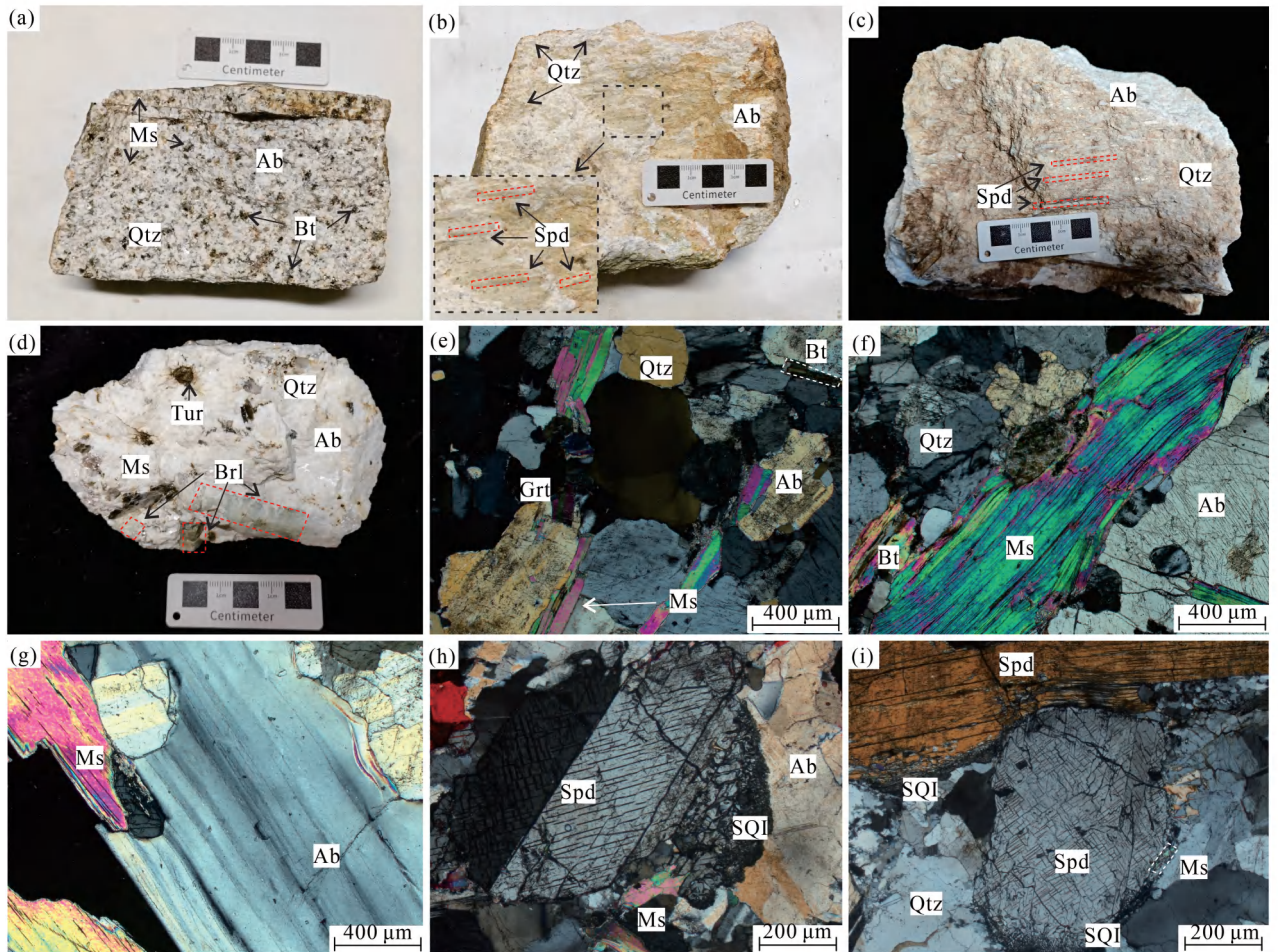


图 4 连云山上石锂矿区花岗—伟晶岩岩相学照片:(a) (e) (f) 二云母二长花岗岩;
(c) (d) (h) (i) 锂辉石伟晶岩;(b) (g) 伟晶岩

Fig. 4 Petrographic characteristics of granite and pegmatite in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan:

(a) (e) (f) two-mica monzogranite; (b) (c) (h) (i) spodumene pegmatite; (d) (g) pegmatite
Ab—钠长石; Bt—黑云母; Ms—白云母; Spd—锂辉石; Tur—电气石; Qtz—石英; Brl—绿柱石; Grt—石榴子石;
SQI—锂辉石—石英共生结构

Ab—albite; Bt—biotite; Ms—muscovite; Spd—spodumene; Tur—tourmaline; Qz—quartz; Brl—beryl; Grt—garnet;
SQI—spodumene—quartz intergrowth

样中加入硼酸锂 ($\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 熔剂, 混合均匀, 在熔炉中于 1025°C 熔融。待熔融液冷却后, 用硝酸、盐酸和氢氟酸消解并定容, 然后用等离子体质谱仪分析。

3.2 全岩 Sr—Nd 同位素

Rb-Sr 和 Sm-Nd 同位素组成分析均在中国地质调查局天津地质调查中心实验室进行, 测试岩石 Sr—Nd 同位素共计 7 项。准确称取 0.1 g 样品于聚四氟乙烯溶样罐, 加入 2.5 mL HF、0.5 mL HNO_3 、0.015 mL HClO_4 置于 150°C 的电热板上保温一周用于溶解样品。采用 AG50W×12 强酸性阳离子交换树脂和 LN 树脂分离提纯 Sr 和 Nd, 详细的分析流程

及仪器参数参考(刘文刚等, 2017)。利用 Triton 型热电质谱仪(TIMS)(Thermo Electron 公司)测定 Sr 和 Nd 同位素比值, 利用 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 8.375209$ 和 $n(^{146}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd}) = 0.7219$ 分别对 Sr 和 Nd 进行质量分馏校正。国际标样 SRM987 和 Jndi-1 用于监测仪器状态, 其中 SRM987 测定结果为 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.710247 \pm 0.000008$ (2σ); Jndi-1 测定结果为 $n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd}) = 0.512113 \pm 0.000007$ (2σ)。实验过程以国际标准岩石样品 BCR-2(玄武岩)监测分离流程, 其结果是: $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.704987 \pm 0.000016$ (2σ); $n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd}) = 0.512633 \pm 0.000006$ (2σ)。

3.3 锂辉石主、微量元素

锂辉石主量测试工作在中国地质调查局国土资源部岩浆作用成矿与找矿重点实验室(西安地质调查中心)完成。微量测试工作在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成。主量元素分析时,电子探针仪器型号为 JEOL JXA-8230,此仪器测试条件为:加速电压 20 kV,电流为 20 nA,束斑直径为 5 μm 。Cs、Sr、Nb 和 Ta 的特征峰的测定时间设定为 20 s,其他元素的氧化物的测定时间设定为 10 s,所有氧化物背景的测定时间设定为 5 s。微量元素分析时,使用 TelydyneCetac HE 193 nm 激光剥蚀系统和 Analytik Jena Plas MaQuant MS Elite 等离子体质谱联机,在激光剥蚀过程中,各

测试条件如下:载气为 Ar、He,能量密度为 1.5 ~ 2 J/cm^2 ,剥蚀束斑直径为 40 μm ,频率为 5 Hz。每个测点分析时间为 70 s,其中包括 20 s 的背景信号采集时间,30 s 的分析时间以及 20 s 的冲洗时间。数据处理时,外标使用 NIST612,内标元素使用⁴³Ca。微量元素分析精度优于 5%。处理数据时,所使用的软件为 ICPMS Data Cal(Liu et al., 2010)。

4 分析结果

4.1 全岩主、微量元素特征

笔者等对具代表性的新鲜岩石样品进行了分析测试,结果见表 1。由于伟晶岩颗粒较大,全岩分析样品皆选用矿物生长均匀部分,确保获得代表性成

表 1 连云山上石锂矿区花岗伟晶岩全岩主(%)、微量元素($\mu\text{g}/\text{g}$)分析结果

Table 1 Analysis results of the major (%) and trace elements ($\mu\text{g}/\text{g}$) of the whole rock samples from granite and pegmatite in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan

样品编号	23-LYS -4-A	23-LYS -6	23-LYS -8-C	23-LYS -11-A	23-LYS -11-B	样品编号	23-LYS -4-A	23-LYS -6	23-LYS -8-C	23-LYS -11-A	23-LYS -11-B
岩性	二云母二长花岗岩			锂辉石伟晶岩		岩性	二云母二长花岗岩			锂辉石伟晶岩	
SiO ₂	73.69	73.46	74.29	74.89	74.34	Sn	30.0	27.0	27.0	85.0	75.0
TiO ₂	0.05	0.05	0.03	b. d. l	b. d. l	Cs	56.5	73.7	44.2	103	84.2
Al ₂ O ₃	15.11	14.86	14.68	16.21	16.17	Ba	94.6	89.4	19.1	6.60	b. d. l
Fe ₂ O ₃ T	1.19	1.10	0.95	0.60	0.58	Hf	1.60	1.50	1.30	5.00	2.90
MnO	0.07	0.07	0.07	0.20	0.16	Ta	5.90	4.50	5.40	101	87.0
MgO	0.18	0.17	0.13	0.02	0.02	W	4.00	3.00	2.00	1.00	1.00
CaO	0.54	0.78	0.39	0.09	0.11	Pb	48.9	40.6	45.6	10.2	11.0
Na ₂ O	3.47	3.89	4.03	2.49	3.45	Bi	4.41	3.74	7.10	1.16	0.77
K ₂ O	4.37	4.26	4.19	1.44	1.55	Th	5.31	5.57	3.16	7.61	6.79
P ₂ O ₅	0.09	0.11	0.08	0.03	0.02	U	2.17	12.9	7.81	3.41	3.80
烧失	1.10	0.62	0.88	0.57	0.48	La	7.70	7.50	3.40	0.80	0.80
总量	99.86	99.37	99.72	96.54	96.88	Ce	15.4	15.7	7.20	0.90	0.60
Li	286	353	116	>10000	9150	Pr	1.94	1.88	0.92	0.09	0.05
Be	8.65	13.9	9.66	140	141	Nd	6.70	6.50	3.00	0.30	0.10
Ge	0.12	0.12	0.11	0.11	0.09	Sm	1.84	1.80	1.12	0.06	b. d. l
Sc	3.60	2.60	1.60	0.10	b. d. l	Eu	0.20	0.18	0.06	b. d. l	b. d. l
Ti	380	360	230	50.0	b. d. l	Gd	2.07	2.08	1.40	0.05	b. d. l
V	4.00	3.00	2.00	1.00	1.00	Tb	0.39	0.39	0.29	0.01	b. d. l
Cr	11.0	9.00	8.00	14.0	11.0	Dy	2.41	2.34	1.77	0.06	b. d. l
Mn	496	555	499	1290	1095	Ho	0.44	0.42	0.31	0.01	b. d. l
Co	0.70	0.60	0.40	0.20	0.10	Er	1.16	1.09	0.81	0.03	b. d. l
Ni	0.80	0.80	0.50	0.90	0.60	Tm	0.16	0.16	0.13	0.01	b. d. l
Cu	4.90	2.70	22.9	1.00	0.50	Yb	1.02	0.97	0.86	0.03	b. d. l
Zn	49.0	55.0	35.0	55.0	52.0	Lu	0.14	0.12	0.11	b. d. l	b. d. l
Ga	25.3	24.4	24.6	32.5	33.4	LREE	33.8	33.6	15.7	2.15	1.55
Rb	411	457	506	494	582	HREE	7.79	7.57	5.68	0.20	-
Sr	59.9	58.4	21.4	4.00	3.60	Σ RREE	41.6	41.1	21.4	2.35	1.55
Y	14.2	14.0	10.6	0.50	0.20	LREE/HREE	4.34	4.43	2.76	10.8	-
Zr	34.0	32.0	20.0	32.0	24.0	(La/Yb) _N	5.41	5.55	2.84	19.1	-
Nb	18.6	17.4	18.5	70.0	84.9	Ce/Ce*	0.98	1.03	1.00	0.82	0.74
Mo	0.86	0.64	0.55	0.99	0.82	Eu/Eu*	0.31	0.28	0.15	-	-
Cd	0.04	0.04	b. d. l	b. d. l	b. d. l						

分。在 TAS 图解中(图 5a),分析结果投点主要落于花岗岩区域。岩石中 SiO_2 含量范围较高(73.46% ~ 74.89%),呈现出富硅的特征,同时还具有富碱,贫 Ca、P、Mg、Ti 等特征。在 SiO_2 — K_2O 图解(图 5b)中,花岗岩投影点均落于高钾钙碱性系列范围内,锂辉石伟晶岩投影点主要落于中钾钙碱性系列与低钾拉斑系列间的过渡区域。所有样品都具有强过铝质特征(图 5c),大多数样品的 A/CNK 值 > 1.20,锂辉石伟晶岩 A/CNK 值相对更高,23-LYS-11-A 样品 A/CNK 值更是达到了 2.79。F—A—C 图解显示(图 5d),大多数花岗岩样品的投影点落于 S 型花岗岩范围内。综上所述,矿区内花岗岩为典型的强过铝质 S 型花岗岩。

