

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2018011

## 一种特殊类型的云英岩： 湘南香花岭地区癞子岭云英岩成岩成矿特征

王正军, 谢磊\*, 王汝成, 朱金初, 车旭东, 赵旭

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023

**摘要:** 癞子岭岩体具有极好的垂向分带性, 从下部到顶部包括了花岗岩、云英岩和伟晶岩, 其中云英岩以其厚度巨大, 云母类型属于铁锂云母, 黄玉含量高, W-Sn-Nb-Ta 含量高, 而区别于其他地区云英岩。通过对癞子岭云英岩进行岩石学、地球化学和矿物学的研究, 本文得出: 癞子岭云英岩是高硅的强过铝质岩石类型, 全碱含量低 (3~4.3 wt%), 富集挥发组分, 全岩 Zr/Hf (~8) 和 Nb/Ta (~1.7) 比值低。造岩矿物铁锂云母中 Nb (~ $74 \times 10^{-6}$ )、Ta (~ $66 \times 10^{-6}$ )、W (~ $23 \times 10^{-6}$ )、Sn (~ $75 \times 10^{-6}$ ) 等成矿元素含量较高。副矿物锆石自形且成分均一, 含有 HfO<sub>2</sub> 约 10 wt%, Zr/Hf 比值最低为 5, 与云英岩下部的癞子岭钠长花岗岩中的锆石成分有连续过渡的关系。这些特征与南岭地区高演化稀有金属花岗岩或伟晶岩相当, 体现了相近的演化程度。癞子岭云英岩中有明显的 Nb-Ta-W-Sn 成矿作用发生, 主要形成铌铁矿族矿物、锡石和黑钨矿, 成分和结构均具有岩浆成因特征。花岗质熔体中含有大量挥发组分 Li 和 F, 结晶出黄玉和 Li-F 云母, F 在稀有金属的成矿作用和云英岩的成岩过程中发挥了非常重要的作用, 成矿作用发生在岩浆演化的晚期并伴随有流体作用。因此, 云英岩可能是钠长花岗岩高度分异演化之后的特殊产物, 这为研究花岗岩岩浆-热液体系成岩成矿过程提供了新的窗口。

**关键词:** 癞子岭; 云英岩; Li-F 云母; 岩浆-热液作用

**中图分类号:** P581; P574.2; P611.1<sup>+</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-7493 (2018) 04-0467-14

## The Petrogenesis and Mineralization of the Laiziling Greisen, Xianghualing District, Hunan Province, South China

WANG Zhengjun, XIE Lei\*, WANG Rucheng, ZHU Jinchu, CHE Xudong, ZHAO Xu

State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering,

Nanjing University, Nanjing 210023, China

**Abstract:** The Laiziling granitic pluton comprises three rock phases with a pronounced vertical lithological zonation, granite, greisen and pegmatite from base to top. Greisen from the Laiziling granitic pluton is characterized by its huge thickness, micas belonging to the zinnwaldite, high abundance of topaz and high W-Sn-Nb-Ta concentration. Petrological, geochemical and mineralogical studies have been carried out on the Laiziling greisen. It is concluded that the Laiziling greisen is a peraluminous rock with high silicon content, low content of total alkali (3-4.3 wt%), Zr/Hf (~8) and Nb/Ta (~1.7) ratios, and enrichment of the volatiles. Micas in the Laiziling greisen are classified into zinnwaldite, and LA-ICP-MS analysis results indicate they have high content of Nb (~ $74 \times 10^{-6}$ ), Ta (~ $66 \times 10^{-6}$ ), W (~ $23 \times 10^{-6}$ ) and Sn (~ $75 \times 10^{-6}$ ) concentrations. Zircons in the Laiziling greisen are commonly euhedral and homogeneous and contain high HfO<sub>2</sub> (~10 wt%) content, and Zr/Hf ratio as low as 5. The compositions of zircon display a successive change compared with those from the Laiziling albite granite. These chemical characteristics of the greisen are similar to those of highly fractionated rare-metal granites and pegmatites in the Nanling Range with similar fractionation degree. Columbite-group minerals, cassiterite and wolframite

收稿日期: 2018-01-19; 修回日期: 2018-02-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41572045; 41230315); 国家重点研发计划 (2016YFC0600203) 联合资助

作者简介: 王正军, 男, 1992年生, 硕士研究生, 矿物岩石矿床学专业; E-mail: 1305275422@qq.com

\*通讯作者: 谢磊, 女, 1982年生, 副教授, 主要从事稀有金属花岗岩微区矿物学工作研究; E-mail: xielei@nju.edu.cn

are found in the Laiziling greisen, suggesting the obvious W-Sn-Nb-Ta mineralization. Both mineral textures and chemical compositions indicate these oxide minerals formed in the magmatic stage. Granitic magma contains high concentrations of volatiles (Li and F), which play a very important role in the petrogenesis and the rare-metal mineralization of greisen. Li and F were incorporated into the Li-F mica and topaz and rare metal mineralization formed in the late stage of magmatism enriched in large amount of fluid. Consequently, greisen could probably be the product by the strong fractionation and fluid activity after the albite granite formed in the same granitic chamber. The results should open a new window for understanding the petrogenesis and rare-metal mineralization in the granitic magmatic-hydrothermal system.

**Key words:** Laiziliang; greisen; Li-F mica; magmatic-hydrothermal process

**Corresponding author:** XIE Lei, Associate Professor; E-mail: xielei@nju.edu.cn

## 1 引言

钨锡稀有金属成矿作用与花岗质岩石(包括花岗岩、花岗伟晶岩等)关系密切,含矿花岗岩体系存在很多类型,通常有含钨花岗岩,含锡花岗岩,含铌钽花岗岩,这些成矿作用还经常伴生,与花岗岩的演化程度和后期热液流体作用相关(陈骏等,2008)。常见的成矿类型有斑岩型、蚀变花岗岩型、矽卡岩型、石英脉型等,也有少量直接产在稀有金属花岗岩和伟晶岩内的呈浸染状(Černý and Ercit, 2005; Linnen and Cuney, 2005)。岩体内部(特别是岩体顶部)的云英岩型成矿作用也属于与花岗岩体系相关的一种常见成矿类型,传统观点认为,云英岩是花岗岩热液蚀变的产物,是由石英+白云母为主要矿物构成的蚀变组合,在花岗岩中广泛发育;云英岩发育地段代表了热液流体的高度活动场所,也是成矿元素活化、迁移和沉淀的敏感地点(Beus et al., 1962; Shcherba, 1970a, b; 胡受奚等, 1984; 袁忠信等, 1987; Štemprok, 1987)。

云英岩主要由石英和各种浅色云母(如白云母、绢云母、铁锂云母和锂云母)等组成,其伴生矿物常见的有黄玉、电气石、萤石和其他富F和富B的矿物。云英岩的矿物学分类,主要是根据它们组成矿物的类型和含量多少而定。常见的云英岩包括富石英云英岩、富云母云英岩、黄玉云英岩和电气石云英岩等(胡受奚等,2004),根据云母中Li含量的差别,也可以划分为富Li云英岩和贫Li云英岩等(Štemprok et al., 2005)。云英岩一般位于浅色花岗岩侵入体的内外接触带,常见产于其穹窿的顶部,称为面型云英岩,如湖南千里山柿竹园矿区(杨超群,1989)。云英岩脉的厚度

一般在数厘米到数米范围内,有时可达几十米,如江西西华山和广西花山等地(郭文魁,1983; 王雅静等,1992; Štemprok et al., 2005)。云英岩可以与多种稀有金属成矿作用相关,形成过程可以是多阶段的,如湖南柿竹园含W-Sn云英岩(毛景文等,1996),江西荡坪含W云英岩(古林,2009),广西栗木含Nb-Ta云英岩(李胜虎等,2015)等。

湘南香花岭地区出露的癞子岭岩体具有极好的垂向分带,从下向上为花岗岩、云英岩和伟晶岩(朱金初等,2011)。根据已有的研究成果和野外观察,癞子岭云英岩具有如下与众不同的特征:(1)厚度巨大,局部超过50 m,呈近乎水平的层状产出,下部为钠长石花岗岩;(2)黄玉含量很高,多者可达30%,自形的黄玉具有完整的柱状和锥状晶形;(3)Nb-Ta-W-Sn含量较高,是重要的民采资源;(4)云母类型以铁锂云母为主,与南岭地区常见的白云母云英岩不同。显然,这种厚层状云英岩从矿物组成和产状上都不同于上述的面状云英岩和脉状云英岩。因此,癞子岭云英岩是否区别于热液交代成因的云英岩?它是否与花岗岩岩浆作用紧密相关?它可以给稀有金属花岗岩体系的成矿作用提供什么样的新信息?这些问题都值得探究。本文选取了癞子岭岩体顶部的云英岩作为研究对象,对其岩相学、矿物学和地球化学的特征进行分析,以期获得满意的答案。

