



湖南尖峰岭稀有金属花岗岩地球化学特征及成矿作用*

文春华^{1,2}, 邵拥军¹, 黄革非², 罗小亚², 李胜苗²

(1 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083; 2 湖南省地质调查院, 湖南 长沙 410116)

摘要 湖南尖峰岭矿床是一个典型的花岗岩型 Li、Nb 和 Ta 稀有金属矿床, 为研究花岗岩成矿作用以及指导湘南地区稀有金属找矿工作, 采用 XRF、ICP-MS 和 ISE 法分析了与成矿有关的黑云母花岗岩、钠长石花岗岩及云英岩的中主量、微量元素和挥发分。结果表明: 钠长石花岗岩和云英岩中的 SiO_2 (70.6% ~ 84.85%) 和挥发分 F (2.43% ~ 3.74%) 质量分数高, 富 Al_2O_3 (9.36% ~ 22.99%), 且 $A/CNK > 1.0$, 为过铝质岩石, 全碱 $\omega(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 1.51\% \sim 7.52\%$ 和 $\omega(\text{CaO})$ (0.1% ~ 3.44%) 变化大, $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $\omega(\text{MgO})$, $\omega(\text{TiO}_2)$, $\omega(\text{MnO})$ 和 $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ 较低; 稀土元素组成具显著的 Eu 负异常和“M”型四分组效应, 强烈富集 Rb、Th、U、Nb、Ta 元素, 亏损 Ba、Sr、Ti 元素。花岗岩地球化学特征显示在演化过程中经历了高程度分异演化作用和岩浆不混溶作用, 其挥发分 F 对稀有元素有明显的富集作用, 并制约着熔体/流体体系的地球化学行为及其成矿效应。钠长石花岗岩和云英岩的稀有金属富集成矿受到岩浆不混溶作用、水岩反应、风化淋滤作用的共同控制。

关键词 地球化学, 钨-钽-锂, 钠长石花岗岩, 云英岩, 富 F 花岗岩, 尖峰岭

中图分类号: P618.7

文献标志码: A

Geochemical features and mineralization of Jianfengling rare metal granite in Hunan Province

WEN ChunHua^{1,2}, SHAO YongJun¹, HUANG GeFei², LUO XiaoYa² and LI ShengMiao²

(1 School of Geoscience and InfoPhysics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;

2 Hunan Institute of Geological Survey, Changsha 410116, Hunan, China)

Abstract

The Jianfengling deposit, which is located in Linwu County of Hunan Province, is a typical granite-type Nb-Ta-Li ore deposit. Analysis of major elements, trace elements and volatiles of albite granite and greisens was carried out by using XRF, ICP-MS and ISE methods in order to investigate granite metallogenesis and further to give assistance for exploring rare metal ore prospective areas in southeastern Hunan Province. The results show that the albite granites and greisens are characterized by high values of SiO_2 (70.6% ~ 84.85%), Al_2O_3 (9.36% ~ 22.99%), $A/CNK > 1.0$ and F (2.43% ~ 3.74%), large range content of $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (1.51% ~ 7.52%) and CaO (0.1% ~ 3.44%), and extremely low content of Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , MnO and P_2O_5 , with significant Eu anomalies and m-type tetrad effects. They are strongly enriched in Rb, Th, U, Nb and Ta, but depleted in Ba, Sr and Ti elements. All these characteristics show that these granites were formed through high differentiation of magma and magma immiscibility. It is believed that rare metals enrichment and melt-fluid geochemical

* 本文得到华南重点矿集区稀有稀散和稀土矿产调查项目(编号: DD20160056), 中南大学博士后课题, 湖南省自然科学基金(编号: 2017JJ3138), 湖南省地质矿产勘查开发局科研项目(编号: 201703-02)和深地资源勘查开采重点专项(2017YFC0602402)联合资助

第一作者简介 文春华, 男, 1982年生, 在站博士后, 主要从事矿床地球化学和成矿流体研究。Email: herowch2004@163.com

收稿日期 2016-03-27; 改回日期 2016-10-28。张绮玲编辑。

behavior and ore-forming effect were attributed to such restrictive functions as volatile F, the unmixing of magma, water-rock reaction and weathering leaching process, which led to rare metals enrichment in albite granites and greisens to form ore deposit.

Key words: geochemistry, Nb-Ta-Li, albite granite, greisens, F enrichment granite, Jianfengling

湘南尖峰岭稀有金属矿床位于南岭成矿带北东向构造带的中段,未阳-临武南北向构造的南端,属于香花岭锡多金属矿田的一部分,是湘南地区一处大型花岗岩型铌、钽稀有金属矿床。前人对该地区的地质及矿产勘查及研究工作较多,集中于花岗岩体成岩年代学(朱金初等,2011;轩一撒等,2014),矿床地质构造及地球化学特征(黄蕴慧等,1988;姚锦琪,1991;钟江临等,2006;袁顺达等,2008;张东亮等,2012),以及成矿流体(邱瑞照等,1998;2002;2003)等方面。而对于尖峰岭花岗岩演化阶段与稀有金属成矿方面的研究相对薄弱,本文从尖峰岭花岗岩不同演化阶段的角度开展地球化学研究,旨在剖析与稀有金属矿化密切相关的钠长石花岗岩及云英岩的地球化学特征,探讨尖峰岭花岗岩的演化过程及其与稀有金属成矿的关系。

1 区域地质概况

区内地层主要为泥盆系浅海相碳酸盐岩,围绕花岗岩周边分布,石炭系主要为灰岩,位于矿区东南角,北西部以寒武系变质砂岩为主,各系岩层多见蚀变大理岩及砂卡岩等。区内构造简单,以北东向断裂为主,断裂F1为滑动正断层,自深坑里延伸至炮金山,走向北东,倾向南东,为本区赋矿及控矿构造,沿断裂周边分布有铍矿床等。区内尖峰岭花岗岩沿断裂侵入于泥盆系,在平面上呈近等三角形岩株展布,接触面南缓而北东陡,尖峰岭地区花岗岩主要包括黑云母花岗岩、钾长石花岗岩、斜长石花岗岩和钠长石花岗岩,由于岩浆演化作用,岩性具分带性,可分为7个岩性带(图1)。

云英岩带(I带):为石英-黄玉云英岩。分布在尖峰岭山顶,岩石呈灰白色,等粒状结构,由乳白色石英(约90%)、黄玉和少量锂云母组成,钽铌铁矿、锂云母矿化最富,本带厚约2~3 m。稀有金属矿物主要有锂云母、钽铌铁矿和细晶石,矿石平均品位: Nb₂O₅ 为 0.027%, Ta₂O₅ 为 0.032%, Li₂O 为 0.82%, Rb₂O 为 0.24%。

风化钠长石花岗岩带(II带)。分布于I带外

围,呈不完整环带状,厚度4~12 m。细粒及等粒结构,灰白色,风化后呈黄褐色,浅地表花岗岩风化成高岭土。矿物组成主要为钠长石、斜长石、石英和云母等,钠长石呈白色板状,钠长石风化后部分变成绢云母,为细鳞片状集合体,形成绢云母云英岩。稀有金属矿物主要有钽铌铁矿和细晶石。其中矿石平均品位: Nb₂O₅ 为 0.015%, Ta₂O₅ 为 0.021%, Li₂O 为 0.37%, Rb₂O 为 0.196%。本带含矿甚好。

钠长石花岗岩带(III带):分布在第II带之外围,呈完整环带分布,厚度约20~70 m。岩石主要呈细粒半自形粒状结构,局部见中粒结构,颜色为白色或灰白色。矿物主要由乳白色石英、斜长石、条板状钠长石和锂云母组成,含锂白云母、黄玉及少量紫色萤石等。本带为主要含矿带。稀有金属矿物主要有钽铌铁矿和细晶石。其中矿石平均品位: Nb₂O₅ 为 0.012%, Ta₂O₅ 为 0.014%, Li₂O 为 0.13%, Rb₂O 为 0.289%。

斜长石花岗岩带(IV带):分布在第III带之外围,厚度约20~80 m。为中细粒结构,颜色为白色略显粉红色。矿物主要为浅棕色黑鳞云母、微斜长石为主,局部见方铅矿等硫化物。本带为工业矿体与非工业矿体过渡带。稀有金属矿物主要为少量钽铌铁矿,平均品位: Nb₂O₅ 为 0.0087%, Ta₂O₅ 为 0.0083%。