稀土元素和微量元素先据球粒陨石和原始地幔值(Sun and McDonough, 1989)进行归一化处理。全岩稀土元素配分图总体呈“海鸥式”分布,与该矿区前人研究中白沙窝花岗岩体稀土元素特征一致,而与前人研究中呈右倾特征的连云山岩体具明显差异(图 6a)。白沙窝二云母二长花岗岩总 ΣREE 值含量较低(21.4 ~ 41.6 $\mu\text{g/g}$),LREE 含量(15.7 ~ 33.8 $\mu\text{g/g}$)、HREE 含量(5.68 ~ 7.79 $\mu\text{g/g}$)、LREE/HREE(2.76 ~ 4.34)、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ (2.84 ~ 4.41)、 Eu/Eu^* (0.15 ~ 0.31)、 Ce/Ce^* (0.98 ~ 1.03),具强负 Eu 异常,无明显 Ce 异常,轻稀土轻微富集,重稀土轻微亏损。锂辉石伟晶岩 ΣREE 值极低,为 1.55 ~ 2.35 $\mu\text{g/g}$,其中 23-LYS-11-B 多数稀土元素值低于检测限。据微量元素蛛网图显示(图 6b),花岗岩富集 Rb、Th、U 等大离子亲石元素及 Ta 等高场强元素,主要亏损 Sr、Ti 和 Ba、Zr 等不相容元素。

4.2 全岩 Sr—Nd 同位素

全岩 Sr—Nd 同位素组成如表 2 所示,基于白沙

窝二云母二长花岗岩侵入年龄为 147 Ma、锂辉石伟晶岩年龄为 140 Ma(Wen Chunhua et al., 2021)、冷家溪群的二云母片岩年龄为 828 Ma(Wang Jingqiang et al., 2016),计算相关参数。白沙窝二云母二长花岗岩的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.761951 \sim 0.872664$, $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i = 0.7215 \sim 0.7249$, $n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd}) = 0.512074 \sim 0.512328$, $[n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd})]_i = 0.5119 \sim 0.5122$, $\varepsilon_{\text{Nd}}(t) = -3.87 \sim -8.80$ 。伟晶岩的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 1.471852 \sim 1.717676$, $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i = 0.6949 \sim 0.7076$ 。二云母片岩的 $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr}) = 0.766708 \sim 0.781020$, $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i = 0.6991 \sim 0.7133$, $n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd}) = 0.511970 \sim 0.512117$, $[n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd})]_i = 0.5113 \sim 0.5114$, $\varepsilon_{\text{Nd}}(t) = -18.06 \sim -20.93$ 。白沙窝二云母二长花岗岩的二阶段 Nd 模式年龄为 1.93 ~ 1.41 Ga,二云母片岩的二阶段 Nd 模式年龄为 2.25 ~ 2.01 Ga。

4.3 锂辉石主、微量元素特征

锂辉石伟晶岩中锂辉石电子探针分析结果(表 3)中 Li_2O 含量通过理想化学式配比和类质同象原理计算得出(胡军亮等,2020)。根据电子探针分析及 Li_2O 含量计算结果显示,锂辉石主要元素含量接近理想化学式,粒状锂辉石的 SiO_2 的含量在 63.65% ~ 64.73%, Al_2O_3 的含量为 28.02% ~ 28.73%, Li_2O 含量为 7.79% ~ 7.98%,其中 Fe 为主要的杂质元素, FeO^T 含量 0.29% ~ 0.79%,还含少量的 MnO (0.09% ~ 0.49%)、 Na_2O (0.09% ~ 0.24%)等。SQI 结构的(或邻近位置) SiO_2 的含量在 65.00% ~ 66.64%, Al_2O_3 的含量为 28.60% ~ 29.03%, Li_2O 含量为 8.01% ~ 8.23%,大部分数据高于理论值 8.03%。计算 Li_2O 含量时,由于无法量

表 2 连云山上石锂矿区花岗-伟晶岩和二云母片岩 Sr—Nd 同位素组成

Table 2 Sr—Nd isotope of granite, pegmatite and two mica schist in the Shangshi lithium deposit, Lianyunshan

样品号	岩性	年龄 (Ma)	$n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$		$n(^{143}\text{Nd})/n(^{144}\text{Nd})$		$\left[\frac{n(^{87}\text{Sr})}{n(^{86}\text{Sr})}\right]_i$	$\left[\frac{n(^{143}\text{Nd})}{n(^{144}\text{Nd})}\right]_i$	$\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$	T_{DM_2} (Ma)
			测值	2 σ	测值	2 σ				
23-LYS-4-A	二云母花岗岩	147	0.761951	0.000009	0.512074	0.000006	0.7216	0.5119	-8.80	1803
23-LYS-6	二云母花岗岩	147	0.767156	0.000007	0.512328	0.000003	0.7249	0.5122	-3.87	1408
23-LYS-8-C	二云母花岗岩	147	0.872664	0.000008	0.512142	0.000008	0.7215	0.5119	-8.48	1929
23-LYS-11-A	锂辉石伟晶岩	140	1.471852	0.000012	-	-	0.7076	-	-	-
23-LYS-11-B	锂辉石伟晶岩	140	1.717676	0.000011	-	-	0.6949	-	-	-
23-LYS-5	二云母片岩	828	0.766708	0.000011	0.511970	0.000006	0.6991	0.5113	-20.93	2253
23-LYS-10	二云母片岩	828	0.781020	0.000005	0.512117	0.000009	0.7133	0.5114	-18.06	2014

注:“-”含量过低无法检测。

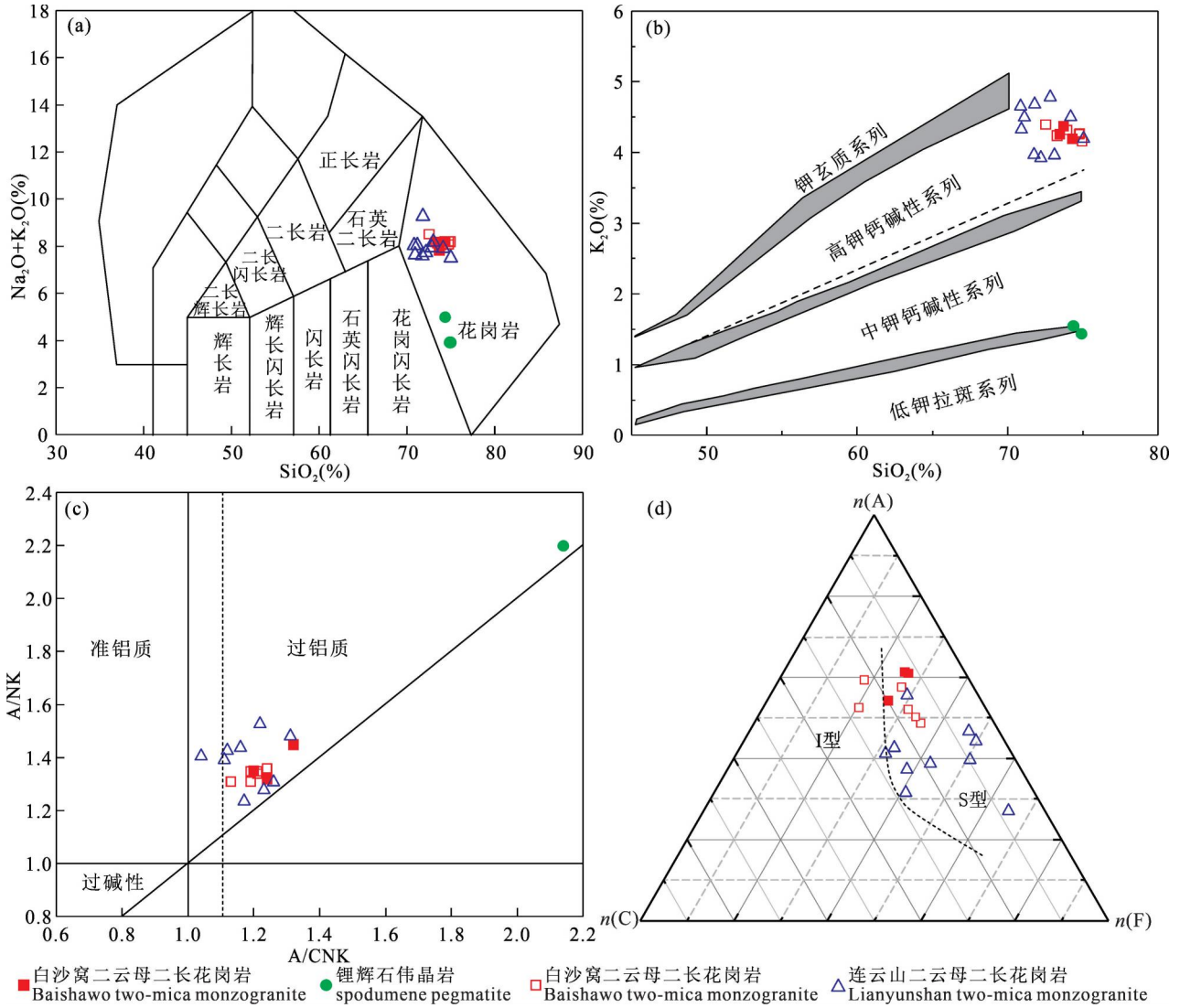


图5 连云港上石锂矿区花岗伟晶岩主元素图解 (a) TAS 图解 (底图据 Middlemost, 1994); (b) A/NK—A/CNK 图解 (底图据 Maniar and Piccoli, 1989); (c) SiO₂—K₂O 图解 (底图据 Peccerillo and Taylor, 1976) 和 (d) F—A—C 图解 (F = n(Fe^O) + n(MgO), A = n(Al₂O₃) — [n(Na₂O) + n(K₂O)], C = n(CaO); 底图据 Chappell and White, 1992)

Fig. 5 Diagram of major elements of granite and pegmatite in the Shangshi lithium deposit, Lianyunshan (a) diagram of TAS (after Middlemost, 1994); (b) A/NK—A/CNK (after Maniar and Piccoli, 1989); (c) SiO₂—K₂O (after Peccerillo and Taylor, 1976) and (d) F—A—C (F = n(Fe^O) + n(MgO), A = n(Al₂O₃) — [n(Na₂O) + n(K₂O)], C = n(CaO); after Chappell and White, 1992)

空心图例皆为引用前人数据;白沙窝二云母二长花岗岩数据引自(Wen Chunhua et al., 2021);连云港二云母二长花岗岩数据引自(Wang Jingqiang et al., 2016; 许德如等, 2017a), 下同

Hollow legends are all references to previous data; Baishawo two-mica monzogranite data from Wen Chunhua et al., 2021; Lianyunshan two-mica monzogranite data from Wang Jingqiang et al., 2016; Xu Deru et al., 2017a&, The same below

化 SQI 结构中为石英成分的 SiO₂ 含量, 只能全当作锂辉石中 SiO₂ 的含量计算, 导致 Li₂O 含量高于粒状锂辉石和理论数值。各杂质元素含量分别为 Fe^O (0.27% ~ 0.44%), MnO (0.06% ~ 0.31%)、Na₂O (0.11% ~ 0.22%) 等。SQI 结构化学成分与

粒状锂辉石相比, SiO₂、Al₂O₃ 含量较高, 各杂质元素含量稍低。

锂辉石 LA-ICP-MS 原位微区微量元素分析数据见表 4。根据微量元素分析数据计算得出 Li₂O 含量, 与根据 EPMA 数据计算得出的 Li₂O 含量相差

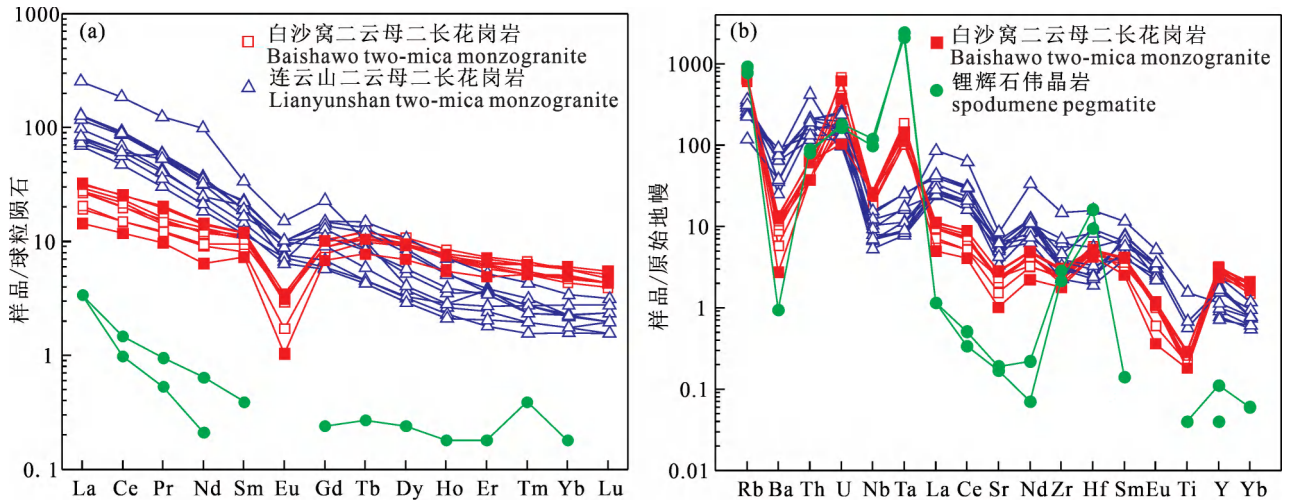


图 6 连云山上石锂矿区花岗伟晶岩稀土元素配分图(a)和微量元素蛛网图(b) (球粒陨石和原始地幔数据来自文献 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite normalized rare earth element (REE) diagram (a) and primitive mantle normalized trace element diagram (b) of granite and pegmatite in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan (Chondrites and primitive mantle normalized data from Sun and McDonough, 1989)