## 2 地质背景

香花岭地区位于湖南省临武县县城以北约20 km的香花岭镇南侧,宏观上属于南岭成矿带中部,处于NE向郴州-临武深大断裂带与SN向耒阳-临

武断裂带的交汇部位(王幼明等, 1994)。其中心由寒武系浅海相复理石建造组成, 其它出露的地层包括泥盆系中统跳马涧组( $D_{2t}$ )陆相和浅海相碎屑沉积岩、泥盆系中统棋子桥组( $D_{2q}$ , 厚约500 m)、上统余田桥组( $D_{3s}$ , 厚约750 m)和石炭系中上统(厚约1685 m)以及二叠系的灰岩、钙质页岩、硅质岩和含煤碎屑岩地层(图1)。癞子岭岩体位于香花岭地区东北部, 总出露面积2.2 km<sup>2</sup>, 为北西走向的椭圆形岩株, 地质构造上为一背斜穹隆, 长轴约2.4 km, 宽约1 km, 以癞子岭1056 m主峰为中心分布。岩体东西两侧各有两条酸性岩脉, 均向南倾。其中东北侧的岩脉又名431岩脉, 长1770 m, 是翁岗岩-黄英岩的岩石组合(朱金初, 1993; Huang et al., 2015)。癞子岭岩体具有极好的垂向分带, 从下向上为依次出露有碱性长石花岗岩、钠长花岗岩、云英岩和伟晶岩(朱金初等, 2011)。

前人总结出整个岩体具有多种类型的成矿作用, 形成规模大小不等的岩浆-热液矿床。钨锡稀有金属相关的成矿类型主要包括与钠长石花岗岩相关的铌钽成矿作用、与云英岩型和矽卡岩相关的钨锡成矿作用, 与431岩脉有关的钨锡铌钽成矿作用以及与花岗斑岩脉有关的斑岩锡成矿作用(钟江临和李楚平, 2006; Yuan et al., 2008; 朱金初

等, 2011; Huang et al., 2015); 其他成矿作用如W-Sn-Be-F也广泛存在, 包括矽卡岩型和条纹岩型锡钨铍和萤石矿化, 高温热液锡石硫化物, 围岩层间破碎带中的铅锌矿等。

### 3 样品和分析测试方法

本次研究选取了三个癞子岭云英岩样品, 分析了全岩主量和微量元素成分, 观察了岩相学特征和矿物结构, 以及测定了矿物的主量和微量元素成分。

全岩主量的分析在核工业二三〇研究所分析测试中心完成, 采用湿化学分析方法, 具体分析步骤参见国家标准GB/T14506-2010DZG93-05及(Xie et al., 2015)文中描述, 所有氧化物含量的相对偏差优于 $\pm 5\%$ ; 全岩微量和稀土元素的分析在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室完成, 所用仪器为Thermo X7 ICP-MS, 分析方法细节参见(Qi et al., 2000)。

云母、黄玉及各类副矿物的BSE图像拍摄和化学成分测定在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成, 所用仪器为JEOL JXA-8100M电子探针, 加速电压15 Kv, 束流20 nA, 束斑直径云母采用4  $\mu\text{m}$ , 黄玉及其它副矿物为1  $\mu\text{m}$ 。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。测定的矿物包括云母(主要组成元素Si, K, Al, Fe, F), 黄玉(主要组成元素Si, Al, F), 锆石(主要组成元素Si, Zr, Hf), 铌铁矿族矿物(主要组成元素Nb, Ta, Mn, Fe), 黑钨矿(主要组成元素W, Mn, Fe), 和锡石(主要组成元素Sn)。

云母微量元素的原位LA-ICP-MS分析在南京聚谱检测科技有限公司完成。所用193 nm ArF准分子激光剥蚀系统为GeoLasPro(德国哥廷根Lamda Physik公司制造)。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)由日本东京安捷伦公司制造, 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/cm<sup>2</sup>, 束斑直径为44  $\mu\text{m}$ , 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。所有检测的同位素包括<sup>7</sup>Li, <sup>25</sup>Mg, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>44</sup>Ca, <sup>45</sup>Sc, <sup>49</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>53</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>57</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr,

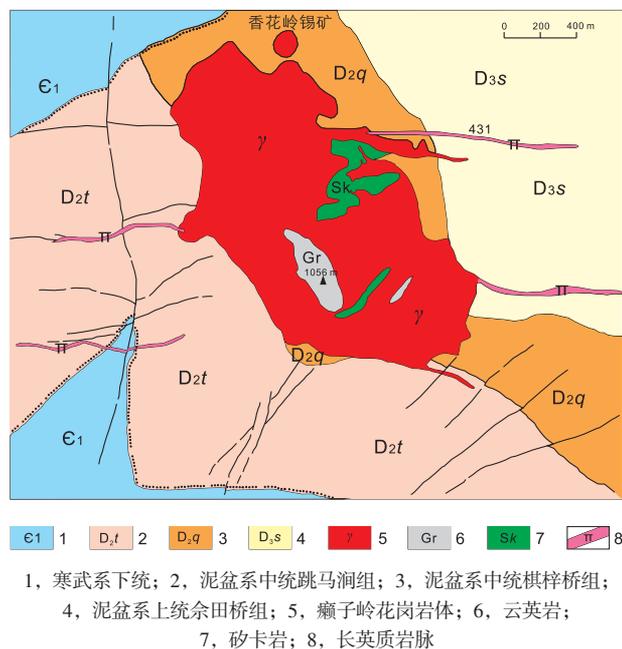


图1 癞子岭岩体地质图(朱金初等, 2011)

Fig. 1 Simplified geologic map of Laiziling pluton

$^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{173}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  和  $^{238}\text{U}$ 。美国地质调查局研制的熔融玻璃 (GSE-1G、BIR-1G、BHVO-2G、BCR-2G) 被作为外标使用, 同时美国国家标准与技术研究所研制的标准参考物质 SRM610 被当做盲样测试, 以检验数据质量。离线数据处理采用 ICPMSDataCal 程序 (Liu et al., 2008), 以  $^{29}\text{Si}$  作为内标元素。微量元素相对偏差优于  $\pm 10\%$ 。

#### 4 岩相学及岩石地球化学特征

癞子岭云英岩样品的粒度粗细不同, 粒径在 0.1~3 mm 之间 (图2), 主要造岩矿物包括石英 (~55%)、铁锂云母 (~30%) 和黄玉 (~12%), 呈它形至半自形, 其中黄玉晶体颗粒较石英和云母稍小, 常呈单颗粒被石英包裹 (图2b) 或呈半自形颗粒在晶间产出 (图2c, d)。副矿物主要有锆石、铌铁矿族矿物、锡石及黑钨矿等。

癞子岭云英岩在主量元素组成上具有以下特

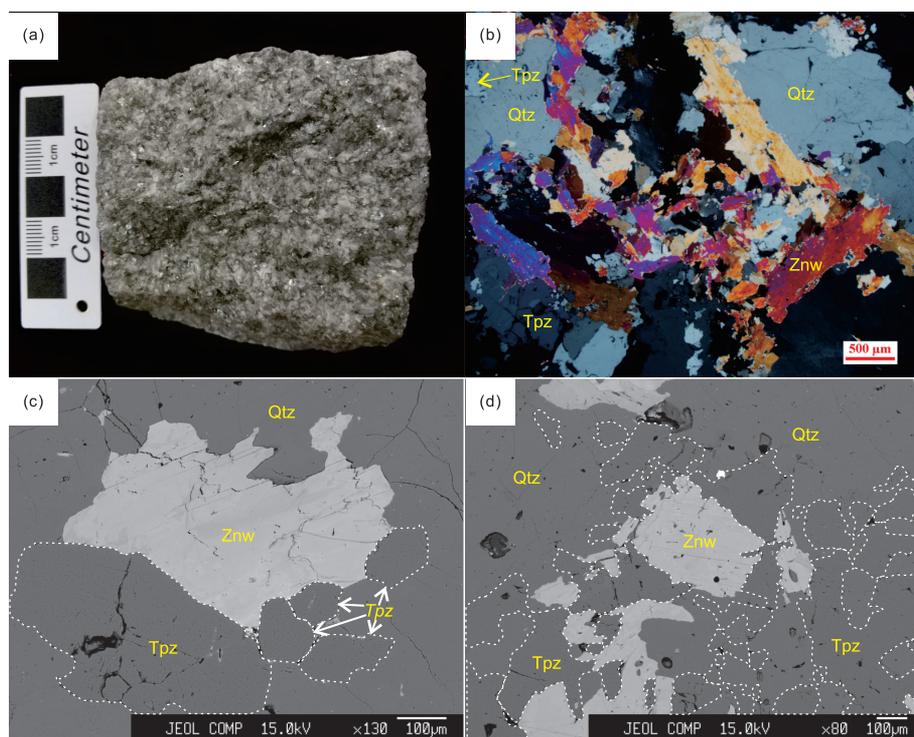
征 (表1): (1) 具有较高的  $\text{SiO}_2$  (~71 wt%) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~16 wt%) 含量, A/CNK 比值约为 4, 远大于 1.1 具强过铝质特征; (2) 碱含量较低,  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 3\sim 4.3$  wt%, 且  $\text{K}_2\text{O}$  远大于  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  小于 0.2 wt%; (3) 其他元素如 Ti, Ca, Mg 和 P 含量都很低, 小于 0.1 wt%; (4) 挥发组分含量很高, F 含量可高至 5.6 wt%, 微量元素 Li 含量也高达  $4800 \times 10^{-6}$ 。