斜长石-钾长石花岗岩带(V带):分布于第IV带之外围,厚度约30~80 m。中粒斑状结构,颜色为白色至肉红色。矿物组成主要为钾长石、斜长石、黑鳞云母和石英。其中,云母主要为棕色的黑鳞云母,斜长石主要为微斜长石,钾长石呈肉红色,石英则为烟灰色。本带矿化差。稀有金属矿物平均品位: Nb₂O₅ 为 0.0083%, Ta₂O₅ 为 0.0067%, Li₂O 为 0.07%。

钾长石花岗岩带(VI带):分布于山脚一带,面积广,厚度约80~150 m。中粒半自形粒状结构,颜色为肉红色。岩性与第V带相比,黑鳞云母片度增大,颜色棕色加深,长石以钾长石为主,颜色更显得红一些。本带矿化很差。稀有金属矿物平均品位: Nb₂O₅ 为 0.0068%, Ta₂O₅ 为 0.0051%, Li₂O 为 0.12%。

黑云母花岗岩带(VII带):紧接第VI带,岩石为半自形粒状结构,颜色为淡红色,矿物组成为石英、微

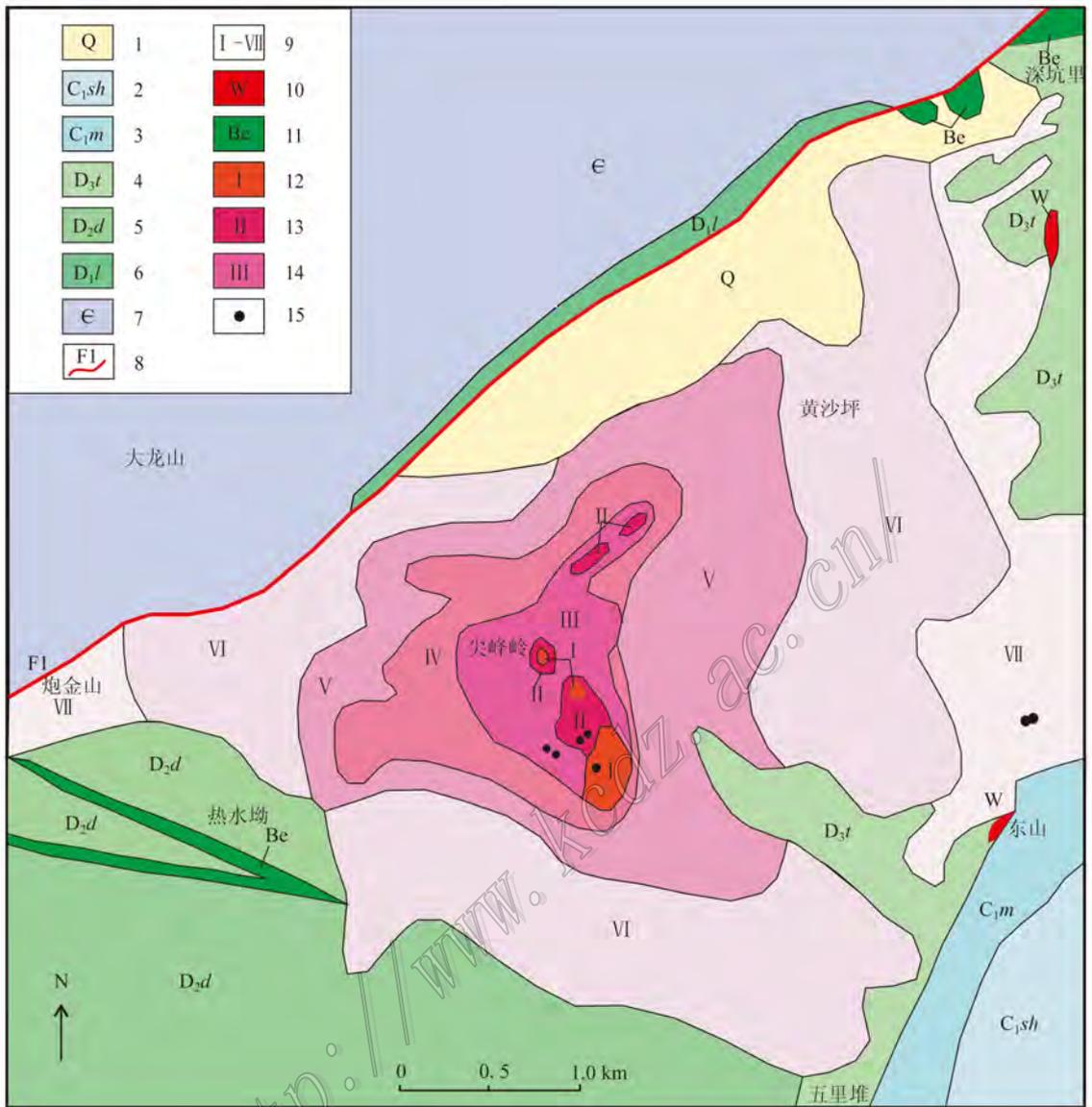


图 1 尖峰岭稀有金属矿床地质图(底图据湖南二三八勘探队, 1974)

1—第四系; 2—下石炭系石磴子灰岩; 3—下石炭系孟公坳灰岩; 4—上泥盆系石天子岭白云岩; 5—中泥盆系东岗岭岩组灰岩; 6—下泥盆系莲花山砂岩; 7—寒武系变质岩; 8—断层; 9—岩性分带编号; 10—白钨矿; 11—铍矿; 12—锂-铌-钽矿; 13—铌钽矿; 14—铌钽矿; 15—采样位置

Fig. 1 Simplified geological map of the Jianfengling deposit (modified after No. 238 Exploration Party of Hunan, 1974)
 1—Quaternary; 2—Lower Carboniferous Shidengzi Formation: limestone; 3—Lower Carboniferous Menggongao Formation: limestone; 4—Upper Devonian Shitianziling Formation: dolomite; 5—Middle Devonian Donggangling Formation; 6—Lower Devonian Lianhuashan Formation: sandstone; 7—Cambrian metamorphic rocks; 8—Fault; 9—Serial number of lithologic zone; 10—Scheelite; 11—Beryllium ore; 12—Li-Nb-Ta ore; 13—Nb-Ta ore; 14—Nb-Ta ore; 15—Sampling location

斜长石和黑云母。云母主要为黑云母, 片度大, 多呈单片状; 石英为烟灰色; 微斜长石为淡红色。

尖峰岭稀有金属矿体分布于尖峰岭岩体的顶部, 主要集中在 I ~ III 岩相带中, 矿化为铌钽铁矿和锂云母中锂矿。矿体以尖峰岭为中心向四周倾斜, 倾角一般为 5°~20°, 大部分已露出地表, 出露长为 900 m, 宽为 200~600 m。

2 样品采集及测试方法

2.1 样品采集

为研究尖峰岭黑云母花岗岩及与稀有金属矿化相关的钠长石花岗岩和云英岩地球化学特征, 本文采集代表性样品 7 件, 其中 I 带云英岩样品 1 件, II

带风化钠长石花岗岩 2 件(其中 1 件已高岭土化), III 带中钠长石花岗岩样品 2 件, VII 带中黑云母花岗岩样品 2 件, 进行了主量元素及微量、稀土元素地球化学分析。

2.2 测试方法

所有样品的测试分析均在国家地质实验测试中心实验室完成。岩石样品经磨碎溶样处理后, 采用 X 射线荧光光谱法分析主量元素, 仪器型号为荷兰帕纳科公司 PANalytical AXIOS 型光谱仪, 主要工作条件为: 端窗铑靶 X 射线管, SuperQ 软件, 4.0 kW 满功率, X 光管最大电压 66 kV, 最大电流 125 mA, 分析精度优于 5%。岩石样品磨碎至 200 目后, 利用酸溶法配制样品溶液, 采用电感耦合等离子体质谱法分析微量元素和稀有元素, 仪器型号为 TJA X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司), 分析精度优于 10%。F 元素采用离子选择性电极法(ISE)分析, 相对误差小于 $\pm 3\%$ 。

