

## 法国Echassieres地区石英网脉中黑钨矿 及其共生矿物的固溶体研究

王 汝 成

(南京大学, 南京 210008)

**主题词:** 黑钨矿; 铌钽矿物; 固溶体; Echassieres石英网脉

**提 要:** Echassieres石英网脉中的黑钨矿主要系钨锰矿-钨铁矿系列中的铁端员矿物-钨铁

矿, 富铌但贫钽, 当其与铌铁矿共生时, 钨铁矿可含8.91%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。在该矿物中常见的元素置换有: (1)  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ ; (2)  $\text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ ; (3)  $3\text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 4\text{Nb}^{5+}$ 。铌铁矿呈它形, 富含Ta、W、Ti。钨铁铌矿以枝状形态位于钨铁矿和铌铁矿之间, 形成完整的矿物组合。Beauvoir花岗岩的侵位带入的热液交代钨铁矿是形成这种矿物组合的主要原因。同时, 沿钨铁矿中的裂隙带或其边部还局部发生钨锰矿化。

## 一、前言

Echassieres位于法国中央高原的北部, 该地区主要的岩浆活动有三期: La Bosse黑云母花岗岩、Les Colettes二云母花岗岩和Beauvoir锂云母花岗岩。黑钨矿石英网脉分布于云母片岩中, 但被Beauvoir花岗岩切割, 1985年在Echassieres地区进行了900米深的钻探工作<sup>[1]</sup>, 该钻孔(称为Echassieres No.1钻孔)切穿了Beauvoir花岗岩, 并在花岗岩之上(孔深0-97米)和之下(孔深789-900米)见到了黑钨矿石英网脉(图1)。本文将利用钻孔岩芯, 同时结合地表工作, 对黑钨矿及其共生矿物的化学成分, 尤其是它们之间的固溶体进行研究。

黑钨矿主要呈针状晶体, 极少见短柱状晶体, 偶尔见到简单晶体的集合体而形成更大的“假晶”。黑钨矿晶体较小, 粒径在0.1mm到1cm之间变化。在矿相显微镜下, 能够见到黑钨矿有时具有极好的带状构造: 暗色条带和浅色条带相间平行排列。

## 二、黑钨矿

黑钨矿属于 $\text{ABX}_4$ 型化合物类, 其中 $\text{A}=\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ ,  $\text{B}=\text{W}$ ,  $\text{X}=\text{O}$ , 但A、B两位置经常有其它元素置换: 在A位置有Ca、 $\text{Fe}^{3+}$ 、Sc等, 在B位置有Nb、Ta等。但目前, 人们对Nb、Ta等元素在黑钨矿中的晶体化学特征仍缺乏系统、清楚的认识。

用电子探针对Echassieres的19个黑钨矿晶体(钻孔上部13个, 下部6个)进行了分析,

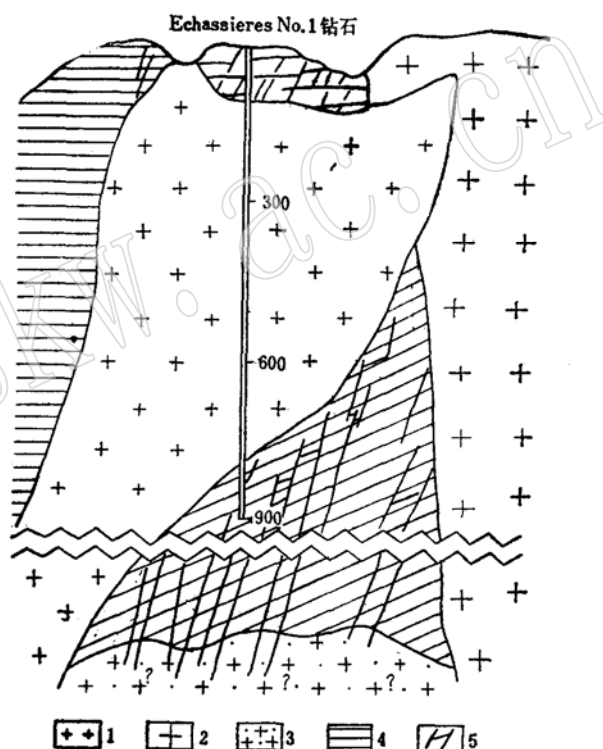


图1 黑钨矿石英网脉和Beauvoir花岗岩的地质剖面图  
(根据地表资料和Echassieres No.1钻孔资料绘制<sup>[12]</sup>)