微量元素方面, 癞子岭云英岩富含 Rb 和 Cs ( $\text{Rb} + \text{Cs} > 3000 \times 10^{-6}$ ), Zr, Hf, Th, U 等高场强元素含量较低约  $60 \times 10^{-6}$ , 全岩 Zr/Hf 比值 ~8。Nb (~ $60 \times 10^{-6}$ ), Ta (~ $35 \times 10^{-6}$ ), W (~ $360 \times 10^{-6}$ ), Sn (~ $37 \times 10^{-6}$ ) 等成矿元素含量较高, 全岩 Nb/Ta 比值 ~1.7。稀土元素含量极低,  $\Sigma \text{REE}$  平均值为  $20 \times 10^{-6}$ , 具显著的铕负异常 ( $\delta \text{Eu}$  约 0.02)。

#### 5 矿物学特征

##### 5.1 云母

癞子岭云英岩中云母, 约占 30%, 成分均一 (图2)。电子探针和 LA-ICP-MS 分析结果显示 (表2), 这些云母都具有很高的  $\text{Li}_2\text{O}$  (~3.4 wt%),



(a)云英岩手标本照片; (b)显微照片, 包含石英、铁锂云母和黄玉; (c)(d)背散射电子照片显示了共生的石英、云母和大量它形一半自形的黄玉颗粒 (虚线圈出); Qtz: 石英; Tpz: 黄玉; Znw: 铁锂云母

图2 癞子岭云英岩手标本和岩相学特征

Fig. 2 Hand specimen photograph and photomicrographs showing the petrographic characteristics of the Laiziling greisen

表 1 癞子岭云英岩主量元素组成

Table 1 Whole-rock major- and trace-element compositions of the Laiziling greisen

元素	1	2	3	元素	1	2	3
SiO <sub>2</sub> (wt%)	72.62	67.99	71.01	Sn (×10 <sup>-6</sup> )	35	44	31
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.02	0.01	W	597	390	106
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.64	16.30	16.42	Th	5.7	11	11.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00	1.51	0.87	U	15	12	10.6
FeO	3.27	4.66	3.92	Cr	2.8	9.4	4.3
MnO	0.55	0.69	0.51	V	0.36	-	0.06
MgO	0.01	0.03	0.00	Pb	1064	3852	3726
CaO	0.01	0.01	0.01	Co	0.04	0.23	0.25
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.13	0.08	Ga	35	45	34
K <sub>2</sub> O	2.86	4.19	3.17	Mo	34	19	14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.01	Rb/Sr	1115	1130	1278
LOI	2.24	2.45	2.23	Zr/Hf	8.1	8.6	8.2
F	1.58	5.35	5.63	Nb/Ta	1.45	1.94	1.65
Total	98.36	97.99	98.24	Th/U	0.39	0.95	1.11
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	3.01	4.32	3.26	La (×10 <sup>-6</sup> )	2.5	5.3	2.5
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	19.21	31.25	38.71	Ce	7.4	16	7.6
A/CNK	4.66	3.41	4.57	Pr	0.79	1.9	0.85
A/NK	4.68	3.43	4.60	Nd	1.7	4.2	1.7
FeO/MgO	464.74	172.06	2156.60	Sm	0.45	1.1	0.42
Be (×10 <sup>-6</sup> )	9.7	20	14	Eu	0.01	0.02	0.00
Li	3235	4838	3636	Gd	0.27	0.58	0.24
Rb	3095	4607	3451	Tb	0.09	0.13	0.07
Cs	93	149	113	Dy	0.66	0.85	0.39
Sr	2.8	4.1	2.7	Ho	0.13	0.13	0.08
Ba	1.9	6	1.5	Er	0.48	0.53	0.28
Sc	3.6	6.5	3.7	Tm	0.11	0.12	0.06
Y	1.4	1.9	0.72	Yb	1.2	1.2	0.62
Zr	39	33	40	Lu	0.16	0.16	0.09
Hf	4.8	3.9	4.8	ΣREE	16.0	32.1	14.9
Nb	52	78	49	LREE/HREE	4.22	7.78	7.15
Ta	36	40	29	δEu	0.02	0.02	0.01

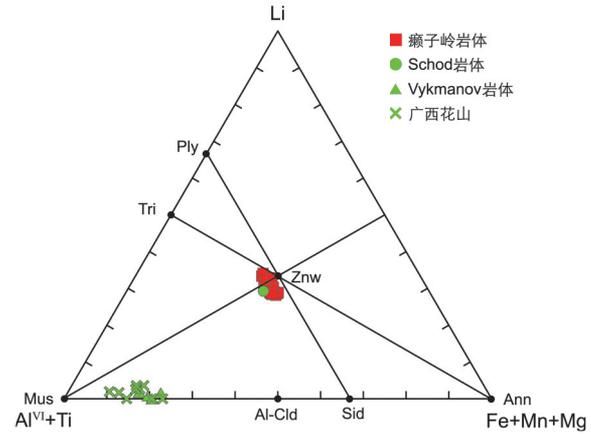
Rb<sub>2</sub>O (~1.2 wt%), Cs (~400 × 10<sup>-6</sup>) 和 F (~7.1 wt%) 含量, Fe 含量约 14 wt%。在分类图解中, 均属于铁锂云母 (图 3)。同时, 这些云母中 Nb (~74 × 10<sup>-6</sup>), Ta (~66 × 10<sup>-6</sup>), W (~23 × 10<sup>-6</sup>), Sn (~75 × 10<sup>-6</sup>) 等成矿元素含量较高, 但 Zr, Hf, Th 和 U 等高场强元素及稀土元素含量极低。

## 5.2 黄玉

癞子岭云英岩中黄玉多呈半自形到它形, 大小在 10~300 μm 之间变化 (图 2b, c, d), 通常产出于云母、石英晶间, 或被造岩矿物包裹。电子探针分析结果表明这些黄玉的附加阴离子以 F 为主 (~18 wt%; 表 3)。

## 5.3 氧化物

癞子岭云英岩中含 W-Nb-Ta-Sn 氧化物矿物种



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-Cl+Si: 铝绿磷石; Tri: 锂白云母

图 3 不同岩体云英岩中云母化学组成分类 (底图修改自 Rieder et al., 1996)

Fig. 3 Classification of micas from the greisens (classification diagram modified after Rieder et al., 1996)

类较多, 共生关系复杂。主要有铌铁矿族矿物、黑钨矿和锡石 (图 4a-d)。铌铁矿族矿物呈自形-半自形, 晶体内部可见明显韵律生长环带 (图 4b), 常有黑钨矿沿铌钽矿族矿物外围生长, 有时两者边界不明显 (图 4c), 集合体大小约 50~200 μm, 主要分布于造岩矿物晶间或包裹于云母中。锡石呈自形晶, 多产出于造岩矿物晶间, 颗粒一般较大 ~100 μm, 也常见与黑钨矿伴生, 两者界限清晰 (图 4d)。

铌铁矿族矿物含有 ~75 wt% (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 和 ~18 wt% (FeO+MnO), WO<sub>3</sub> 含量在 1~5 wt% 之间变化, Ta# (Ta/(Nb+Ta)) 均小于 0.5 (平均值 ~0.2), Mn# (Mn/(Fe+Mn)) 在 0.4~1 之间变化, 因此大部分铌铁矿族矿物属于铌锰矿, 少量落在铌铁矿的区域 (图 5a, 表 4)。锡石含有少量的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (平均含量约 3.5 wt%), FeO+MnO 含量 ~1 wt% (图 5b, 表 5), Ta# 和 Mn# 平均值分别为 0.6 和 0.1。黑钨矿成分中 Mn 一般高于 Fe 含量, 还含有少量的 Nb 和 Ta (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 2 wt%), 与铌铁矿族矿物具有相似的 Ta# 和 Mn# (分别为 ~0.3 和 ~0.6)。与铌铁矿族矿物和锡石共生的两种不同产状的黑钨矿化学组成上并无明显差异 (表 6)。