3 地球化学特征

对尖峰岭不同演化阶段的黑云母花岗岩、风化花岗岩、钠长石花岗岩、云英岩样品进行了主量元

素、微量元素和稀土元素分析。

3.1 主量元素

表 1 中列出了尖峰岭花岗岩代表性样品的主量元素分析结果及相关参数, 这些样品代表了岩体不同岩性带演化阶段。由表 1 中数据可以看出, 相对于黑云母花岗岩, 主成矿阶段钠长石花岗岩和云英岩主量元素具以下特征:

(1) $w(\text{SiO}_2)$ 较高, 介于 70.6% ~ 84.85% 之间。投图钠长石花岗岩落在典型花岗岩区(图 2a), 云英岩则落入硅英岩区域;

(2) $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高, 介于 9.36% ~ 16.3% 之间, 铝饱和指数($A/\text{CNK} = 1.53 \sim 5.06$), 均大于 1.01, 样品投图显示均落入过铝质区域(图 2b), 为过铝质岩;

(3) 碱含量变化较大, $w(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 在 1.51% ~ 7.52% 之间, $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比值变化较大, 介于 1.0 ~ 29.2 之间;

(4) 贫 Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO , 质量分数在 1% 以下, 低 P_2O_5 , 质量分数远小于 0.1%, 这与其他富 P_2O_5 稀有金属矿床明显不同(吴宗絮, 1985; Chappell et al., 1992; 杨泽黎等, 2014);

(5) $w(\text{CaO})$ 变化大, 在 0.1% ~ 3.44% 之间, 表

表 1 尖峰岭矿床不同阶段花岗岩主量元素分析结果($w(\text{B})\%$)

Table 1 Major elements data of different stage samples from the Jianfengling ore deposit($w(\text{B})\%$)

组分	黑云母花岗岩		钠长石花岗岩		风化花岗岩		云英岩
	JFL-1-2	JFL-1-8	JFL-2-6	JFL-2-11	JFL-2-9	JFL-2-12	JFL-2-7
SiO_2	74.33	74.54	70.6	72.52	71.2	57.89	84.85
Al_2O_3	13.54	13.6	16.3	15.63	15.69	22.99	9.36
Fe_2O_3	0.54	0.51	0.03	0.05	0.04	0.16	0.75
FeO	1.06	0.95	0.22	0.16	0.23	0.22	1.24
CaO	0.88	0.91	3.44	2.23	2.28	3.72	0.1
MgO	0.06	0.14	0.03	0.04	0.04	0.1	0.08
K_2O	5.01	5.77	3.56	3.82	3.72	9.24	1.46
Na_2O	2.87	1.54	3.45	3.7	4.38	1.61	0.05
TiO_2	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
MnO	0.09	0.09	0.01	0.01	0.02	0.03	0.2
P_2O_5	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
LOI	1	1.43	1.91	1.57	1.87	3.31	1.08
总和	99.42	99.53	99.57	99.76	99.49	99.3	99.19
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	7.88	7.31	7.01	7.52	8.1	10.85	1.51
$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	1.7	3.7	1.0	1.0	0.8	5.7	29.2
DI	91.57	89.87	81.68	87.29	87.83	76.41	88.28
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$	1.55	1.41	0.25	0.21	0.27	0.36	1.92
A/NK	1.33	1.55	1.71	1.53	1.40	1.81	5.62
A/CNK	1.15	1.30	1.03	1.09	1.02	1.18	5.06

注: 比值单位为 1。

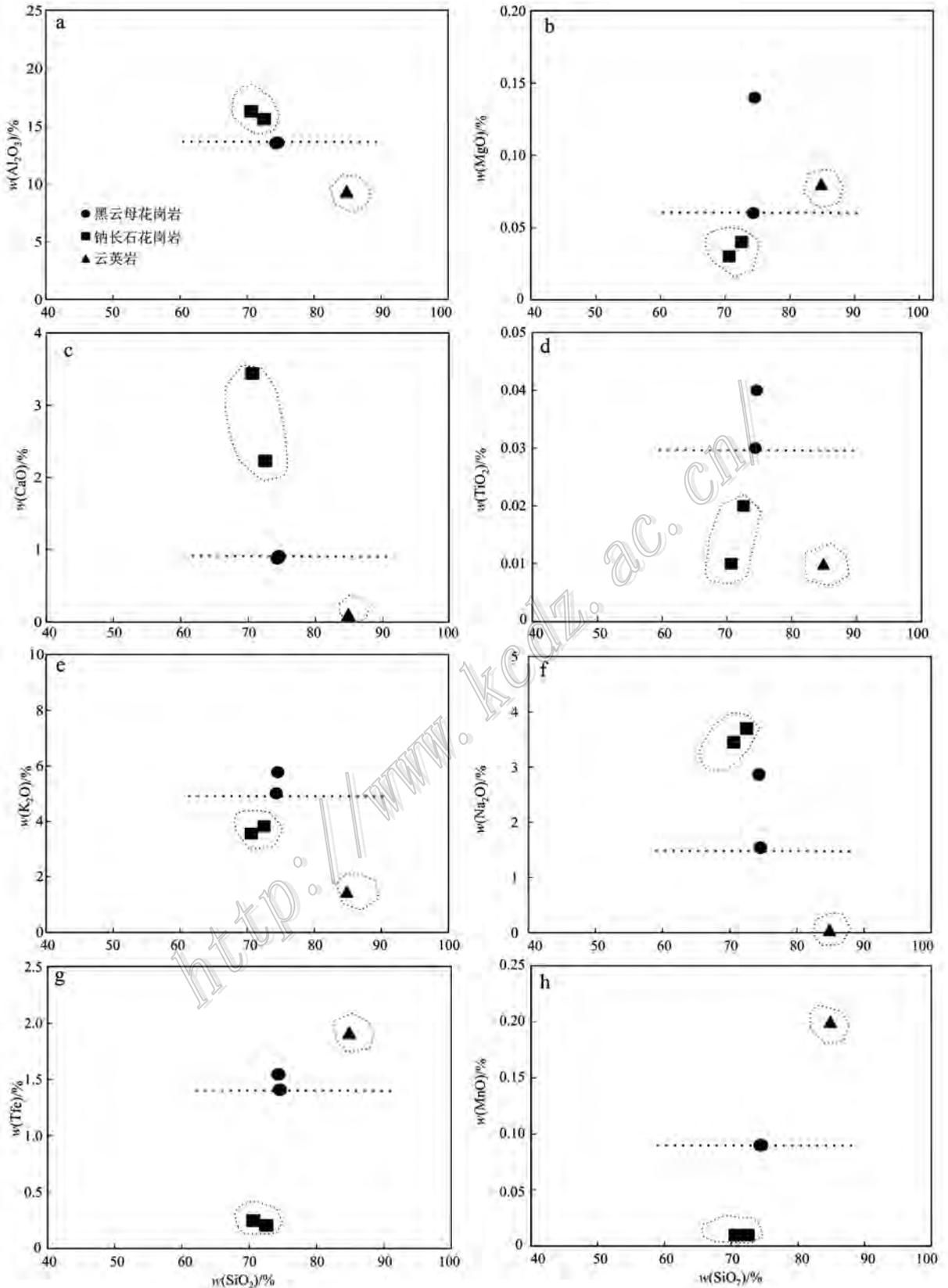


图 3 尖峰岭矿床不同阶段花岗岩哈克图解

虚线表示相对于母岩黑云母花岗岩, 钠长石花岗岩和云英岩不同的演化趋势

Fig. 3 Major elements versus SiO₂ diagrams of different stages of samples from the Jianfengling ore deposit
Dashed line is compared with biotite granite, the different evolution trend of sodium feldspar granite and greisen

表 2 尖峰岭矿床不同阶段样品微量、稀土元素分析结果($w(B) \times 10^{-6}$)Table 2 Trace elements and rare earth elements data of different stages of samples from the Jianfengling ore deposit($w(B) \times 10^{-6}$)