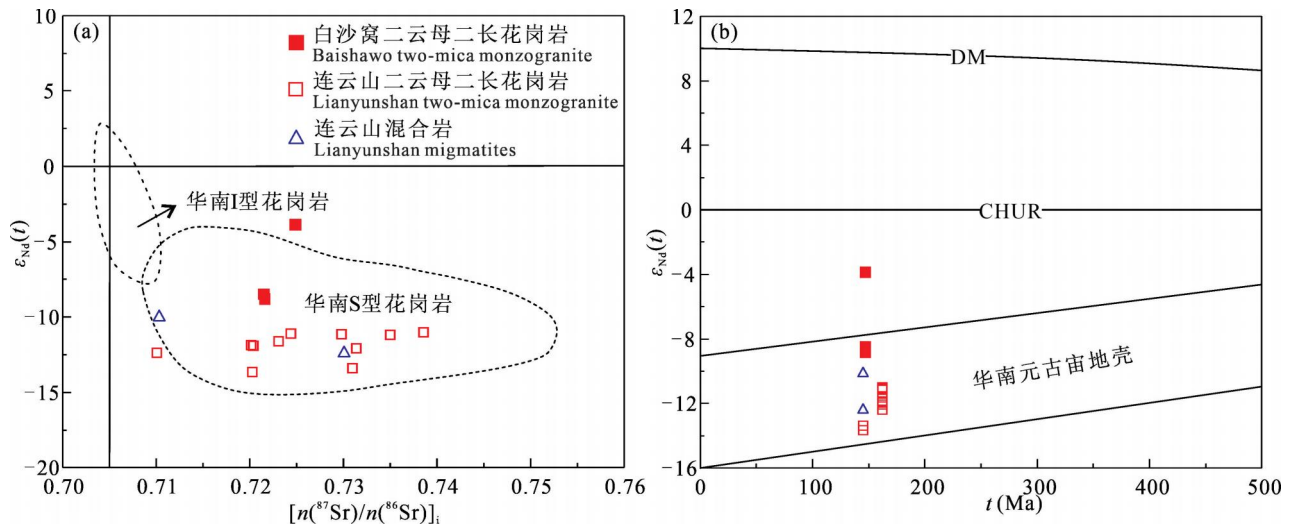


图 7 连云山上石锂矿区花岗岩 Sr—Nd 同位素特征图解 (a) $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i - \epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 图解 (底图据周新民等, 2007); (b) $\epsilon_{\text{Nd}}(t) - t(\text{Ma})$ 图解 (底图据沈渭洲等, 1993)

Fig. 7 Diagram of $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i - \epsilon_{\text{Nd}}(t)$ (a) (after Zhou Xinmin et al., 2007#) and $\epsilon_{\text{Nd}}(t) - t$ (b) (after Shen Weizhou et al., 1993&) of granite in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan

1%左右,此误差产生原因为 EPMA 与 LA-ICP-MS 两种方法存在对 Si 元素的测试差异,可以忽略,证实数据可靠。据数据表可知,锂辉石中未发生明显稀土元素与微量元素聚集,大量稀土元素与微量元素亏损,故无法分别根据球粒陨石和原始地幔值对稀土元素和微量元素模式进行标准化。锂辉石中少数均匀存在的微量元素主要包括:Ge(7.13~ 24.4 μg/

g)、Ga(52.9 ~ 85.1 μg/g)、Sn(15.1 ~ 496 μg/g)、Hf(0.09 ~ 1.13 μg/g)、Ta(0.04 ~ 3.00 μg/g)。

5 讨论

5.1 花岗岩源区物质来源探讨

前人研究认为辉钼矿中 Re 含量可以示踪成矿物质来源,且地幔成因的矿床中 Re 含量明显高于

表 3 连云港上石锂矿区锂辉石主量元素及相关计算结果
Table 3 Major elements and calculation results of spodumene in the Shangshi lithium deposit, Lianyunshan

样品编号	23-LYS-11A-1	23-LYS-11A-2	23-LYS-11A-3	23-LYS-11A-4	23-LYS-11A-5	23-LYS-11A-6	23-LYS-11A-7	23-LYS-11A-8	23-LYS-11A-9	样品编号	23-LYS-11B-2	23-LYS-11B-8	23-LYS-11A-10	23-LYS-11A-11	23-LYS-11B-3	23-LYS-11B-4	23-LYS-11B-5	23-LYS-11B-6	23-LYS-11B-7
	粒状锂辉石										粒状锂辉石								
	基于 6 个氧原子计算的单位晶格中的离子数									基于 6 个氧原子计算的单位晶格中的离子数									
SiO ₂	63.75	63.86	63.65	63.90	64.06	64.47	64.73	63.66	63.83		64.17	64.46	65.96	65.92	65.00	65.83	65.29	65.84	66.64
TiO ₂	—	—	0.04	—	—	—	0.01	—	0.01		—	—	0.01	—	0.03	0.01	—	—	0.03
Al ₂ O ₃	28.36	28.07	28.07	28.02	28.33	28.16	28.22	28.33	28.02		28.36	28.73	28.78	28.95	28.60	28.72	28.88	28.79	29.03
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	—	—	0.01	0.07	—	—	0.01		0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	—	—
TFeO	0.42	0.47	0.63	0.79	0.73	0.50	0.41	0.29	0.49		0.34	0.34	0.38	0.32	0.44	0.41	0.35	0.35	0.27
MnO	0.10	0.24	0.35	0.22	0.30	0.19	0.17	0.11	0.18		0.09	0.49	0.10	0.06	0.31	0.22	0.22	0.29	0.22
MgO	—	0.01	0.04	—	—	—	0.01	—	—		—	—	—	—	—	0.01	—	—	—
CaO	—	—	0.01	0.02	0.01	—	0.01	—	—		0.01	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.02
Na ₂ O	0.15	0.24	0.22	0.22	0.18	0.15	0.14	0.09	0.18		0.12	0.14	0.13	0.12	0.13	0.16	0.22	0.18	0.11
K ₂ O	—	0.02	0.02	0.02	—	—	—	0.02	—		—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	—
总量	92.81	92.94	93.03	93.18	93.62	93.53	93.70	92.49	92.72		93.12	94.19	95.39	95.40	94.55	95.39	95.00	95.45	96.31
Li ₂ O*	7.85	7.81	7.80	7.83	7.87	7.95	7.98	7.87	7.85		7.92	7.94	8.14	8.14	8.01	8.10	8.01	8.10	8.23
Si	1.9693	1.9730	1.9679	1.9705	1.9659	1.9766	1.9790	1.9708	1.9741		1.9740	1.9646	1.9798	1.9777	1.9723	1.9780	1.9717	1.9767	1.9806
Ti	0.0000	0.0000	0.0009	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001		0.0000	0.0001	0.0003	0.0000	0.0007	0.0002	0.0000	0.0001	0.0006
Al	1.0325	1.0220	1.0228	1.0182	1.0245	1.0174	1.0166	1.0335	1.0215		1.0279	1.0318	1.0180	1.0237	1.0225	1.0170	1.0279	1.0188	1.0168
Cr	0.0004	0.0005	0.0000	0.0001	0.0003	0.0017	0.0000	0.0000	0.0003		0.0009	0.0008	0.0006	0.0004	0.0005	0.0003	0.0006	0.0000	0.0000
Fe	0.0108	0.0122	0.0162	0.0203	0.0188	0.0129	0.0104	0.0074	0.0127		0.0088	0.0087	0.0096	0.0081	0.0111	0.0104	0.0088	0.0088	0.0067
Mn	0.0027	0.0064	0.0091	0.0058	0.0077	0.0048	0.0045	0.0029	0.0047		0.0023	0.0125	0.0026	0.0016	0.0078	0.0056	0.0057	0.0073	0.0056
Mg	0.0000	0.0004	0.0020	0.0001	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0000		0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0001	0.0000	0.0000
Ca	0.0000	0.0001	0.0005	0.0006	0.0003	0.0000	0.0005	0.0001	0.0000		0.0004	0.0000	0.0000	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0000	0.0005
Na	0.0091	0.0146	0.0132	0.0133	0.0108	0.0086	0.0084	0.0052	0.0105		0.0069	0.0085	0.0076	0.0068	0.0079	0.0093	0.0129	0.0102	0.0061
K	0.0001	0.0009	0.0009	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0006	0.0000		0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0003	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000
Li	0.9754	0.9710	0.9693	0.9707	0.9719	0.9797	0.9807	0.9795	0.9765		0.9797	0.9738	0.9822	0.9817	0.9775	0.9789	0.9727	0.9781	0.9836
离子总数	4.0004	4.0009	4.0029	4.0002	4.0003	4.0017	4.0004	4.0002	4.0004		4.0009	4.0010	4.0009	4.0004	4.0012	4.0009	4.0007	4.0001	4.0006

注:Li₂O* 为计算值; FeO^T 为全铁含量; “—”表示低于检测限。

地壳成因矿床 (Chen Jianfeng et al., 2019; Mao Jingwen et al., 1999, 2013; Stein et al., 2001)。Wen Chunhua 等 (2021) 研究发现白沙窝铌钽矿床内伟晶岩外围分带中的辉钼矿 Re 含量较低 ($< 9 \mu\text{g/g}$), 认为其物质来源于地壳。但杨宗锋等 (2011) 认为辉钼矿 Re 含量的级数变化可能与其具体产出状态密切相关, 在长英质脉和花岗岩中产出的辉钼矿可能会使得 Re 含量降低, 黄典豪 (2015) 考究了“辉钼矿中 Re 含量可以示踪成矿物质来源”的观点来源, 认为只根据辉钼矿中 Re 含量来判断成矿物质来源并无科学依据。Wen Chunhua 等 (2021) 通过白沙窝二云母二长花岗岩中的锆石具有较低的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值 (平均值 -10.1) 及 Hf 二阶段模式年龄为 $1.70 \sim 2.08 \text{ Ga}$, 认为白沙窝二云母二长花岗岩来源于华夏地块部分熔融。本次研究中, 白沙窝二云母二长花岗岩具有较高的 $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i$ ($0.7215 \sim 0.7249$), 较低的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ ($-3.87 \sim -8.80$), 其高 $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i$ 、低 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 的同位素组成说明物质来源于地壳。相比连云山二云母二长花岗岩及混合岩 ($\varepsilon_{\text{Nd}}(t) = -10.02 \sim -13.65$), 白沙窝二云母二长花岗岩具有更亏损的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 ($-3.87 \sim -8.80$), 意味着二者源区可能存在一定差异。在 $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i$ —

$\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 图解 (图 7a) 中, 白沙窝二云母二长花岗岩 Sr—Nd 同位素组成与来源于地壳物质重熔形成的华南 S 型花岗岩相似。在 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ — t 图解 (图 7b) 中, 白沙窝二云母二长花岗岩位于华南元古宙地壳的演化区之中, 其二阶段 Nd 模式年龄为 $1.80 \sim 1.93 \text{ Ga}$, 与江南造山带中部的变质基底二阶段模式年龄 ($1.87 \sim 2.14 \text{ Ga}$, 沈渭洲等, 1993; 彭和求等, 2004) 相一致。落入华南 S 型花岗岩范围外且 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 (-3.87) 更加亏损的点, 其二阶段 Nd 模式年龄约为 1.41 Ga , 可能为更年轻地壳的重熔。同时, 与二云母片岩的 Nd 同位素特征差异明显 (表 2), 说明白沙窝二云母二长花岗岩侵入时, 较少或未熔融二云母片岩。因此, Sr—Nd 同位素组成表明, 白沙窝二云母二长花岗岩源于华南元古宙地壳物质的重熔, 与连云山二云母二长花岗岩/混合岩的源区相比, 其物质可能来源于更年轻的地壳。

许德如等 (2017a) 研究得出连云山二云母二长花岗岩是由贫黏土的下地壳物质在低压高温环境下部分熔融形成的, 并将其源区物质分为两组: ① 贫泥质、干燥、相对还原富斜长石粗粒碎屑岩; ② 富泥质、富水、相对氧化贫斜长石源区。白沙窝二云母二长花岗岩其原岩成分主要落入富长英质黏土范围内, 而连云山二云母二长花岗岩则主要落入杂砂岩及富

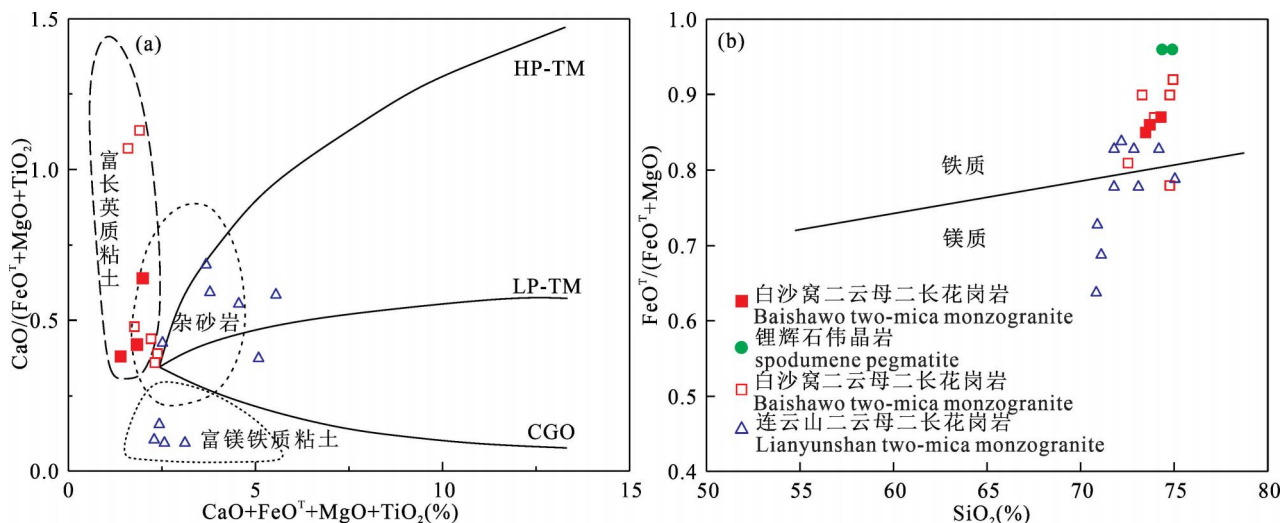


图 8 连云山上石锂矿区花岗伟晶岩主量元素图解: (a) $\text{CaO}/(\text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO} + \text{TiO}_2)$ — $(\text{CaO} + \text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO} + \text{TiO}_2)$ 图解, HP—TM 和 LP—TM 为高低压反应曲线, CGO 为钙碱性花岗岩与高铝橄榄拉斑玄武岩混合曲线 (底图据 Patiño, 1999); (b) $\text{FeO}^{\text{T}}/(\text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO})$ — SiO_2 图解 (底图据 Maniar and Piccoli, 1989)