1. Beauvoir花岗岩; 2. Les Colettes花岗岩; 3. La Bosse花岗岩  
4. 云母片岩; 5. 石英网脉

Fig. 1. Geological section of the wolframite stockwork and the Beauvoir granite (based on surface observations and data from the Echassieres No.1 borehole<sup>[12]</sup>).

1. Beauvoir granite; 2. Les Colettes granite; 3. La Bosse granite; 4. Mica schists; 5. Quartz stockwork.

表 1 黑钨矿的电子探针分析结果的平均值

Table 1. Average electron microprobe analyses of wolframites

	钻孔上部(13)*	钻孔下部(6)*		钻孔上部(13)*	钻孔下部(6)*
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.06	0.40	Nb <sup>5+</sup> **	0.070	0.009
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.00	0.05	Ta <sup>5+</sup>	0.000	0.000
SnO <sub>2</sub>	0.03	0.03	Sn <sup>4+</sup>	0.000	0.000
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.05	Ti <sup>4+</sup>	0.005	0.001
FeO	17.41	19.92	Fe <sup>2+</sup>	0.735	0.844
MnO	5.43	3.25	Mn <sup>2+</sup>	0.231	0.139
WO <sub>3</sub>	72.51	75.98	W <sup>6+</sup>	0.949	0.989
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00	Sc <sup>3+</sup>	0.001	0.000
合 计	99.57	99.68	合 计	1.991	1.982

\* 括号中的数字表示分析样品数

\*\* 以氧原子数为 4 计算单位晶胞中的阳离子数

其分析结果的平均值列于表 1。除了少数富锰外,本区的黑钨矿属于钨铁矿端员。这些钨铁矿具有明显的富铌特征(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.1—5.1%),而Ta、Sn、Ti和Sc的含量都较低(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><0.2%, SnO<sub>2</sub><0.13%, TiO<sub>2</sub><0.28%, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub><0.09%)。

在图 2 中,Fe和Mn之间的负相关关系( $Mn=0.90-0.93Fe$ )表明:

(a) 和一般常见的黑钨矿一样,Fe、Mn之间存在置换关系:

