

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2021.8.7

稀有金属矿物溶解度对花岗伟晶岩成矿作用的制约

唐勇¹, 覃山县^{1,2}, 赵景宇³, 吕正航¹, 刘喜强^{1,2}, 王宏^{1,2}, 陈剑争^{1,2}, 张辉^{1,*}

1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州 234000

TANG Yong¹, QIN Shanxian^{1,2}, ZHAO Jingyu³, LÜ Zhenghang¹, LIU Xiqiang^{1,2},
WANG Hong^{1,2}, CHEN Jianzheng^{1,2}, ZHANG Hui^{1,*}

1. Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou 234000, China

TANG Yong, QIN Shanxian, ZHAO Jingyu, et al. Solubility of rare metals as a constraint on mineralization of granitic pegmatite. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(1): 081-092

Abstract: Granitic pegmatite deposit is one of important types of rare metal deposits. In the granitic pegmatite, the rare metals Li, Be, Nb and Ta mainly occur in mineralogically distinct zones. Their solubilities in silicate melts have been studied systematically and shown to be mostly affected by temperature (T) and aluminum saturation index (ASI). Here we set out to establish quantitative relationships between T/ASI and the solubility of rare metal minerals (Nb and Ta) in silicate melts by multiple linear regression analysis of literature data. We found the following relationships:

$$\lg c(\text{Li}) (10^{-6}) = -0.37 \times (1000/T) + 4.56, R^2 = 0.44$$

$$\lg c(\text{BeO}) (10^{-6}) = -4.21 \times (1000/T) + 6.86, R^2 = 0.91$$

$$\lg K_{\text{sp}}(\text{Nb}) = -(2.86 \pm 0.14) \times \text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})} (4.95 \pm 0.31) \times (1000/T) + (4.20 + 0.28), R^2 = 0.86$$

$$\lg K_{\text{sp}}(\text{Ta}) = -(2.46 \pm 0.11) \times \text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})} (4.86 \pm 0.30) \times (1000/T) + (4.00 + 0.30), R^2 = 0.80$$

Where c is percentage content; K_{sp} is solubility, in mg^2/kg^2 ; $\text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})}$ is the molar ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO})$, applicable between 0.6 - 1.2; and T is temperature of silicate melt in Kelvin, applicable between 1073 - 1373 K. These quantitative relationships can be used as a basis for quantifying the metallogenic model of granitic pegmatite. The sharply decrease of solubility with decreasing T and increasing ASI can be the main mechanism leading to the crystallization of rare metal minerals, because the same conditions are met during magma evolution, where magma emplacement, fractional crystallization and fluid-melt interaction cause increase of magma temperature and decrease of ASI.

Keywords: rare metal minerals; solubility; temperature; ASI; pegmatite

摘要:花岗伟晶岩型矿床是稀有金属矿床重要的类型之一。在花岗伟晶岩中,稀有金属元素 Li、Be、Nb 和 Ta 主要以独立矿物的形式存在,前人对稀有金属独立矿物在硅酸盐熔体中的溶解度及其影响因素展开了系

收稿日期:2020-06-20;修回日期:2021-01-22

基金项目:国家自然科学基金项目(41773053,91962222)

作者简介:唐勇(1980—),男,研究员,博士生导师,主要从事伟晶岩成矿与找矿研究。E-mail: tangyong@vip.gyig.ac.cn

*通信作者简介:张辉(1965—),男,研究员,博士生导师,主要从事关键性战略金属的超常富集成矿研究。E-mail: zhanghui@vip.gyig.ac.cn

统研究。本文综合分析了已有的实验数据,其结果表明,影响稀有金属独立矿物溶解度最为重要的2个参数是温度(T)和铝饱和指数(ASI)。因此本文建立了稀有金属独立矿物,尤其是铌锰矿和钽锰矿溶解度,与温度(T)和铝饱和指数(ASI)之间的定量关系:

$$\lg [w(\text{Li})/10^{-6}] = -0.37 \times [1000/(T/\text{K})] + 4.56, R^2 = 0.44$$

$$\lg [w(\text{BeO})/10^{-6}] = -4.21 \times [1000/(T/\text{K})] + 6.86, R^2 = 0.91$$

$$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Nb}}/(\text{mg}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -(2.86 \pm 0.14) \times \text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})} - (4.95 \pm 0.31) \times [1000/(T/\text{K})] + (4.20 + 0.28), R^2 = 0.86$$

$$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Ta}}/(\text{mg}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -(2.46 \pm 0.11) \times \text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})} - (4.86 \pm 0.30) \times [1000/(T/\text{K})] + (4.00 + 0.30), R^2 = 0.80$$

式中,温度 T 为热力学温度, $\text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})}$ ($\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO})$, 摩尔分数比)和 T 的适用范围分别为0.6~1.2和1073~1373 K的范围内。上述公式为估算硅酸盐熔体中稀有金属含量提供了便利,为量化花岗伟晶岩成矿模型提供了基础。

稀有金属独立矿物溶解度随温度降低和铝饱和指数的增加而急剧降低,因此,在岩浆演化过程中,由岩浆侵位、分离结晶以及流体作用等因素引起的岩浆温度降低和铝饱和指数的增加,是导致稀有金属独立矿物结晶的主要机制。

关键词: 稀有金属矿物;溶解度;温度;铝饱和指数;伟晶岩

中图分类号: P618.7; P574; P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2022)01-0081-0012