## 5.4 锆石

锆石在癞子岭云英岩中广泛存在, 多呈 10~30 μm 大小的自形晶, 常以短柱状产出, 结构简单、成分均一, 包含于云母中或其他造岩矿物晶

表2 癞子岭云英岩中云母化学组成

Table 2 Representative EMP analyses and trace-element compositions of micas

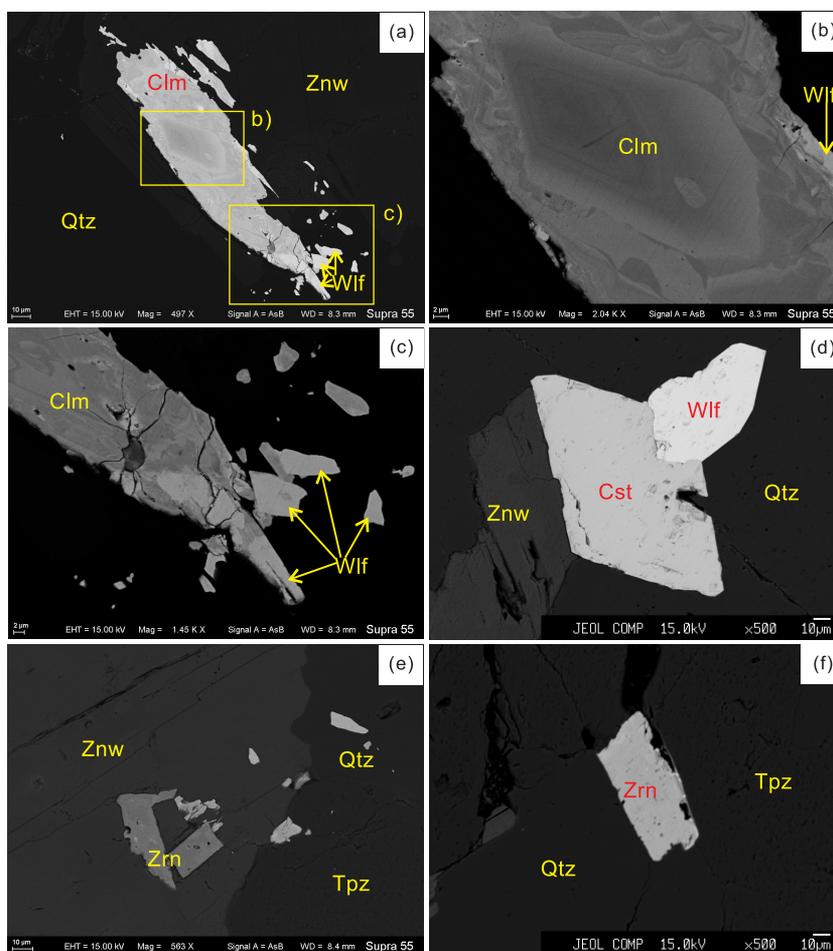
元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EPMA (wt%)										
SiO <sub>2</sub>	43.87	44.61	43.90	44.06	45.29	44.82	44.39	43.79	44.01	44.37
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.02	-	-	0.02	-	0.01	0.03	0.01	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.96	22.11	22.76	22.86	22.11	22.51	22.71	22.80	23.07	22.34
FeO	14.59	13.93	14.18	14.58	13.85	14.16	14.51	15.25	14.85	13.88
MnO	1.33	1.21	1.19	1.18	1.39	1.23	1.28	1.24	1.14	1.33
MgO	-	0.01	-	0.02	0.01	0.04	-	0.00	-	0.01
CaO	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.30	0.14	0.23	0.18	0.13	0.28	0.24	0.17	0.24	0.20
K <sub>2</sub> O	9.33	9.19	9.47	9.13	9.50	9.20	8.95	9.40	9.30	9.32
F	6.94	7.09	7.48	7.12	7.59	7.56	7.24	6.57	7.02	6.95
Li <sub>2</sub> O	3.50	3.52	3.34	3.12	3.28	3.53	3.44	3.36	3.42	3.43
H <sub>2</sub> O*	0.93	0.84	0.65	0.82	0.63	0.66	0.79	1.10	0.90	0.91
O=F,Cl	2.92	2.99	3.15	3.00	3.20	3.18	3.05	2.77	2.95	2.92
Total	100.84	99.68	100.04	100.09	100.61	100.81	100.51	100.95	101.00	99.81
LA-ICP-MS (×10 <sup>-6</sup> )										
Li	16250	16366	15502	14510	15260	16394	15996	15631	15900	15911
Rb	10005	11034	11355	9890	11091	11375	11225	10240	11893	10770
Cs	159	222	455	202	506	544	435	192	453	230
Sc	10	14	14	12	12	12	12	11	15	15
V	0.06	0.03	0.06	0.02	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07	0.03
Ga	124	119	127	110	112	120	115	132	126	107
Ge	2.5	2.3	4.1	2.6	4.2	2.6	2.3	3.1	2.0	1.5
Sr	0.13	0.06	0.11	0.81	0.12	0.16	0.70	0.39	0.37	0.43
Y	0.02	-	0.02	0.05	0.01	0.01	0.06	0.01	0.04	0.07
Zr	-	0.02	0.07	0.07	0.09	0.01	0.12	0.05	0.07	0.15
Nb	28	61	121	58	69	86	93	57	127	50
Mo	0.34	0.48	0.40	0.46	0.52	0.27	0.83	0.31	0.40	0.37
In	1.0	1.0	1.2	1.6	1.5	1.3	1.7	1.2	1.4	1.7
Sn	63	105	88	93	52	66	64	79	85	85
Ba	2.0	1.6	2.3	2.1	2.9	2.4	2.9	4.9	4.6	3.8
Hf	0.02	-	0.01	0.05	0.03	0.00	0.03	-	-	0.07
Ta	32	64	96	48	54	73	89	46	110	44
W	9	17	43	18	25	26	24	13	38	19
Tl	31	36	31	29	33	35	34	30	33	32
Pb	-	2.6	3.2	26	17	-	-	8.4	12	15
Th	-	0.01	0.02	0.09	0.13	0.05	0.15	0.05	0.09	0.16
U	0.00	-	-	0.05	0.05	0.01	0.05	0.02	-	0.02

注：“-”，低于检测限；“\*”，基于22个O原子计算，OH=2-(F+Cl)

表3 癞子岭云英岩中黄玉化学组成

Table 3 EMP compositions of the topaz in the Laiziling greisen

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub> (wt%)	33.77	33.23	33.82	33.60	33.66	32.90	33.34	33.28	33.79	33.62
TiO <sub>2</sub>	-	-	0.01	-	-	-	-	-	0.02	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.79	55.62	56.35	55.99	55.57	54.90	55.80	55.20	55.59	55.86
FeO	-	-	0.01	0.06	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	-
MnO	-	0.01	-	-	0.03	-	0.01	0.02	0.02	-
MgO	-	0.01	0.02	0.01	0.01	-	-	0.01	-	0.00
CaO	-	-	0.00	-	0.01	-	0.00	-	0.01	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.00	-	0.00	-	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	-	0.02	-	0.01	-	0.02	-	0.00	-	-
F	18.18	18.54	18.53	18.83	18.83	18.24	18.82	18.00	18.01	18.55
O=F	7.65	7.80	7.80	7.93	7.93	7.68	7.93	7.58	7.58	7.81
总量	100.10	99.61	100.94	100.57	100.20	98.40	100.08	98.97	99.88	100.26



(a) 共生的镍锰矿和黑钨矿；(b), (c)为a图局部放大；(d) 钨石与黑钨矿伴生；(e-f)自形锆石包裹在铁锂云母中和位于晶间；  
Clm: 镍铁矿；Cst: 锡石；Wlf: 黑钨矿；Zrn: 锆石；其它矿物缩写同图2

图4 癞子岭云英岩中副矿物背散射电子图像

Fig. 4 BSE images of oxides and zircons from the Laiziling greisen

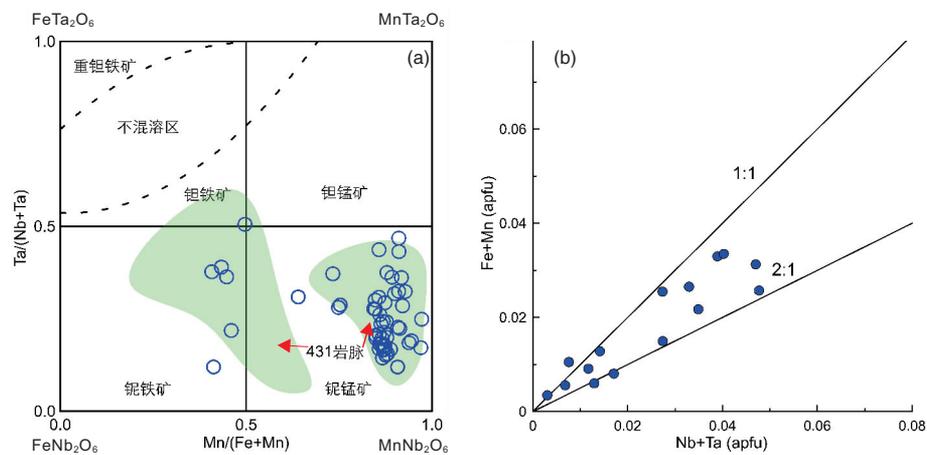
间 (图4e-f)。电子探针分析结果显示这些锆石含有  $ZrO_2$  (~56 wt%) 与  $HfO_2$  (~10 wt%) (表7; 图6), Zr/Hf 比值~10; Th 和 U 含量较低,  $ThO_2$  含量约0.4 wt%,  $UO_2$  含量稍高为~1 wt%。

## 6 讨论

### 6.1 癞子岭云英岩是一种高演化的岩石类型

云英岩的造岩矿物很简单, 包含了石英、云母和黄玉。云母是云英岩中最重要和最复杂的造岩矿物, 还往往是岩石中唯一的含水矿物。云母的矿物类型和化学成分, 包含着大量岩浆-热液演化过程和成岩成矿过程的信息, 通常富Li的云母产在演化程度高的花岗岩和伟晶岩中 (Yin et al., 1995; 胡欢等, 2003; 喻良桂, 2006; Štemprok, 2016; London et al., 2017)。癞子岭云英岩中云母大