Fig. 8 Diagrams of major elements of granite and pegmatite in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan: (a) $\text{CaO}/(\text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO} + \text{TiO}_2)$ — $(\text{CaO} + \text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO} + \text{TiO}_2)$, HP and LP—TM are reaction curves for high and low pressure, the CGO are curves for low-pressure hybridization of calc-alkaline granites with high-Al olivine tholeiites (after Patiño, 1999); (b) whole rock's $\text{FeO}^{\text{T}}/(\text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO})$ — SiO_2 (after Maniar and Piccoli, 1989)

铁镁质黏土范围内(图 8a),二者差异较为明显。花岗岩全岩的 FeO^T 、 MgO 和 SiO_2 含量可以判断源区的氧逸度大小(许德如等,2017a)。绝大部分白沙窝二云母二长花岗岩具有较高的 $FeO^T/(FeO^T + MgO)$ 值,位于铁质区域(图 8b),指示较为还原的源区环境。同时,白沙窝二云母二长花岗岩具有明显的 Ba—Sr—Eu 负异常(图 6b)和 Cr、Co 的含量较低,说明该类花岗岩形成于相对干(贫水)体系的熔体(许德如等,2017a)。综上,白沙窝二云母二长花岗岩是由富长英质黏土(泥质)的华南元古宙地壳在贫水还原环境下部分熔融形成的。

5.2 锂富集过程

前人研究认为花岗岩制约稀有金属成矿主要存在 3 个关键因素:①花岗岩源自富稀有金属源区部分熔融形成的富矿岩浆(Yuan Shunda et al., 2019);②花岗伟晶岩形成过程中,伴随岩浆的结晶分异,稀有金属元素进一步富集至矿石矿物(过)饱

和结晶成矿(Chen Shaocong et al., 2021; Chen Yuxiao et al., 2016)。③岩浆/岩浆流体萃取围岩中稀有金属元素导致成矿(Chen Bin et al., 2014)。Wen Chunhua 等(2021)综合考虑区内白沙窝二云母二长花岗岩与伟晶岩具有的密切空间关系、二者年龄差在合理范围之内,认为华南花岗岩岩浆活动与岩浆热液成矿作用之间存在较长的间隙(Hu Ruizhong et al., 2012; Lü Zhenghang et al., 2012; 汪相,2023)。二云母二长花岗岩高分异特征以及富集 Li、Be 等稀有金属元素等各种原因,认为二云母二长花岗岩为矿化伟晶岩的潜在母岩,二者之间具有成因联系。据哈克图解显示(图 9),锂辉石伟晶岩与白沙窝二云母二长花岗岩之间具有良好的协变关系,进一步说明二者之间可能具有成因联系。同时在哈克图解中(图 9f,i),白沙窝二云母二长花岗岩与连云港二云母二长花岗岩协变关系较差,暗示其源区

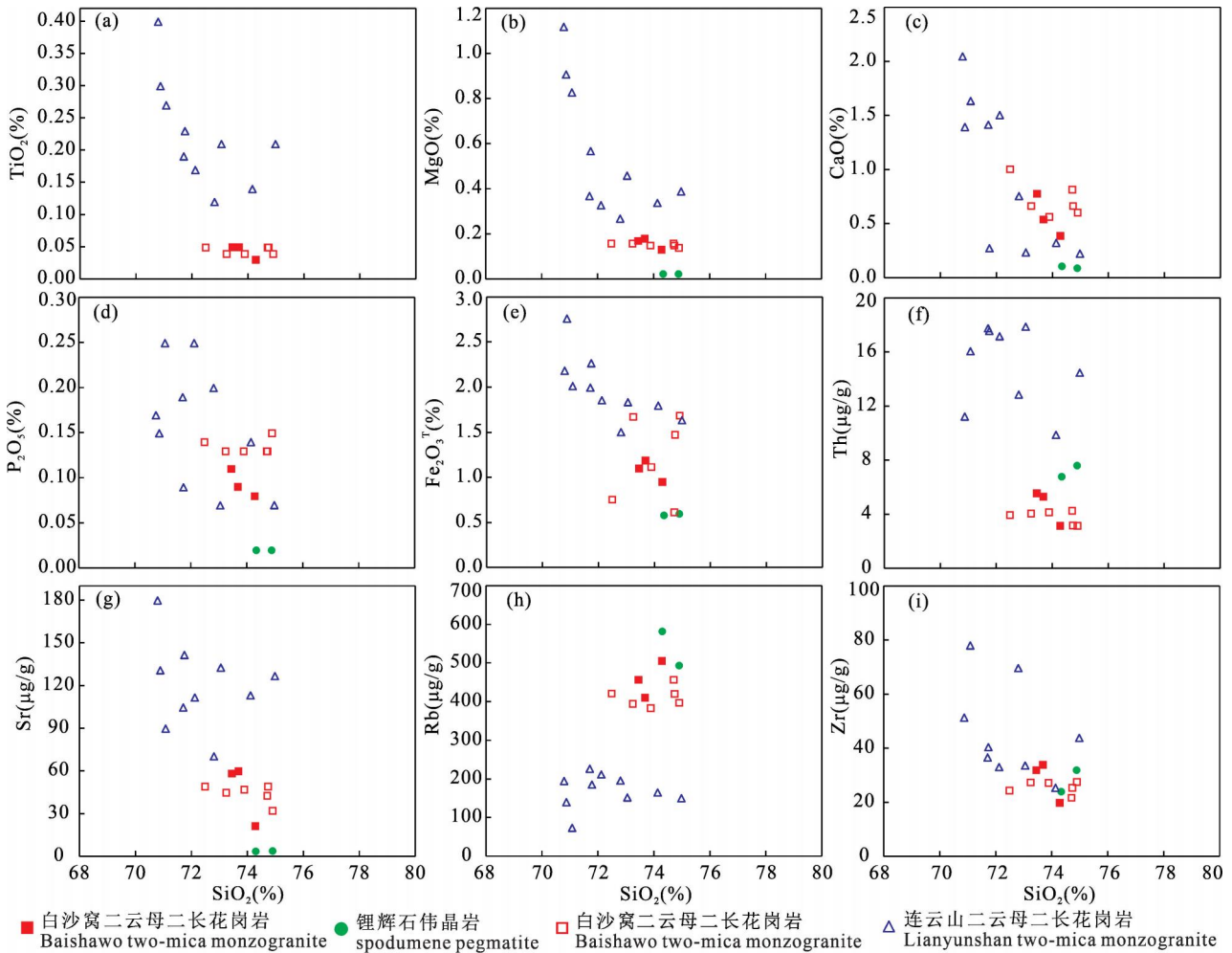


图 9 连云港上石锂矿区花岗—伟晶岩哈克图解

Fig. 9 Harker diagrams of granite and pegmatite in the Shangshi lithium deposit, Lianyunshan

成分存在差异。花岗岩浆的结晶分异作用可以导致 Li、Be、Nb、Ta 等亲花岗岩的金属元素伴随着气水溶液从岩浆中分泌出来(汪相和楼法生,2022)。白沙窝二云母二长花岗岩相比于连云山二云母二长花岗岩结晶分异程度更高(图 10a、b),结晶分异过程中可能有利于稀有金属元素进一步富集。锂辉石伟晶岩结晶分异程度更高(图 10c、d),可能形成于岩浆结晶分异末期,此时 Li 含量高度富集,达到锂辉石饱和和结晶浓度,锂辉石结晶形成锂辉石伟晶岩。

与连云山花岗岩(Li = 53.5 μg/g, Wang Jingqiang et al., 2016)相比,白沙窝二云母二长花岗岩具有更高的 Li 含量(Li = 288 μg/g, 为确保数

值更具代表性,结合 Wen Chunhua et al., 2021 数据求平均值),花岗岩中锂含量的巨大差异,除受结晶分异程度高低的影响外,可能还与二者源区成分差异密切相关。花岗伟晶岩型稀有金属矿床的成矿物质基础通常认为是变质沉积岩中富集的稀有金属元素,花岗伟晶岩岩浆系统中 Li 含量的高低与源区 Li 富集程度密切相关(胡方决等,2022),例如大陆上地壳锂 Li 平均含量为 24 μg/g(Rudnick and Gao, 2003),而后太古宙澳大利亚页岩平均(PAAS)的锂含量则可达到 75 μg/g(McLennan, 1985)。这些源区在部分熔融前的形成中高级变质岩往往含较多的云母类矿物。云母类矿物蕴含着变质岩中绝大部分

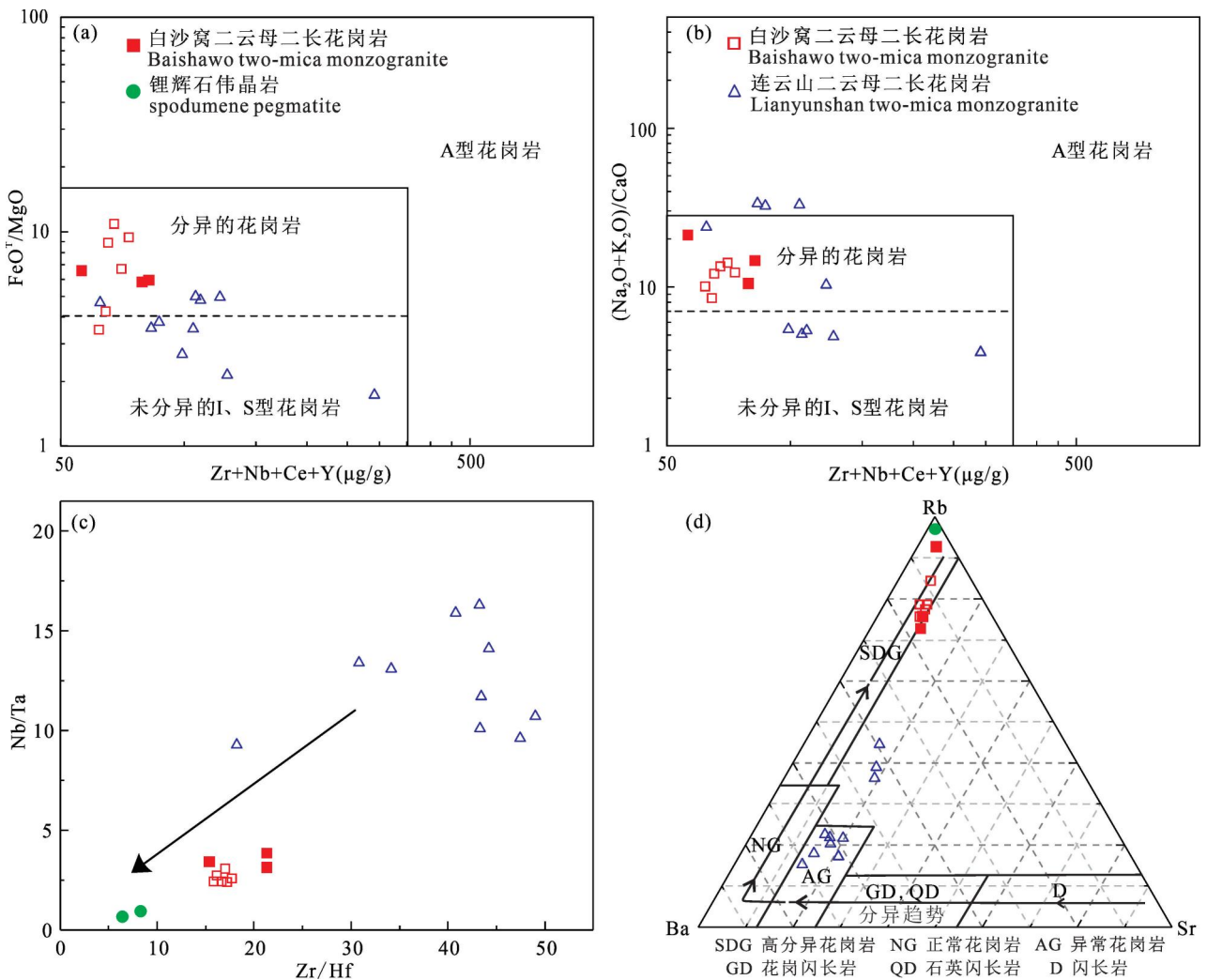


图 10 连云山上石锂矿区花岗—伟晶岩 FeO^T/MgO — $(Zr+Nb+Ce+Y)$ 图解 (a) (据 Whalen et al., 1987); $(Na_2O+K_2O)/CaO$ — $(Zr+Nb+Ce+Y)$ 图解 (b) (据 Whalen et al., 1987); Nb/Ta — Zr/Hf 图解 (c) (据 Ballouard et al., 2016) 和 Rb—Sr—Ba 三元图解 (d) (据 Bouseily and Sokkary, 1975)

Fig. 10 Diagrams of FeO^T/MgO — $(Zr+Nb+Ce+Y)$ (a) (after Whalen et al., 1987); $(Na_2O+K_2O)/CaO$ — $(Zr+Nb+Ce+Y)$ (b) (after Whalen et al., 1987); Nb/Ta — Zr/Hf (c) (after Ballouard et al., 2016) and Rb—Sr—Ba (d) (after Bouseily and Sokkary, 1975)