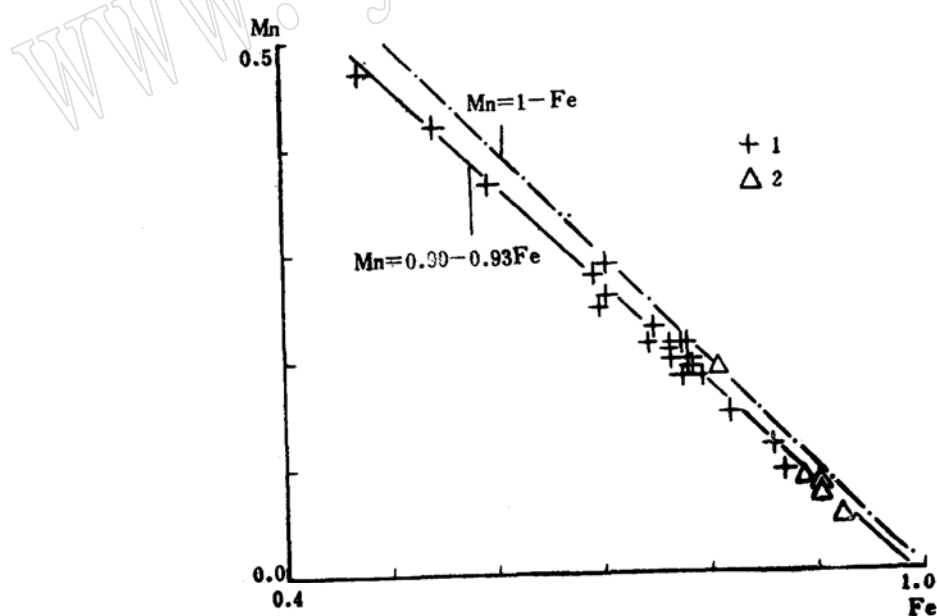


图 2 钨铁矿中Fe-Mn关系图

1. 钻孔上部, 2. 钻孔下部

Fig. 2. Fe versus Mn diagram for ferberite

1. Upper part of the borehole; 2. Lower part of the borehole

(b) 在图2中, 分析结果都分布在 $Fe=1-Mn$ 直线 ( $Fe \rightleftharpoons Mn$ 完全置换相关关系式) 的左侧, 说明有部分 $Fe$ 被另外的元素置换 (见下节)。

在图3中,  $W$ 和 $Nb$ 的负相关关系亦很明显, 其斜率介于0.90—0.92之间。从图4可以

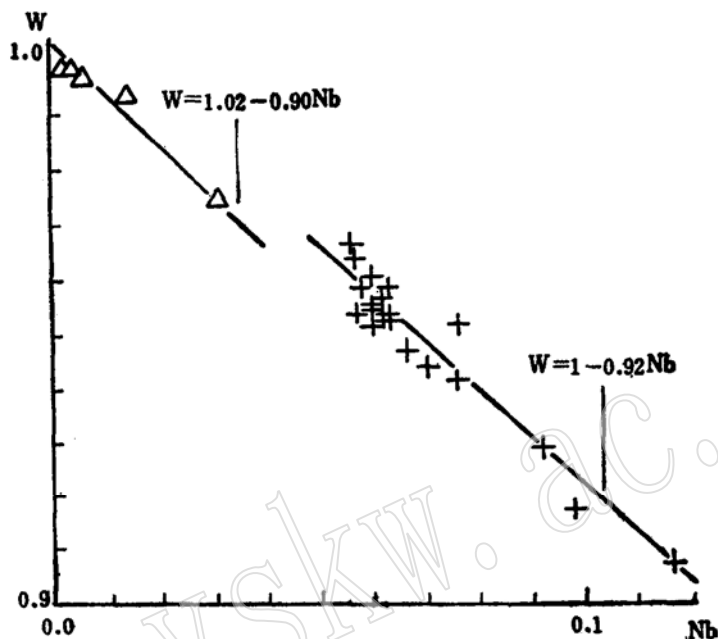


图3 钨铁矿中 $W-Nb$ 关系图 (图例同图2)

Fig. 3.  $W$  versus  $Nb$  diagram for ferberite (symbols as for Fig. 2)

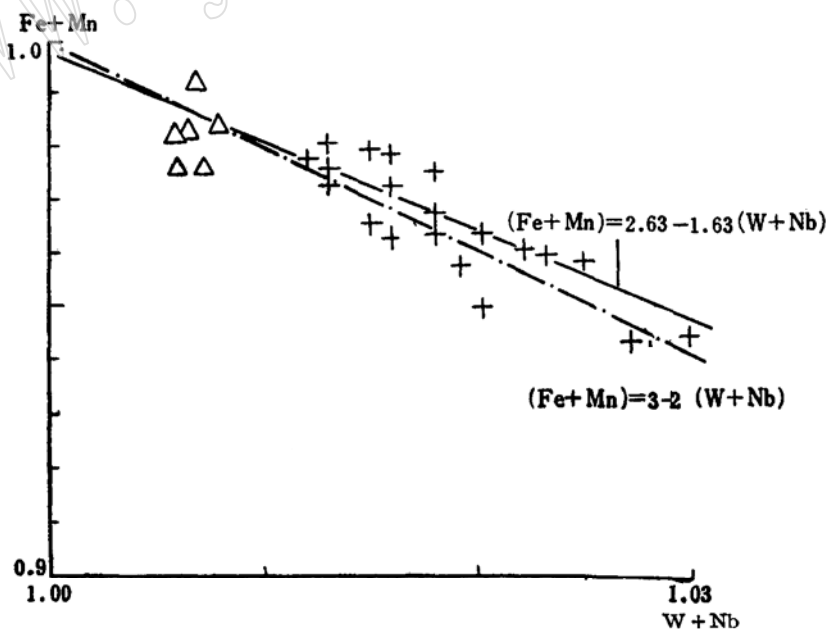


图4 钨铁矿中 $(W+Nb)-(Fe+Mn)$ 关系图 (图例同图2)

Fig. 4.  $(W+Nb)$  versus  $(Fe+Mn)$  diagram for ferberite (symbols as for Fig. 2).