多以富锂为特征 (表2), 根据六次配位的元素特征, 这些云母主要落在铁锂云母区域 (图3), 并且与其下部钠长石花岗岩中云母  $Li_2O$  含量相当 (Xie et al., 2018), 两者在空间上也呈过渡关系, 这可能意味着癞子岭云英岩与钠长石花岗岩在演化上有一定的连续过渡关系。不仅如此, 这些铁锂云母的 Rb (~1.2 wt%  $Rb_2O$ ) 和 Cs (~ $400 \times 10^{-6}$ ) 含量均较高, 高 Rb, Cs 含量的云母通常是高演化稀有金属花岗岩或伟晶岩的特征矿物 ( $Rb_2O$  ~3.3 wt%, 江西雅山, Li et al., 2015;  $Rb_2O$  ~1.23 wt%, Cínovec Pluton; Breiter et al., 2017), 因而癞子岭云英岩的结晶环境与这些稀有金属花岗岩和伟晶岩存在有相似之处。而常见的云英岩化作用形成的云母大多为次生白云母, 它们的成分特征表现为高  $SiO_2$  (47 wt%) 和  $Al_2O_3$  (31 wt%), 较低含量的



(a) 钽铁矿族矿物分类, 阴影区域内为431岩脉中钽铁矿族矿物成分; (b) 锡石化学组成

图5 癞子岭云英岩中氧化物化学组成特征

Fig. 5 Plots of columbite group minerals and cassiterite compositions in the Laiziling greisen

表4 癞子岭云英岩中钽铁矿族矿物化学组成

Table 4 EMP compositions of the columbite group minerals in the Laiziling greisen

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
WO <sub>3</sub> (wt%)	1.45	-	1.16	0.92	0.22	2.15	-	0.70	-	0.20
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.01	54.37	34.94	41.15	38.16	47.47	55.27	54.21	61.33	62.41
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.58	25.22	44.40	38.48	42.75	25.15	24.15	23.24	18.26	17.41
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.68	1.07	1.02	1.12	3.30	0.88	1.43	0.93	0.84
SnO <sub>2</sub>	0.18	0.12	0.02	0.02	0.05	1.88	0.28	0.44	0.15	0.16
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.08	-	-	0.02	0.14	0.17	0.06	0.07	0.22
MnO	7.13	8.89	11.90	12.56	13.69	15.85	16.41	16.22	17.30	17.42
FeO	11.55	10.58	5.91	5.64	4.41	2.24	2.75	2.92	2.48	2.71
总量	100.09	99.95	99.40	99.79	100.41	98.17	99.90	99.21	100.51	101.36
以6个O原子计算的分子式										
W <sup>6+</sup> (apfu)	0.025		0.021	0.016	0.004	0.035		0.011		0.003
Nb <sup>5+</sup>	1.214	1.533	1.087	1.236	1.158	1.365	1.548	1.526	1.663	1.673
Ta <sup>5+</sup>	0.722	0.428	0.830	0.695	0.780	0.435	0.407	0.394	0.298	0.281
Ti <sup>4+</sup>	0.010	0.032	0.056	0.051	0.056	0.158	0.041	0.067	0.042	0.037
Sn <sup>4+</sup>	0.005	0.003	0.000	0.000	0.001	0.048	0.007	0.011	0.004	0.004
Sc <sup>3+</sup>		0.004			0.001	0.008	0.009	0.003	0.003	0.011
Mn <sup>2+</sup>	0.405	0.470	0.693	0.707	0.778	0.854	0.861	0.855	0.879	0.875
Fe <sup>2+</sup>	0.648	0.552	0.340	0.313	0.248	0.119	0.142	0.152	0.124	0.134
总数	3.030	3.022	3.027	3.019	3.027	3.021	3.015	3.019	3.012	3.017
Mn/(Mn+Fe)	0.38	0.46	0.67	0.69	0.76	0.88	0.86	0.85	0.88	0.87
Ta/(Nb+Ta)	0.37	0.22	0.43	0.36	0.40	0.24	0.21	0.21	0.15	0.14

FeO (~5 wt%)以及极低的Li<sub>2</sub>O和F(小于1 wt%)含量(Wright et al., 1989; 于阿朋等, 2010; 吴胜华等, 2016; 图3)。

锆石的化学组成同样能够反映癞子岭云英岩的演化程度。Zr和Hf两种元素虽然具有相同的化合价和相似的离子半径, 且都能在硅酸盐岩浆中

形成稳定化合物, 但无论在基性(David et al., 2000; Dupuy et al., 1992)还是酸性岩浆中(Linnen, 1998; Linnen and Keppler, 2002), 它们都会发生分异。在准铝或者过铝质的花岗质岩浆中, 锆石是使Zr和Hf发生分异的主要矿物(Dostal and Chatterjee, 2000; Linnen and Keppler, 2002)。因

表5 癞子岭云英岩中锡石化学组成

Table 5 EMP compositions of the cassiterites in the Laiziling greisen

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
WO <sub>3</sub> (wt%)	-	0.03	-	-	0.04	-	2.25	0.25	-	0.52
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.82	0.85	0.31	0.43	0.81	0.52	0.19	0.41	2.15	3.04
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.61	5.41	1.20	3.29	3.46	4.23	0.13	1.41	2.12	0.69
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.00	0.19	0.15	0.03	0.05	0.04	0.15	1.24	0.15
SnO <sub>2</sub>	92.28	91.52	97.09	95.31	94.22	93.98	97.52	97.64	93.38	94.64
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	0.05	0.33	0.07	0.07	0.11	0.12	-	0.05	0.03	0.01
FeO	1.17	1.14	0.36	0.64	1.15	0.91	0.17	0.57	1.05	1.06
总量	99.95	99.28	99.21	99.89	99.82	99.80	100.29	100.46	99.96	100.13
以2个O原子计算的分子式										
W <sup>6+</sup> (apfu)		0.000			0.000		0.015	0.002		0.003
Nb <sup>5+</sup>	0.009	0.010	0.003	0.005	0.009	0.006	0.002	0.005	0.024	0.034
Ta <sup>5+</sup>	0.038	0.037	0.008	0.022	0.024	0.029	0.001	0.010	0.014	0.005
Ti <sup>4+</sup>	0.000	0.000	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.023	0.003
Sn <sup>4+</sup>	0.927	0.925	0.977	0.955	0.945	0.945	0.972	0.971	0.918	0.933
Sc <sup>3+</sup>										
Mn <sup>2+</sup>	0.001	0.007	0.002	0.002	0.002	0.003		0.001	0.001	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.025	0.024	0.008	0.013	0.024	0.019	0.003	0.012	0.022	0.022
Sum	1.001	1.004	1.002	1.001	1.005	1.002	0.994	1.002	1.002	1.000
Nb <sup>5+</sup> +Ta <sup>5+</sup>	0.048	0.047	0.012	0.027	0.033	0.035	0.003	0.014	0.038	0.039
Fe <sup>2+</sup> +Mn <sup>2+</sup>	0.026	0.031	0.009	0.015	0.027	0.022	0.003	0.013	0.022	0.022

表6 癞子岭云英岩中黑钨矿化学组成

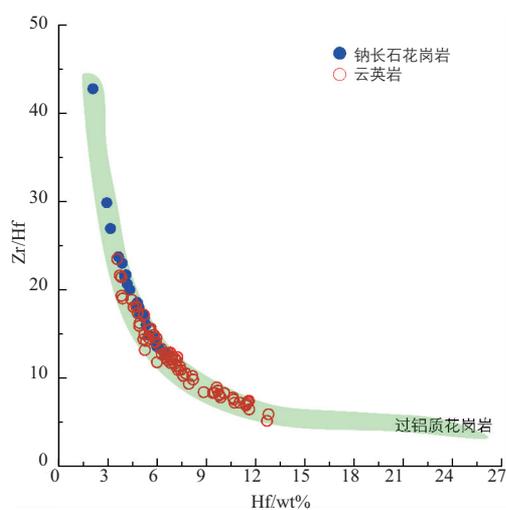
Table 6 EMP compositions of the wolframites in the Laiziling greisen