0 引言

稀有金属(Li)、铍(Be)、铌(Nb)、钽(Ta)因其独特的物理化学性质,被广泛应用于新能源、新材料以及新一代信息技术等战略性新兴产业,因此又被称为战略性关键金属。稀有金属原生固体矿床类型主要包括过铝质花岗岩-伟晶岩型、碳酸盐型以及碱性花岗岩-正长岩型等^[1-2]。我国重要的伟晶岩型稀有金属矿床包括新疆阿尔泰可可托海3号伟晶岩脉、西昆仑白龙山伟晶岩、福建南平31号伟晶岩脉、湖南仁里5号伟晶岩脉以及川西甲基卡X03伟晶岩脉等^[3-9]。

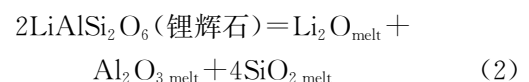
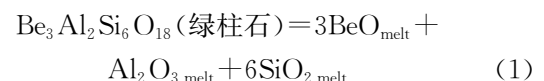
稀有金属在过铝质花岗岩-伟晶岩中通常以独立矿物的形式存在,矿石矿物包括锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、透锂长石($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)、绿柱石($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)、铌铁矿族矿物 $[(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$ 等。稀有金属独立矿物在熔体中的晶出,是过铝质岩浆体系中稀有金属超常富集成矿最为重要的环节之一,而稀有金属独立矿物的结晶往往受制于其在硅酸盐中的溶解度。为什么伟晶岩岩浆可高度富集锂元素?为什么绿柱石通常出现在伟晶岩的冷凝边带和石英-白云母巢状体带?为什么流体出溶会导致稀有金属独立矿物的晶出?上述种种问题的答案可能均与稀有金属独立矿物在花岗质熔体中的溶解度有关。因此,稀有金属独立矿物在硅酸盐熔体中的溶解度引起了国内外学者的广泛关注,

利用高温高压实验研究手段,开展了系统的研究工作,获得了许多重要的结论,这些结论在确立稀有金属的成矿作用方面起到了至关重要的作用^[10-19]。

本文分析整理了有关稀有金属独立矿物在硅酸盐熔体中的溶解度及其影响因素,在此基础上,探讨了有关稀有金属独立矿物在过铝质岩浆演化过程中的结晶机制,进而确立了稀有金属独立矿物在过铝质岩浆中的分布规律和成矿作用。

1 稀有金属独立矿物溶解度及其影响因素

利用溶解、结晶、扩散等高温高压实验,前人主要在700~1100 °C和100~200 MPa条件下,研究了锂辉石、绿柱石、铌锰矿和钽锰矿在硅酸盐熔体中的溶解度^[10-22],本文图表中所用到的数据均来自上述参考文献。稀有金属独立矿物在熔体中的溶解方程可以用下式表示:



Al_2O_3 和 SiO_2 是硅酸盐熔体中的主要组成,通常认为其活度在实验温压范围内保持不变,因此在以往的研究中,通常用熔体中Li和Be的浓度表示

铌辉石和绿柱石的溶解度,而用熔体中铌锰矿和钽锰矿组成的浓度积 $[MnO][Nb_2O_5]$ 和 $[MnO][Ta_2O_5]$, 浓度单位为 mol/kg 代表铌锰矿和钽锰矿的溶解度 (K_{sp})。大量实验数据表明,铌锰矿和钽锰矿的溶解为一致溶解,即在没有外来 MnO 和 Nb_2O_5 加入的情况下,熔体中 Mn/Nb (摩尔分数比) 应该为 0.5。该数值是检验实验是否达到平衡的 1 个重要标志。

已有的研究主要围绕挥发组分、熔体组成(铝饱和指数, $ASI = Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O + Li_2O + BeO + MnO)$, 摩尔分数比)以及温度 (T) 对稀有金属独立矿物的影响方面开展。其结果表明,挥发组分,尤其是氟 (F) 和水 (H_2O) 对稀有金属独立矿物

铌锰矿和钽锰矿的溶解度影响相对较弱或者没有影响^[10,12,16],而温度和熔体组成 (ASI) 是影响稀有金属独立矿物溶解度最为重要的 2 个参数。下面对此进行一一阐述。

1.1 挥发组分 (F, H_2O , Li)

最早引起矿床学家关注的就是挥发分对稀有金属独立矿物溶解度的影响。Keppler^[14] 研究了 F 对铌锰矿和钽锰矿在准铝体系中溶解度的影响,其实验结果表明, F 能促进铌钽锰矿在熔体中的溶解度 (图 1a, b), 但该结果并没有得到后来实验研究的支持。Aseri 等^[10] 和 Fiege 等^[12] 的实验研究表明,熔体中 F 的加入,对铌锰矿和钽锰矿溶解度影响很弱或者几乎没有影响 (图 1a, b)。如前所述, Mn/Nb