看出,在(W+Nb)和(Fe+Mn)之间存在较好的相关关系。以上两种关系都表明在黑钨矿中部分W和Fe被Nb置换。

为了解释Nb在黑钨矿中的存在形式,笔者提出以下两种可能的置换方式:

(a) 以固溶体 $\text{Fe}^{2+}\text{WO}_4-\text{Fe}^{3+}\text{NbO}_4$ 形式出现。用方程式表示为:



由此得出W和 $\text{Fe}^{2+}$ 的化学成分的变化为:

$$\text{W} = 1 - \text{Nb} \quad (3)$$

$$\text{Fe}^{2+} = 1 - \text{Fe}^{3+} \quad (4)$$

(a) 以固溶体 $\text{Fe}^{2+}\text{WO}_4-\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 形式出现,亦即黑钨矿-铌铁矿固溶体形式。用方程式表示为:



对黑钨矿来说,有以下化学关系式:

$$\text{W} = 1 - 0.75 \text{Nb} \quad (6)$$

$$\text{Fe}^{2+} = 1 - 0.25 \text{Nb} \quad (7)$$

然而,在图3中,Nb-W之间的关系式的斜率为-0.90和-0.92,而不是以上两种关系式中的-1(关系式3)或-0.75(关系式6)。但仔细考察一下两个关系式的合并,会得出以下关系式:

$$(3) + (6) \\ \text{W} = 1 - 0.88 \text{Nb} \quad (8)$$

很明显,这与图3中的斜率较为接近。

如果不考虑 $\text{Fe}^{2+}$ 的氧化(关系式4),由两种置换形式的合并还可得出(W+Nb)和(Fe+Mn)之间的关系式:

$$(3) + (6) + (7) \\ \text{Fe}^{2+} + (\text{Mn}^{2+}) = 3 - 2(\text{W} + \text{Nb}) \quad (9)$$

该关系式中的斜率和图4中的斜率亦可比较,它们之间的差别可能归因于其它元素(如Ti、Sn、Sc)在黑钨矿中的存在。

从图3和图4中,还可以很清楚地看出黑钨矿在空间上的变化规律:

1. 从下部到上部,黑钨矿的Fe含量降低,而Mn含量相应升高;而与Les Colettes二云母花岗岩有关的锡石石英脉中的黑钨矿(形成较晚)明显地富Mn(为钨锰矿),表明了Echassieres地区早期黑钨矿富Fe,而晚期黑钨矿富Mn,也说明了早期的 $f(\text{O}_2)$ 低,而晚期的 $f(\text{O}_2)$ 高<sup>[2]</sup>。

2. 从下部到上部,黑钨矿的Nb含量升高,由于Ta含量很低,其变化是毫无意义的。实验资料<sup>[3]</sup>清楚地表明, $f(\text{O}_2)$ 的升高有利于黑钨矿中Nb、Ta含量的增加。在Echassieres地区,钨铁矿的富铌特征,表明了其形成环境以氧化环境为主,Cuney和Bround的研究也证明了这一点<sup>[4]</sup>;而上部的钨铁矿比下部的钨铁矿更富Nb,又说明了上部的 $f(\text{O}_2)$ 比下部的 $f(\text{O}_2)$ 更高。另外,由关系式(2)还知道, $f(\text{O}_2)$ 的升高有利于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ,即有利于 $\text{Fe}^{3+}\text{NbO}_4$ 固溶体的存在。

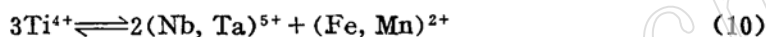
### 三、铌钽矿物

#### 1. 铌铁矿

铌铁矿在黑钨矿石英网脉中是极为少见的。在 Echassieres 地区发现的铌铁矿呈它形和黑钨矿共生, 粒径一般为0.1mm。在铌铁矿和黑钨矿之间有另外一种铌钽矿物(图5), 初步研究认为是钨铁铌矿(wolframoixiolite)。