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
WO <sub>3</sub> (wt%)	71.24	70.53	71.63	72.99	73.56	69.83	71.67	73.12	65.71	71.70
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.93	2.19	1.65	1.81	1.53	2.66	2.15	1.57	4.78	1.99
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.79	1.31	1.11	0.78	0.63	1.91	1.43	0.52	4.78	2.52
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.25	0.19	0.11	0.14	0.19	0.09	0.06	0.07	0.09
SnO <sub>2</sub>	0.40	0.40	0.36	0.30	0.24	0.79	0.42	0.28	1.39	0.50
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.16	0.03	0.07	0.06	0.19	0.06	0.05	0.05	0.12
MnO	13.11	17.88	13.09	13.46	14.66	13.50	11.91	14.41	10.85	15.60
FeO	11.92	7.85	12.23	11.63	10.82	11.31	13.34	10.99	13.77	9.76
Total	99.58	100.57	100.29	101.14	101.63	100.37	101.07	101.01	101.41	102.26
以4个O原子计算的分子式										
W <sup>6+</sup> (apfu)	0.926	0.905	0.925	0.935	0.938	0.898	0.918	0.939	0.833	0.909
Nb <sup>5+</sup>	0.044	0.049	0.037	0.040	0.034	0.060	0.048	0.035	0.106	0.044
Ta <sup>5+</sup>	0.011	0.018	0.015	0.010	0.008	0.026	0.019	0.007	0.064	0.033
Ti <sup>4+</sup>	0.006	0.009	0.007	0.004	0.005	0.007	0.003	0.002	0.003	0.003
Sn <sup>4+</sup>	0.008	0.008	0.007	0.006	0.005	0.016	0.008	0.006	0.027	0.010
Sc <sup>3+</sup>	0.001	0.007	0.001	0.003	0.002	0.008	0.002	0.002	0.002	0.005
Mn <sup>2+</sup>	0.557	0.750	0.553	0.564	0.611	0.567	0.499	0.605	0.450	0.646
Fe <sup>2+</sup>	0.500	0.325	0.510	0.480	0.445	0.469	0.552	0.455	0.564	0.399
Sum	2.052	2.070	2.056	2.043	2.049	2.050	2.050	2.051	2.048	2.050
Nb <sup>5+</sup> +Ta <sup>5+</sup>	0.054	0.067	0.052	0.051	0.042	0.085	0.067	0.042	0.169	0.078
Mn/(Mn+Fe)	0.53	0.70	0.52	0.54	0.58	0.55	0.47	0.57	0.44	0.62
Ta/(Nb+Ta)	0.20	0.26	0.29	0.21	0.20	0.30	0.29	0.17	0.38	0.43

表7 癞子岭云英岩中锆石化学组成

Table 7 EMP compositions of the zircons in the Laiziling greisen

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	0.21	0.14	0.08	-	0.03	0.11	-	-	0.02	-
SiO <sub>2</sub>	29.77	30.98	30.37	33.21	32.00	28.77	31.36	32.41	31.81	32.01
ZrO <sub>2</sub>	54.82	51.63	53.22	56.20	59.16	53.78	57.66	60.41	57.75	55.55
HfO <sub>2</sub>	11.52	13.69	12.64	9.12	7.86	14.09	7.73	6.62	8.16	9.66
ThO <sub>2</sub>	0.57	0.32	0.63	0.07	0.05	1.76	-	0.05	-	0.01
UO <sub>2</sub>	1.01	0.68	0.77	0.53	0.82	0.75	1.16	0.95	1.50	1.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	0.46	0.45	0.02	0.03	0.67	0.30	-	0.08	0.00
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.05	0.17	0.05	0.17	0.22	0.14	0.05	0.04	0.01
CaO	0.17	0.08	0.19	0.00	0.04	0.11	0.06	0.01	0.11	0.04
FeO	0.48	0.30	0.76	0.68	0.25	0.60	0.57	0.04	0.47	0.71
PbO	-	0.01	0.18	0.01	0.01	0.23	0.08	0.11	-	-
总量	99.01	98.34	99.44	99.88	100.40	101.10	99.04	100.65	99.93	99.55
P (apfu)	0.006	0.004	0.002		0.001	0.003			0.001	
Si	0.975	1.015	0.992	1.043	1.007	0.948	1.003	1.012	1.010	1.024
Zr	0.876	0.825	0.848	0.861	0.908	0.864	0.899	0.920	0.894	0.866
Hf	0.108	0.128	0.118	0.082	0.071	0.132	0.071	0.059	0.074	0.088
Th	0.004	0.002	0.005	0.001	0.000	0.013		0.000	0.000	0.000
U	0.007	0.005	0.006	0.004	0.006	0.005	0.008	0.007	0.011	0.011
Al	0.017	0.018	0.017	0.001	0.001	0.026	0.011		0.003	0.000
Y	0.006	0.003	0.007	0.000	0.001	0.004	0.002	0.000	0.004	0.001
Ca	0.006	0.003	0.007	0.000	0.001	0.004	0.002	0.000	0.004	0.001
Fe	0.013	0.008	0.021	0.018	0.007	0.017	0.015	0.001	0.012	0.019
Pb		0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001		
Zr/Hf	8.13	6.44	7.19	10.53	12.86	6.52	12.75	15.58	12.09	9.82



阴影部分代表南岭地区含锡过铝质花岗岩中  
锆石成分特征 (王汝成等, 2017)

图6 癞子岭云英岩中锆石化学组成特征

Fig. 6 Zr/Hf differentiation and chemical variation in zircons from the Laiziling greisen

此, Zr/Hf 比值可以很好的用于指示酸性岩浆的结晶分异程度 (Linnen, 1998; Linnen and Keppler, 2002; Zaraisky et al., 2008), 通常随着演化程度增

加 Zr/Hf 比值逐渐降低。癞子岭云英岩中锆石具有较高的 HfO<sub>2</sub> (~10 wt%) 含量和较低的 Zr/Hf 比值 (~10; 表 7), 与癞子岭云英岩下部的钠长石花岗岩中锆石 (尚未发表) 的化学组成相对比 (图 6), 不难发现两者呈连续过渡的趋势, 显示出非常接近的演化程度。王汝成等 (2017) 对比了南岭地区众多中生代含锡花岗岩中的锆石, 其中过铝质花岗岩中锆石 HfO<sub>2</sub> 含量明显高于准铝质花岗岩中锆石的含量, 体现了过铝质含锡花岗岩演化程度明显高于准铝质含锡花岗岩, 而癞子岭云英岩中的锆石成分的投影区域与过铝质含锡花岗岩的区域有重叠, 体现了成分和演化程度的相似性 (图 6)。同样地, 本次研究得到的癞子岭云英岩的全岩 Zr/Hf 比值平均值也低至 8.3, 低于南岭地区的其他云英岩的全岩 Zr/Hf 比值, 如 ~18 (江西淘锡坑; 郭春丽等, 2008), ~19 (湖南道县正冲稀有金属云英岩, 文春华等, 2016), 和 ~39 (广西花山; 于阿朋等, 2010), 以及捷克共和国的 Vykmanov 岩体中的云英岩 (16; Štemprok et al., 2005)。另外, 癞子岭云英岩具有极低的稀土总量、明显的 Eu 负异常和重稀土的相对富集, 这些

特征也都表明癞子岭云英岩代表了一种高演化的岩石类型，甚至高于同区的钠长石花岗岩的演化程度，而岩浆的高度结晶分异演化作用会导致不相容元素在残余熔体中不断富集，该过程也有利于成矿作用的发生。

## 6.2 癞子岭云英岩中的Nb-Ta-W-Sn成矿作用

传统观点一般认为云英岩是花岗岩热液蚀变的产物，它的发育代表着热液流体的强烈活动，是成矿元素活化、迁移和沉淀的敏感地点 (Beus et al., 1962; Shcherba, 1970a, b; 胡受奚等, 1984; 袁忠信等, 1987; Štemprok, 1987)，通常主要与W, Sn, Mo, Bi几种元素成矿有关 (于阿朋等, 2010; Štemprok et al., 2005; Wright et al., 1989)。赣南淘锡坑多金属矿床中云英岩的矿物组合为白云母和石英，同时包含了锡石和黄铁矿等成矿矿物 (郭春丽等, 2008)，而在广西花山云英岩脉型锡矿中，锡主要赋存在锡石、金红石等成矿矿物中，云英岩矿化发生的主要原因是经充分分异演化形成的残余岩浆流体与中细粒黑云母花岗岩相互作用的过程中，黑云母等原生含锡矿物中的锡在岩浆流体的作用下被淋滤、迁移、逐步富集，最终沉淀形成锡矿化 (于阿朋等, 2010)。钨多金属云英岩中含矿矿物主要为黑钨矿、白钨矿、辉钼矿和辉铋矿 (捷克 Vykmano 岩块; Štemprok et al., 2005; 湖南柿竹园; 吴胜华等, 2016)，这些成矿作用主要发生在花岗岩形成亚固相阶段，叠加了后期成矿流体的交代作用。

结合岩相学观察和电子探针矿物成分分析，在癞子岭云英岩中不仅发现有锡石、黑钨矿，还存在大量铌铁矿族矿物 (图4)。铌铁矿族矿物的形成与岩浆的高度分异演化有关，如江西宜春花岗岩型钽铌矿床 (Yin et al., 1995)、广西栗木钽铌矿床、和福建南平伟晶岩型钽铌矿床 (陈宝泉, 2008; Rao et al., 2009)，新疆可可托海伟晶岩中钽铌矿床 (朱金初等, 2000)，攀西地区钽铌矿床 (王汾连等, 2012)。同时实验岩石学的结果也表明铌钽在流体中的溶解度很高，铌钽氧化物更倾向于在岩浆期结晶 (Linnen, 2005)。癞子岭岩体中的431岩脉包含了翁岗岩和黄英岩两种特殊的岩石类型，翁岗岩是钠长石花岗岩浅成相的相似产物，黄英岩是富集挥发分的岩石类型，它们都具有典型的Nb-Ta-Sn成矿作用 (Huang et al., 2005)，

