

秦锦华, 刘善宝, 郭志强, 等. 赣南斑岩锡矿田云英岩型锂矿中锂的赋存状态研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 546–557. DOI: [10.15898/j.ykcs.202301040002](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202301040002).

QIN Jinhua, LIU Shanbao, GUO Zhiqiang, et al. Occurrence State of Lithium of a Greisen-Type Lithium Deposit in the Porphyry Sn-Ore Field, Southern Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 546–557. DOI: [10.15898/j.ykcs.202301040002](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202301040002).

赣南斑岩锡矿田云英岩型锂矿中锂的赋存状态研究

秦锦华¹, 刘善宝^{1*}, 郭志强², 王成辉¹, 张树德³, 钟先源³

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;

3. 崇义章源投资控股有限公司, 江西 崇义 341300)

摘要: 云英岩型锂矿作为近年来新的锂矿类型, 具有重要的理论研究和经济价值。然而, 在中国南岭及其周缘世界级的钨锡成矿省中, 伴生云英岩型锂矿化的综合评价却稍显不足。本课题组在赣南岩背斑岩锡矿田新发现了云英岩型的锂矿, 矿体产于密坑山岩体与上覆鸡笼嶂组火山岩的接触带附近的云英岩带内, 发育三种矿化类型: 云英岩带型和花岗岩、火山岩内的含锂云母-石英脉型。矿体中 Li_2O 的含量最高可达 1.04%, 主要集中于 0.2%~0.3%, 具有显著的综合利用价值。为了确定云英岩型锂矿中 Li 的赋存状态及 Li、Sn 之间的关系等特征, 本文开展了详细的镜下观察, 扫描电镜、电子探针和 LA-ICP-MS 分析, 确定了岩背矿田不同于国内外其他典型云英岩型锂矿床大量发育锂云母-铁锂云母系列, 其 Li 载体矿物主要为黑鳞云母, 具有高 Si、Al、K、Fe、Li 的特征, 且未经历极端的流体分异演化过程。Li 的成矿主要与矿区分含斑细粒花岗岩有关, 在岩浆晚期高温热液阶段与 Sn 共同富集, 并以 $\text{Si}^{4+}+\text{Li}^+\leftrightarrow\text{Al}^{\text{IV}}+\text{Fe}^{\text{T}}$ 耦合类质同象形式进入云母。

关键词: 斑岩锡矿田; 锂; 黑鳞云母; 扫描电镜; 电子探针; 云英岩; 赋存状态

要点:

(1) 基于扫描电镜和电子探针分析, 在赣南岩背斑岩锡矿田首次发现了云英岩型的锂矿。

(2) Li 赋存于黑鳞云母之中, 主要的类质同象形式为 $\text{Si}^{4+}+\text{Li}^+\leftrightarrow\text{Al}^{\text{IV}}+\text{Fe}^{\text{T}}$ 。

(3) Li 和 Sn 共同富集于岩浆期后的高温气液阶段。

中图分类号: P575

文献标识码: A

随着近年来富锂云母的提取技术不断取得新突破^[1], 钨锡矿伴生的富锂云母逐渐成为重要的新型锂资源之一。Shi 等^[2]和 Gao 等^[3]研究报道了内蒙古维拉斯托锡多金属矿中锂云母和铁锂云母, 且该矿床近年发现和报道了新类型的锂矿——隐爆角砾岩型锂矿; Breiter 等^[4]报道了德国东 Erzgebirge 的 Cínovec Li-Sn-W 矿床的 Fe-Li 云母系列, 富锂云

母也具有显著的开发利用价值。

中国南岭成矿带及其周缘作为中国最为重要的 W、Sn、Pb、Zn、稀土元素 (REEs)、稀有金属、非金属等成矿省^[5-7], 发育大量以广西栗木矿床、江西宜春 414、狮子岭、江西横峰葛源等为代表的蚀变花岗岩型锂矿^[8-14], 具有极佳的成锂矿条件和资源潜力。近年来, 虽涌现出不少关于钨锡矿伴生云

收稿日期: 2023-01-04; 修回日期: 2024-03-08; 接受日期: 2024-03-14

基金项目: 国家重点研发计划项目课题“南岭钨锡多金属矿集区三维综合探测与深部成矿预测”(2022YFC2905101); 中国地质调查局地质调查项目“中国矿产地质志”(DD20221684, DD20190379); 中国地质科学院基本业务费项目“江西会昌淘锡坝—岩背矿田多期成锡机制研究”(KK2218)

第一作者: 秦锦华, 博士, 副研究员, 主要从事多金属矿床成因和成矿系列研究。E-mail: qjh1992@qq.com。

通信作者: 刘善宝, 博士, 研究员, 主要从事矿产勘查工作。E-mail: 343416535@qq.com。

英岩型锂矿的报道^[15-21],但针对于该类型锂矿的成矿特征、钨锡成矿与锂成矿的关系等研究仍然薄弱。已有前研究显示,云英岩型锂矿包括两种类型:①发育于钨(钨锡)矿中的云英岩型锂矿,如中国江西大湖塘、漂塘、茅坪,捷克的 Cinovic、Krásno,法国 Echassières 的 Beauvoir、uvoir 等^[16-18];②发育于锡矿之中的云英岩型锂矿,如中国广西大厂、湖南香花岭、内蒙古维拉斯托等、湖南香花岭,内蒙古维拉斯托等^[19-20,22]。关于两种类型锂矿化,以往的报道均认为其主要的锂矿物为锂云母-铁锂云母系列。然而,一些报道显示,部分富锂云英岩中,锂矿物以低锂云母类为主,且显示出巨大找矿潜力^[23]。因此,进一步开展云英岩型锂矿中 Li 赋存状态研究,对于提高成矿规律认识以及找矿勘查具有重大意义。

南岭及其周缘发育伴生云英岩型锂矿的钨锡矿主要赋矿围岩有显著差异。南岭中西部及其外围以上古生界碳酸盐岩和碎屑岩为主(矽卡岩型和热液脉型白钨矿、锡矿);东部主要赋存于下古生界—元古界浅变质基底(石英脉型钨锡矿)。然而,发育于白垩纪中酸性火山岩与花岗岩接触带内,目前中国最大的独立斑岩型锡矿田——岩背矿田,目前未见有云英岩型锂矿化的相关报道。本课题组在岩背斑岩锡矿田内密坑山岩基与中生代火山岩接触带附近

新发现了颇具规模的厚层状云英岩型锂矿化。但由于以往重视程度不够,以及发育的云英岩带规模、产状、富锂云母的含量变化较大,导致云英岩型锂矿成矿规律研究和综合利用难度较大。为了进一步查明岩背斑岩锡矿田内云英岩中 Li 的赋存状态和 Li、Sn 之间的关系,本文在详实的野外地质调查基础上,对样品开展了镜下观察,应用扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)分析技术对不同产状的云英岩中的云母开展精细的矿物学研究。

1 地质特征

赣南位于南岭成矿带的东段,东邻武夷山成矿带,西接南北向的诸广山—万洋山岩浆岩带,由崇义—大余—上犹、于都—赣县、全南—定南—龙南、会昌、石城 5 个矿集区组成。岩背锡矿田位于赣南东部会昌锡矿集区内,大地构造位置上位于华夏陆块之南岭隆起带与武功山—北武夷隆起带交接部位的会昌盆地内(图 1a)。该区域以中生代构造活动强烈发育为特征,构造变形复杂,岩浆活动频繁,成矿条件十分优越,发育丰富的铜、锡、金多金属矿产,构成了武夷有色、贵金属重要成矿带。带内锡矿分布于武夷山成矿带西侧,包括中北段的石城锡矿集区和中南段的岩背矿田,发育岩背、淘锡坝、凤凰崇、