对铌铁矿进行的电子探针分析结果列于表2中。从中可以看出, 这些铌铁矿富含Ta ( $\text{Ta}_2\text{O}_5=2.3-4.6\%$ )、W ( $\text{WO}_3=5.4-8.8\%$ )和Ti ( $\text{TiO}_2=2.8-4.7\%$ ), Sn的含量较低 ( $\text{SnO}_2<0.4\%$ ), 相似的铌铁矿(相同的地质环境和相近的化学成分)在英国的 Carrock Fell黑钨矿石英脉中也有发现<sup>[5]</sup>。

Ti在铌铁矿中的置换问题已基本可以肯定<sup>[6]</sup>, 即:



和Nb在黑钨矿中的存在形式一样, W在铌铁矿中的置换形式可以用下列方程式表示:



因此, 在铌铁矿中存在两种置换方式: 金红石-铌铁矿固溶体和钨铁铌-铌铁矿固溶体, 它们共同置换Nb。

和铌铁矿共生的钨铁铌, 从晶形方面来说和本区的钨铁铌并无差别, 但从化学成分来看, 它们具有以下特征(表2):

(a) 它们更富含铌,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 介于5.09—8.91%之间, 平均为6.63%; 同时钽的含量虽然仍较低 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5=0.21-0.35\%$ ), 但明显高于本区不与铌铁矿共生的钨铁铌;

(b) W-Nb+(Ta)之间的关系完全符合以下关系式:

$$\text{W} = 1 - 0.75(\text{Nb} + \text{Ta})$$

因此, 更说明了 $\text{Fe}^{2+}\text{WO}_4$ (钨铁铌)— $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (铌铁矿)之间固溶体的存在。

表2 共生的铌铁矿-钨铁铌和钨铁铌的电子探针分析结果

Table 2. Electron microprobe analyses of the associated columbite, ferberite and wolframoixiolite

	铌铁矿(5)*	钨铁铌(4)*	钨铁铌矿(5)*		铌铁矿(5)*	钨铁铌(4)*	钨铁铌矿(5)*
$\text{WO}_3$	6.63	68.69	34.69	$\text{W}^{6+***}$	0.099	0.890	0.782
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	65.71	6.36	36.84	$\text{Nb}^{5+}$	1.719	0.144	1.449
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	3.84	0.28	2.63	$\text{Ta}^{5+}$	0.061	0.004	0.063
$\text{TiO}_2$	3.36	0.50	2.55	$\text{Ti}^{4+}$	0.146	0.018	0.167
$\text{SnO}_2$	0.24	nd**	0.84	$\text{Sn}^{4+}$	0.006	nd	0.029
$\text{FeO}$	13.85	18.24	13.70	$\text{Fe}^{2+}$	0.670	0.759	0.996
$\text{MnO}$	5.80	4.16	6.93	$\text{Mn}^{2+}$	0.285	0.170	0.511
合计	99.43	98.23	98.18	合计	2.986	1.985	3.997

\* 括号中的数字表示分析样品数

\*\* nd 未测

\*\*\* 单位晶胞中的阳离子数的计算: 铌铁矿以6个氧原子为基础; 钨铁铌以4个氧原子为基础; 钨铁铌矿以8个氧原子为基础

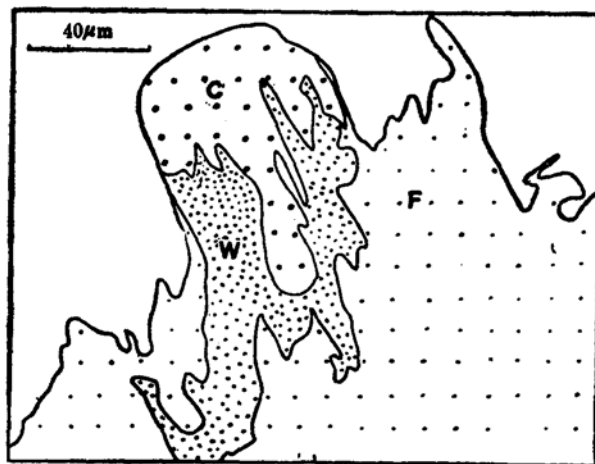


图5 共生的铌铁矿(C)、钨铁矿(F)和钨铁铌矿(W)  
Fig. 5. Associated columbite (C), ferberite (F) and wolframioxiolite (W)