组分	黑云母花岗岩		钠长石花岗岩		风化花岗岩		云英岩
	JFL-1-2	JFL-1-8	JFL-2-6	JFL-2-11	JFL-2-9	JFL-2-12	JFL-2-7
Rb	1687	1760	1492	1541	1554	4127	1183
Ba	8.45	12	10	10.7	11.1	111	8.23
Th	37.9	43.4	23	23	10.3	20.6	15.3
U	35	44.1	19.6	10.4	8.2	8.55	3.88
K	41572	47879	29540	31698	30868	76672	12115
Ta	22.2	21.5	50.4	61.4	37	62.5	33.4
Nb	69.5	69.8	79.8	92.8	79.6	108	67.6
Sr	7.7	14.7	8.52	5.85	8.75	44.2	1.59
P	43.7	43.7	43.7	43.7	43.7	87.3	43.7
Zr	93.9	91.7	34.2	57.7	42.8	48.5	52
Hf	6.73	6.47	4.76	6.62	6	6.67	8.14
Ti	179.8	239.7	59.9	119.9	59.9	59.9	59.9
La	42.5	43.5	30.4	21.7	7.17	8.32	21.9
Ce	95.6	104	76.6	44.9	14.2	9.03	61.4
Pr	12.5	12.6	8.81	6.81	2.58	2.8	5.81
Nd	44.7	43.7	23.5	19.9	7.63	9.07	14.2
Sm	13.4	13.5	5.71	5.49	2.28	2.87	2.91
Eu	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05
Gd	14	14.4	4.04	4.42	1.99	2.55	1.49
Tb	2.83	3.21	1.06	1.12	0.54	0.65	0.29
Dy	18.6	22.5	7.44	8.15	3.91	4.56	1.56
Ho	3.75	4.94	1.46	1.66	0.83	0.96	0.26
Er	12.9	17.3	5.5	6.45	3.22	3.48	0.94
Tm	2.06	2.8	1.12	1.22	0.65	0.69	0.17
Yb	14.8	20.1	9.57	10.6	5.9	6.03	1.25
Lu	2.18	2.99	1.39	1.62	0.94	0.93	0.19
Y	114	159	22.5	31.7	14.7	21.4	3.1
ΣREE	279.9	305.6	176.7	134.1	51.9	52.0	112.4
LREE	208.8	217.4	145.1	98.9	33.9	32.2	106.3
HREE	71.1	88.2	31.6	35.2	18.0	19.9	6.2
LREE/HREE	2.9	2.5	4.6	2.8	1.9	1.6	17.3
(La/Yb) _N	2.1	1.6	2.3	1.5	0.9	1.0	12.6
δEu	0.01	0.01	0.03	0.03	0.07	0.07	0.07
δCe	1.02	1.09	1.15	0.91	0.81	0.46	1.33
K/Rb	24.6	27.2	19.8	20.6	19.9	18.6	10.2
Zr/Hf	14.0	14.2	7.2	8.7	7.1	7.3	6.4

注：比值单位为 1。

不同,其中 $w(Li)$ 为 $62.8 \times 10^{-6} \sim 1608 \times 10^{-6}$,表现为在云英岩中强烈富集; $w(Be)$ 为 $5.81 \times 10^{-6} \sim 1815 \times 10^{-6}$, $w(Nb)$ 为 $67.6 \times 10^{-6} \sim 108 \times 10^{-6}$, $w(Ta)$ 为 $21.5 \times 10^{-6} \sim 62.5 \times 10^{-6}$, $w(Rb)$ 为 $1183 \times 10^{-6} \sim 4127 \times 10^{-6}$,表现为在钠长石花岗岩和风

化花岗岩中强烈富集。反映出岩浆演化到钠长石花岗岩和云英岩阶段是主要成矿阶段。挥发分 F 的质量分数(0.89%~5.08%)从黑云母花岗岩到钠长石花岗岩逐渐升高,随着 F 含量的增加,稀有金属矿化明显增强,表明挥发分 F 与稀有金属矿化存在密切

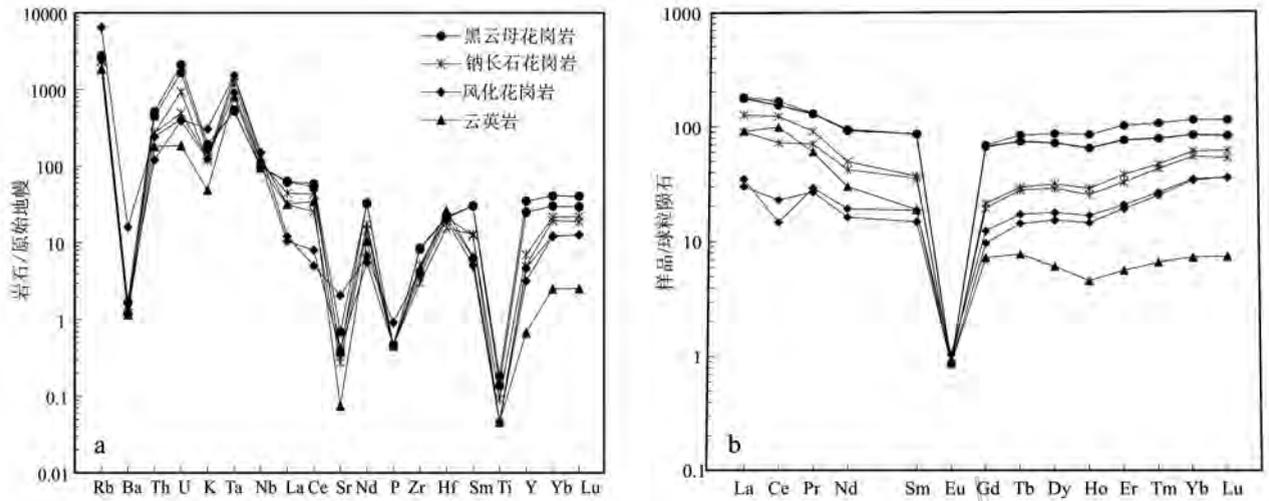


图4 尖峰岭矿床不同阶段样品微量元素蛛网图(a)和稀土元素分布型式图(b)

原始地幔标准值、球粒陨石标准值据 Sun et al., 1989

Fig. 4 Primitive mantle (PM) normalized spidergrams (a) and chondrite-normalized REE patterns (b) of different stages of samples from the Jianfengling ore deposit primitive mantle values after Sun et al., 1989

表3 尖峰岭矿床不同阶段样品稀有金属及挥发分分析结果

Table 3 Rare elements and gas data of different stages of samples from the Jianfengling ore deposit

组分	黑云母花岗岩		钠长石花岗岩		风化花岗岩		云英岩
	JFL-1-2	JFL-1-8	JFL-2-6	JFL-2-11	JFL-2-9	JFL-2-12	JFL-2-7
	$\omega(B)/10^{-6}$						
Li	790	536	88.2	67.9	62.8	500	1608
Be	5.85	6.01	564	249	102	1815	5.81
Nb	69.5	69.8	79.8	92.8	79.6	108	67.6
Ta	22.2	21.5	50.4	61.4	37	62.5	33.4
Cs	58.5	52.6	16.4	16.1	14.4	41.6	76.5
Rb	1687	1760	1492	1541	1554	4127	1183
Nb/Ta*	3.1	3.2	1.6	1.5	2.2	1.7	2.0
	$\omega(B)/\%$						
F	1.33	0.89	3.74	2.47	2.01	5.08	2.43
H ₂ O ⁺	0.72	1.06	0.6	1.06	1.6	0.6	0.58
CO ₂	0.25	0.17	0.1	0.2	0.17	0.08	0.1

注：* 单位为1。

的联系(刘英俊等, 1984)。

4 讨论

4.1 成矿物质来源

尖峰岭稀有金属花岗岩成矿物质来源前人开展了较多研究, 邱瑞照等(2002; 2003)对尖峰岭不同演化阶段花岗岩及香花岭矿田内癞子岭花岗岩、坦冲花岗岩开展了 Nd 同位素研究, Nd 同位素特征表明该地区花岗岩为壳-幔组分混合的花岗岩, 同时认为地幔物质可能以地幔流体底侵诱导中元古代地层