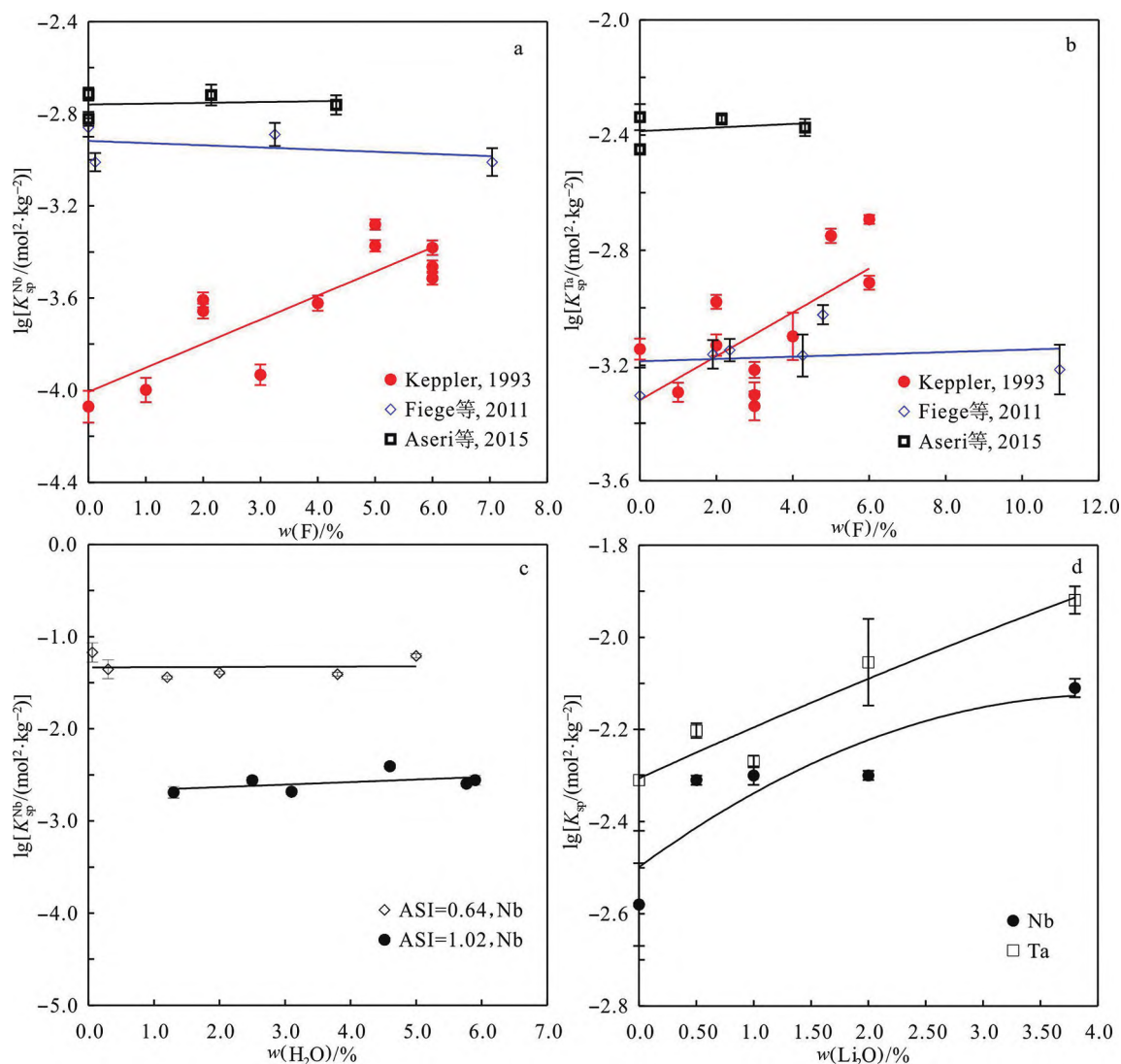


图1 挥发组分对铌锰矿和钽锰矿溶解度的影响
(数据引自文献[10,12,14-15])

Fig.1 Effect of flux elements on the solubility of Mn-columbite and Mn-tantalite. Data adapted from [10, 12, 14-15].

和 Mn/Ta 为 0.5 左右是平衡实验的标志, 但 Kepler 实验获得的熔体中 Mn/Nb 和 Mn/Ta 值多远远大于 1, 暗示其实验没有达到平衡。

H₂O 同样如此, 在 1 035 °C 和 200 MPa 条件下标准花岗岩体系, Linnen^[16] 发现, 熔体中的 H₂O 含量变化不会对铌锰矿和钽锰矿溶解度产生影响 (图 1c)。P 和 B 对铌钽锰矿溶解度的影响也非常小, 尤其是在过铝质熔体体系中^[13, 18]。

唯一对铌钽锰矿溶解度有影响的是熔体中的 Li₂O, 随着熔体中 Li₂O 含量的增加, 铌钽锰矿溶解度也会增加^[15] (图 1d)。Li 的作用, 与 Na 和 K 类似, 其本质可能是降低了熔体的铝饱和指数 (ASI = Al₂O₃ / (Na₂O + K₂O + Li₂O), 摩尔分数比)。

有关挥发组分对绿柱石和锂辉石等含锂矿物在硅酸盐熔体中溶解度影响的实验研究尚未系统开展。少量实验数据表明, 绿柱石在富挥发分的黑曜岩熔体中的溶解度大于贫挥发分熔体的溶解度^[20]。

1.2 温度

温度对锂的独立矿物, 包括锂辉石和透锂长石的溶解度影响很弱 (图 2a), 与上述 2 种矿物共存的硅酸盐熔体中 Li₂O 含量在 1.0%~2.0% 范围内, 平均约 1.5% (相当于 Li 含量约 $7\ 000 \times 10^{-6}$)^[21, 23]。但结晶实验表明, 即使熔体中的 Li 含量超过锂独立矿物的饱和溶解度, 熔体中仍可能没有锂的独立矿物晶出, 因此可形成 Li 超饱和的熔体^[21]。目前, 对形成 Li 超饱和熔体的有关机制还不清楚, 但 London 和 Morgan^[24] 在实验中发现, Li 超饱和熔体的形成可能与体系的水含量有关。他们在 2 个实验产物中均发现了富 Li 的熔体, 其中 Li₂O 含量 (质量分数) 分别为 1.05% 和 1.61%, 尽管前者具有相对较少的 Li₂O 含量, 但结晶相中有透锂长石, 而后者却没有任何锂的独立矿物晶出, 二者较为明显的区别是 H₂O 含量不同, 出现透锂长石的体系中 H₂O 含量较高, 暗示体系中 H₂O 的存在可延缓锂矿物的晶出。