## 2. 钨铁铌矿 (wolframioxiolite)

钨铁铌矿( $\text{Nb, W, Ta, Fe, Mn}_4\text{O}_8$ ), 首次由 Ginzburg 等定名<sup>[7]</sup>。但由于未找到适合单晶结构分析的样品, 故对该矿物仍缺乏深入的研究。迄为止, 主要在黑钨矿石英脉中发现。但是, 近几年来亦有报导在花岗伟晶岩中发现了该矿物<sup>[8-10]</sup>。关于 Wolframioxiolite, 我国有人译为铌黑钨矿, 但 wolframioxiolite 是 ixiolite (锡铁钽矿) 的一个富 W、Nb、贫 Ta 的变种<sup>[6,11]</sup>, 因此, 笔者认为应将 wolframioxiolite 译为钨铁铌矿。

在 Echassieres, 钨铁铌矿分布于铌铁矿和钨铁矿之间(图5), 以树枝状形态为特征, 故也可被称为枝状矿物 (dendrite)。电子探针分析结果(表2)表明, 该矿物的化学成分也明显地介于铌铁矿和钨铁矿之间。主要元素为: Nb、W 和 Fe, 三者的含量变化范围分别为:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 34.9-39.5\%$ ;  $\text{WO}_3 = 32.9-35.8\%$ ;  $\text{FeO} = 11.3-16.4\%$ 。次要元素为: Ta、Ti、Mn。

## 3. 铌钽矿物的成因

在 Echassieres, 石英网脉中的黑钨矿都富含铌, 最高可达 8.91%, 但与之伴生的铌钽矿物却很少, 而且都只分布在钨铁矿的边部。而穿插在其中的 Beauvoir 花岗岩是一种 Nb、Ta、Sn 稀有金属矿化花岗岩, 从空间关系看来, 可能是由于 Beauvoir 花岗岩的侵入才导致在石英网脉中产生了少量的铌钽矿物。和 Beauvoir 花岗岩中的铌钽矿相比较, 石英网脉中的铌钽矿在化学成分上具有以下特征: (a)  $\text{Ta}/(\text{Nb} + \text{Ta})$  和  $\text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mn})$  比值都很低; (b) 杂质元素 W、Ti 含量较高。但无论是  $\text{Ta}/(\text{Nb} + \text{Ta})$ 、 $\text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mn})$  比值, 还是 W、Ti 含量, 它们和 Beauvoir 花岗岩中的铌钽矿物之间都具有逐渐过渡的关系<sup>[12]</sup>, 此外, 根据铌铁矿和钨铁铌矿的形态特征(图5), 可以认为 Beauvoir 花岗岩的后期侵入带来的流体“侵蚀”了石英网脉中的钨铁矿, 并依次形成富铌钨铁矿、钨铌铁矿和富钨铁铌矿; 与此同时, 石英网脉中还发生了黄玉、铁锂云母的蚀变作用<sup>[13]</sup>。英国 Carrock Fell 地区的黑钨矿石英脉中的铌钽矿就是在石英脉受到热液蚀变过程中形成的<sup>[6]</sup>。

#### 四、钨锰矿和钨锰矿化(hubneritization)

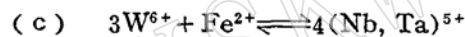
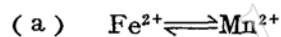
在Echassieres地区, 石英网脉中的钨铁矿的边部除了有铌铁矿发育外, 还会出现Fe/(Fe+Mn)比值的显著降低(表3)。边部的Fe/(Fe+Mn)比值一般在0.5左右变化, 即边部为钨锰铁矿或钨铁锰矿, 有时也可成为钨锰矿; 往往富锰的边部还保持原有钨铁矿的晶体形态。这也就是将其称之为钨锰矿化的原因。还需要特别指出的是, 在钨铁矿晶体中的裂隙带两侧也会出现Mn含量的升高。因此, 和上面描述的铌钽矿物的出现一样, Beauvoir花岗岩的侵位带入的热液流体是钨铁矿的钨锰矿化的直接原因。