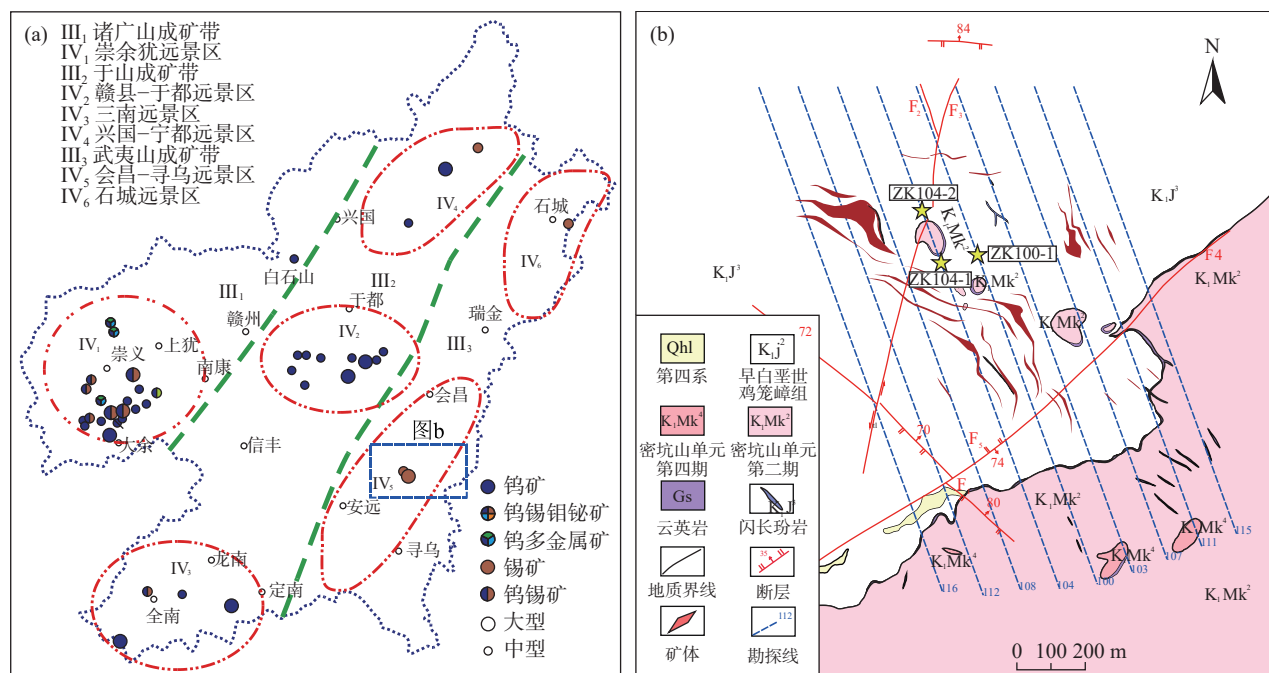


图1 (a) 江西省钨锡多金属矿集区分布图(据王登红等^[24]); (b) 岩背矿田淘锡坝矿区地质图(据赣南队报告)

Fig. 1 (a) Distribution map of W and Sn ore concentrated area in Jiangxi Province (Modified by Wang, et al^[24]); (b) Geological map of Taosiba deposit in Yanbei ore field.

苦竹寨、矿背、松岭、石城等一系列大中型锡矿床^[25-27]。

淘锡坝矿床位于岩背锡矿田之西北,主要出露早白垩—第四系的沉积盖层。白垩系上统白垩组(K_2b)为泥岩、细砂岩,分布在矿田的北东部,与成矿关系不大。早白垩世鸡笼嶂组(K_2j)广泛发育于矿区,包括4个岩性段,主要岩相为英安质凝灰熔岩、流纹质凝灰熔岩、英安岩、火山角砾岩,是锡矿最主要的赋矿层位。区域上主要发育NE、EW、NW和NNE向的断裂,大致呈环形围绕密坑山岩基排列(图1b)。如NNE向断裂带主要为鹰潭—安远、石城—寻乌断裂带;EW向断裂带主要为龙南—寻乌断裂带;NW向断裂带主要为会昌—上杭断裂带;NE向断裂带主要为龙南—安远断裂带。不同断裂带的交汇部位控制了本区火山-侵入杂岩系的生成和分布,并决定了本区锡多金属矿床的产出^[28]。矿区发育多期岩浆活动,其中以密坑山岩基最为主要,是矿区主要的锡矿成矿来源和赋矿围岩。矿区发育的锡矿床(点)均围绕着密坑山岩基呈环状分布。从早到晚,密坑山岩基发育5个主要的岩相:巨斑斑细粒黑云母钾长花岗岩→粗斑细粒黑云母花岗岩→中粗斑细粒黑云母花岗岩→细粒黑云母花岗岩→花岗岩,形成时代为142~135.5Ma^[29-32]。成矿期后还发育一期闪长玢岩,截穿和破坏矿体,形成时代为109.9~107Ma^[33-34]。

2 实验部分

2.1 实验样品

此次用于扫描电镜图像采集、电子探针分析和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微量分析的样品,主要采集于岩背矿田淘锡坝矿区中部104线和100线钻孔ZK104-1和ZK100-1之中。样品的类型包括云英岩、云英岩化花岗岩、云母-石英脉。其中云英岩和云英岩化花岗岩主要采集于ZK100-1内419~511m处,云母-石英脉主要采集于ZK104-1内178~219m处。

2.2 样品测试

岩石和矿石样品在中国地质科学院矿产资源研究所开展探针片制备。显微照片的拍摄是在搭载DP26照相系统的OLYMPUS BX51偏光显微镜上完成。背散射电子(BSE)微区图像拍摄是在中国地质科学院矿产资源研究所完成,仪器型号为PHENOM XL台式扫描电镜。样品测试时,操作环境温度为15~30℃,分别使用高真空和低真空两种模式相结合,加速电压为15kV,电流为20nA。

云母主量元素测试在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,仪器型号为JXA-8230。具体实验条件为:加速电压15kV,电流20nA,束斑直径5 μ m。分析测试中Si、Na、Al元素含量用硬玉标样测试,Mg元素含量用镁橄榄石标样测试,K元素含量用钾长石标样测试,Ca元素含量用硅灰石标样测试,Fe元素含量用赤铁矿标样测试,Ti元素含量用金红石标样测试,P元素含量用磷灰石标样测试,Mn元素含量用氧化锰标样测试,Cr元素含量用氧化铬标样测试。Cs、Sr、Nb、Ta特征峰的测定时间设定为20s,其他元素氧化物特征峰的测定时间设定为10s,相应的所有氧化物背景的测定时间设定为5s。绝大部分元素在电子探针分析时的检测限为 $100\times 10^{-6}\sim 300\times 10^{-6}$,部分元素检测限优于 100×10^{-6} 。

云母的LA-ICP-MS微量元素分析在国家地质实验测试中心完成。测试在ASI J-200 343nm飞秒激光和X-Series电感耦合等离子体质谱仪联机系统上进行,以人工合成的硅酸盐玻璃标准物质NIST SRM610和SRM612作为标样,每完成10个样品点测试一组标样以监测仪器运行状态,以He作为运移样品剥蚀颗粒的载气,样品信号采集时间为20s,空白背景值采集时间为30s。具体实验参数和测试条件见表1。测试过程中采用点方式剥蚀颗粒束斑直径25 μ m,频率6Hz,能量密度8J/cm²。实验测定了云母的以下同位素:⁷Li、⁹Be、⁴⁵Sc、⁴⁷Ti、⁵¹V、⁵³Cr、⁵⁵Mn、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁷²Ge、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、⁹⁰Zr、⁹³Nb、⁹⁵Mo、¹¹⁸Sn、¹³³Cs、¹³⁷Ba、¹⁷⁹Hf、¹⁸¹Ta、¹⁸²W、²⁰⁸Pb、²³⁸U。

2.3 数据处理

电子探针分析的云母数据均经过ZAF校正,云母的Li₂O含量计算方法据Tischendorf等^[35]。LA-ICP-MS微量元素分析数据采用EPMA测试的各点位SiO₂含量作为云母的内标,采用内标数据还原方案,通过内部标准化的数据简化方案获得精确的微量元素数据,数据处理采用的软件为ICPMS DataCal,具体流程见Liu等^[36]。

3 分析结果

3.1 成矿期次和富锂云母特征

基于详实的野外地质调查并结合室内薄片鉴定,此次研究划分出岩背矿田淘锡坝锡矿的矿化期次:(I)高温气化热液期;(II)中温热液期;(III)中-低温热液期。其中,高温气化热液期进一步划分为三个阶段:I-1云英岩阶段;I-2石英-黄玉阶段;I-3石

表 1 云母中微量元素测定 LA-ICP-MS 仪器设定参数

Table 1 Measurement conditions for LA-ICP-MS analysis of trace elements in mica.