的Li,因此它们的差异熔融强烈影响着熔体中Li的含量。苟树林等(2023)通过对冷家溪群变质沉积岩的部分熔融模拟实验得出,部分熔融过程中熔体中Li含量升高的直接原因是云母类矿物的分解和熔融,且在云母完全熔融时锂浓度达到峰值。前人研究冷家溪群、双桥山群和溪口岩群浅变质岩中的锂含量时,发现锂含量与化学风化指数、岩石中黏土矿物含量具良好的正相关性,且高化学风化指数意味着岩石风化时更多的长石转变成了黏土矿物,因此沉积岩中锂的富集受长英质黏土矿物控制,即富含长英质黏土的沉积岩倾向于具有更高的锂含量(Nesbitt and Young, 1982; 苟树林等,2023)。花岗岩的源区更富含长英质黏土,就更容易导致锂的富集(图8a和图11a)。原岩部分熔融形成熔体的过程中,云母类矿物通常会发生脱水熔融过程(曾令森和高利娥,2017;陶丽蓉等,2024)。苟树林等(2023)实验表明,在相同压力条件下,环境中水含量更高时,相同温度和熔融程度下形成的熔体中Li含量更低。可能是由于环境中更高的水含量不利于云母类矿物发生脱水熔融,使得云母类矿物熔融分解释放Li的过程受阻,导致熔体中Li含量降低。因此,熔融环境中水含量的增加反而会抑制锂在熔体中的富集,在贫水环境中沉积岩的部分熔融会更有利于形成富锂熔体(图8b和图11b)。综上,与连云山岩体相比,由富长英质黏土(泥质)的华南元古宙地壳在贫水还原环境下部分熔融形成的白沙窝岩

体,其初始岩浆中会具有更高的锂含量。富锂的白沙窝二云母二长花岗岩为后续分异演化形成锂辉石伟晶岩提供了坚实的物质基础。

形成于不同地质环境的各类岩石,往往具有不同的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr变化范围,由于⁸⁷Sr/⁸⁶Sr能灵敏地反映热液成矿和热液蚀变作用的影响,成矿流体中包含的Sr通常是源区Sr和流经途径Sr两者叠加的结果(Brannon et al., 1991),蕴藏着源区和流经途径的地质信息。Sr与Ca地球化学特征相似,而Rb则相反,于是含Ca矿物中Ca²⁺的晶格位置可接纳一定量的Sr而抑制Rb进入(Deer et al., 1966),从而岩石中相对富Sr、贫Rb。同时,由Rb衰变形成的⁸⁷Sr对体系中初始Sr同位素组成的干扰极小,成矿流体能够较好的保存原有的Sr同位素组成信息(田建吉等,2019)。因此锶同位素可以有效示踪流体来源和流经途径。白沙窝二云母二长花岗岩的 $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i$ 变化范围为0.7215 ~ 0.7249,二云母片岩的 $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i$ 变化范围为0.6991 ~ 0.7133(表2)。锂辉石伟晶岩的 $[n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})]_i$ 变化于0.6949 ~ 0.7076之间,由于锂辉石伟晶岩具有极高⁸⁷Rb/⁸⁶Sr值(>374),会导致计算得到的初始锶同位素比值存在较大的误差(Jahn et al., 2000),仅具有一定参考价值。锂辉石伟晶岩由白沙窝二云母二长花岗岩演化形成,其真实初始Sr同位素比值应该与白沙窝花岗岩特征相似,但考虑到锂辉石伟晶岩侵入到围岩中时,热液流

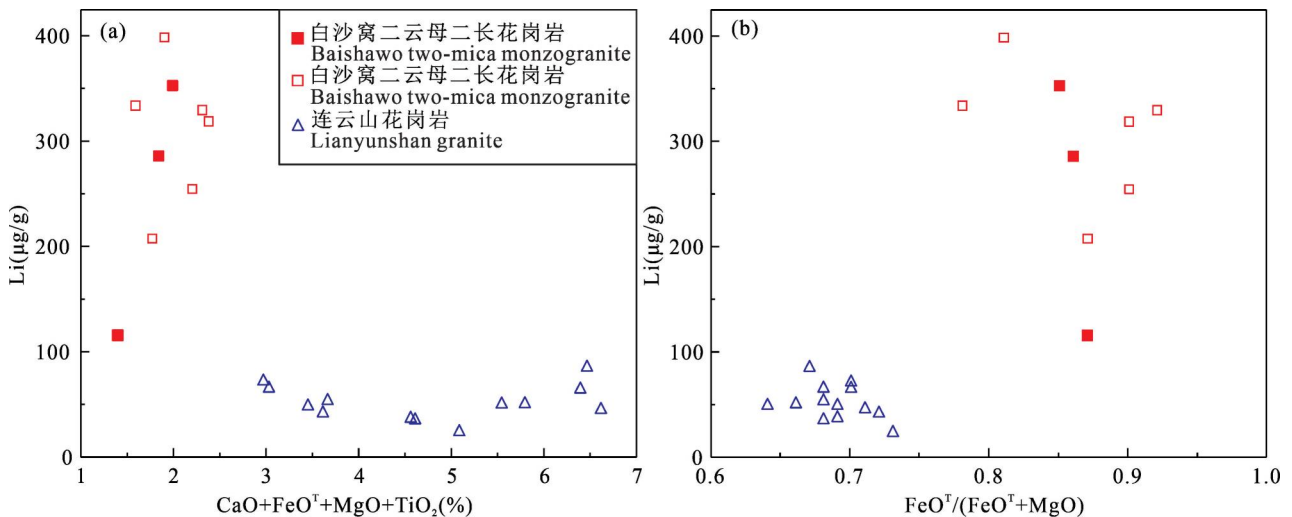


图 11 连云山上石锂矿区花岗岩图解:(a) Li—(CaO + FeO^T + MgO + TiO₂)图解;(b) Li—FeO^T/(FeO^T + MgO)图解。连云山花岗岩数据引自(Wang Jingqiang et al., 2016)

Fig. 11 Diagrams of granite in the Shangshi lithium deposit, Lianyunshan: (a) Li—(CaO + FeO^T + MgO + TiO₂); (b) Li—FeO^T/(FeO^T + MgO). Lianyunshan granite data from Wang Jingqiang et al., 2016

表 4 连云山上石锂矿区锂辉石微量元素 ($\mu\text{g/g}$)Table 4 Trace elements of spodumene ($\mu\text{g/g}$) in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan

样品编号	23-LYS-11A-1	23-LYS-11A-2	23-LYS-11A-3	23-LYS-11A-4	23-LYS-11A-5	23-LYS-11A-6	23-LYS-11A-7	23-LYS-11A-8	23-LYS-11A-9	23-LYS-11A-10	23-LYS-11A-11	23-LYS-11A-12	23-LYS-11A-13	23-LYS-11A-14
Mn	1447	1799	2161	1896	1343	1334	1338	1095	755	759	2124	1648	2066	1612
Fe	3250	3863	3208	2717	2050	2468	1749	1756	2422	2374	3197	3813	3080	2824
Li	38694	45963	40528	36787	37780	41384	32497	37089	39686	34652	37839	38001	44780	37825
Li ₂ O*	8.29	9.85	8.68	7.88	8.10	8.87	6.96	7.95	8.50	7.43	8.11	8.14	9.60	8.11
Ge	11.8	18.7	14.5	9.72	—	—	7.13	—	10.2	13.4	12.6	11.6	20.0	—
Ga	59.9	78.9	67.7	57.6	60.1	61.7	58.6	53.1	60.8	52.9	65.2	66.0	73.4	63.2
Sn	26.7	68.9	50.9	38.7	29.8	16.3	43.9	24.6	20.4	28.6	153	247	59.1	30.4
Sc	3.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	10.4	22.8	14.7	16.7	9.67	—	19.8	12.6	—	7.87	45.3	20.6	12.8	16.4
Ni	—	—	—	—	—	—	—	31.3	—	—	—	—	—	—
Cu	22.2	—	—	6.88	—	9.68	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	163	—	—	—	—	—	130	—	205	—	—	—	—	—
Rb	0.78	—	—	—	—	—	0.71	—	—	—	—	—	—	—
Sr	—	—	—	—	0.37	—	—	—	0.43	—	—	—	—	—
Y	—	—	—	0.18	—	—	—	—	0.24	0.24	—	—	—	—
Hf	0.11	0.11	0.15	0.22	0.09	—	0.15	0.11	—	—	0.69	0.19	0.39	—
Ta	0.04	0.10	0.30	0.06	0.11	0.05	0.23	3.00	0.43	0.25	0.17	0.35	0.22	0.06
La	—	—	0.08	—	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	—	—
Ce	—	—	0.08	—	—	—	—	—	0.05	0.07	—	0.04	0.08	—
Pr	—	—	—	—	—	0.04	—	0.04	—	—	—	0.04	—	0.06
Nd	—	0.35	—	—	0.13	—	—	—	—	0.17	—	—	—	—
Sm	0.23	—	—	—	0.23	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—
Eu	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—	—	—	—	—
Gd	—	—	—	—	—	—	—	—	0.63	—	—	0.42	—	—
Tb	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	—	0.01	—	—
Dy	—	0.15	—	0.06	—	0.07	0.09	—	—	—	—	—	—	—
Ho	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.02	—	—	—	—
Er	0.05	0.02	—	0.01	—	—	—	0.02	0.02	—	0.08	—	—	—
Tm	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	—	0.08	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—	0.07	—	—
Lu	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
样品编号	23-LYS-11A-15	23-LYS-11A-16	23-LYS-11B-1	23-LYS-11B-2	23-LYS-11B-3	23-LYS-11B-4	23-LYS-11B-5	23-LYS-11B-6	23-LYS-11B-7	23-LYS-11B-8	23-LYS-11B-9	23-LYS-11B-10	23-LYS-11B-11	23-LYS-11B-12
Mn	1663	1884	748	741	1540	1333	1484	3211	3309	2842	2402	689	2577	1666
Fe	3261	3265	2396	2060	4724	3869	4172	2650	3052	3531	4155	2147	2072	2651
Li	36257	37483	42705	39391	40565	34659	38714	40272	42602	40969	41808	42254	39950	40290
Li ₂ O*	7.77	8.03	9.15	8.44	8.69	7.43	8.30	8.63	9.13	8.78	8.96	9.05	8.56	8.63
Ge	16.2	16.5	—	—	15.4	8.39	—	—	9.22	—	24.4	11.6	15.8	—
Ga	54.6	68.4	60.4	55.8	84.4	73.7	78.6	67.4	76.9	69.4	85.1	57.5	65.5	61.2
Sn	146	131	15.5	15.1	57.9	59.4	61.7	173	219	496	99.4	18.9	82.0	68.9
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	27.2	23.4	16.7	15.2	17.2	23.8	13.6	33.9	26.7	21.6	15.4	11.1	17.0	15.4
Ni	—	—	37.0	48.2	—	31.0	—	—	—	—	—	—	—	44.8
Cu	—	—	—	—	—	—	—	7.08	—	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	125	—	—	—	—	145	—	180
Rb	—	—	—	—	0.70	—	0.53	—	0.85	0.68	—	—	0.54	—
Sr	—	—	—	—	—	—	0.42	—	0.70	—	—	0.55	0.40	—
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—	—	0.15
Hf	0.78	0.89	—	—	0.28	0.18	0.10	1.09	0.96	1.13	0.65	—	0.56	0.30
Ta	0.18	0.09	—	0.20	—	0.08	0.10	0.12	0.51	1.04	0.30	0.15	0.37	0.27

样品编号	23-LYS-11A-15	23-LYS-11A-16	23-LYS-11B-1	23-LYS-11B-2	23-LYS-11B-3	23-LYS-11B-4	23-LYS-11B-5	23-LYS-11B-6	23-LYS-11B-7	23-LYS-11B-8	23-LYS-11B-9	23-LYS-11B-10	23-LYS-11B-11	23-LYS-11B-12
La	—	0.07	—	—	—	—	—	—	0.07	0.08	—	0.07	0.08	—
Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—	0.05	0.11	0.08	0.05
Pr	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	0.03	—	—	—
Nd	—	0.10	—	—	—	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—
Sm	—	0.15	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	—	—	—
Eu	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	0.09	—	—	—	—
Gd	—	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tb	—	—	0.01	—	—	—	0.02	—	0.01	—	0.02	—	—	—
Dy	—	—	—	—	—	0.07	—	—	0.10	0.24	—	—	—	—
Ho	—	0.02	0.03	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—
Er	—	—	—	0.02	—	—	—	0.02	0.02	0.07	—	0.04	0.06	—
Tm	—	—	—	—	0.03	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	0.12	—	—
Lu	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01

注:Li₂O*为计算值, $\frac{w(\text{Li}_2\text{O}^*)}{\%} = \frac{w(\text{Li})}{10^{-6} \cdot 7} \cdot \frac{30}{2}$ 。

体与二云母片岩可能存在物质交换,其初始 Sr 同位素比值应该一定程度上会继承二云母片岩初始 Sr 同位素特征。综上,富长英质黏土的花岗岩源区部分熔融形成富矿岩浆,富矿岩浆高度演化导致锂高度富集达到锂辉石结晶浓度,这两种因素的叠加促使了上石锂辉石伟晶岩矿床的形成。

5.3 锂辉石对成矿环境的指示

伟晶岩中重要的锂铝硅酸盐矿物主要有3种,分别为透锂长石(LiAlSi₄O₁₀)、锂辉石(LiAlSi₂O₆)和锂霞石(LiAlSiO₄)。对于这3种矿物在熔体中的平衡结晶与相互转化关系,前人已做了较为系统的研究(王臻,2021)。目前广泛认为,在富锂伟晶岩体系中,影响这三种矿物形成的条件主要为结晶时环境的温度与压力,而熔体成分则对其形成影响较小(Stewart, 1978; London, 1984)。相对来说,在富锂伟晶岩中透锂长石的出现一般意味着高温、低压的结晶环境(Stewart, 1978),而相较于透锂长石,锂辉石在高压的环境下更加稳定(Charoy et al., 2001)。根据锂铝硅酸盐饱和时的外部温度压力条件,富锂伟晶岩在岩浆阶段的结晶顺序可以为先透锂长石后锂辉石,也可发生先结晶出锂辉石情况(王臻,2021)。Charoy等(2001)指出伟晶岩中包含最早期原生透锂长石时,原生透锂长石经常发生分解,生成锂辉石—石英共生体(SQI),极少数能以亚稳定态保持至热液阶段。