#### 五、结论

1. Echassieres地区石英网脉中的钨铁矿富铌但贫钽; 特别是与铌铁矿共生的钨铁矿最高可含有8.91%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;

2. 钨铁矿在空间上表现出较好的垂直变化特征。从下部到上部, 铌含量升高, 而Fe/(Fe+Mn)比值降低;

3. 在钨铁矿中常见的类质同象形式有:



也就是说, 在钨铁矿中存在三种形式的固溶体: (a) 传统的钨铁矿-钨锰矿固溶体; (b) 钨铁矿-Fe<sup>3+</sup>NbO<sub>4</sub>固溶体; (c) 钨铁矿-铌铁矿固溶体, 伴生的铌铁矿的富钨特征也证实了钨铁矿-铌铁矿固溶体的存在;

表3 钨锰铁矿和钨锰矿的电子探针分析结果

Table 3. Electron microprobe analyses of the wolframite and hubnerite

No.	H1	H2	H3	H4	H5	H6	No.	H1	H2	H3	H4	H5	H6
WO <sub>3</sub>	75.92	76.26	75.76	75.40	76.98	75.87	W <sup>6+</sup> *	0.991	0.998	0.992	0.977	0.994	0.991
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.05	0.03	0.95	0.16	0.00	Nb <sup>5+</sup>	0.004	0.001	0.001	0.021	0.004	0.000
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.00	0.01	0.06	0.02	0.12	Ta <sup>5+</sup>	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002
FeO	16.38	17.52	10.47	13.69	5.17	5.37	Fe <sup>2+</sup>	0.690	0.740	0.442	0.572	0.215	0.226
MnO	7.53	6.17	13.57	10.43	18.81	18.65	Mn <sup>2+</sup>	0.321	0.264	0.581	0.442	0.794	0.796
合计	100.11	100.01	99.84	100.52	101.14	100.01	合计	2.007	2.003	2.015	2.012	2.006	2.014

\* 以氧原子数为4计算单位晶胞中的阳离子数

4. 在钨铁矿的边部, 有铌铁矿、钨铁铌矿和钨锰矿发育, 它们的形成与Beauvoir花岗岩有密切的关系; 钨铁矿-钨铁铌矿-铌铁矿矿物组合确认了在自然界存在Nb(Ta)-Fe(Mn)-W复杂氧化物系列。