激光参数		ICP-MS 参数	
实验条件		实验条件	
激光源	ASI J-200 飞秒激光	ICP-MS 系统	X-Series 电感耦合等离子体质谱仪
波长	343nm	功率	1400W
脉冲宽度	20ns	冷却气(Ar)流速	13.5L/min
激光束	均值化平顶光束	辅助气(He)流速	0.85L/min
脉冲能量	0.01~0.1mJ/pulse	传输气(He)流速	0.25L/min
能量密度	8J/cm ²	传输气(Ar)流速	0.9L/min
焦点	表面	扫描模式	峰跳跃模式
光栅扫描速度	6Hz	获取模式	时间分辨分析
束斑直径	25μm	持续分析时间	70s

英-云母阶段。中温热液期划分为: II -1 锡石-硫化物阶段; II -2 黑鳞云母-辉钼矿-石英阶段; II -3 多金属硫化物阶段。中-低温热液期划分为: III -1 辉钼矿阶段; III -2 萤石-叶蜡石阶段 (图 2)。锂矿化主要有三种产状: ①发育于高温气化热液期 (I) 云英岩阶段 (I -1), 产于云英岩化似斑状黑云母花岗岩或云英岩之中。钻孔 ZK100-1 中见多层云英岩, Li₂O 含量 0.2% ~ 0.3%。其中, 在强云英岩化部位云母含量超过 80%, Li₂O 含量达 0.7%。该阶段主要的矿物组合为石英、黑鳞云母、锡石、黄玉, 蚀变类型主要为云英岩化、硅化、黄玉化蚀变; ②发育于斑状黑云母花岗岩内的晚期云母-石英脉之中; ③发育于火山岩内的晚期云母-石英脉之中。后两类脉体在矿床内分布广泛, 发育于黑鳞云母-辉钼矿-石英阶段 (II -2)。

脉体呈陡立状 (近于直立) 切穿早期的云英岩化带、硅化-黄铁矿化带、硅化黑云母化带。接触边界平直且延伸较远, 脉体宽度不大, 普遍为 2 ~ 5cm。脉体内部主要矿物组合为黑鳞云母、锡石、黑钨矿、辉钼矿、石英、萤石等, 其中黑钨矿和锡石分布于黑鳞云母颗粒的间隙之中, 并被晚期的辉钼矿和萤石细脉穿切。脉体中黑鳞云母含量较高, 介于 30% ~ 80%。

①发育于云英岩阶段的云母 (类型一): 呈鳞片状产出, 粒径较小, 呈密集浸染状、稀疏浸染状、团块状产出于云英岩带内, 粒径均较小, 普遍集中于 0.25 ~ 0.5mm, 单偏光镜下呈浅黄褐色-浅黄绿色-浅绿粉色多色性, 一组极完全解理。正交偏光镜下具有二级黄 ~ 三级蓝绿干涉色, 平行消光, 部分区域发育轻微绿泥石化 (图 3 中 a、b、e、f、g); ②发育于斑

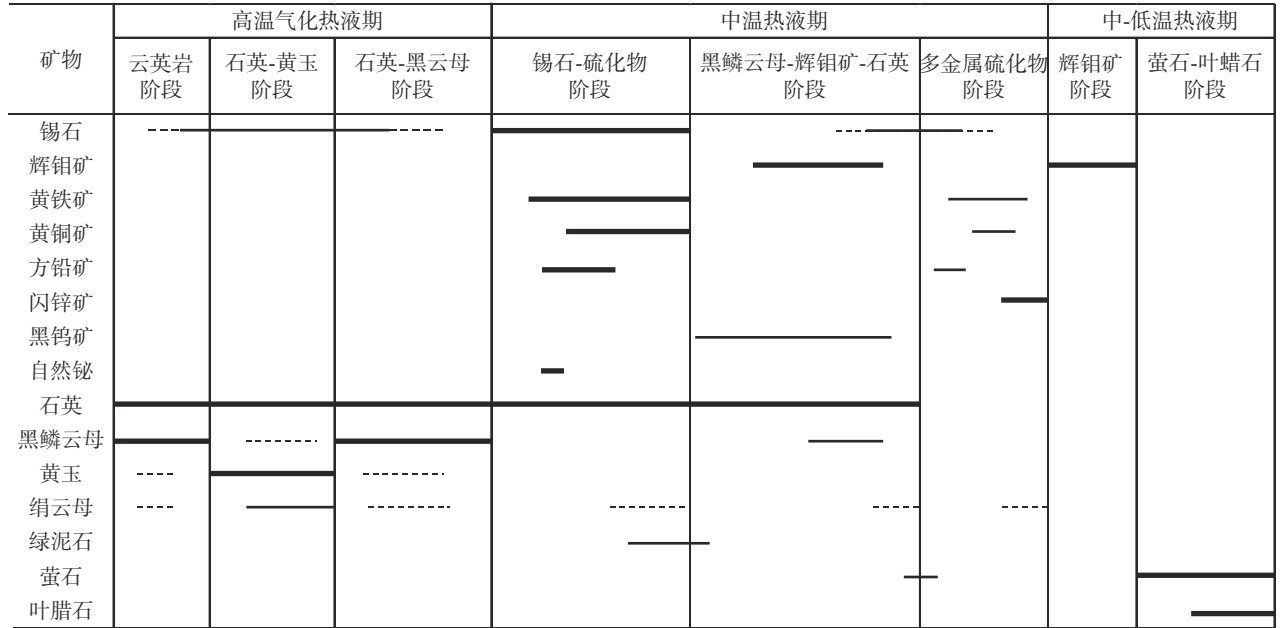
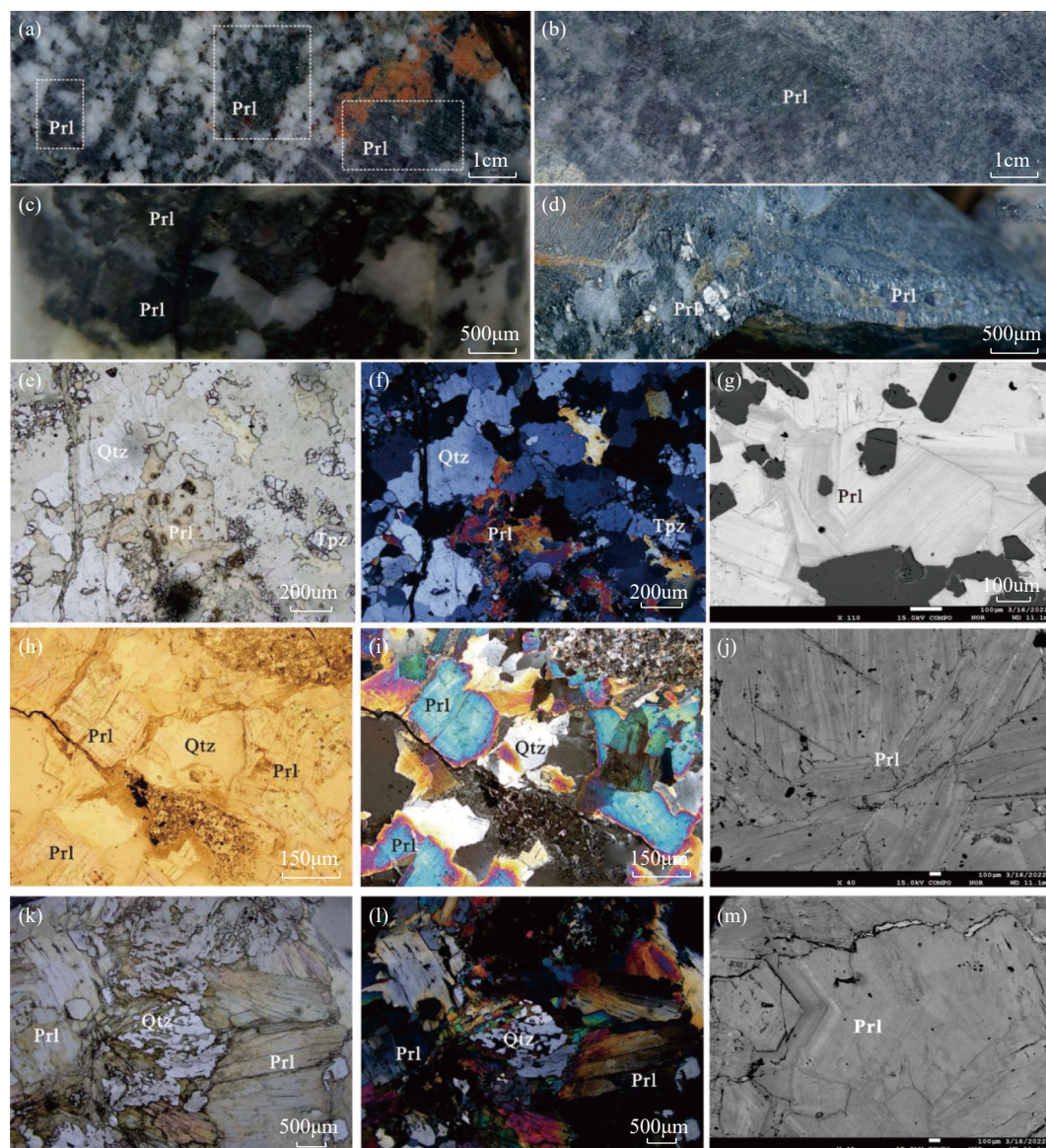