重熔形成。尖峰岭岩体顶部似伟晶岩石英流体包裹体的碳同位素研究表明成矿流体源自幔源(邱瑞照等, 1998)。

本文不同演化阶段花岗岩和云英岩地球化学研究表明: 稀土元素配分模式表现为强烈铈亏损, $\delta Eu < 0.1$, 表明有斜长石分离结晶作用; LREE/HREE 比值明显升高, 接近于 1, 稀土元素配分曲线呈“V”型, 表明在分离结晶过程中有独居石等副矿物进入早期结晶的岩石中, 使残余熔体中的 LREE/HREE 比值增大。这些特征表明尖峰岭花岗岩属于壳源改造(重熔)系列花岗岩(刘昌实等, 1990)。

4.2 稀有金属花岗岩成因

Nb、Ta、Li、Rb 等稀有元素主要富集在钠长石花岗岩及云英岩中。关于华南地区钠长石花岗岩和云英岩的成因有交代作用(Hu et al., 1984; 袁忠信等, 1987)和岩浆作用(周凤英等, 1995; 王联魁等, 1999; 2000a, 2000b; Antipin et al., 1999) 2 种观点。近年来的实验研究及成矿流体研究证实, 岩浆分异作用是其形成的主要机制。如栗木和宜春雅山含钽铌钠长石花岗岩是岩浆分异形成的(Pollard et al., 1991; Yin et al., 1995; Zhu et al., 2001; 杨泽黎等, 2014), 香花岭矿区的翁岗岩脉、伟晶岩和细晶岩也是主体岩石进一步结晶分异产生的(朱金初等, 1993; 1996), 道县正冲矿床中云英岩的地球化学研究也表明其属于岩浆成因(文春华等, 2016)。

邱瑞照等(1998)对尖峰岭花岗岩开展了流体包裹体研究, 发现深部黑鳞云母花岗岩(IV带)以熔融包裹体为主, 均一温度为 740℃, 浅部钠长石花岗岩(III带)以熔融-流体包裹体为主, 均一温度为 380~400℃, 且具不混溶特征。邻近的癞子岭花岗岩的包裹体实验研究, 也发现黑鳞云母花岗岩出现熔融包裹体现象, 均一温度范围在 780~860℃之间, 钠长石花岗岩中主要为熔融包裹体, 均一温度为 700~790℃, 黄玉云英岩中出现熔融包裹体和熔融-流体包裹体共存现象, 均一温度为 450~680℃(周凤英等, 1995)。熔融包裹体是岩浆包裹体(或称硅酸盐熔融包裹体), 是典型的岩浆成因(卢焕章, 1996; 2011)。尖峰岭钠长石花岗岩中熔融包裹体的存在, 是岩浆成因的直接证据。

地球化学分析表明, 在主量元素哈克图解(图 3)中, 钠长石花岗岩和云英岩中主量元素含量随着 SiO₂ 含量增加出现一高一低的变化现象, 表明岩浆演化后期可能存在熔体-流体液态不混溶分离作用(王联魁等, 2000b); 并且微量元素蛛网图(图 4a)反映出尖峰岭花岗岩经历了强烈的岩浆分异演化作用, 稀土元素配分图(图 4b)中存在“M”型四分组效应, 是岩浆演化晚期熔体-流体相互作用所造成的(赵振华等, 1992; Bau, 1996)。因此, 云英岩应是岩浆演化后期阶段熔体-流体不混溶作用的产物。

4.3 花岗岩演化与稀有金属成矿机制

4.3.1 花岗岩演化过程

如前所述, 尖峰岭花岗岩成岩、成矿物质源自壳-幔混合作用形成, 在向上侵位过程中演化成富挥发

分(F、H₂O、Cl等)稀有元素(Nb、Ta、Li、Rb)以及 K 和 Na 等元素的花岗质岩浆。首先分离结晶出黑云母花岗岩, 当岩浆演化到后期, 由于 F、H₂O 等挥发分逐渐富集, 这种富挥发分的熔体快速与母岩浆分离, 促进不混溶作用的发生。在不混溶过程中, Na 较 K 更加亲和于富氟熔体(Gramenitskiy et al., 1994), 因此, Na 富集在挥发分熔体中, K 富集在硅酸盐熔体中。并且, 由于 F 含量增加可以降低熔体结晶温度, 使钠长石的结晶温度低于钾长石的结晶温度, 从而 Na 能够迁移较长的距离, 从而产生 Na 与 K 分离, 形成钠长石花岗岩常常位于钾长石花岗岩之上的分带现象。由于 F 对稀有金属元素有较强的亲和力(Keppler, 1993; Thomas et al., 2005), 与稀有金属组成各类络合物, 携带成矿元素一起迁移和富集, 造成许多成矿元素在钠长石花岗岩阶段富集(Thomas et al., 2006)。

岩浆进一步演化到熔体-流体阶段, 挥发分和 SiO₂ 过饱和, LiF 等络合物一起迁移, F 与 Li 的关系最为密切(刘英俊等, 1984), 在岩体顶部形成云英岩, 同时, 促进了锂矿化。

4.3.2 稀有金属成矿机制

挥发分, 特别是 F, 可以与稀有金属形成络合物迁移, 同时挥发分还制约着熔体/流体体系的地球化学行为及其成矿效应(张德会, 2005), 是控制稀有金属元素成矿的关键因素。从图 5 中可以看出, 随着 F 含量逐渐升高, Nb/Ti、Ta/Ti 比值明显升高, 与 F 呈正相关关系, 而 K/Rb、Zr/Hf、Nb/Ta、∑REE 呈降低趋势, 与 F 呈反相关关系。这些元素对在元素晶体化学性质上都很相似, 常在矿物中发生类质同象置换, 随着岩浆分异作用加强, 它们的地球化学行为出现了一定差异, 元素对中某一元素含量增加, 另一元素含量降低或增加缓慢。即 Nb、Ta、Hf 等元素随岩浆分异演化程度增加而增加, 而 Ti、K、∑REE 等元素与之相反而降低。因此, 这些元素对比值的变化反映了尖峰岭花岗岩经历了高分异演化过程, 同时也表明稀有元素随 F 含量的增加而增加的变化趋势。

主量元素哈克图解(图 3)和稀土元素配分模式图(图 4b)显示出的地球化学特征, 表明尖峰岭花岗岩在岩浆演化后期发生了熔体-流体液态不混溶分离作用。流体包裹体研究也反映出钠长石花岗岩发育熔融-流体包裹体, 具不混溶特征(邱瑞照等, 1998)。不混溶作用影响岩浆-流体体系的稳定性,