主要形成铌铁矿族矿物、锡石等成矿矿物。通过对比可以看出，癞子岭云英岩中铌铁矿族矿物与431岩脉中铌铁矿族矿物具有相似的化学组成 (图5a)。因此，癞子岭云英岩中的铌钽成矿作用显然与花岗岩体系的高度的分异演化相关，那么该成矿作用是否也与后期流体作用相关呢？云英岩全岩Nb/Ta比值低于5表明了体系中流体的存在 (Ballouard et al., 2016)。根据前人的研究，铌钽成矿作用通常也可与后期的流体作用相关，一些证据表明局部流体作用叠加作用形成的铌铁矿族矿物边缘会出现蚀变现象或有富Ta增生边以及次生矿物细晶石、锡锰钽矿等形成 (Huang et al., 2015; Zhu et al., 2015)，云英岩中的铌钽矿物并没有这样典型的特征。另外癞子岭云英岩中发生有钨锡成矿作用。前人认为钨成矿主要发生在热液阶段 (Štemprok, 1990)，大量的石英脉型黑钨矿也佐证了这种观点 (董少花等, 2011; 王旭东等, 2012; Xie et al., 2016)。但Chet等 (2013) 关于黑钨矿高温高压实验和瑶岗仙的黑钨矿研究结果表明，在相对低的温度条件下 (~500°C)，黑钨矿也有可能直接从富流体的准铝质或过铝质熔体中结晶。另一方面，癞子岭云英岩中黑钨矿的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量 (2~10 wt%) 远高于一些石英脉型黑钨矿的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量 (<0.3 wt%; Xie et al., 2016; 表6)，而Nb、Ta通常更容易保留在熔体中 (Tindle and Breaks, 1998)。因此，癞子岭云英岩中的黑钨矿，应当是岩浆晚期富流体环境作用的产物。癞子岭云英岩中的锡石也具有较高的Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (~3.5 wt%)和FeO + MnO (~1 wt%)含量 (表5)，在(Nb+Ta) vs. (Fe+Mn)二元图解上，基本都投影在1:1和2:1两线之间，从元素置换的角度而言与稀有金属花岗岩或伟晶岩中锡石相似 (Tindle and Breaks, 1998)，符合岩浆成因特征，区别于低温热液成因锡石 (高FeO + MnO，低Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，且常与硫化物共生)。因此，这些都表明了岩浆高度分异演化对于铌钽成矿作用的重要性，同时也不能忽略富集流体的环境对钨锡稀有金属成矿作用的影响，流体降低了熔体的粘度和固相线的温度，增强了稀有金属成矿作用发生的可能性 (Manning, 1981; Dingwell et al., 1985)，但现阶段仍然缺少定量化的手段来限定岩浆和热液之间的组分含量的关系。

### 6.3 癞子岭云英岩的形成中F的作用

Manning (1981) 的实验结果显示富锂云母、黄玉等矿物都能够直接从富F的硅酸盐熔体中直接结晶。Glyuk等(1973)和熊小林等(1996)已经用高温高压实验结果论证了在富F和水过饱和的条件下,云英岩可以从花岗质残余熔浆中直接结晶而成。周凤英等(1995)和沈敢富(1994)分别论证了湘南癞子岭和尖峰岭云英岩的岩浆成因。这些研究都强调F在云英岩形成中的重要作用。作为主要的含F矿物之一,黄玉在癞子岭云英岩中的含量可高达30%(朱金初等,2011)。Rosenberg(1972)认为高F含量可以指示岩浆期形成的黄玉。熔体中的Li和F含量也影响着铌钽矿物的溶解度,在高度分异的富集Li和F的过铝质花岗岩熔体中,钽铁矿比铌铁矿晚饱和结晶(Linnen, 1998),并且粘度和固相线温度低,演化充分(Wyllie and Tuttle, 1961; Manning et al., 1981; Dingwell et al., 1985; London et al., 1993; Xiong et al., 2002),这些对云英岩和相关矿床的形成十分有利。与之类似的,癞子岭岩体边部431岩脉的形成,是由于Li-F等挥发分达到饱和的过铝质硅酸盐岩浆,演化之后形成了硅酸盐部分和富集卤族元素的部分,分别结晶为翁岗岩和黄英岩(Huang et al., 2015)。癞子岭云英岩与该岩脉中黄英岩造岩矿物组成相似,包括铁锂云母、黄玉和石英,它们的全岩地球化学特征均为强过铝,  $K_2O > Na_2O$  和富F等。癞子岭云英岩的形成与癞子岭岩体的花岗岩分异演化有关,它可能是近顶部的钠长花岗岩进一步演化之后形成的富含Li, F, P等挥发份和W, Sn, Ta, Nb等成矿元素的硅酸质熔体,随着铁锂云母和黄玉不断结晶,体系中F活度不断降低,含F络合物形式存在的成矿元素开始解聚,并结晶沉淀。而与白云母为主要造岩矿物的云英岩相对比,Li和F的含量不仅影响了云母演化的方向,并且对于发育的成矿作用的类型(钨锡为主)也有很大的影响。

## 7 结论

云英岩作为研究花岗岩岩浆-热液体系成岩成矿过程的重要窗口之一,提供了大量新的岩石学、矿物学、地球化学信息,这些信息有助于提高我们对花岗岩熔体的岩浆-热液演化和成岩成矿

过程的认识。

(1) 全岩组成以及云母和锆石的化学组成,揭示癞子岭云英岩具有与许多高演化稀有金属花岗岩或伟晶岩相当的演化程度,可能是钠长石花岗岩进一步分异演化的产物。

(2) 癞子岭云英岩具显著的Nb-Ta-W-Sn成矿作用,主要体现为铌铁矿族矿物、锡石和黑钨矿三种氧化物,且具有明显的岩浆成因特征。

(3) F在癞子岭云英岩成岩成矿过程中起到非常重要的作用。癞子岭云英岩与顶部的伟晶岩是否有成因联系,还有待对两者更详细的工作来深入探讨。

**致谢:** 感谢匿名审稿人对本文提出的宝贵意见和建议。

## 参考文献(References):

- 陈宝泉. 2008. 福建南平西坑铌钽矿区玉帝庵矿段含矿伟晶岩特征[J]. 福建地质, 27(3): 281-288.
- 陈骏, 陆建军, 陈卫峰, 等. 2008. 南岭地区钨锡铌钽花岗岩及其成矿作用[J]. 高校地质学报, 14(4): 459-473.
- 董小花, 毕献武, 胡瑞忠, 等. 2011. 湖南瑶岗仙石英脉型黑钨矿床成矿流体特征[J]. 矿物岩石, 31(2): 54-60.
- 古林. 2009. 荡坪钨矿九西矿区云英岩型钨矿床生产期探矿实践[J]. 有色金属科学与工程, 23(1): 4-6.
- 郭春丽, 蒯志永, 王登红, 等. 2008. 赣南海淘锡坑钨多金属矿床花岗岩和云英岩岩石特征及云英岩中白云母 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 定年[J]. 地质学报, 82(9): 1274-1284.
- 郭文魁. 1983. 西华山钨矿床的金属矿化作用: 一个与岩浆后期渗透相联系的热液脉矿的实例[J]. 矿床地质, 2(2): 1-14.
- 胡欢, 王汝成, 张爱铖, 等. 2003. 江西雅山黄玉锂云母花岗岩中钽矿物的电子探针研究[J]. 地球化学, 32(1): 63-75.
- 胡受奚, 叶瑛, 方长泉. 2004. 交代蚀变岩岩石学及其找矿意义[M]. 北京: 地质出版社.
- 李胜虎, 李建康, 张德会, 等. 2015. 广西栗木钨锡多金属矿床的成矿流体演化及其对成矿过程的制约[J]. 岩石学报, 31(4): 954-966.
- 毛景文, 李红艳, Guy B, 等. 1996. 湖南柿竹园矽卡岩-云英岩型W-Sn-Mo-Bi矿床地质和成矿作用[J]. 矿床地质, 15(1): 1-15.
- 沈敢富. 1994. 湘南香花铺云英伟晶岩研探[J]. 地质论评, 40(4): 296-307.
- 王汾连, 赵太平, 陈伟. 2012. 铌钽矿研究进展和攀西地区铌钽矿成因初探[J]. 矿床地质, 31(2): 293-308.
- 王汝成, 谢磊, 陆建军, 等. 2017. 南岭及邻区中生代含锡花岗岩的多样性: 显著的矿物特征差异[J]. 中国科学(D辑), 47(11): 1257-1268.
- 王旭东, 倪培, 袁顺达, 等. 2012. 江西黄沙石英脉型钨矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 28(1): 122-132.
- 王雅静. 1992. 广西花山锡石云英岩型矿床包裹体地球化学特征及其地质找矿意义[J]. 矿产与地质, 6(6): 454-459.
- 王幼明, 段嘉瑞, 周崇智. 1994. 香花岭岩浆底辟伸展构造及其控矿的研究[J]. 矿产与地质, 8(2): 88-92.