图2 淘锡坝矿区矿物生成顺序图

Fig. 2 Mineral sequences of Taoxiba deposit in Yanbei ore field.



a~d 为野外照片, e~m 为显微照片和背散射图像; a、b、e、f、g 为云英岩; c、h、i、j 为火山岩中的云母-石英脉; d、k、l、m 为花岗岩中的云母-石英脉。Prl—黑鳞云母; Qtz—石英; Tpz—黄玉。

a-d: Field photographs; e-m: Micrographs and BSE images; a, b, e, f, g: Greisen; c, h, i, j: Mica-quartz veins in volcanic rocks; d, k, l, m: Mica-quartz veins in granite. Prl—Protolithionite; Qtz—Quartz; Tpz—Topaz.

图3 岩背矿田淘锡坝云英岩型锂矿野外照片、显微照片和背散射图像

Fig. 3 Field photographs, micrographs and BSE images of greisen-type Li ore from Taosiba deposit in Yanbei ore field.

状黑云母花岗岩内的石英脉之中的云母(类型二):呈大片状集合体产出,粒径集中于1~4mm,部分可达10mm。单偏光镜下呈浅褐绿色-浅白粉色多色性,一组及完全解理,正低突起。二级~三级干涉色,平行消光(图3中c、h、i、j);③发育于火山岩内石英脉之中的云母(类型三):呈片状产出,粒径为3~5mm,单偏光镜下呈浅黄褐色-浅黄绿色-浅绿粉色多色性,一组极完全解理。正交偏光镜下呈二级黄干涉色,最高可见二级蓝绿,干涉色随环带变化,平行消光(图3中d、k、l、m)。BSE图像上,三种类型

云母均可见清晰的云母韵律环带,除类型(一)云母中发育微弱的绿泥石化交代现象之外,未见其他矿物包裹体或与其他造岩矿物呈交代反应关系(图3中g、j、m)。

3.2 云母成分特征

岩背矿田淘锡坝矿区云母中, SiO_2 含量范围为37.19%~42.09%,平均值39.68%; TiO_2 含量变化范围0%~0.63%,平均值0.31%; Al_2O_3 含量变化范围18.02%~20.94%,平均值19.71%; FeO 含量变化范围18.08%~28.34%,平均值22.50%; K_2O 含量变化

范围 9.54% ~ 10.31%, 平均值 9.88%; MgO 含量变化范围 0.03% ~ 0.61%, 平均值 0.42%; Li₂O^{*} 含量变化范围 1.12% ~ 2.53%, 平均值 1.84%; MnO、CaO 和 Na₂O 含量均低于 1%(表 2)。利用 LA-ICP-MS 对不同产状锂矿体中的云母进行分析, 并与电子探针结果计算的 Li₂O 含量进行对比。显示云英岩中云母的 Li 含量为 4086.20 ~ 8396.71μg/g, 云母-石英脉中 Li 含量为 4987.13 ~ 9670.92μg/g, 分别换算得到 Li₂O[#] 含量为 0.87% ~ 1.80% 和 1.07% ~ 2.08%, 与利用 Tischendorf 等^[35] 方法的计算结果类似(表 2)。

表 2 岩背矿田淘锡坝锡矿云母化学成分

Table 2 The chemical compositions of mica from Taoxiba deposit in Yanbei ore field.

组分	Mica-1(云英岩中云母) 中各成分测定值 (n=8, %)						Mica-2(石英-云母脉中云母) 中各成分测定值 (n=47, %)					
	极小值	上四分位	中位值	下四分位	极大值	平均值	极小值	上四分位	中位值	下四分位	极大值	平均值
SiO ₂	37.19	37.75	38.38	39.19	41.84	38.62	39.03	39.47	39.99	40.49	42.09	40.20
TiO ₂	0.00	0.13	0.26	0.44	0.63	0.28	0.00	0.05	0.13	0.17	0.34	0.13
Al ₂ O ₃	18.02	18.46	18.86	19.80	20.94	19.10	19.53	20.06	20.29	20.60	20.89	20.31
FeO	19.74	22.83	25.38	25.74	28.34	24.35	18.08	21.34	21.60	22.86	23.64	21.77
MnO	0.49	0.53	0.57	0.59	0.63	0.56	0.44	0.51	0.55	0.59	0.79	0.56
MgO	0.21	0.37	0.48	0.53	0.61	0.44	0.03	0.08	0.09	0.09	0.14	0.09
CaO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.06	0.08	0.15	0.17	0.48	0.15	0.16	0.20	0.22	0.25	0.31	0.22
K ₂ O	9.65	9.80	9.88	9.91	10.31	9.89	9.54	9.80	9.86	9.92	10.15	9.86
Rb ₂ O	0.01	0.16	0.18	0.20	0.28	0.17	0.09	0.18	0.22	0.24	0.34	0.21
F	1.28	1.80	2.23	2.88	3.09	2.30	1.93	2.72	2.94	3.30	3.69	2.99
Cl	0.02	0.08	0.11	0.13	0.32	0.11	0.11	0.15	0.15	0.19	0.22	0.16
Li ₂ O [*]	1.12	1.28	1.46	1.70	2.46	1.53	1.65	1.78	1.93	2.07	2.53	1.99
Li ₂ O [#]	0.87	1.08	1.31	1.59	1.80	1.32	1.07	1.49	1.66	1.85	2.08	1.63
H ₂ O [*]	2.39	2.53	2.79	2.98	3.17	2.76	2.21	2.36	2.48	2.64	2.99	2.52
以 22 个 O 原子为基准计算(%)												
Si	5.82	5.90	5.95	6.02	6.13	5.96	5.97	6.02	6.06	6.09	6.23	6.06
Al ^{IV}	1.87	1.98	2.05	2.10	2.18	2.04	1.77	1.92	1.94	1.99	2.03	1.94
Al ^{VI}	1.23	1.29	1.37	1.57	1.74	1.43	1.56	1.62	1.67	1.70	1.87	1.67
Ti	0.00	0.02	0.03	0.05	0.07	0.03	0.00	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01
Fe	2.42	2.93	3.30	3.39	3.67	3.15	2.24	2.66	2.72	2.92	3.03	2.75
Mn	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.10	0.07
Mg	0.05	0.08	0.11	0.12	0.14	0.10	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
Li [*]	0.71	0.81	0.91	1.04	1.45	0.95	1.02	1.08	1.17	1.25	1.50	1.20
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.02	0.02	0.04	0.05	0.15	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.09	0.06
K	1.90	1.92	1.94	1.98	2.01	1.95	1.80	1.89	1.91	1.92	1.94	1.90
Rb	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
OH [*]	2.49	2.59	2.87	3.08	3.33	2.85	2.21	2.39	2.54	2.67	3.03	2.53
F	0.64	0.88	1.09	1.39	1.49	1.12	0.93	1.29	1.42	1.58	1.75	1.42
Cl	0.00	0.02	0.03	0.03	0.09	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04
总量	19.67	19.73	19.75	19.77	19.86	19.75	19.67	19.70	19.71	19.73	19.75	19.71
Y 位置总量	5.63	5.71	5.74	5.76	5.86	5.74	5.67	5.69	5.72	5.74	5.88	5.73
X 位置总量	1.96	1.98	2.00	2.03	2.12	2.01	1.86	1.96	1.99	2.01	2.03	1.98