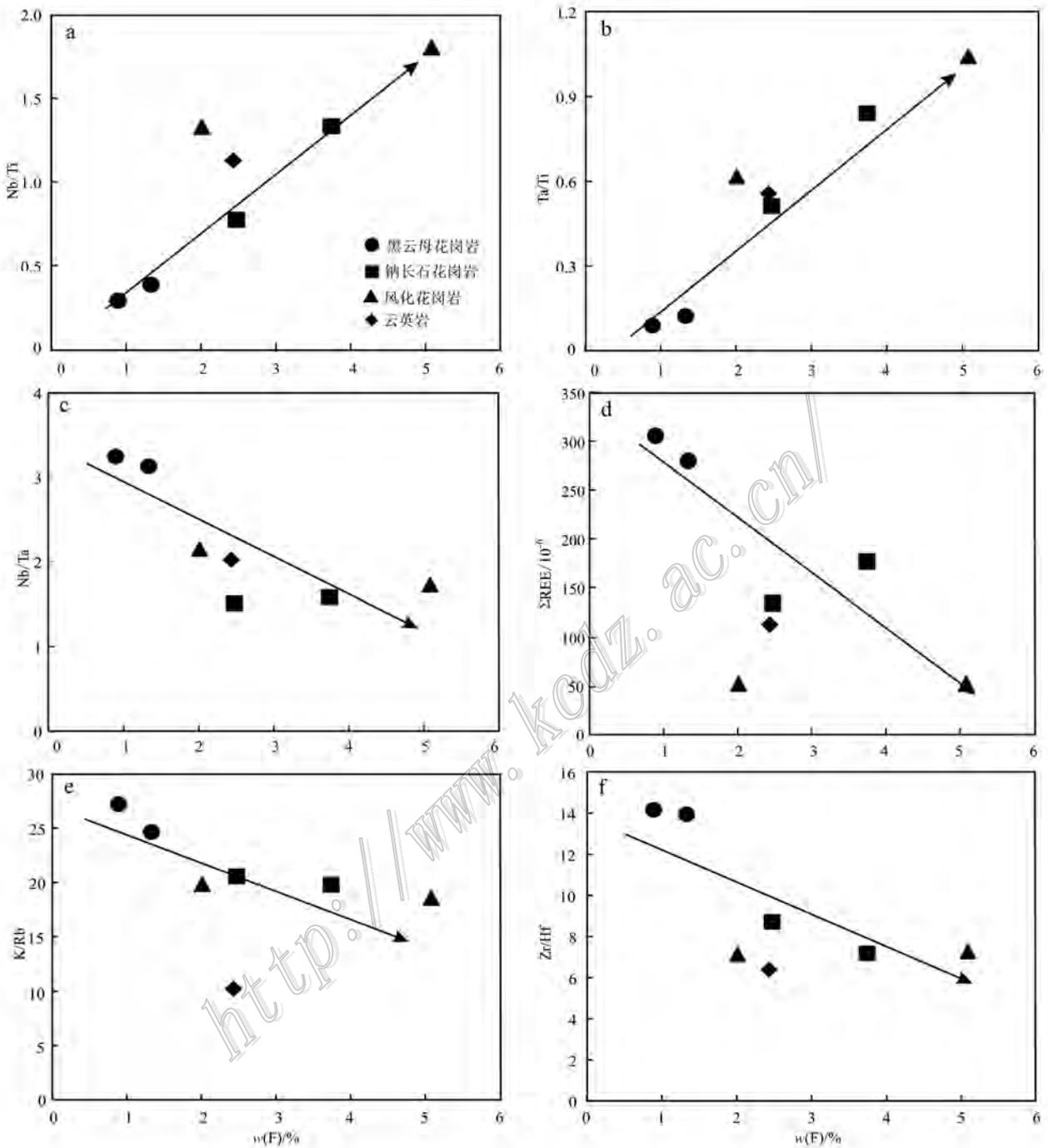


图 5 尖峰岭矿床不同阶段花岗岩 F-Nb/Ti (a)、F-Ta/Ti (b)、F-Nb-Ta (c)、F- Σ REE (d)、F-K/Rb (e)、F-Zr/Hf (f) 关系图解
Fig. 5 F-Nb/Ti (a), F-Ta/Ti (b), F-Nb-Ta (c), F- Σ REE (d), F-K/Rb (e) and F-Zr/Hf (f) diagrams of different stages of samples from the Jianfengling ore deposit

造成稀有金属元素在岩浆不同演化阶段沉淀。另外,钠长石花岗岩中 Ca 含量明显增高,反映出岩浆演化到钠长石花岗岩阶段发生了水岩反应,以及风化淋滤作用(高岭土化),这些地质因素对稀有金属元素的富集或贫化造成一定的影响,导致体系地球

化学条件(温度、压力、酸碱度等)的改变,使某些微量元素出现明显的富集、亏损变化。如 K/Rb 比值较低(<100),尖峰岭花岗岩和云英岩 K/Rb 比值为 10.2~27.2,明显低于花岗岩类平均值(167),因此, K/Rb 比值可以作为花岗岩矿化的指标(赵振华,

1988;赵振华等,1992)。从图 6 中反映出 K/Rb 比值从黑云母花岗岩到云英岩阶段逐渐降低,K/Rb 比值降低变化与 Nb、Ta、Li、Be 成矿作用密切相关,即随 K/Rb 比值降低,稀有金属元素含量在不同演化阶段富集作用明显不同。其中,Nb、Ta、Be 元素具一致的变化趋势(图 6a~c),表现为在钠长石花岗岩阶段这些元素明显富集。由于钠长石花岗岩阶段存在岩浆不混溶作用,导致流体体系温度降低,地球化学平衡被打破,F-稀有金属络合物在该阶段发生水解,Nb、Ta、Be 元素沉淀成矿。并且,在水岩反应及风化淋滤作用过程中,这些稀有金属元素进一步富集,尤其是在风化花岗岩(高岭土化花岗岩)阶段,Be 大量富集成矿(图 6c)。而 Li 则趋向在云英岩中富集,往往倾向于晚期富集。Li 在岩浆演化晚阶段富集与岩浆分异作用过程中挥发分(特别是 F)的增加有密切关系,以 LiF 络合物形式迁移。如前所述,在钠长石花岗岩 $w(\text{CaO})$ 显著增高,可能与围岩中 Ca 的加入有关,表明在钠长石花岗岩阶段存在水岩反应。当

钠长石花岗岩受到水岩作用时,可以使母岩中的 Li 以络合物形式产生转移,表现为在钠长石阶段 Li 明显降低,如图 6d 所示。刘英俊等(1984)通过计算,发现 1 m^3 黑云母花岗岩遭受钠长石花岗岩阶段白云母化时,可带出锂 400 g,多以 LiF 等络合物带出,因此,钠长石花岗岩中 Li 的含量比黑云母花岗岩低(图 6d)。后期风化淋滤阶段带的 Li 可以在云英岩阶段沉淀,在云母-云英岩中富集,这些云母-云英岩多数发育在有良好覆盖层掩盖的岩体顶部,这样的环境有利于挥发分的富集。因此,云英岩阶段中 Li 的含量明显升高(图 6d)。

综上所述,岩浆不混溶作用、水岩反应、风化淋滤作用共同制约了尖峰岭矿床稀有金属元素的成矿作用。

5 结 论

(1) 尖峰岭矿床岩石主量元素分析表明：在主

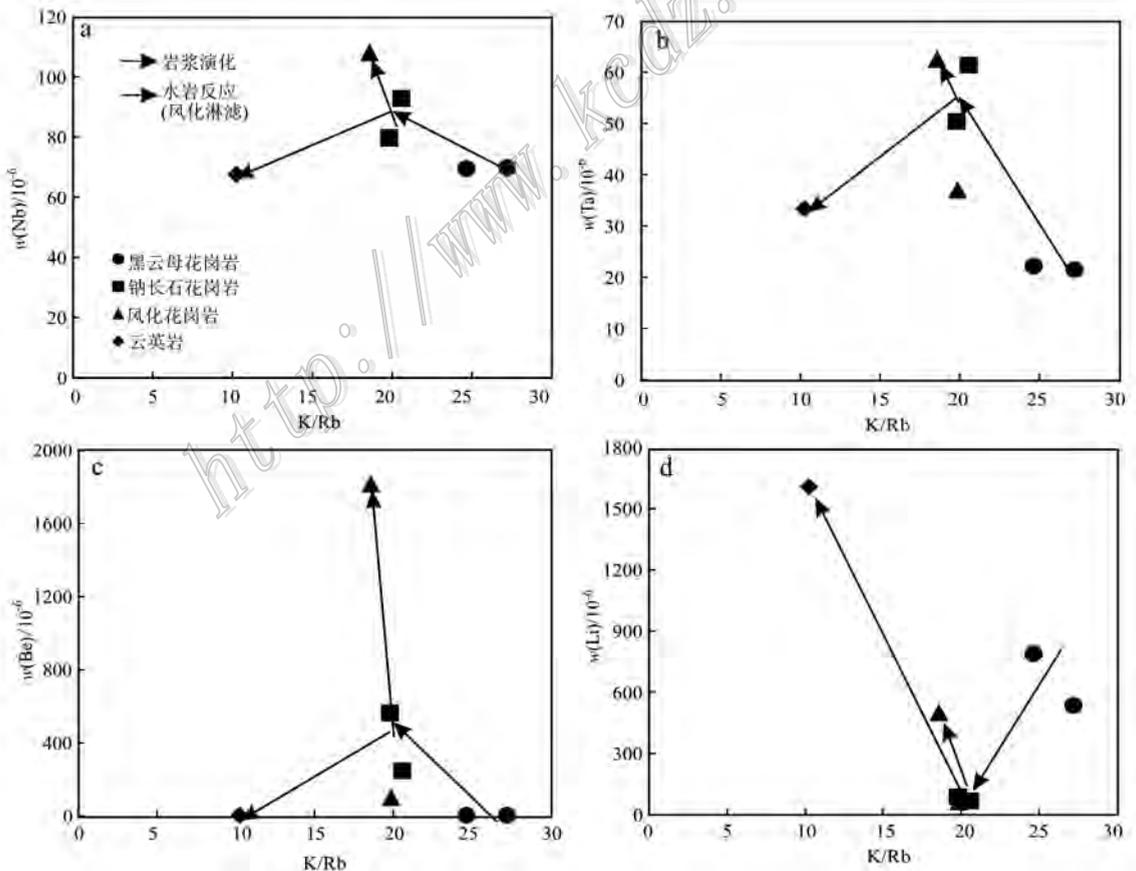


图 6 尖峰岭矿床不同阶段花岗岩 K/Rb-Nb (a)、K/Rb-Ta (b)、K/Rb-Be (c)、K/Rb-Li (d)关系图解

Fig. 6 K/Rb-Nb (a), K/Rb-Ta (b), K/Rb-Be (c), K/Rb-Li (d) diagrams of different stages of samples from the Jianfengling ore deposit