本文是“法国深部地质”研究计划中的矿物学课题之一,并得到该研究计划的资助。工作过程中,得到了法国巴黎六大Lameyre教授、南锡铀矿地质研究中心Cuney研究员和图鲁兹大学Monchoux教授、Fontau研究员的热心支持和帮助。Aissa 博士提供了部分分析数据;电子探针分析由Autefage工程师完成。在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Cuney, M. et al., 1985. Premiers resu'tats apportees par le sondage GPF de 900m realise sur le granite sodo-lithique et fluore a mineralisation dissemince de Beauvoir, Chron. Min. Rech., vol. 481, 59-63.
- [2] Clark, A. M., 1970. Manganese-iron ratios in wolframite, South Crofty Mine, Cornwall; a discussion. Econ. Geol. vol. 65, 889-892.
- [3] 赵斌, 李维显, 蔡元吉, 1977, 黑钨矿、锡石、铌铁矿、细晶石、铌钽铁矿生成条件及黑钨矿和锡石中钽、铌含量变化的实验研究。地球化学, 第2期, 123—135。
- [4] Cuney, M. and Bround, M., 1987. Mineralogie et geochimie de U et Th dans le granite de Beauvoir et les micaschistes encaissants. Comparaison avec la geochimie de l'etain. Geol. France, vol. 2-3, 247-257.
- [5] Beddoe-Stephens, R. and Fortey, N. J., 1981. Columbite from the Carrook Fell tungsten deposit. Mineral. Mag. vol. 44, 217-223.
- [6] Cerny, P. and Ercit, T. S., 1985. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granite pegmatites. Bull. Mineral. vol. 108, 499-532.
- [7] Ginzburg, A. I. et al., 1969. Wolframoixiolite, a new variety of ixiolite. Zapiski Vses. Min. Obschtsch. vol. 98, 63-75 (in Russian).
- [8] 杨光明, 汪苏, 彭志忠, 卜静贞, 1985, 骑田岭矿——新发现的一种超结构复杂氧化物。矿物学报, 第3期, 193—198。
- [9] Ranoroana, N., 1986. Etude mineralogique et microthermometrique des pegmatites du champ de la Sahatany (Madagascar). Thesis, UPS Toulouse, P. 222.
- [10] Suwimonprecha, P. et al., 1989. Aspects of rare-metal mineralizations associated with the pegmatites and granites of the Khao Tosae suite, Phuket, Thailand, Abstract, First IGCP 282 meeting, Nanjing, 57-58.
- [11] Foord, E. E., 1982. Minerals of tin, titanium, niobium and tantalum in granitic pegmatites, in: Cerny P. (ed) Granitic pegmatites in research and industry. Min Assoc Can, Short Course Handb 8:187-238.
- [12] Wang, R. C., 1988. Etude mineralogique et cristallochimique de cassiterite, niobotantalates et mineraux dissemines du granite de Beauvoir (Allier); implications metallogeniques. Thesis, UPS Toulouse, p. 204.
- [13] Aissa, M. et al., 1987. Le stockwerk a ferberite d'Echassieres, evolution spatiale et temporelle; cristallisation des ferberites, Geol. France, vol. 2-3, 311-333.

## Solid Solutions in Wolframite and Associated Minerals from the Quartz Stockwork of Echassieres Area, France

Wang Rucheng

(Department of Earth Sciences, Nanjing University 210008)

**Key words:** Wolframite; Nb, Ta-minerals; solid solution;  
Echassieres quartz stockwork

### Abstract

The quartz in Echassieres area is genetically related to the La Bosse granite, and the later Beauvoir granite penetrating the stockwork has divided it into two parts: the upper part and the lower part.

Wolframite has the composition of ferberite which contains MnO 1.2-10.4% and is rich in Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5=0.1-5.1\%$ ) but poor in Ta ( $\text{Ta}_2\text{O}_5<0.2\%$ ). The substitutions between the major and minor elements are: (1)  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ ; (2)  $\text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ ; and (3)  $3\text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 4\text{Nb}^{5+}$ . The composition of ferberite varies regularly from the lower part to the upper part, exhibiting the decrease in Fe/(Fe+Mn) ratio and the increase in Nb content.

Columbite, rarely present, is rich in Ta ( $\text{Ta}_2\text{O}_5=2.3-4.6\%$ ), W ( $\text{WO}_3=5.4-8.8\%$ ) and also Ti ( $\text{TiO}_2=2.8-4.7\%$ ). The associated ferberite is especially enriched in Nb ( $\text{Nb}_2\text{O}_5=5.1-8.9\%$ ). The principal substitutions between elements in the columbite are: (1)  $2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} \rightleftharpoons 3\text{Ti}^{4+}$  and (2)  $4(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \rightleftharpoons 3\text{W}^{6+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$ .

Wolframoixiolite, associated with columbite, is rarely seen and typically dendritic. The major elements are Nb, W and Fe ( $\text{Nb}_2\text{O}_5=34.9-39.5\%$ ,  $\text{WO}_3=32.9-35.8\%$ ,  $\text{FeO}=11.3-16.4\%$ ).

The emplacement of the Beauvoir granite brought large quantities of hydrothermal fluids into the stockwork. As a result, the quartz veins were corroded by later topaz and zinnwaldite, and ferberite was replaced by hydrothermal fluids, forming the Nb-rich ferberite—wolframoixiolite—W-rich columbite association, meanwhile, hubneritization took place along fissure zones or crystal rims of ferberite, forming wolframite or even hubnerite.