注: Li₂O^{*}和 H₂O^{*}测定值是通过电子探针分析结果计算得到, 其中 Li₂O^{*}测定值计算方法见 Tischendorf 等^[35]; OH^{*}和 Li^{*}测定值是电子探针分析结果以 22 个 O 原子为基准计算得到; Li₂O[#]测定值来自 LA-ICP-MS 分析结果换算。

此外,张勇等^[21]在大湖塘矿床也发现了大量黑鳞云母和锂多硅白云母等锂含量较低的云母类矿物。

从本文研究来看,岩背矿田岩体及其各地质体中的云母均具有富 Al_2O_3 、 FeO 、 K_2O , 以及 MgO 、 TiO_2 、 CaO 、 MnO 含量较低的特征。云母 $\text{Mg}\#$ 值变化范围为 0.01 ~ 0.27, 平均值为 0.19。以 22 个 O 原子为基础, 计算得到云母各金属原子百分比为: Si (5.82% ~ 6.23%, 平均 6.01%); Al^{IV} (1.77% ~ 2.18%, 平均 1.99%); Al^{VI} (1.23% ~ 1.87%, 平均 1.56%); Li (0.71% ~ 1.50%, 平均 1.12%); Na (0.02% ~ 0.15%, 平均 0.06%); K (1.80% ~ 2.01%, 平均 1.91%); Rb (0 ~ 0.03%, 平均 0.02%); Ti (~ 0.1%, 平均 0.03%)。在 $(\text{Mg-Li})-(\text{Fe}^{\text{T}}+\text{Mn}+\text{Ti}-\text{Al}^{\text{VI}})$ 图解 (图 4a) 和 $\text{Li}-(\text{Al}+\text{Ti})-(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$ 三元图解云母分类图解 (图 4b) 上, 所有点落入 Fe-Li 云母系列, 具体类型为黑鳞云母。不同产状和成矿阶段的云母并未表现出类似于江西宜春 414 和松树岗等矿区显著的成分演化系列^[40], 这表明在岩背矿田淘锡坝矿床岩浆-热液演化过程中, 并未发生强烈的流体分异演化现象。同时, 锂含量相对偏低的黑鳞云母大量成矿也证实, 岩背矿田可能与石雷矿类似, 深部存在一个规模可观的富锂源区。

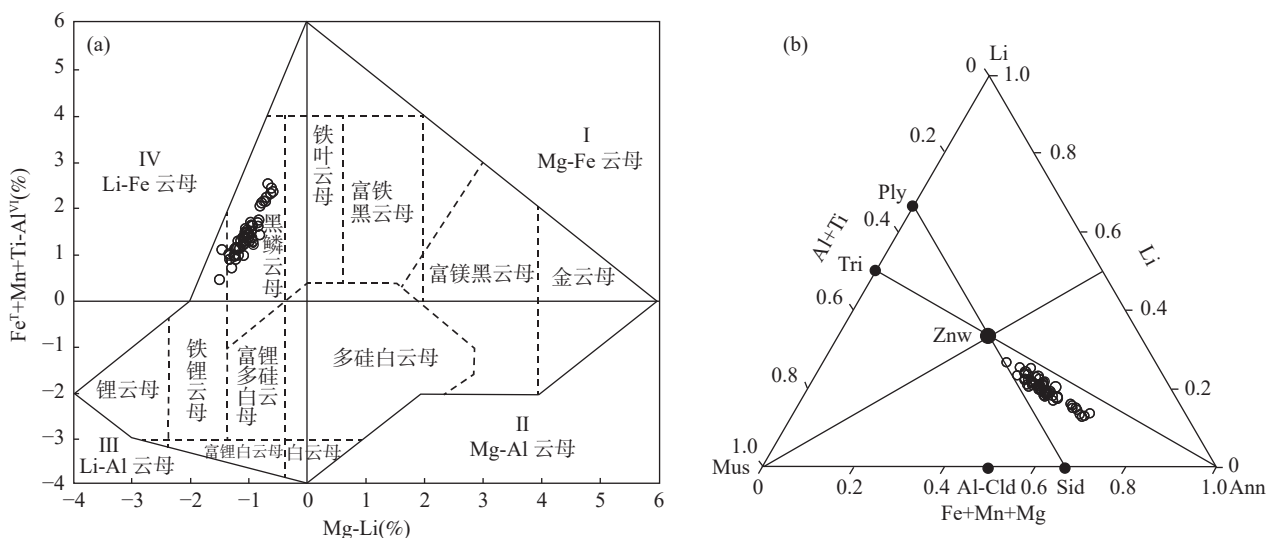
Li 作为密度最小的碱金属元素, 具有特殊的晶体化学性质。 Li^+ (0.076nm) 与 Mg^{2+} (0.072nm)、 Fe^{2+} (0.078nm) 具有相近的离子半径, 经常在矿物中能够发生类质同象替代, 也常与三价阳离子 Fe^{3+} 、

Al^{3+} 、 REE^{3+} 发生替代^[34]。云母类矿物八面体配位上有较高的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} , Li 能够进入云母中 Mg 、 Fe 和 Al 的晶格位置, 与 Li^+ 形成广泛的类质同象置换^[24]。据电子探针分析测试的数据, 淘锡坝黑云母具有贫 Mg 、 Fe 、 Al , 富 Li 的特征, Mg^{2+} 含量为 0.01% ~ 0.27%, Fe^{T} 含量为 2.24% ~ 3.67%, Li^+ 含量为 0.71% ~ 1.50%, Al^{VI} 含量为 1.23% ~ 1.87%, Al^{IV} 含量为 1.77% ~ 2.18%。同时, 如图 5 所示, Li^+ 与 Si^{4+} 具有极强的正相关性 (Pearson 相关系数为 -0.91), 与 Fe^{T} 呈极强负相关性 (Pearson 相关系数为 -0.94); 与 Al^{IV} 也有强的负相关性 (Pearson 相关系数为 -0.91), 指示淘锡坝云母可能以 $\text{Si}^{4+}+\text{Li}^+\leftrightarrow\text{Al}^{\text{IV}}+\text{Fe}^{\text{T}}$ 的类质同象形式进入云母晶格。