温度对绿柱石、铌锰矿和钽锰矿的影响比较明显。温度降低会导致绿柱石和铌钽锰矿的溶解度急剧降低。实验结果表明: 当温度从 850 °C 降低到 700 °C 时, 如在准铝条件下 (ASI=1.0), 绿柱石溶解度由约 $1\ 100 \times 10^{-6}$ Be 降低到约 400×10^{-6} Be, 而在过铝体系中, 溶解度由约 480×10^{-6} Be 降低到约 120×10^{-6} Be^[20]; 当温度从 1 035 °C 降

低到 800 °C 时, 在过铝体系, 铌锰矿和钽锰矿的溶解度 (K_{sp}) 分别从 40×10^{-4} mol²/kg² 和 60×10^{-4} mol²/kg², 降低到 2×10^{-4} mol²/kg² 和 7×10^{-4} mol²/kg²^[17]。

绿柱石、铌锰矿和钽锰矿的溶解度与温度的倒数之间具有很好的线性关系 (图 2), 对已有的实验结果进行线性拟合, 可获得稀有金属独立矿物溶解度与温度之间的定量关系 (表 1)。等式的斜率具有重要意义, 它可以清楚地指示矿物溶解度随温度变化的趋势, 通常斜率数值越大, 温度对溶解度的影响越大。同时, 也可以根据关系式 $dlgk/d(1/T) = -\Delta H_{(溶解)}/2.303R$ (R 为摩尔气体常数, 约为 8.314 51 J/(mol·K)), 计算得到绿柱石、铌锰矿和钽锰矿在硅酸盐熔体中的溶解焓, 取值范围分别为 60~80 kJ/mol、40~150 kJ/mol 和 100~130 kJ/mol。

1.3 铝饱和指数

铝饱和指数对稀有金属独立矿物在硅酸盐熔体中的溶解度影响也很大, 如图 3 所示, 随铝饱和指数的升高, 熔体组成性质从过碱转变成过铝质时, 绿柱石、铌锰矿和钽锰矿的溶解度明显降低。如在 200 MPa 和 800 °C 条件下, 熔体的铝饱和指数从 1.00 增加到 1.36 时, 与绿柱石共存的熔体中 BeO 的含量从约 $2\ 000 \times 10^{-6}$ 降低到约 800×10^{-6} 。

在 200 MPa 和 800 °C 条件下, 铌锰矿和钽锰矿的溶解度与熔体铝饱和指数存在如下的关系:

$$\lg [K_{sp}^{Nb}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = (-4.10 \pm 0.11) \times \text{ASI}_{(\text{Mn+Li})} - (0.70 \pm 0.08), R^2 = 0.96 \quad (5)$$

$$\lg [K_{sp}^{Ta}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = (-3.11 \pm 0.20) \times \text{ASI}_{(\text{Mn+Li})} - (0.05 \pm 0.18), R^2 = 0.76 \quad (6)$$

目前, 尚未有铝饱和指数对锂辉石等含锂矿物在硅酸盐熔体中溶解度影响的实验研究。但锂辉石与绿柱石类似, 都是铝硅酸盐, 所以熔体中铝的增加 (铝饱和指数变大) 应该会导致锂辉石溶解度的降低。

1.4 铌钽锰矿溶解度与 T 和 ASI 的关系

前人对铌锰矿和钽锰矿溶解度及其影响因素进行了系统的研究, 积累了大量数据。研究结果表明 T 和 ASI 是影响铌钽锰矿最为关键的两个参数, 且铌钽锰矿溶解度与上述两个参数具有很好的线性关系, 因此本文对已有数据进行了多元线性拟合, 获得了溶解度与 T 和 ASI 的定量关系:

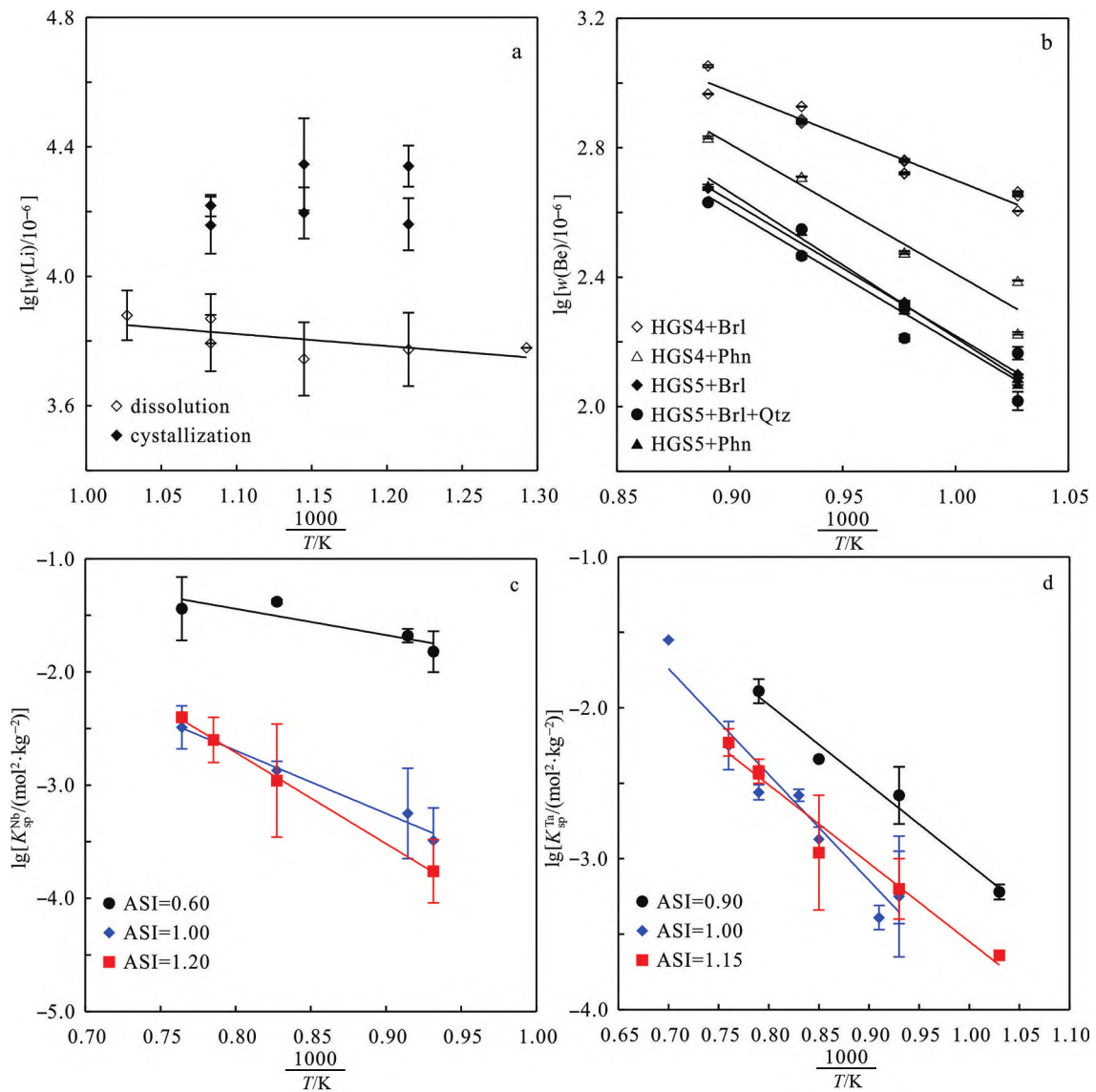


图2 温度对稀有金属独立矿物溶解度的影响
(数据引自文献[10-13,15-21])

Fig. 2 Effect of temperature on the solubility of independent rare-metal minerals. Data adapted from [10-13, 15-21].

表1 温度对稀有金属矿物溶解度影响
(数据引自[10-13,15-21])

Table 1 Effect of temperature on solubility of rare metal minerals. Data adapted from [10-13, 15-21].

序号	ASI	矿物	等式	R ²	斜率	H/(kJ·mol ⁻¹)
1	1.00	锂辉石	$\lg [w(\text{Li})/10^{-6}] = -0.37 \times [1000/(T/\text{K})] + 4.56$	0.44	0.37	7.1
2	1.00	绿柱石	$\lg [w(\text{BeO})/10^{-6}] = -2.75 \times [1000/(T/\text{K})] + 5.89$	0.95	3.32	63.6
3	>1.00	绿柱石	$\lg [w(\text{BeO})/10^{-6}] = -4.21 \times [1000/(T/\text{K})] + 6.86$	0.91	4.21	80.6
4	0.60	铌锰矿	$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Nb}}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -2.32 \times [1000/(T/\text{K})] + 0.42$	0.78	2.32	44.4
5	1.00	铌锰矿	$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Nb}}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -5.56 \times [1000/(T/\text{K})] + 1.75$	0.98	5.56	106.5
6	1.20	铌锰矿	$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Nb}}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -8.06 \times [1000/(T/\text{K})] + 3.73$	1.00	8.06	154.3
7	0.90	钽锰矿	$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Ta}}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -5.28 \times [1000/(T/\text{K})] + 2.24$	0.98	5.28	101.1
8	1.00	钽锰矿	$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Ta}}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -7.01 \times [1000/(T/\text{K})] + 3.17$	0.94	7.01	134.2
9	1.10	钽锰矿	$\lg [K_{\text{sp}}^{\text{Ta}}/(\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -5.19 \times [1000/(T/\text{K})] + 3.17$	0.94	5.19	99.4