上石地区锂辉石伟晶岩脉中,可见长柱状或粒状锂辉石和微粒锂辉石。长柱状或粒状锂辉石蚀变现象明显,常见熔蚀孔洞,而微粒锂辉石蚀变程度较

轻,少见熔蚀孔洞。长柱状或粒状锂辉石应该早结晶于微粒锂辉石。蠕虫状/毛发状的锂辉石—石英共生体大多仅局部存在于两类锂辉石矿物颗粒旁(图4h,i),未见独立于锂辉石呈集合体产出的情况,且未观察到锂辉石和透锂长石二者之间相互穿插的现象,SQI结构总是产出于长柱状或粒状锂辉石熔蚀边缘或微粒状锂辉石的边部,局部包围锂辉石颗粒。同时锂辉石伟晶岩脉中SQI结构分布不均匀,只有一部分锂辉石颗粒边缘具有SQI结构。SQI结构的体积一般较小,大多数只占锂辉石颗粒主体的10%不到,极少数可到40%。此外,透锂长石几乎全部转变为SQI结构,几乎未见残余。本文中现象与王臻(2021)研究中甲基卡伟晶岩型锂矿床134号脉中锂辉石情况十分相似,其认为锂辉石—石英共生体是在原生锂辉石结晶完成后,沿锂辉石边缘结晶形成,温压条件在较短时间内的处于透锂长石稳定域中,之后透锂长石分解转变成锂辉石—石英共生体(SQI结构)。

据Drysedale等(1975)报道,锂辉石结构异常致密,这种致密相在现实地质条件下的低温环境中只能十分缓慢成核部生长结晶。如果在结晶过程中,发生Al被Fe替代现象,更容易形成结晶核并生长成为锂辉石。同时,在Si—O四面体中,Al替代Si的过程也相当重要。替代程度越高,Si—O四面体稳定性越差,从而有益于稀有金属等成矿元素在造岩元素矿物晶体中富集和释放(李鹏等,2021)。锂辉石中Al₂O₃与FeO^T呈现负相关趋势(图12a),表明锂辉石和SQI结构形成过程中可能发生了Fe替

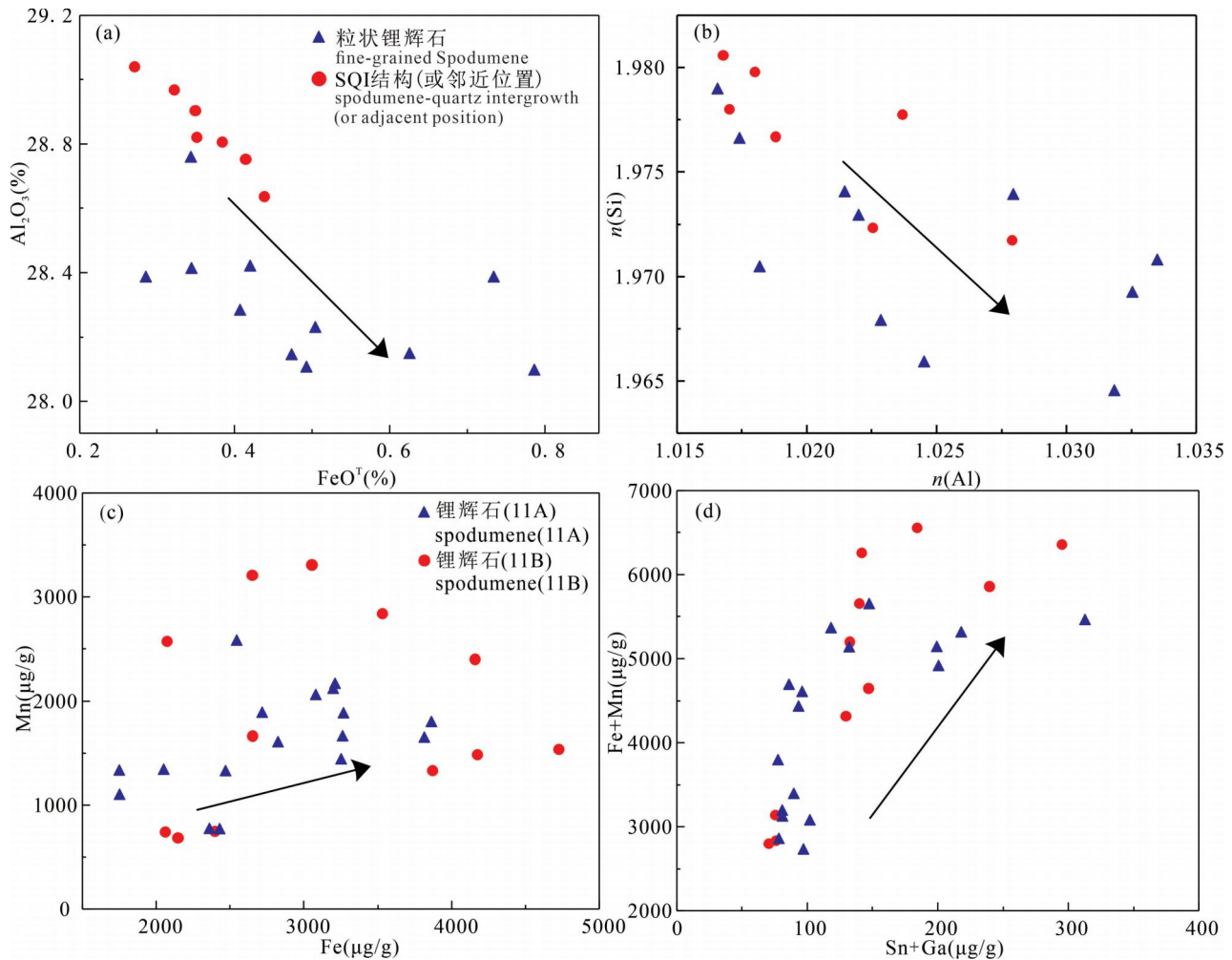


图 12 连云山上石锂矿区锂辉石 Al₂O₃—FeO^T 图解 (a); n(Si)—n(Al) 图解 (b); Mn—Fe 图解 (c) 和 (Fe+Mn)—(Sn+Ga) 图解 (d)

Fig. 12 Diagrams of spodumene in the Shangshi lithium deposit, Lianyungshan: (a) Al₂O₃—FeO^T; (b) n(Si)—n(Al); (c) Mn—Fe; (d) (Fe+Mn)—(Sn+Ga)

代 Al 现象,有利于结晶核的形成,促进了矿物结晶生长。当 FeO^T > 0.1% 时,Fe 对 Al 取代作用还可能使得锂辉石在更低温低压的环境成核结晶 (Drysdale, 1975)。在可能存在 Fe 替代 Al 现象的情况下,锂辉石和 SQI 结构中 Al 含量应相对减少,但通过计算其 Al 含量均略高于理论值 (>1, 表 3), Al 与 Si 离子数呈现出负相关性趋势 (图 12b),表明锂辉石和 SQI 结构里, Si—O 四面体很可能发生了 Al 替代 Si 的现象,降低了 Si—O 四面体稳定性,稀有金属元素更容易进入 Si—O 四面体结构中,而促使稀有金属等成矿元素的富集。前人研究中的 H—O 同位素结果显示,伟晶岩演化后期存在岩浆热液与大气降水混合现象,并且大气降水逐渐增多 (文春华和邵拥军, 2019),说明岩浆系统具有一定开放

性。Al 含量均略高于理论值,存在 Fe 取代 Al 现象,结晶体系中相对富 Mg,矿化的体系是在较开放的体系中完成 (邱彩珍, 2014)。锂辉石 (11A) 中 Mn、Fe 的含量相关性强,数据点较为集中,而锂辉石 (11B) 中 Mn、Fe 的含量相关性较弱,数据点比较分散 (图 12c)。可能是锂辉石 (11B) 较晚结晶,当时环境流体活动性较强,使得 Mn、Fe 的含量波动性较大。锂辉石中 Sn、Ga 的含量与 Fe、Mn 含量存在较强的正相关性 (图 12c、d),而 Fe、Mn 能通过类质同像替代 Li 加入到锂辉石结构中 (Li and Peacor, 1968), Sn、Ga 等稀有金属元素可能伴随着该过程进入锂辉石。综上,长柱状或粒状锂辉石在岩浆体系中为早期结晶相,可能由于外来流体逐渐加入,岩浆体系环境更加开放,流体活动性更强,岩浆体系逐步

演化结晶形成微粒锂辉石。环境中温压条件逐渐变化,导致透锂长石在锂辉石的边部发生规模有限的不均匀结晶沉淀,透锂长石在此阶段呈稳定或亚稳定态(Charoy et al, 2001)。由于环境温压条件继续改变,透锂长石不再稳定发生分解形成了锂辉石—石英共生结构(SQI结构),此时岩浆体系内锂铝硅酸盐几乎全部为锂辉石。该过程中,锂辉石中发生Fe替代Al,Al替代Si—O四面体中Si等现象,促进了矿物结晶生长,有利于稀有金属等成矿元素的富集。

6 结论

(1)全岩的Sr—Nd同位素及主微量地球化学特征表明,白沙窝二云母二长花岗岩是由富长英质黏土(泥质)的华南元古宙地壳在贫水还原环境下部分熔融形成的,其初始岩浆中具有更高的锂含量。

(2)富长英质黏土的花岗岩源区部分熔融形成富矿岩浆,富矿岩浆高度演化导致锂高度富集达到锂辉石结晶浓度,这两种因素的叠加促使了上石锂辉石伟晶岩矿床的形成。

(3)岩浆热液后期,透锂长石在锂辉石的边部发生规模有限的不均匀结晶沉淀,随着环境温压条件改变发生分解,在锂辉石颗粒边缘形成分布不均匀的SQI结构。成矿过程中,锂辉石和SQI结构中可能发生了Fe替代Al以及Al替代Si—O四面体中的Si等现象,促进了矿物结晶生长,有利于稀有金属等成矿元素的富集。

致谢:笔者等野外工作得到了湖南省地质灾害调查监测所的支持与帮助;实验工作得到了西安地质调查中心汪双双老师和周宁超老师以及天津地质调查中心刘文刚老师的指导。感谢两位审稿人,他们的意见极大地提高了稿件质量。

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)

- 陈晨, 闫庆贺, 章荣清, 李庆宽, 姜禾禾, 刘海洋, 秦占杰, 张西营, 孙卫东. 2024. 锂的圈层循环与资源富集过程:从高原盐湖到造山带伟晶岩. 岩石学报, 40(2): 591~604.
- 龚建平, 李沐春, 向华, 尹红. 2017. 湖南省醴陵市官庄矿区金矿地质特征及找矿标志. 西北地质, 50(3): 198~204.
- 苟树林, 于津海, 蔡元峰, 蒋威, 毛志奇. 2023. 江南造山带基底变质沉积岩中锂元素分布和富集机制及对锂成矿的制约. 地质学报, 97(11): 3696~3724.
- 胡方决, 吴福元, 陈国辉, 杨雷. 2022. 花岗—伟晶岩型锂矿床围岩变质沉积岩中锂富集的关键因素:以松潘—甘孜构造带东部科尔因地区为例. 岩石学报, 38(7): 2017~2051.
- 胡军亮, 谭洪旗, 周雄, 倪志耀, 周玉. 2020. 川西九龙打枪沟锂铍