4.2 锡和锂之间的关系

4.2.1 锡和锂的富集规律

根据目前野外地质和钻孔特征来看, 岩背矿田内云英岩型的锂矿化主要赋存于其北部的淘锡坝矿区内, 以及赋存于斑状黑云母花岗岩的云英岩化带以及晚期的含钨锡云母-石英脉之中。其中, 云英岩带主要发育于斑状黑云母花岗岩与上覆火山岩之间的接触带附近, 层位较为连续且层厚相对稳定。钻孔 ZK100-1 揭露到数层厚大的云英岩, 其中见连续超 5m 厚 Li_2O 平均含量超过 0.2% 的矿段, 部分区域云母含量可达 80% 以上, Li_2O 含量超过 0.7%。ZK104-2 中揭露到连续十余米厚 Li_2O 平均含量超过 0.2% 的矿段。从矿田尺度的化探异常来看, Rb



底图据 Guggenheim 等^[37]、Brigatti 等^[38]、Rieder 等^[41]。

图4 岩背矿田淘锡坝矿区云母 $(\text{Mg-Li})-(\text{Fe}^{\text{T}}+\text{Mn}+\text{Ti}-\text{Al}^{\text{VI}})$ 图解 (a) 和 $\text{Li}-(\text{Al}+\text{Ti})-(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$ 三元图解 (b)

Fig. 4 The $(\text{Mg-Li})-(\text{Fe}^{\text{T}}+\text{Mn}+\text{Ti}-\text{Al}^{\text{VI}})$ diagram (a) and ternary diagram (b) of $\text{Li}-(\text{Al}+\text{Ti})-(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg})$ for mica from Taosiba deposit in Yanbei ore field.

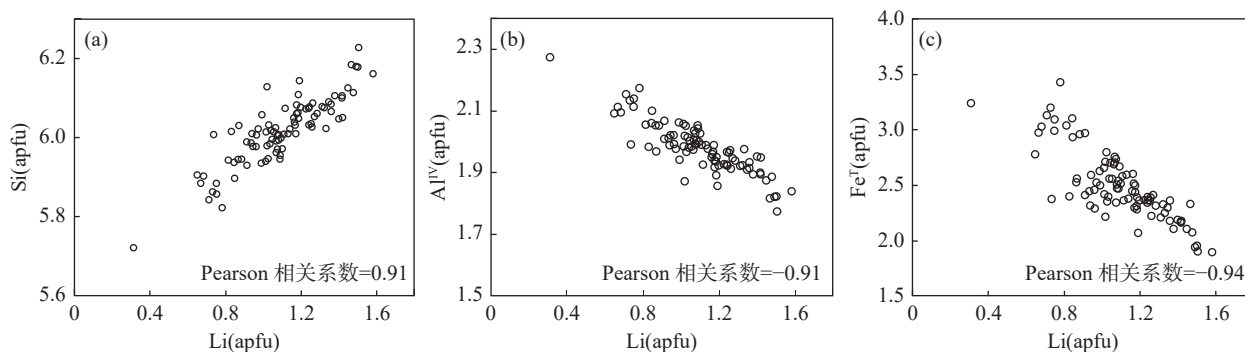
的异常区域和Li的异常区域具有显著的耦合特征,而Sn的异常与Li的异常呈现出显著的解耦特征,这指示该区域潜在的锂矿化应主要赋存于云母类矿物之中,富Li地质体主要为云英岩,而非矿区发育的富锡的硅化黄铁矿化(含黑云母化)火山岩(图6)。

此外,Li和Rb的高异常区域紧密围绕着矿含斑细粒黑云母花岗岩展布,该岩相呈岩株、岩枝状侵入于早期的中粗粒斑状、巨斑斑状黑云母花岗岩之中。从野外和镜下观察来看,含斑细粒黑云母花岗岩应为密坑山岩基晚期阶段的产物,且内部也发育有强烈的云英岩化。这表明,该期花岗岩应起源于富Li、F等挥发份的熔体,可能为矿区矿质的主要来源。

4.2.2 锡和锂的富集机理

根据淘锡坝锡矿钻孔各蚀变矿物含量与锡含量绘制的综合柱状图显示,在钻孔浅部硅化、黄铁矿化火山岩之中,锡、锂矿化的关系不明显。然而,在钻孔深部云英岩化带之中,锡含量与黑鳞云母的含量、硅化、黄玉化、黑鳞云母化显著呈正相关,指示锡和

锂在深部高温区域共生富集。通常,在岩浆期后气成热液阶段,普遍发育长石和黑云母的分解以及Si和Al的再活化过程,成矿流体通常以富硅、富钾为特征^[43-45]。降温过程中,早期结晶的矿物晶体为了与残余熔体发生再平衡,故而形成面型的钾化蚀变。由于钾长石对成矿元素(Li、Be、W、Sn、Nb、Ta等)的分配系数较小,大量钾长石的结晶易于使该类元素富集于流体中进行迁移。由蒸汽相带出的Na、Cl、F、Si、成矿元素等不断地富集和向上迁移,发生钠长石化蚀变叠加,从而沉淀出Nb、Ta等元素,导致Si、F、Cl、S、Li、W、Sn等元素进一步富集^[46-47]。在晚期云英岩阶段,主要发育退化沸腾作用(逆序沸腾),形成大量气相组分,并在临界温度之下凝聚成水溶液相,碱金属则留在原地,造成气相-溶液相中F、Cl等元素含量进一步升高,通过水化反应使得酸度急剧升高,而发生酸性淋滤,并不断与围岩发生交代反应,使得流体酸度逐渐降低,从而形成富云母云英岩^[48]。在此过程中,以氯化物形式迁移的Sn由于广泛的水-岩反应,沉淀出锡石,而Li则进入富云母



Pearson 相关系数的计算方法见张宇镭等^[42]。

图5 岩背矿田淘锡坝矿区云母 Li-Si 图解(a)、Li-Al^{IV}图解(b)和 Li-Fe^T 图解(c)

Fig. 5 The Li-Si diagram (a), Li-Al^{IV} diagram (b) and Li-Fe^T diagram (c) of mica from Taosiba deposit in Yanbei ore field.

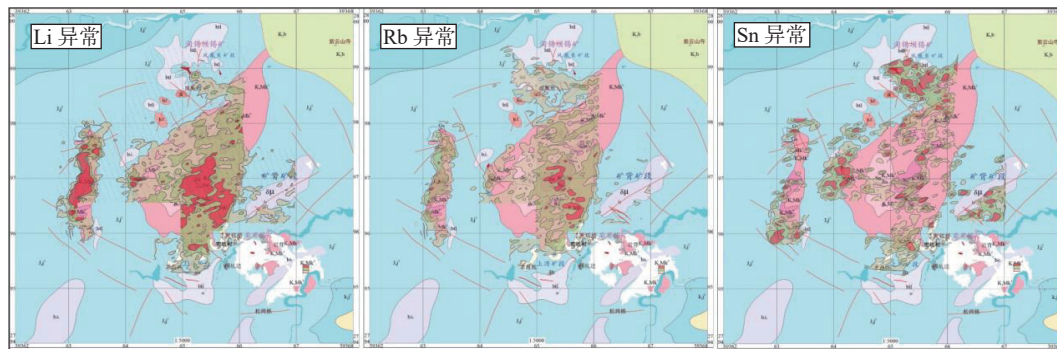


图6 岩背锡矿田 Li、Rb、Sn 化探异常图(据赣南队报告修改)

Fig. 6 Geochemical anomaly maps of Li, Rb and Sn of Yanbei Sn ore field.