注: R² 为相关系数; ΔH 为溶解焓。等式由 origin 软件拟合而成。

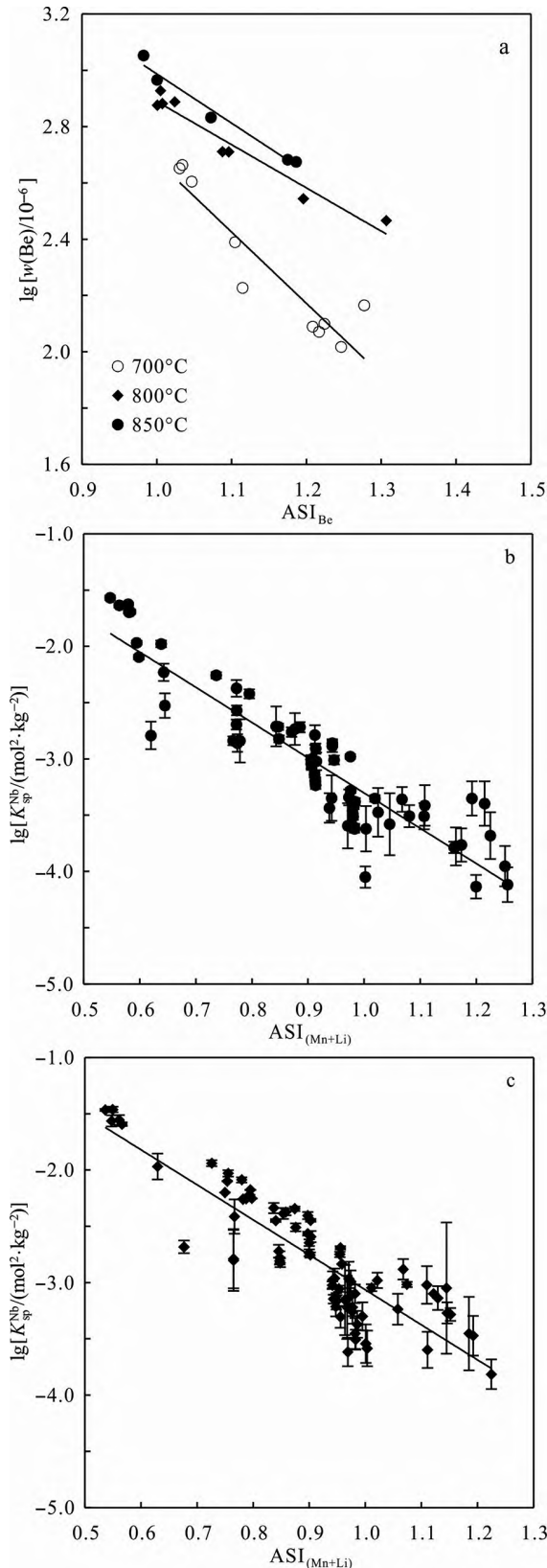


图3 熔体组成(ASI)对绿柱石、铌锰矿和钽锰矿溶解度的影响
(数据引自文献[10-13, 15-20, 22])

Fig. 3 Effect of melt composition (ASI) on the solubility of beryl, Mn-columbite and Mn-tantalite.
Data adapted from [10-13, 15-20, 22].

$$\lg [K_{sp}^{Nb} / (\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -(2.86 \pm 0.14) \times \text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})} - (4.95 \pm 0.31) \times [(1000/(T/\text{K})) + (4.20 + 0.28)], R^2 = 0.86 \quad (7)$$

$$\lg [K_{sp}^{Ta} / (\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2})] = -(2.46 \pm 0.11) \times \text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})} - (4.86 \pm 0.30) \times [(1000/(T/\text{K})) + (4.00 + 0.30)], R^2 = 0.80 \quad (8)$$

其中, 温度 T 为热力学温度, $\text{ASI}_{(\text{Mn}+\text{Li})}$ 和 T 的适用范围分别为 $0.6 \sim 1.2$ 和 $1073 \sim 1373$ K。

2 稀有金属独立矿物的结晶机制

2.1 稀有金属独立矿物分布特征

花岗伟晶岩中最重要的锂的独立矿物是锂辉石, 其次是透锂长石。二者在硅酸盐熔体中的稳定存在域与温度(T)和压力(p)有关, 透锂长石是高温稳定相, 随着温度降低, 透锂长石会被锂辉石和石英组合替代^[25]。锂辉石等锂的独立矿物在我国一些典型伟晶岩中均有分布, 如在新疆可可托海3号伟晶岩脉、福建南平31号伟晶岩脉以及川西甲基卡X03伟晶岩脉中。其中可可托海3号伟晶岩脉是我国最重要的 Be-Li-Nb-Ta-Rb-Cs-Hf 等稀有金属综合性矿床, 3号伟晶岩脉是目前已知的世界上分异最为完善的伟晶岩脉, 从外到内可划分出9个结构带, 早期结构带(I~III带)处于岩浆阶段, 流体出溶可能发生于伟晶岩岩浆演化至IV-V带形成之时^[26]。锂辉石主要分布在可可托海3号伟晶岩脉的石英-白云母带(IV带)、叶钠长石-锂辉石带(V带)以及石英-锂辉石带(VI带), 特别是后两个结构带的锂辉石含量更高^[27]。锂辉石在南平31号脉伟晶岩中的分布与可可托海具有类似的特征, 根据不同结构带中的造岩矿物和副矿物展示的共生组合特征, 从边缘到核部, 可将该岩脉分为5个结构带: 外部结构带(I~III带)和内部结构带(IV-V带)。外部结构带的结晶主要处于岩浆阶段; 而内部结构带, 花岗伟晶岩的结晶受热液流体影响较大, 锂辉石主要分布在石英-叶钠长石-锂辉石带(III)和石英-锂辉石-磷锂铝石带(IV)^[28], 尤其以石英-锂辉石-磷锂铝石带为主。我国川西甲基卡X03伟晶岩脉, 按Černý和Ercit^[29]分类, 其属于钠长石-锂辉石型伟晶岩, 该类型伟晶岩不具明显分带, 主要锂矿物为微晶-细晶-梳状锂辉石。

Evensen和London^[30]整理了绿柱石在多个伟晶岩中的分布特征, 如图4所示, 绿柱石主要分布在

文象结构带、石英结构带以及叶钠长石-锂辉石和石英-锂辉石结构带中,并且绿柱石可能经过了3期饱和和结晶(图5^[31])。这与可可托海3号伟晶岩脉中的绿柱石分布特征非常类似。

除了早期结构带以外,铌钽族矿物的分布特征与绿柱石基本相同,如:南平31号伟晶岩脉中,铌钽族矿物主要分布在石英-叶钠长石-锂辉石带(III)和石英-锂辉石-磷锂铝石带(IV)^[28];可可托海3号伟晶岩脉中的铌钽族矿物也主要分布在石英-白云母带(IV带)及之后的结构带中^[27]。

2.2 稀有金属独立矿物的结晶机制

上地壳Li含量约为 $(35 \pm 11) \times 10^{-6}$ ^[32],大多数花岗岩中的Li含量小于 100×10^{-6} ^[33],甲基卡岩体中Li含量为 370×10^{-6} ^[34]。秘鲁Macusani黑曜岩中的Li含量可达到 1700×10^{-6} ^[35],含锂辉石伟晶岩中Li₂O含量更高,如加拿大Tanco伟晶岩中Li平均含量为 3600×10^{-6} ^[36],我国甲基卡X03钠长石-锂辉石型伟晶岩脉中Li含量为 $(3300 \sim 9600) \times 10^{-6}$,平均约为 7200×10^{-6} (Li₂O质量分数为1.53%)^[34]。相对于地壳,伟晶岩中Li达到了上百倍的富集。