- 矿床赋矿伟晶岩矿物学和矿物化学特征. 地质通报, 39(12): 2013~2028.
- 胡晓君, 李欢. 2021. 花岗伟晶岩型锂矿床研究进展及展望. 中国有色金属学报, 31(11): 3468~3488.
- 黄小强, 柳清琦, 李鹏, 刘翔, 曾乐, 张立平, 石威科, 黄志彪, 范鹏飞, 万海辉, 林跃, 汪宣民, 蔡偿. 2023. 湘东北连云山地区上伏矿床伟晶岩地球化学特征、流体包裹体特征及其对矿床成因的约束. 地学前缘, 30(5): 298~313.
- 蒋少涌, 王微. 2022. 战略性关键金属是如何发生超常富集成矿的? 地球科学, 47(10): 3869~3871.
- 焦彦杰, 黄旭日, 李光明, 付建刚, 梁生贤, 郭镜. 2023. 喜马拉雅成矿带嘎波伟晶岩型锂矿的找矿方法与深部背景研究. 地学前缘, 30(5): 255~264.
- 李建康, 李鹏, 黄志彪, 周芳春, 张立平, 黄小强. 2023. 湘北仁里伟晶岩型稀有金属矿田的地质特征及成矿机制概述. 地学前缘, 30(5): 1~25.
- 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. 地球科学, 42(10): 1684~1696.
- 李鹏, 张立平, 李建康, 黄志彪, 周芳春, 姜鹏飞. 2021. 江南造山带中段幕阜山地区稀有金属成矿规律及其在找矿中的应用. 矿床地质, 40(4): 819~841.
- 柳建新, 曹丽, 郭振威, 曹创华, 陈旭. 2024. 湘东北白沙窝稀有金属矿床电性特征与找矿预测研究. 地质力学学报, 30(5): 768~780.
- 刘文刚, 刘卉, 李国占, 周红英, 肖志斌, 涂家润, 李惠民. 2017. 离子交换树脂在地质样品Sr—Nd同位素测定中的应用. 地质学报, 91(11): 2584~2592.
- 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锂铍多金属矿床的发现及其意义. 大地构造与成矿学, 42(2): 235~243.
- 毛景文, 袁顺达, 谢桂青, 宋世伟, 周琦, 高永宝, 刘翔, 付小方, 曹晶, 曾霖淋, 李通国, 樊锡银. 2019. 21世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展. 矿床地质, 38(5): 935~969.
- 彭和求, 贾宝华, 唐晓珊. 2004. 湘东北望湘岩体的热年代学与幕阜山隆升. 地质科技情报, (1): 11~15.
- 邱彩珍. 2014. 新疆阿尔泰伟晶岩锂辉石矿物学特征研究. 导师:何明跃. 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 1~40.
- 沈关文, 张良, 孙思辰, 宇天伟, 李增胜, 吴圣刚, 陈俊辉, 申颖. 2022. 江南造山带万古金矿床含金硫化物组构与金沉淀机制. 岩石学报, 38(1): 91~108.
- 沈渭洲, 朱金初, 刘昌实, 徐士进, 凌洪飞. 1993. 华南基底变质岩的Sm—Nd同位素及其对花岗岩类物质来源的制约. 岩石学报, 9(2): 115~124.
- 陶丽蓉, 曹淑云, 李文元, 程雪梅, 王浩博, 董彦龙. 2024. 大陆深部地壳脱水熔融与水致熔融的演化特征及其流变学意义. 地球科学, 49(6): 2001~2023.
- 田建吉, 张国全, 商朋强, 齐有强. 2019. 大茶园铀矿床成矿物质来源: C~O和Sr—Nd同位素证据. 岩石学报, 35(9): 2817~2829.
- 王登红, 代鸿章, 刘善宝, 李建康, 王成辉, 娄德波, 杨岳清, 李鹏. 2022. 中国锂矿十年来勘查实践和理论研究的十个方面新进展新趋势. 地质力学学报, 28(5): 743~764.
- 王核, 马华东, 张嵩, 杜晓飞, 黄亮, 蔡铭泽, 陈根文, 朱炳玉, 王强, 王堃宇, 邢春辉, 王威, 邱林, 沈明宏. 2023. 新疆阿尔金地区黄龙岭超大型伟晶岩型锂矿床的发现及找矿意义. 岩石学报, 39(11): 3307~3318.
- 汪相, 楼法生. 2022. 论岩浆热液矿床的成矿期——以南岭地区燕

- 山期钨矿为例. 地质论评, 68(2): 507~530.
- 汪相. 2023. 关于南岭花岗岩及其成矿作用问题的思考——与吴福元教授等商榷. 地质论评, 69(6): 2023~2031.
- 王臻. 2021. 川西甲基卡伟晶岩型锂矿床岩浆—热液演化与成矿的矿物学示踪. 导师: 陈毓川. 北京: 中国地质科学院博士学位论文: 1~166.
- 文春华, 邵拥军. 2019. 湘东北地区稀有金属矿床成矿作用研究. 长沙: 中南大学出版社.
- 王志林, 黄明, 许国锋, 张云飞, 黄宝亮, 李荫中, 刘磊. 2024. 湘东北连云山上石地区伟晶岩型稀有金属矿床的发现及意义. 地质科学, 59(4): 961~970.
- 许德如, 王力, 李鹏春, 陈广浩, 贺转利, 符巩固, 吴俊. 2009. 湘东北地区连云山花岗岩的成因及地球动力学暗示. 岩石学报, 25(5): 1056~1078.
- 许德如, 邓腾, 董国军, 宁钧陶, 王智琳, 张俊岭, 邹凤辉, 周岳强, 陈根文, 于得水, 叶挺威. 2017a. 湘东北连云山二云母二长花岗岩的年代学和地球化学特征: 对岩浆成因和成矿地球动力学背景的启示. 地学前缘, 24(2): 104~122.
- 许德如, 邹凤辉, 宁钧陶, 邓腾, 王智琳, 陈根文, 张建岭, 董国军. 2017b. 湘东北地区地质构造演化与成矿响应探讨. 岩石学报, 33(3): 695~715.
- 杨宗锋, 罗照华, 卢欣祥, 程黎鹿, 黄凡. 2011. 关于辉钼矿中 Re 含量示踪来源的讨论. 矿床地质, 30(4): 654~674.
- 曾令森, 高利娥. 2017. 喜马拉雅碰撞造山带新生代地壳深熔作用与淡色花岗岩. 岩石学报, 33(5): 1420~1444.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题. 中国科学基金, 33(2): 106~111.
- 张颢, 徐德明, 宁钧陶, 胡俊良, 卢友月, 黄皓, 胡军, 陕亮. 2019. 湘东北井冲钴铜矿区连云山花岗岩的岩石成因——锆石 U-Pb 年龄、岩石地球化学和 Hf 同位素约束. 岩石矿物学杂志, 38(1): 21~33.
- 周芳春, 刘翔, 李建康, 黄志飏, 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. 大地构造与成矿学, 43(1): 77~91.
- 周新民, 陈培荣, 徐夕生. 2007. 南岭地区晚中生代花岗岩成因与岩石圈动力学演化. 北京: 科学出版社.
- Brannon J C, Podosek F A, Viets J G, Leach D L, Goldhabe M, Rowan E L. 1991. Strontium isotopic constraints on the origin of ore-forming fluids of the Viburnum Trend, Southeast Missouri. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(5): 1407~1419.
- Bouseily A M, Sokkary A A. 1975. The relation between Rb, Ba and Sr in granitic rocks. *Chemical Geology*, 16(3): 207~219.
- Chappell, B W, White A J R. 1992. I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 83(1~2): 1~26.
- Charoy B, Noronha F, Lima A 2001. Spodumene petalite eucryptite: Mutual relationships and pattern of alteration in Li-rich aplite-pegmatite dykes from northern Portugal. *Canadian Mineralogist*, 39: 729~746.
- Chen Bin, Ma Xinghua, Wang Zhiqiang. 2014. Origin of the fluorine-rich highly differentiated granites from the Qianlishan composite plutons (South China) and implications for polymetallic mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93: 301~314.
- Chen Chen, Yan Qinghe, Zhang Rongqing, Li Qingkuan, Jiang Hehe, Liu Haiyang, Qin Zhanjie, Zhang Xiying, Sun Weidong. 2024. Lithium mineralization in plateau brines and orogen pegmatites: A lithium cycling perspective. *Acta Petrologica Sinica*, 40(2): 591~604.
- Chen Jianfeng, Sheng Dan, Shao Yongjun, Zhang Jinxu, Liu Zhongfa, Wei Hantao, Yang Qidi, Luo Xiaoya, Du Yun. 2019. Silurian S-type granite-related W—(Mo) mineralization in the Nanling Range, South China: A case study of the Pingtan W—(Mo) deposit. *Ore Geology Reviews*, 107: 186~200.
- Chen Shaocong, Yu Jinjie, Bi Minfeng. 2021. Extraction of fractionated interstitial melt from a crystal mush system generating the Late Jurassic high-silica granites from the Qitianling composite pluton, South China: Implications for greisen-type tin mineralization. *Lithos*, 382.
- Chen Yuxiao, Li He, Sun Weidong, Ireland Trevor, Tian Xufeng, Hu Yongbin, Yang Wubin, Chen Chen, Xu Deru. 2016. Generation of Late Mesozoic Qianlishan A₂-type granite in Nanling Range, South China: Implications for Shizhuyuan W—Sn mineralization and tectonic evolution. *Lithos*, 266: 435~452.
- Deer W A, Howie R A, Zussman J. 1966. *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. New York: Longman Press: 511~515.
- Fan Zhiwei, Xiong Yiqu, Shao Yongjun, Wen Chunhua. 2022. Textural and chemical characteristics of beryl from the Baishawo Be—Li—Nb—Ta pegmatite deposit, Jiangnan Orogen: Implication for rare metal pegmatite genesis. *Ore Geology Reviews*, 149.
- Gong Jianping, Li Muchun, Xiang Hua, Yin Hong. 2017. Geological features and prospecting indicators of the Guanzhuang Gold Deposit in Liling City, Hunan Province. *Northwestern Geology*, 50(3): 198~204.
- Gou Shulin, Yu Jinhai, Cai Yuanfeng, Jiang Wei, Mao Zhiqi. 2023. Distribution and enrichment mechanism of lithium in meta-sedimentary rocks in the Jiangnan orogen and implications for lithium mineralization. *Acta Geologica Sinica*, 97(11): 3696~3724.
- Hu Junliang, Tan Hongqi, Zhou Xiong, Ni Zhiyao, Zhou Yu. 2020. A study of mineralogy and mineral chemistry of ore-bearing pegmatites in the Daqianggou lithium—beryllium deposit, western Sichuan. *Geological Bulletin of China*, 39(12): 2013~2028.
- Hu Xiaojun, Li Huan. 2021. Research progress and prospect of granitic pegmatite-type lithium deposits. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 31(11): 3468~3488.
- Hu Ruizhong, Wei Wenfeng, Bi Xianwu, Peng Jiantang, Qi Youqiang, Wu Liyan, Chen Youwei. 2012. Molybdenite Re—Os and muscovite 40Ar/39Ar dating of the Xihuashan tungsten deposit, central Nanling district, South China. *Lithos*, 150: 111~118.
- Hu Fangyang, Wu Fuyuan, Chen Guohui, Yang Lei. 2022. The critical factors of lithium enrichment in the metasedimentary wall rocks of granitic pegmatite-type lithium deposit: Insights from the Ke'erlyn area in the eastern Songpan—Ganzi Belt. *Acta Petrologica Sinica*, 38(7): 2017~2051.
- Huang Xiaoqiang, Liu Qingqi, Li Peng, Liu Xiang, Zeng Le, Zhang Liping, Shi Weike, Huang Zhibiao, Fan Pengfei, Wan Haihui, Lin Yue, Wang Xuanmin, Cai Chang. 2023. Geochemical characteristics and fluid inclusions of pegmatites in the Shangfu deposits in Lianyungshan area, northeastern Hunan, and their constraints on the genesis of the deposit. *Earth Science Frontiers*, 30(5): 298~313.
- Jiang Shaoyong, Wang Wei. 2020. How do strategic key metals supernormal enrichment and mineralization occur? *Earth Science*, 47(10): 3869~3871.
- Jiao Yanjie, Huang Xuri, Li Guangming, Fu Jiangang, Liang Shengxian, Guo Jing. 2023. Prospecting methods and deep