云英岩之中。因此,两者在高温气液期的云英岩化阶段晚期共同富集。

5 结论

通过野外地质编录,结合镜下观察、扫描电镜和电子探针等分析结果表明,赣南岩背斑岩锡坝矿床新发现的锂矿化主要分布于密坑山岩基与鸡笼嶂组火山岩的接触部位的云英岩带和石英脉内,发育厚

度较大, Li_2O 含量集中于 0.2% ~ 0.3%, 具有显著的综合利用价值。云英岩型和石英脉型锂矿中 Li 载体矿物主要为黑鳞云母 (Li_2O 含量介于 1.12% ~ 2.53%), Li 主要通过 $\text{Si}^{4+} + \text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{\text{T}}$ 耦合类质同象进入云母晶格中而发生富集。研究认为,岩背矿田的 Li 主要来源于密坑山岩基晚期阶段的含斑细粒黑云母花岗岩,在岩浆期后热液碱交代、云英岩化等高温气液阶段, Li 与 Sn 发生显著共同富集。

Occurrence State of Lithium of a Greisen-Type Lithium Deposit in the Porphyry Sn-Ore Field, Southern Jiangxi Province

QIN Jinhua¹, LIU Shanbao^{1*}, GUO Zhiqiang², WANG Chenghui¹, ZHANG Shude³,
ZHONG Xianyuan³

(1. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resource, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

3. Chongyi Zhangyuan Investment Holding Co., Ltd., Chongyi 341300, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The first founding of greisen-type lithium mineralization in Yanbei Sn-ore field of Southern Jiangxi Province *via* scanning electron microscopy and electron probe microanalysis.
- (2) Lithium occurred in protolithionite, and the principal substitution mechanism is $\text{Si}^{4+} + \text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{\text{T}}$.
- (3) Lithium and tin are co-concentrated in the high-temperature gas-liquid stage of post-magmatism.

ABSTRACT: Greisen-type Li ore, a new type of lithium ore in recent years, is of great theoretical research and economic value. However, there is slightly insufficient in comprehensive evaluation of greisen-type Li ore in such a world-class Nanling W-Sn metallogenic province and its surroundings. In this work, we found greisen-type Li mineralization firstly in the Yanbei Sn-ore field, Huichang district, Jiangxi Province. The lithium mineralization occurred at the greisen belt near the contact zone between the Minkengshan granitic batholith and overlying volcanic rock of the Jilongzhang Formation. Three types of mineralization were identified: the greisen type, the quartz vein type in granite, and the quartz vein type in volcanic rock. The content of Li_2O reaches 1.04% and mainly ranges from 0.2%–0.3%, which is of significant comprehensive utilization value. The occurrence state of lithium and the metallogenic characteristics based on the detailed microscopic observation, scanning electron microscope (SEM) images, electron probe microanalysis (EPMA) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is determined here. There is a potential difference between the Yanbei ore field and other domestic and international typical greisen-type lithium deposits, which develop lepidolite-ferrolepidolite series. The main Li-bearing mineral is protolithionite in the Yanbei ore field, and it is identified as high Si, Al, K, Fe and Li with no significant extreme fluid differentiation process. The Li, co-accumulated with Sn in the post-magmatic high-temperature gas-liquid stage, can be linked to the porphyritic fine-grained granite and enter mica *via* coupling substitution of $\text{Si}^{4+} + \text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{\text{T}}$.

KEY WORDS: porphyry tin ore field; Li; protolithionite; scanning electron microscope; electron probe microanalyzer; greisen; occurrence state

参考文献

- [1] 吕子虎, 卫敏, 吴东印, 等. 提高铁锂云母精矿产品质量的试验研究[J]. *中国矿业*, 2012, 21(4): 98–111.
Lyu Z H, Wei M, Wu D Y, et al. Experimental study on improving the quality of Zinnwaldite[J]. *China Mining Magazine*, 2012, 21(4): 98–111.
- [2] Shi R Z, Zhao J X, Evans N J, et al. Temporal-spatial variations in Li-Fe mica compositions from the Weilasituo Sn-polymetallic deposit (NE China): Implications for deposit-scale fluid evolution[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 134: 104132.
- [3] Gao X, Zhou Z H, Karel Breiter K, et al. Ore-formation mechanism of the Weilasituo tin-polymetallic deposit, NE China: Constraints from bulk-rock and mica chemistry, He-Ar isotopes, and Re-Os dating[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 109: 163–183.
- [4] Breiter K, Hložková M, Korbelová Z, et al. Diversity of lithium mica compositions in mineralized granite-greisen system: Cinovec Li-Sn-W deposit, Erzgebirge[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 106: 12–27.
- [5] 陈毓川, 裴荣富, 张宏良, 等. 南岭地区与中生代花岗岩类有关的有色及稀有金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1989.
Chen Y C, Pei R F, Zhang H L, et al. The geology of nonferrous and rare metal deposits related to mesozoic granitoids in the Nanling region, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989.
- [6] 徐志刚, 陈毓川, 王登红. 中国成矿区带划分方案[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
Xu Z G, Chen Y C, Wang D H. The division scheme of metallogenic belts in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008.
- [7] Wang D H, Huang F, Wang Y, et al. Regional metallogeny of tungsten-tin-polymetallic deposits in Nanling region, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 120: 103305.
- [8] 李胜虎. 华南典型花岗岩型稀有金属矿床的成矿机制与找矿模式研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2015.
Li S H. Ore-forming mechanisms and prospecting models of typical granite type rare metal deposits in South China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2015.
- [9] Li J, Huang X L, He P L, et al. *In situ* analyses of micas in the Yashan granite, South China: Constraints on magmatic and hydrothermal evolution of W and Ta-Nb bearing granites[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 793–810.
- [10] 王成辉, 王登红, 陈晨, 等. 九岭式狮子岭岩体型稀有金属成矿作用研究进展及其找矿意义[J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1359–1373.
Wang C H, Wang D H, Chen C, et al. Progress of research on the Shiziling rare metals mineralization from Jiuling-type rock and its significance for prospecting[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(6): 1359–1373.
- [11] Zhu Z, Wang R, Marignac C, et al. A new style of rare metal granite with Nb-rich mica: The early Cretaceous Huangshan rare-metal granite suite, Northeast Jiangxi Province, Southeast China[J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(10): 1530–1544.
- [12] Wang D H, Dai H Z, Liu S B, et al. Research and exploration progress on lithium deposits in China[J]. *China Geology*, 2020, 3(1): 137–152.
- [13] 王水龙, 王大钊, 刘爽, 等. 江西甘坊岩体发现罕见的含铍矿物——红磷锰铍石[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(4): 688–690.
Wang S L, Wang D Z, Liu S, et al. Discovery of rare beryllium mineral, Väyrynenite in Ganfan granite body, Jiangxi Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(4): 688–690.
- [14] 郭春丽, 张斌武, 郑义, 等. 中国花岗岩型锂矿床: 重要特征、成矿条件及形成机制[J]. *岩石学报*, 2024, 40(2): 347–403.
Guo C L, Zhang B W, Zheng Y, et al. Granitic lithium deposits in China: Important characteristics, metallogenic conditions, and genetic mechanism[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2024, 40(2): 347–403.
- [15] 王正军, 谢磊, 王汝成, 等. 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[J]. *高校地质学报*, 2018, 24(4): 467–480.
Wang Z J, Xie L, Wang R C, et al. The petrogenesis and mineralization of the Laiziling Greisen, Xianghualing district, Hunan Province, South China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2018, 24(4): 467–480.
- [16] Legros H, Marignac C, Mercadier J, et al. Detailed paragenesis and Li-mica compositions as recorders of the magmatic-hydrothermal evolution of the Maoping W-Sn deposit (Jiangxi, China)[J]. *Lithos*, 2016, 264(1): 108–124.
- [17] Legros H, Marignac C, Mercadier J, et al. The ore-