上地壳Be的平均含量约为 $(2 \sim 3) \times 10^{-6}$ ^[37],沉积岩包括泥质岩中Be含量在 $2.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ 范围内^[38],我国宜春花岗岩体中Be含量在 100×10^{-6} 到 720×10^{-6} 之间。秘鲁Macusani黑曜岩中的Be含量最高为 39×10^{-6} ^[35],估算的伟晶岩中Be含量分布在约 35×10^{-6} 到 575×10^{-6} 之间,平均为 200×10^{-6} ^[39],位于德国和捷克边界的Ehren-

friedersdorf伟晶岩熔融包裹体中Be平均含量为 $(187 \pm 242) \times 10^{-6}$ ^[40]。伟晶岩中Be的富集程度为几倍至几十倍上地壳Be含量。

Nb和Ta在上地壳中的平均含量分别约为 25×10^{-6} 和 2.2×10^{-6} ^[37]。法国Beauvoir花岗岩中Nb和Ta的含量可分别达到 158×10^{-6} 和 425×10^{-6} ^[41]。我国宜春花岗岩体的黄玉-锂云母花岗岩中Nb、Ta含量分别为 $(52 \sim 80) \times 10^{-6}$ 和 $(99 \sim 196) \times 10^{-6}$,平均为 69×10^{-6} 和 137×10^{-6} ^[3]。秘鲁Macusani黑曜岩中的Nb、Ta含量分别为 51×10^{-6} 和 24×10^{-6} ^[35]。澳大利亚Greenbushes伟晶岩中Nb、Ta含量分别为 92×10^{-6} 和 150×10^{-6} ^[42]。加拿大Tanco伟晶岩中Nb和Ta平均含量分别为 56×10^{-6} 和 300×10^{-6} ^[36]。位于德国和捷克边界的Ehrenfriedersdorf伟晶岩熔融包裹体中Nb含量为 $(8 \sim 238) \times 10^{-6}$,而Ta含量可高达 521×10^{-6} ^[40]。马拉维Mt. Malosa花岗岩和伟晶岩中熔融包裹体的Nb和Ta含量分别为 $(76 \sim 190) \times 10^{-6}$ 和 $(104 \sim 561) \times 10^{-6}$ ^[43]。伟晶岩中Nb的富集程度为几倍至十几倍上地壳Nb含量,而Ta的富集程度达到上百倍上地壳Ta含量。

根据稀有金属在伟晶岩的含量,在稀有金属独立矿物饱和和溶解度的基础上,我们认为温度和熔体组成变化是导致稀有金属独立矿物结晶的主要机制。

2.2.1 温度降低

基于稀有金属独立矿物溶解度数据,根据伟晶岩中稀有金属的含量,可以计算出其结晶的温度。

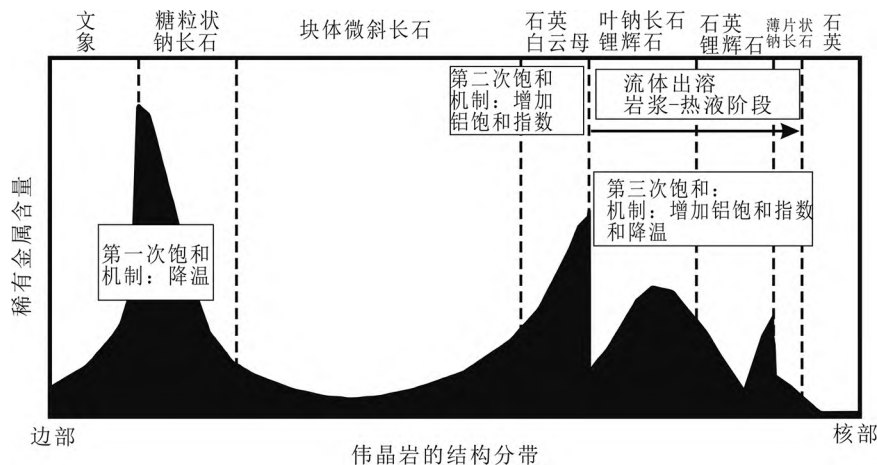
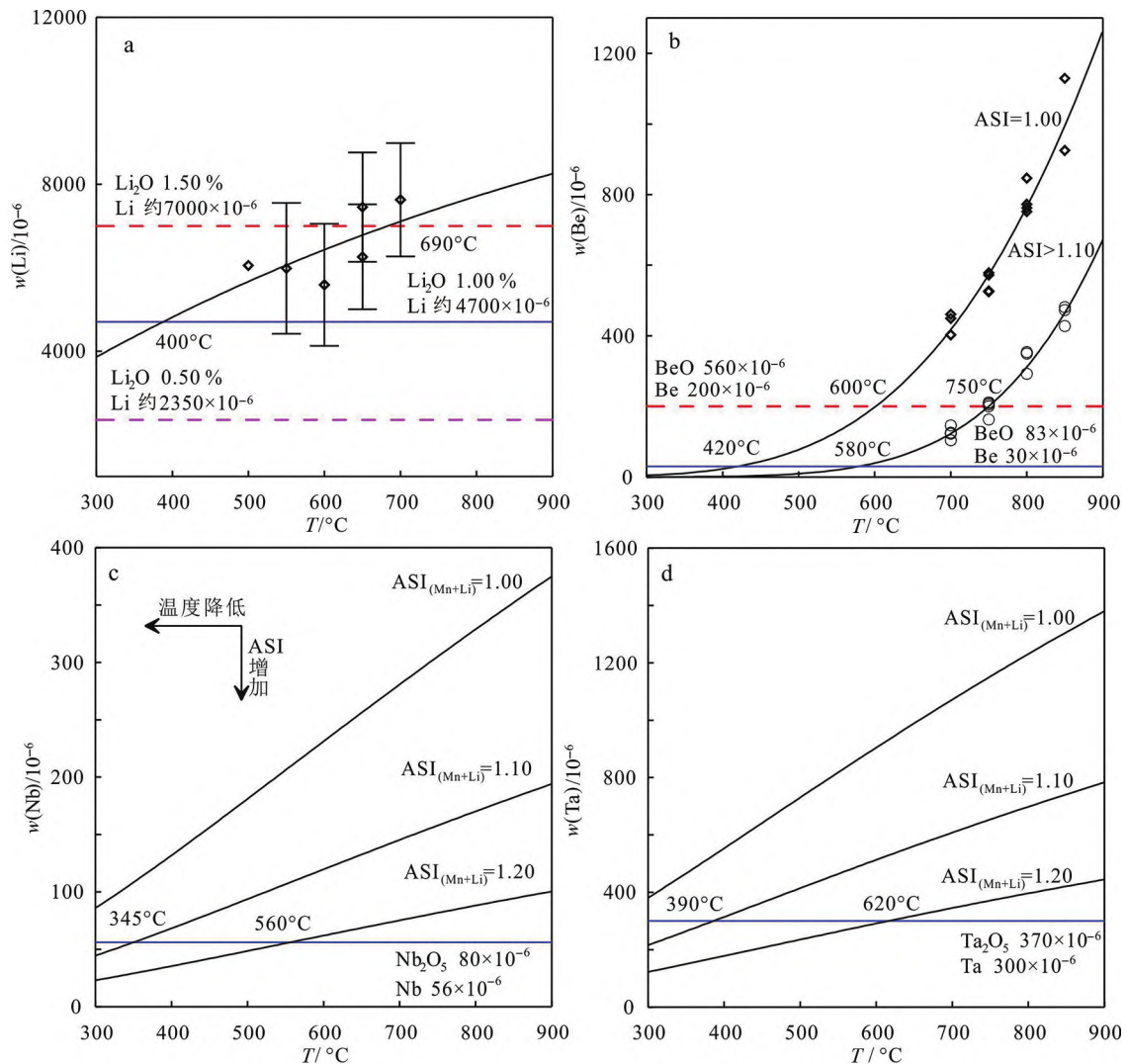