- geological setting of the Gabo pegmatite lithium deposit in the Himalayan metallogenic belt. *Earth Science Frontiers*, 30(5):255~264.
- Li C T, Peacor D. 1968. The crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -II (“ β spodumene”). *Zeitschrift für Kristallographie—Crystalline Materials*, 126(1~6): 46~65.
- Li Jiankang, Li Peng, Huang Zhibiao, Zhou Fangchun, Zhang Liping, Huang Xiaoqiang. 2023&. An Overview of Geological features and ore-forming characteristics in the Renli pegmatite-type rare-metal ore field in northern Hunan, China. *Earth Science Frontiers*, 30(5): 1~25.
- Li Peng, Li Jiankang, Pei Rongfu, Leng Shuangliang, Zhang Xu, Zhou Fangchun, Li Shengmiao. 2017&. Multistage magmatic evolution and Cretaceous peak metallogenic Epochs of Mufushan Composite granite mass: Constrains from Geochronological Evidence. *Earth Science*, 42(10): 1684~1696.
- Li Peng, Zhang Liping, Li Jiankang, Huang Zhibiao, Zhou Fangchun, Jiang Pengfei. 2021&. Metallogenic regularity of rare metal deposits in Mufushan area of Central China, and its application in ore prospecting. *Mineral Deposits*, 40(4): 819~841.
- Liu Jianxin, Cao Li, Guo Zhenwei, Cao Chuanghua, Chen Xu. 2024&. Electrical characteristics and metallogenic prediction of Baishawo rare metal deposit in northeast Hunan Province. *Journal of Geomechanics*, 30(5): 768~780.
- Liu Qingquan, Shao Yongjun, Chen Mei, Algeo Thomas J., Li Huan, Dick J M., Wang Cheng, Wang Wenshu, Li Zhiqi, Liu Zhongfa. 2019. Insights into the genesis of orogenic gold deposits from the Zhengchong gold field, northeastern Hunan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 105: 337~355.
- Liu Wengang, Liu Hui, Li Guozhan, Zhou Hongying, Xiao Zhibin, Tu Jiarun, Li Huimin. 2017&. The application of ion exchange resins in Sr—Nd isotopic assay of geological samples. *Acta Geologica Sinica*, 91(11): 2584~2592.
- Liu Xiang, Zhou Fangchun, Huang Zhibiao, Li Jiankang, Zhou Houxiang, Xiao Guoqiang, Bao Yunhe, Li Peng, Tan Liming, Shi Weike, Su Junnan, Huang Xiaoqiang, Chen Hu, Wang Xuanmin, Lin Yue, Liu Xiaomin. 2018&. Discovery of Renli super-large Pegmatite-type Nb—Ta polymetallic deposit in Pingjiang, Hunan Province and its significances. *Geotectonica et Metallogenia*, 42(2): 235~243.
- Liu Yongsheng, Gao Shan, Hu Zhaochu, Gao Changgui, Zong Keqing, Wang Dongbing. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt—peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U-Pb Dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from Mantle Xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1~2): 537~571.
- London D. 1984. Experimental phase equilibria in the system LiAlSiO_4 — SiO_2 — H_2O : A petrogenetic grid for lithium-rich pegmatites. *American Mineralogist*, 69(11~12): 995~1004.
- London D. 2008. Pegmatites. *Canada The Canadian Mineralogist Special Publication*: 1~347.
- Lü Zhenghang, Zhang Hui, Tang Yong, Guan Shenjin. 2012. Petrogenesis and magmatic—hydrothermal evolution time limitation of Kelumute No. 112 pegmatite in Altay, Northwestern China: Evidence from zircon U-Pb and Hf isotopes. *Lithos*, 154: 374~391.
- Maniar P D, Piccoli P M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, 101(5): 635~643.
- Mao Jingwen, Zhang Zhaochong, Zhang Zuoheng, Du Andao. 1999. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W (Mo) deposit in the northern Qilian mountains and its geological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11~12): 1815~1818.
- Mao Jingwen, Cheng Yanbo, Chen Maohong, Pirajno Franco. 2013. Major types and time—space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings. *Mineralium Deposita*, 48(3): 267~294.
- Mao Jingwen, Yuan Shunda, Xie Guiqing, Song Shiwei, Zhou Qi, Gao Yongbao, Liu Xiang, Fu Xiaofang, Cao Jing, Zeng Zailin, Li Tongguo, Fan Xiyin. 2019&. New advances on metallogenic studies and exploration on critical minerals of China in 21st century. *Mineral Deposits*, 38(5), 935~969.
- McLennan A. 1985. Justifiable beliefs in sequential equilibrium. *Econometrica: Journal of the Econometric Society*, 889~904.
- Middlemost E A K. 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system. *Earth-Science Reviews*, 37(3~4): 215~224.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lites. *nature*, 299(5885): 715~717.
- Patiño DA E. 1999. What do experiments tell us about the relative contributions of crust and mantle to the origin of granitic magmas? *Geological Society, London, Special Publications*, 168(1): 55~75.
- Peccerillo A, Taylor S R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 63~81.
- Peng Heqiu, Jia Baohua, Tang Xiaoshan. 2004&. Uplift process of mufushan and thermochronology of wangxiang granites in northeastern hunan province. *Bulletin of Geological Science and Technology*, (1): 11~15.
- Qiu Caizhen. 2014&. Study on mineralogical characteristics of the spodumene in the Altay Orogen, Xinjiang. Beijing Dissertation Submitted to China University of Geosciences for Master Degree.
- Rudnick R L, Gao Shan. 2003. Composition of the continental crust. *Treatise Geochem.*, 3:1~64.
- Shen Guanwen, Zhang Liang, Sun Sichen, Yu Tianwei, Li Zengsheng, Wu Shenggang, Chen Junhui, Shen Ying. 2022&. Textures of gold-bearing sulfides and gold precipitation mechanism Wangu gold deposit, Jiangnan Orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 91~108.
- Shen Weizhou, Zhu Jinchu, Liu Changshi, Xu Shijin, Ling Hongfei. 1993&. Sm-Nd isotopic study of basement metamorphic rocks in south China and its constraint on material sources of granitoids. *Acta Petrologica Sinica*, (2): 115~124.
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, Hannah J L, Scherstén A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13(6): 479~486.
- Stepanov A S, Meffre S, Mavrogenes J, Steadman J. 2016. Nb—Ta fractionation in peraluminous granites: A marker of the magmatic—hydrothermal transition. *Geology*, 44(7): 394~394.
- Stewart J H. 1978. 1: Basin—range structure in western North America: A review.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle 682 composition and processes. *Geological Society of London. Spec. Publ.*, 42: 313~345.
- Tao Lirong, Cao Shuyun, Li Wenyuan, Cheng Xuemei, Wang Haobo,

- Dong Yanlong. 2024&. Evolution characteristics and rheological significance of dehydration melting and water-fluxed melting in deep continental crust. *Earth Science*, 49(6): 2001~2023.
- Tian Jianji, Zhang Guoquan, Shang Pengqiang, Qi Youqiang. 2019&. Ore-forming material sources of the Dachayuan uranium deposit Zhejiang Province: Evidence from C—O and Sr—Nd isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 35(9): 2817~2829.
- Wang Denghong, Dai Hongzhang, Liu Shanbao, Li Jiankang, Wang Chenghui, Lou Debo, Yang Yueqing, Li Peng. 2022&. New progress and trend in ten aspects of lithium exploration practice and theoretical research in China in the past decade. *Journal of Geomechanics*, 28.5: 743~764.
- Wang He, Ma Huadong, Zhang Song, Du Xiaofei, Huang Liang, Cai Mingze, Chen Genwen, Zhu Bingyu, Wang Qiang, Wang Kunyu, Xing Chunhui, Wang Wei, Qiu Lin, Shen Minghong. 2023&. Discovery of the Huanglongling giant lithium pegmatite deposit in Altyn Tagh, Xinjiang, China. *Acta Petrologica Sinica*, 39(11): 3307~3318.
- Wang Jingqiang, Shu Liangshu, Santosh M. 2016. Petrogenesis and tectonic evolution of Lianyunshan complex, South China: Insights on Neoproterozoic and late Mesozoic tectonic evolution of the central Jiangnan Orogen. *Gondwana Research*, 39: 114~130.
- Wang Xiang, Lou Fasheng. 2022. On the ore-forming period of magmatic—hydrothermal deposits—A case study of the Yanshanian tungsten deposits in the Nanling Range. *Geological Review*, 68(2): 507~530.
- Wang Xiang. 2023. Thoughts on granite and its mineralization in Nanling Range—A discussion with Prof. WU Fuyuan et al. *Geological Review*, 69(6): 2023~2031.
- Wang Zhen. 2021&. Mineralogical tracing of magmatic—hydrothermal evolution and mineralization of Jiajika pegmatite type lithium deposit, Western Sichuan, China. Tutor: Chen Yuchuan. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences: 1~166.
- Wen Chunhua, Shao Yongjun. 2019. Study on rare metal deposits mineralization of northeastern area in Hunan province, south China. Changsha: Zhongnan University Press.
- Wen Chunhua, Shao Yongjun, Xiong Yiqu, Li Jiankang, Jiang Shaoyong. 2021. Ore genesis of the Baishawo Be—Li—Nb—Ta deposit in the northeast Hunan Province, south China: Evidence from geological, geochemical, and U—Pb and Re—Os geochronologic data. *Ore Geology Reviews*, 129.
- Wen Zhilin, Huang Ming, Xu Guofeng, Zhang Yunfei, Huang Baoliang, Li Yinzong, Liu Lei. 2024&. Discovery and significance of pegmatitic rare metal deposits in Shangshi area, Lianyunshan, Northeast Hunan Province. *Chinese Journal of Geology (Scientia Geologica Sinica)*, 59(4): 961~970.
- Whalen J B, Currie K L, Chappell B W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to mineralogy and petrology*, 95: 407~419.
- Xu Deru, Wang Li, Li Pengchun, Chen Guanghao, He Zhuanli, Fu Gonggu, Wu Jun. 2009&. Petrogenesis of the Lianyunshan granites in northeastern Hunan Province, South China, and its geodynamic implications. *Acta Petrologica Sinica*, 25(5): 1056~1078.
- Xu Deru, Deng Teng, Dong Guojun, Ning Juntao, Wang Zhilin, Zhang Junling, Zou Fenghui, Zhou Yueqiang, Chen Genwen, Yu Deshui, Ye Tingwei. 2017a&. Zircon U—Pb geochronological and geochemical characteristics of the Lianyunshan two-mica monzogranites in northeastern Hunan Province: implications for petrogenesis and tectonic setting associated with polymetallic mineralization. *Earth Science Frontiers*, 24(2): 104~122.
- Xu Deru, Zou Fenghui, Ning Juntao, Deng Teng, Wang Zhilin, Chen Genwen, Zhang Jianling, Dong Guojun. 2017b&. Discussion on geological and structural characteristics and associated metallogeny in northeastern Hunan Province, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 33(3): 695~715.
- Yang Zongfeng, Luo Zhaohua, Lu Xinxiang, Cheng Lili, Huang Fan. 2011&. Discussion on significance of Re content of molybdenite in tracing source of metallogenic materials. *Mineral Deposits*, 30(4): 654~674.
- Yuan Shunda, Mao Jingwen, Zhao Panlao, Yuan Yabin. 2018. Geochronology and petrogenesis of the Qibaoshan Cu—polymetallic deposit, northeastern Hunan Province: Implications for the metal source and metallogenic evolution of the intracontinental Qinhang Cu—polymetallic belt, South China. *Lithos*, 302: 519~534.
- Yuan Shunda, Williams-Jones A E, Romer R L, Zhao Panlao, Mao Jingwen. 2019. Protolith-related thermal controls on the decoupling of Sn and W in Sn—W metallogenic provinces: insights from the nanling region, China. *Economic Geology*, 114(5): 1005~1012.
- Zeng Lingsen, Gao Lie. 2017&. Cenozoic crustal anatexis and the leucogranites in the Himalayan collisional orogenic belt. *Acta Petrologica Sinica*, 33(5): 1420~1444.
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, Jiang Shaoyong, Li Wenchang, Wang Rucheng, Wang Denghong, Qi Tao, Qin Kezhang, Wen Hanjie. 2019&. Critical metal mineral resources: current research status and scientific issues. *Bulletin of National Natural Science Foundation*, 33(2): 106~111.
- Zhang Kun, Xu De Ming, Ning Jun Tao, Hu Jun Liang, Lu You Yue, Huang Hao, Hu Jun, Shan Liang. 2019&. Petrogenesis of the Lianyunshan granites in Jingchong Co—Cu polymetallic deposit in northeastern Hunan: Constraints from zircon U—Pb chronology, petrochemistry and Hf isotope. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(1): 21~33.
- Zhou Fangchun, Liu Xiang, Li Jiankang, Huang Zhibiao, Xiao Guoqiang, Li Peng, Zhou Houxiang, Shi Weike, Tan Liming, Su Junnan, Chen Hu, Wang Xuanmin. 2019&. Metallogenic characteristics and prospecting direction of Renli super-large rare metal deposit in Hunan Province, China. *Geotectonica et Metallogenia*, 43(1): 77~91.
- Zhou Xinmin, Chen Peirong, Xu Xisheng. 2007 #. Genesis and lithospheric dynamic evolution of late Mesozoic granites in Nanling area. Beijing: Science and Technology Press.

Acknowledgements: The paper is funded by the National Natural Science Foundation of China (No. 41972198), the financial funded geological exploration project of Hunan Province (No. 2024003), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (No. 2022JJ30702), the strategic mineral survey project of the southern margin metallogenic belt (east section) of Jiangnan Landmass (No. DD20240066) and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (No. 23B0953)

Metallogenic mechanism of Shangshi spodumene pegmatite deposits in Lianyunshan area, Northeast Hunan Province

—From whole rock and spodumene geochemical constraints

HUANG Ming^{1,2)}, LIU Lei^{1,2)}, LIU Heng^{1,2)}, ZHANG Yunfei^{1,2)},
WEN Zhilin³⁾, HUANG Baoliang³⁾, ZHOU Weijian^{1,4)}

1) Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Central South University, Changsha, 410083;

2) School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha, 410083;

3) Hunan Province Geological Disaster Survey and Monitoring Institute, Changsha, 410014;

4) Xishi Ecological Doctoral Innovation Station, Yiyang, Hunan, 413000

Objectives: The metallogenic mechanism of Shangshi spodumene-bearing pegmatite deposit, including the source of ore-forming materials and the process of lithium enrichment, remains for further investigation.

Methods: In order to clarify the metallogenic mechanism such as the source of ore-forming materials and the process of lithium enrichment, the ore-forming mechanism is discussed based on geochemical characteristics of the major and trace element, Sr—Nd isotope of whole rock, as well as the SQI structure and geochemical characteristics of spodumene.

Results: The baishawo two-mica monzogranite exhibits high content of Si_2O , K_2O and Al_2O_3 , with A/CNK values ranging from 1.20 to 1.32, and relatively low Zr/Hf values (<25) and Nb/Ta values (<5), belongs to strongly peraluminous rocks and show S-type and highly evolved features. The spodumene pegmatites likely formed during the terminal stage of magmatic differentiation, where lithium concentrations reached saturation levels. Notably, the low $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ values (-3.87 to -8.80) and Nd model ages (T_{DM2} range from 1.41 Ga to 1.93 Ga) of the baishawo two-mica monzogranite suggests that the rocks were likely sourced from the remelting of the Proterozoic crustal materials in South China. The high $\text{FeO}^{\text{T}}/(\text{FeO}^{\text{T}} + \text{MgO})$ ratios ($0.85 \sim 0.87$), obviously Ba—Sr—Eu negative anomalies, and low Cr and Co contents of the baishawo two-mica monzogranite imply a water-poor and reducing environment during formation. The Baishawo granite likely derived from partial melting of felsic clay-rich crustal sources under such conditions, generating lithium-enriched initial melts. Petrographic textures reveal spodumene—quartz intergrowths (SQI) along the margins of early-crystallized spodumene. The SQI structures potentially formed via petalite decomposition under changing P — T conditions during mineralization.

Conclusions: Overlapping processes—partial melting of lithium-rich source rocks and extreme magmatic evolution—contributed to the formation of the Shangshi spodumene pegmatite deposit. Positive correlations between Sn—Ga and Fe—Mn contents in spodumene suggest that rare metals (Sn, Ga) may incorporate into the mineral lattice through Fe/Mn substitutions, while Fe—Al and Al—Si substitutions promote crystal growth and enhance metal enrichment.

Keywords: spodumene pegmatite type deposits; Sr—Nd isotope; spodumene—quartz intergrowth structure; Lianyunshan area

First author: HUANG Ming, male, born in 1999, master student, major in geology; Email: 137069290@qq.com

Corresponding author: LIU Lei, male, born in 1984, associate researcher, major in geochemistry, deposits science; Email: liu01@ustc.edu.cn

Manuscript received on: 2025-01-01; Accepted on: 2025-04-28; Published online on: 2025-05-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2025.05.035

Edited by: ZHANG Yuxu