成矿阶段,钠长石花岗岩和云英岩阶段岩石具高 SiO_2 (70.6% ~ 84.85%), 富 Al_2O_3 (9.36% ~ 16.3%) 铝质过饱和 ($A/\text{CNK} = 1.53 \sim 5.06$); 碱 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (1.51% ~ 10.85%) 和 CaO (0.88% ~ 3.44%) 变化大, 在钠长石花岗岩中, 碱、钙含量较高; Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 含量较低。

(2) 黑云母花岗岩、钠长石花岗岩和云英岩微量元素地球化学特征, 显示花岗岩具岩浆演化的特征, 三类岩石富集 Rb、Th、U、Nb、Ta 等元素, 亏损高场强元素 Ba、Sr、Ti 等; 在黑云母花岗岩中, 稀土元素总量高 ($\sum\text{REE} = 279.9 \times 10^{-6} \sim 305.6 \times 10^{-6}$), 而钠长石花岗岩和云英岩中, 稀土元素总量较低 ($\sum\text{REE} = 51.9 \times 10^{-6} \sim 176.7 \times 10^{-6}$), 且钕负异常显著 ($\delta\text{Eu} = 0.01 \sim 0.07$) 并出现稀土元素“M”型四分组效应。

(3) 岩石地球化学特征显示钠长石花岗岩属于岩浆成因, 而云英岩则是岩浆演化后期熔体-流体不混溶作用的产物。稀有金属成矿作用受岩浆不混溶作用、水岩反应、风化淋滤作用的共同制约, K/Rb 比值可以作为花岗岩矿化的指标。

References

Antipin V S, Savina E A and Mitichkin M A. 1999. Rare-metal lithium-fluorine granite, ongonites and topazite of the southern Baikal region [J]. *Petrology*, 7: 147-159.

Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123: 323-333.

Chappell B W and White A J R. 1992. I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt [J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83: 1-26.

Gramenitskiy Y N and Shekina T I. 1994. Phase relationships in the liquidus part of a granitic system containing fluorine [J]. *Geochem. Int.*, 31(1): 52-70.

Hu S X, Sun M Z and Yan Z F. 1984. An important metallogenetic model for W, Sn and rare granitophile element ore deposits related to metasomatically altered granite [A]. In: Xu K Q and Tu G C, eds. *Geology of granites and their metallogenetic relations* [C]. Proceedings of the International Symposium, Nanjing University. Beijing: Science Press. 519-538.

Huang Y H, Du S H and Zhou X Z. 1988. The Xianghualing rock, deposit and mineral [M]. Beijing: Science and Technology Publishing

Houses. 1-212 (in Chinese).

Keppler H. 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 114: 479-488.

Lin D S. 1993. Comparison study of the 414 ore deposit with Limu ore-field [J]. *Mineral Resources and Geology*, 7(4): 262-266 (in Chinese with English abstract).

Liu C S, Zhu J C, Shen W Z and Xu S J. 1990. Classification and source materials of continental crust transformation series granitoids in south China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 64(1): 43-52 (in Chinese with English abstract).

Liu Y J, Cao L M, Li Z L, Wang H N, Chu T Q and Zhang J R. 1984. *Element geochemistry* [M]. Beijing: Science and Technology Publishing Houses. 1-546 (in Chinese).

Lu H Z. 1996. Magmatic fluid-magmatic and fluid inclusions studies on granites, South China [J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 16(1): 1-13 (in Chinese with English abstract).

Lu H Z. 2001. Fluid immiscibility and fluid inclusions [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1253-1261 (in Chinese with English abstract).

Middlemost E A K. 1994. Naming materials in the magma/igneous rock system [J]. *Earth Science Reviews*, 37: 215-224.

Miller C F and Mittlefehldt D W. 1982. Depletion of light rare-earth elements in felsic magmas [J]. *Geology*, 10: 129-133.

No. 238 Survey Party of Metallurgical and Geological Prospecting Bureau, Hunan Province. 1974. *Geologic exploration report of Jianfengling Ta-Nb ore deposit, Xianghupu mining area, Hunan Province* [R]. 1-104 (in Chinese with English abstract).

Pollard P J and Taylor R P. 1991. Petrogenetic and metallogenetic implications of the occurrence of topaz-Li-mica granite at the Yichun Ta-Nb-Li mine, Jiangxi Province, South China [A]. In: Pagel M and Leroy J, eds. *Source, transport and deposition of metals* [C]. Rotterdam: Balkema A A. 789-791.

Qiu R Z, Zhou S, Chang H L, Du S H and Peng S B. 1998. Role of the supercritical fluid in the process of granitic rock-forming and mineralization taking the granitic Nb-Ta deposit in Xianghualing area as an example [J]. *Geological Science and Technology Information*, 17: 40-44 (in Chinese with English abstract).

Qiu R Z, Zhou S, Chang H L, Du S H and Xiao R. 2002. Evolution of rare earth elements of granitoid in Xianghualing area, Hunan [J]. *Geoscience*, 16(1): 53-58 (in Chinese with English abstract).

Qiu R Z, Deng J F, Cai Z Y, Zhou S, Chang H L and Du S H. 2003. Nd isotopic characteristics and genesis of Xianghualing 430 granitic body, Hunan Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(1): 42-46 (in Chinese with English abstract).