- 文春华, 罗小亚, 李胜苗. 2016. 湖南道县正冲稀有金属矿床云英岩地球化学特征及对成矿的约束[J]. 桂林理工大学学报, 36(1): 90-98.
- 吴胜华, 戴盼, 王旭东. 2016. 柿竹园钨多金属矽卡岩-云英岩与铅锌银矿脉 C、H、O、Pb 同位素地球化学研究[J]. 矿床地质, 35(3): 633-647.
- 熊小林, 朱金初, 饶冰. 1996. 黄玉云英岩成因的初步实验研究[J]. 科学通报, 41(10): 917-919.
- 杨超群. 1989. 柿竹园超大型钨-锡-钼-铋-铍矿床形成的条件[J]. 矿物岩石地球化学通讯, (4): 231-232.
- 于阿朋, 王汝成, 朱金初, 等. 2010. 广西花山花岗岩云英岩化分带与锡成矿过程的矿物学研究[J]. 高校地质学报, 16(3): 281-293.
- 喻良桂. 2006. 钠长石化、锂云母化花岗岩型钽铌矿床特征及其成矿地质规律[J]. 有色金属(矿山部分), 58(3): 24-27.
- 袁忠信, 白鸽, 杨岳清. 1987. 稀有金属花岗岩型矿床成因讨论[J]. 矿床地质, 61(1): 88-94.
- 钟江临, 李楚平. 2006. 湖南香花岭矽卡岩型锡矿床地质特征及控矿因素分析[J]. 矿产与地质, 20(2): 147-15.
- 周凤英, 朱金初, 王汝成. 1995. 癞子岭黄玉云英岩中流体-熔融包裹体研究——黄玉云英岩成因的探讨[J]. 矿物学报, 15(3): 259-264.
- 朱金初, 刘伟新, 周凤英. 1993. 香花岭 431 岩脉中翁岗岩和黄英岩及空间分带和成因关系[J]. 岩石学报, 9(2): 158-166.
- 朱金初, 王汝成, 陆建军, 等. 2011. 湘南癞子岭花岗岩体分异演化和成岩成矿[J]. 高校地质学报, 17(3): 381-392.
- 朱金初, 吴长年. 2000. 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉岩浆—热液演化及成因[J]. 高校地质学报, 6(1): 40-52.
- Ballouard C, Marc Poujol M, Boulvais P, et al. 2016. Nb-Ta fractionation in peraluminous granites: a marker of the magmatic-hydrothermal transition [J]. *Geology*, 44: 231-234.
- Beus A A, Severov V A, Sitnin A A, et al. 1962. Albitized and Greisenized Granites (apogranites) [M]. Moscow: Nauka Press.
- Breiter K, Vaňková M, Galiová M V, et al. 2017. Lithium and trace-element concentrations in trioctahedral micas from granites of different geochemical types measured via laser ablation ICP-MS [J]. *Mineralogical Magazine*, 81(1): 15-34.
- Černý P and Ercit T S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited [J]. *The Canadian Mineralogist*, 43(6): 2005-2026.
- Che X D, Linnen R L, Wang R C, et al. 2013. Tungsten solubility in evolved granitic melts: An evaluation of magmatic wolframite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106(4): 84-98.
- David K, Schiano P and Allegre C J. 2000. Assessment of the Zr/Hf fractionation in oceanic basalts and continental materials during petrogenetic processes [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 178(3-4): 285-301.
- Dingwell D B, Scarfe C M and Cronin D J. 1985. The effect of fluorine on viscosities in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , implications for phonolites, trachytes and rhyolites [J]. *American Mineralogist*, 70(1-2): 80-87.
- Dostal J and Chatterjee A K. 2000. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada) [J]. *Chemical Geology*, 163(1): 207-218.
- Dupuy C, Liotard J M and Dostal J. 1992. Zr/Hf fractionation in intraplate basaltic rocks: Carbonate metasomatism in the mantle source [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56(6): 2417-2423.
- Glyuk D S and Anfilogov V N. 1973. Phase equilibria in the system granite-H<sub>2</sub>O-HF at a pressure of 1000 kg/cm<sup>2</sup> [J]. *Geochemistry International*, 10: 321-324.
- Huang F F, Wang R C, Xie L, et al. 2015. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: An electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite [J]. *Ore Geology Reviews*, 65(4): 761-778.
- Li J, Huang X L, He P L, et al. 2015. In situ analyses of micas in the Yashan granite, South China: Constraints on magmatic and hydrothermal evolutions of W and Ta-Nb bearing granites [J]. *Ore Geology Reviews*, 65(4): 793-810.
- Linnen R L and Cuney M. 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization [J]. *Journal of Post Keynesian Economics*, 1(1): 6-15.
- Linnen R L and Keppeler H. 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(18): 3293-3301.
- Linnen R L. 1998. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li + F: Constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites [J]. *Economic Geology*, 93(7): 1013-1025.
- Liu Y, Hu Z, Gao S, et al. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- London D, Morgan G B, Babb H A, et al. 1993. Behaviour and effects of phosphorus in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  at 200 MPa (H<sub>2</sub>O) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 113: 450-465.
- London D and Morgan G B. 2017. Experimental crystallization of the macusani Obsidian, with applications to lithium-rich granitic pegmatites [J]. *Journal of Petrology*, 58(5): 1005-1030.
- Manning D A C. 1981. The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76: 206-215.
- Qi L, Hu J and Conrad D G. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 51(3): 507-513.
- Rao C, Wang R C, Hu H, et al. 2009. Complex internal textures in oxide minerals from the Nanping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian province, Southeastern China [J]. *Canadian Mineralogist*, 47(5): 1195-1212.
- Rieder M, Hybler J, Smrčok L, et al. 1996. Refinement of the crystal structure of zinnwaldite 2M1 [J]. *European Journal of Mineralogy*, 8(6): 1241-1248.
- Rosenberg P E. 1972. Compositional variations in synthetic topaz [J]. *American Mineralogist*, 57: 169-187.
- Shcherba G N. 1970a. Greisens [J]. *International Geology Review*, 12(2): 114-150.
- Shcherba G N. 1970b. Greisens (Part 2) [J]. *International Geology Review*, 12(3): 239-255.
- Štemprok M, Pivec E and Langrová A. 2005. The petrogenesis of a wolframite-bearing greisen in the Vykmánov granite stocks, Western

- Krušné hory pluton (Czech Republic) [J]. *Bulletin of Geosciences*, 80 (3): 163–184.
- Štemprok M. 1987. Greisenization (a review) [J]. *Geologische Rundschau*, 76 (1): 169–175.
- Štemprok M. 1990. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas [J]. *Mineralium Deposita*, 25(3): 205–212.
- Štemprok M. 2016. Drill hole CS-1 penetrating the Cinovec/Zinnwald granite cupola (Czech Republic): an A-type granite with important hydrothermal mineralization [J]. *Journal of Geosciences*, 61(4): 395–423.
- Tindle A G and Breaks F W. 1998. Oxide minerals of the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario [J]. *Canadian Mineralogist*, 36(5): 609–635.
- Wright J H and Kwak T A P. 1989. Tin-bearing greisens of Mount Bischoff, northwestern Tasmania, Australia. *Econ Geol* [J]. *Economic Geology*, 84 (3): 551–574.
- Wyllie P J and Tuttle O F. 1961. Experimental investigation for silicate systems containing two volatile components. Part II. The effect of NH<sub>3</sub> and HF in addition to H<sub>2</sub>O on the melting temperature of albite granite [J]. *American Journal of Science*, 259(2): 128–143.
- Xie L, Wang R C, Groat L A, et al. 2015. A combined EMPA and LA-ICP-MS study of Li-bearing mica and Sn–Ti oxide minerals from the Qiguling topaz rhyolite (Qitianling District, China): The role of fluorine in origin of tin mineralization [J]. *Ore Geology Reviews*, 65(4): 779–792.
- Xie L, Wang R C, Che X D, et al. 2016. Tracking magmatic and hydrothermal Nb–Ta–W–Sn fractionation using mineral textures and composition: A case study from the late Cretaceous Jiepailing ore district in the Nanling Range in South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 78: 300–321.
- Xie L, Wang Z J, Wang R C, et al. 2018. Mineralogical constraints on the genesis of W–Nb–Ta mineralization in the Laiziling granite (Xianghualing district, south China) [J]. *Ore Geology Reviews*, 95: 695–712.
- Xiong X L, Rao B, Chen F R, et al. 2002. Crystallization and melting experiments of a fluorine-rich leucogranite from the Xianghualing Pluton, South China, at 150 MPa and H<sub>2</sub>O-saturated conditions [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21(2): 175–188.
- Yin L, Pollard P J, Hu S, et al. 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta–Nb–Li deposit, Jiangxi Province, South China [J]. *Economic Geology & the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 90(3): 577–585.
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, et al. 2008. A precise U–Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China) [J]. *Mineralium Deposita*, 43(4): 375–382.
- Zaraisky G P, Aksyuk A M, Devyatova V N, et al. 2008. Zr/Hf ratio as an indicator of fractionation of rare-metal granites by the example of the Kukulbei complex, eastern Transbaikalia [J]. *Petrology*, 16(7): 710–736.
- Zhu Z Y, Wang R C, Che X D, et al. 2015. Magmatic-hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb–Ta–Zr minerals [J]. *Ore Geology Reviews*, 65(4): 749–760.