- forming magmatic-hydrothermal system of the Piaotang W-Sn deposit (Jiangxi, China) as seen from Li-mica geochemistry[J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(1): 39–54.
- [18] Stempok M. Drill hole CS-1 penetrating the Cinovec/Zinnwald granite cupola (Czech Republic): An A-type granite with important hydrothermal mineralization[J]. *Journal of Geosciences*, 2016, 61: 395–423.
- [19] 陈毓川, 黄民智, 胡云中. 大厂锡矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
- Chen Y C, Huang M Z, Hu Y Z. Geology of Dachang tin mine[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993.
- [20] 吴福元, 郭春丽, 胡方决, 等. 南岭高分异花岗岩成岩与成矿[J]. *岩石学报*, 2023, 39(1): 1–36.
- Wu F Y, Guo C L, Hu F Y, et al. Petrogenesis of the highly fractionated granites and their mineralizations in Nanling Range, South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2023, 39(1): 1–36.
- [21] 张勇, 潘家永, 马东升. 赣西北大湖塘钨矿富锂-云母化岩锂元素富集机制及其对锂等稀有金属找矿的启示[J]. *地质学报*, 2020, 94(11): 3321–3342.
- Zhang Y, Pan J Y, Ma D S. Lithium element enrichment and inspiration for prospecting for rare-metal mineralization in the Dahutang tungsten deposit: Constraints from mineralogy and geochemistry of hydrothermal alteration[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(11): 3321–3342.
- [22] Müller A, Herklotz G, Giegling H. Chemistry of quartz related to the Zinnwald/Cinovec Sn-W-Li greisen-type deposit, Erzgebirge, Germany[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 190: 357–373.
- [23] 王成辉, 王登红, 刘善宝, 等. 赣南石雷钨锡矿云英岩型锂矿找矿新发现及其区域成矿潜力分析[J]. *中国地质*, 2022, 49(6): 1834–1844.
- Wang C H, Wang D H, Liu S B, et al. New discovery and regional prospecting potentiality of greisen-type lithium mineralization in the Shilei tungsten and tin deposit, Southern Jiangxi Province[J]. *Geology in China*, 2022, 49(6): 1834–1844.
- [24] 王登红, 陈富文, 张永忠, 等. 南岭有色-贵金属成矿潜力及综合探测技术研究[M]. 北京: 地质出版社, 2010: 1–472.
- Wang D H, Chen F W, Zhang Y Z, et al. Study on metallogenic potential and comprehensive exploration technology of Nanling nonferrous and precious metals[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2010: 1–472.
- [25] 梅勇文. 上湾隐伏锡矿床的预测和发现[J]. *地质与勘探*, 1992, 28(7): 1–7.
- Mei Y W. The concealed Shangwan Sn-deposit: Its prediction and discovery[J]. *Geology and Prospecting*, 1992, 28(7): 1–7.
- [26] 孙社良, 朱昌杰, 李永明, 等. 江西会昌曲水坑锡矿床地质特征及找矿前景分析[J]. *华东地质*, 2016, 37(4): 291–299.
- Sun S L, Zhu C J, Li Y M, et al. Geological characteristics of the Qushuikeng Sn ore deposit in Huichang, Jiangxi Province and analysis for the prospect potential[J]. *East China Geology*, 2016, 37(4): 291–299.
- [27] 李雪琴, 赵运平, 吴正昌, 等. 江西会昌锡坑迳锡矿田成矿规律研究[J]. *资源调查与环境*, 2013, 34(2): 109–111.
- Li X Q, Zhao Y P, Wu Z C, et al. Study on metallogenic regularity of Xikengjing tin ore field in Huichang County, Jiangxi Province, China[J]. *Resources Survey & Environment*, 2013, 34(2): 109–111.
- [28] 曹圣华, 肖晓林, 刘春根. 华南武夷山地区中生代板内成矿与找矿远景分析[C]//第八届全国矿床会议, 2006.
- Cao S H, Xiao X L, Liu C G. Analysis of Mesozoic intraplate metallogenesis and prospecting prospect in Wuyishan area, South China[C]//The Eighth National Conference on Mineral Deposits, 2006.
- [29] 柳勇. 江西会昌淘锡坝锡矿床地质地球化学特征与矿床成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
- Liu Y. Geological and geochemical characteristics and genesis of Taoxiba tin deposit in Huichang, Jiangxi Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2011.
- [30] 邱检生, McInnes B I A, 蒋少涌, 等. 江西会昌密坑山岩体的地球化学及其成因类型的新认识[J]. *地球化学*, 2005, 34(1): 20–32.
- Qiu J S, McInnes B I A, Jiang S Y, et al. Geochemistry of the Mikengshan pluton in Huichang County, Jiangxi Province and new recognition about its genetic type[J]. *Geochimica*, 2005, 34(1): 20–32.
- [31] 彭琳琳. 江西会昌锡坑迳矿田锡矿成矿规律与找矿预测[D]. 南京: 南京大学, 2019.
- Peng L L. Tin metallogenic regularity and exploration prospecting of the Xikengjing ore field in Huichang County, Jiangxi Province[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [32] 梁鹤. 华南白垩纪岩背斑岩锡矿成矿斑岩的成因及其成矿意义[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2017.
- Liang H. Cretaceous porphyries associated with the

- porphyry tin deposit in the Yanbei area, South China: Petrogenesis and implications for mineralization[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [33] Li Q, Zhao K D, Lai P C, et al. Petrogenesis of Cretaceous volcanic-intrusive complex from the giant Yanbei tin deposit, South China: Implication for multiple magma sources, tin mineralization, and geodynamic setting[J]. *Lithos*, 2018, 296–299: 163–180.
- [34] 李前. 中国赣南—粤东早白垩世锡成矿作用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京). 2022: 1–227.
- Li Q. Early Cretaceous tin mineralization in Southern Jiangxi Province and Eastern Guangdong Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2022: 1–227.
- [35] Tischendorf G, Gottesmann B, Foerster H J, et al. On Li-bearing micas: Estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation[J]. *Mineral Magazine*, 1997, 61(6): 809–834.
- [36] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 2008, 257(1–2): 34–43.
- [37] Guggenheim S, Bailey S W. The refinement of zinnwaldite-1M in subgroup symmetry[J]. *American Mineralogist*, 1977, 62: 1158–1167.
- [38] Brigatti M F, Daniel E, Poppi K M. Crystal structure and crystal chemistry of lithium-bearing muscovite-2M1[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2001, 39(4): 1171–1180.
- [39] 王汝成, 谢磊, 诸泽颖, 等. 云母: 花岗岩-伟晶岩稀有金属成矿作用的重要标志矿物[J]. *岩石学报*, 2018, 35(1): 69–75.
- Wang R C, Xie L, Zhu Z Y, et al. Micas: Important indicators of granite-pegmatite-related rare-metal mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2018, 35(1): 69–75.
- [40] 唐傲, 李光来, 周龙全, 等. 赣南茅坪钨矿伟晶岩壳中环带云母的特征及对岩浆-热液演化过程的指示意义[J]. *地质科技情报*, 2016, 35(1): 30–37.
- Tang A, Li G L, Zhou L Q, et al. Geological characteristics of micas with zonal structure in pegmatite from Maoping tungsten deposit and its significance to magma-fluid evolution process, Southern Jiangxi[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2016, 35(1): 30–37.
- [41] Rieder M, Hybler J, Smrčok L, et al. Refinement of the crystal structure of zinnwaldite 2M[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1996, 8(6): 1241–1248.
- [42] 张宇镭, 党琰, 贺平安. 利用 Pearson 相关系数定量分析生物亲缘关系[J]. *计算机工程与应用*, 2005, 41(33): 79–83.
- Zhang Y L, Dang Y, He P A. Quantitative analysis of the relationship of biology species using Pearson correlation coefficient[J]. *Computer Engineering and Applications*, 2005, 41(33): 79–83.
- [43] Guo J, Zhang G Y, Xiang L, et al. Combined mica and apatite chemical compositions to trace magmatic-hydrothermal evolution of fertile granites in the Dachang Sn-polymetallic district, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 151: 105168.
- [44] Stempok M, Voldan J. Phase relations in the silica rich area of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ [J]. *Ceramics Silikaty*, 1987, 31: 1–16.
- [45] 胡受奚, 叶瑛, 方长泉. 交代蚀变岩岩石学及其找矿意义[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1–105.
- Hu S X, Ye Y, Fang C Q. Petrology of the metasomatically altered rocks and its significance in prospecting[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 1–105.
- [46] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 1–518.
- Liu Y J. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 1–518.
- [47] 刘英俊. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 1–518.
- Liu Y J. Introduction to element geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 1–281.
- [48] Stempok R. Plasma density measurement using ion probes[C]//Joint Meeting of the 15th Symposium on Applications of Plasma, 2005.