Thomas R, Forster H, Rickers K and Webster J D. 2005. Formation of

- extremely F-rich hydrous melt fractions and hydrothermal fluid during differentiation of highly evolved tin-granite magmas: A melt/fluid-inclusion study[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 148:582-601.
- Thomas R, Webster J D, Rhede D, Seifert W, Rickers K, Forster H J, Heinrich W and Davidson P. 2006. The transition from peraluminous to peralkaline granite melts: Evidence from melt inclusions and accessory mineral[J]. *Lithos*, 91:137-149.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders A D and Norry M J, eds. *Magmatism in the Ocean Basin*[J]. *Geological Society Special Publication*, 42(1):313-345.
- Wang L K, Wang H F and Huang Z L. 1999. The geochemical indicators of the REE in Li-F granite liquid segregation[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 15(2):170-180(in Chinese with English abstract).
- Wang L K, Wang H F and Huang Z L. 2000a. Geochemical indicators of trace element in Li-F granite liquid segregation[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 16(2):145-152(in Chinese with English abstract).
- Wang L K and Huang Z L. 2000b. Liquid separation and experiment in Li-F granite[M]. Beijing: Science and Technology Publishing Houses. 1-290(in Chinese).
- Wen C H, Luo X Y and Li S M. 2016. Geochemical characteristics and mineralization of greisens in Zhengchong rare metal deposit of Daoxian, Hunan[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 36(1):123-130(in Chinese with English abstract).
- Wu Z X. 1985. Geochemical characteristics of some rare element bearing granites in southeast China and the physicochemical condition of their formation[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1(1):34-48(in Chinese with English abstract).
- Xuan Y S, Yuan S D, Yuan Y B and Mi J R. 2014. Zircon U-Pb age, geochemistry and petrogenesis of Jiangfengling pluton in southern Hunan Province[J]. *Mineral Deposits*, 33(6):1379-1390(in Chinese with English abstract).
- Yang Z L, Qiu J S, Xing G F, Yu M G and Zhao J L. 2014. Petrogenesis and magmatic evolution of the Yashan granite pluton in Yichun, Jiangxi Province, and their constraints on mineralization[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(5):850-868(in Chinese with English abstract).
- Yao J Q. 1991. Some geochemical characteristics of Xianghualing tin-polymetallic deposit[J]. *Mineral Resources and Geology*, 5(4):325-329(in Chinese with English abstract).
- Yin L, Pollard P J, Hu S X and Taylor R G. 1995. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China[J]. *Econ. Geol.*, 90:577-585.
- Yuan S D, Peng J T, Li X Q, Peng Q L, Fu Y Z, Shen N P and Zhang D L. 2008. Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of calcites from the Xianghualing tin-polymetallic deposit, Hunan Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(11):1522-1530(in Chinese with English abstract).
- Yuan Z X, Bai G and Yang Y Q. 1987. A discussion on petrogenesis of rare metal granites[J]. *Mineral Deposits*, (1):88-94(in Chinese with English abstract).
- Zhang D H. 2005. Some problems on the geochemistry of ore-forming processes[J]. *Geological Bulletin of China*, 24(10-11):885-891(in Chinese with English abstract).
- Zhang D L, Peng J T, Fu Y Z and Peng G X. 2012. Rare-earth element geochemistry in Ca-bearing minerals from the Xianghuapu tungsten deposit, Hunan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1):65-74(in Chinese with English abstract).
- Zhao Z H. 1988. A report about tetrad effects of rare-earth elements in granites[J]. *Geology Geochemistry*, (1):71-72(in Chinese with English abstract).
- Zhao Z H, Masuda A and Shabani M B. 1992. Tetrad effects of rare-earth elements in rare-metal granites[J]. *Geochimica*, (3):221-233(in Chinese with English abstract).
- Zhong J L and Li C P. 2006. Geological characteristics and genesis of Xianghualing skarn type tin deposit[J]. *Mineral Resources and Geology*, 20(2):147-151(in Chinese with English abstract).
- Zhou F Y, Zhu J C and Wang R C. 1995. A study on fluid-melt inclusions in topaz greisens from the Laiziling granite-discussion on the genesis of topaz greisens[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(3):259-264(in Chinese with English abstract).
- Zhu J C, Li R K, Li F C, Xiong X L, Zhou F Y and Huang X L. 2001. Topaz-albite granites and rare-metal mineralization in the Limu district, Guangxi Province, southeast China[J]. *Mineralium Deposita*, 36(5):393-405.
- Zhu J C, Liu W X and Zhou F Y. 1993. Ongonite and topaxite in dike No. 431 of Xianghualing district and their spatial zonation and genetic relationship[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 9(2):158-166(in Chinese with English abstract).
- Zhu J C, Li R K, Zhou F Y, Wang R C, Xiong X L and Xu H Z. 1996. Genesis of asymmetrically layered pegmatite aplite dykes of Shuiximiao mine, Limu district, Guangxi[J]. *Geochimica*, 25(1):1-9(in Chinese with English abstract).
- Zhu J C, Wang R C, Lu J J, Zhang H, Zhang W L, Xie L and Zhang R Q. 2011. Fractionation, evolution, petrogenesis and mineralization of Laiziling granite pluton, southern Hunan Province[J]. *Geological Journal of China Universities*, 17(3):81-89(in Chinese with English abstract).
- Zhu J C, Rao B, Xiong X L, Li F C and Zhang P H. 2002. Comparison and genetic interpretation of Li-F rich, rare-metal bearing granitic

rocks[J]. *Geochimica*, 31(2): 141-152(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 湖南冶金二三八勘探队. 1974. 湖南临武香花铺矿区尖峰岭铌钽矿床地质勘探总结报告[R]. 1-104.
- 黄蕴慧, 杜绍华, 周秀仲. 1988. 香花岭岩石矿床与矿物[M]. 北京: 北京科学技术出版社. 1-212.
- 林德松. 1993. 414 矿床和栗木矿田的对比特征研究[J]. 矿产与地质, 7(4): 262-266.
- 刘昌实, 朱金初, 沈渭洲, 徐士进. 1990. 华南陆壳改造系列花岗岩类型划分和成岩物质来源[J]. 地质学报, 64(1): 43-52.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 科学出版社. 1-546.
- 卢焕章. 1996. 华南花岗岩的岩浆与岩浆-流体包裹体及其意义[J]. 桂林工学院学报, 16(1): 1-13.
- 卢焕章. 2011. 流体不混溶性和流体包裹体[J]. 岩石学报, 27(5): 1253-1261.
- 邱瑞照, 周肃, 常海亮, 杜绍华, 彭松柏. 1998. 超临界流体在花岗岩成岩成矿过程中的作用——以香花岭花岗岩型铌钽矿床(430)为例[J]. 地质科技情报, 17: 40-44.
- 邱瑞照, 周肃, 常海亮, 杜绍华, 肖润. 2002. 香花岭花岗岩稀土元素演化[J]. 现代地质, 16(1): 53-58.
- 邱瑞照, 邓晋福, 蔡志勇, 周肃, 常海亮, 杜绍华. 2003. 湖南香花岭 430 花岗岩体 Nd 同位素特征及岩石成因[J]. 岩石矿物学杂志, 22(1): 42-46.
- 王联魁, 王慧芬, 黄智龙. 1999. Li-F 花岗岩液态分离的稀土地球化学标志[J]. 岩石学报, 15(2): 170-180.
- 王联魁, 王慧芬, 黄智龙. 2000a. Li-F 花岗岩液态分离的微量元素地球化学标志[J]. 岩石学报, 16(2): 145-152.
- 王联魁, 黄智龙. 2000b. Li-F 花岗岩液态分离与实验[M]. 北京: 科学出版社. 1-290.
- 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的地球化学特征及成矿约束[J]. 桂林理工大学学报, 36(1): 123-130.

- 吴宗絮. 1985. 华南某些含稀有元素花岗岩的地球化学特征及其形成的物理化学条件[J]. 岩石学报, 1(1): 34-48.
- 轩一撒, 袁顺达, 原垭斌, 弥佳茹. 2014. 湘南尖峰岭岩体锆石 U-Pb 年龄、地球化学特征及成因[J]. 矿床地质, 33(6): 1379-1390.
- 杨泽黎, 邱检生, 邢光福, 余明刚, 赵姣龙. 2014. 江西宜春雅山花岗岩体的成因与演化及其对成矿的制约[J]. 地质学报, 88(5): 850-868.
- 姚锦琪. 1991. 香花岭锡多金属矿床某些地球化学特征[J]. 矿产与地质, 5(4): 325-326.
- 袁顺达, 彭建堂, 李向前, 彭麒麟, 符亚州, 沈能平, 张东亮. 2008. 湘南香花岭锡多金属矿床 C、O、Sr 同位素地球化学[J]. 地质学报, 82(11): 1522-1530.
- 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(1): 88-94.
- 张德会. 2005. 关于成矿作用地球化学研究的几个问题[J]. 地质通报, 24(10-11): 885-891.
- 张东亮, 彭建堂, 符亚州, 彭光雄. 2012. 湖南香花铺钨矿床含钙矿物的稀土元素地球化学[J]. 岩石学报, 28(1): 65-74.
- 赵振华. 1988. 花岗岩中发现稀土元素四重分布效应的初步报道[J]. 地质地球化学(1): 71-72.
- 赵振华, Masuda A, Shabani M B. 1992. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应[J]. 地球化学(3): 221-233.
- 钟江临, 李楚平. 2006. 湖南香花岭砂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): 147-151.
- 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 岩脉中翁岩和黄英岩空间分带和成因关系[J]. 岩石学报, 9(2): 158-166.
- 朱金初, 李人科, 周凤英, 王汝成, 熊小林, 许红忠. 1996. 广西栗木水溪庙不对称层状伟晶岩-细晶岩岩脉的成因讨论[J]. 地球化学, 25(1): 1-9.
- 朱金初, 饶冰, 熊小林, 李福春, 张佩华. 2002. 富锂氟含稀有矿化花岗岩岩石的对比和成因思考[J]. 地球化学, 31(2): 141-152.
- 朱金初, 王汝成, 陆建军, 张辉, 张文兰, 谢磊, 章荣清. 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): 81-392.