图4 稀有金属矿物饱和和结晶及其在伟晶岩中分布特征 (据文献^[30]修改)

Fig. 4 Distribution of rare metals in granitic pegmatite. Modified after ^[30].



a—甲基卡 X03 伟晶岩脉中 Li_2O 含量最大为 1.5%；b—伟晶岩中已知最低和平均 Be 含量分别为 30×10^{-6} 和 200×10^{-6} ；c, d—熔体 MnO 含量受锰铝榴石的控制，熔体中 MnO 含量与温度的关系^[31]为： $\ln[\text{MnO}] = -9747.4/(T/\text{K}) + 5.24$, T 为热力学温度。Tanco 伟晶岩全岩铌和钽的含量分别为 56×10^{-6} 和 300×10^{-6} 。

图 5 稀有金属元素溶解度-温度的关系图

Fig. 5 Temperature-solubility diagrams for Li, Be, Nb and Ta

如图 5 所示, 甲基卡 X03 号伟晶岩脉锂辉石的平均结晶温度应该在 690°C 左右, 尽管津巴布韦 Benson 2 号伟晶岩脉 Be 含量仅为 30×10^{-6} ^[30], 绿柱石也能在 $420 \sim 580^\circ\text{C}$ 范围晶出, 而 Tanco 伟晶岩中铌钽矿物的结晶温度估计在 $345 \sim 560^\circ\text{C}$ 和 $390 \sim 620^\circ\text{C}$ 。矿物温度计、稳定同位素、包裹体数据以及实验研究表明, 伟晶岩的结晶温度应该在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 的范围内^[35,37,44-49]。因此, 上述估计的稀有金属独立矿物的结晶温度都在合理范围内, 暗示温度变化可能是导致稀有金属矿物结晶的重要机制。

在准铝体系中, 当温度从 700°C 降低到 400°C

时, 熔体中 Li_2O 、Be、Nb 和 Ta 含量分别从 1.50%、 430×10^{-6} 、 280×10^{-6} 和 1100×10^{-6} 降低到 1.00%、 22×10^{-6} 、 130×10^{-6} 和 560×10^{-6} 。其中温度对 Be 的影响最大, BeO 的含量有近 1 个数量级的降低, 因此, 温度对绿柱石饱和结晶的影响最大。

伟晶岩岩浆侵入到围岩, 因为二者之间存在显著的温度差, 可导致熔体液相线过冷 (undercooling), 稀有金属独立矿物溶解度降低, 其中以绿柱石溶解度降低最为明显, 绿柱石出现第 1 次饱和, 这可能是绿柱石在伟晶岩外部带, 如冷凝边或者文象

结构带大量晶出的原因。

尽管挥发分,如 F、H₂O 等对铌锰矿和钽锰矿等稀有金属独立矿物溶解度影响不大,而且实验数据表明^[10,12,16]硅酸盐熔体具有携带大量稀有金属的能力^[17,20-21],但挥发分可降低硅酸盐熔体的固相线温度^[24,35],从而延长岩浆的演化时限,导致稀有金属独立矿物在降低的温度下晶出。

2.2.2 ASI 增加

在相同的温度下,ASI 的增加,也能降低熔体中稀有金属独立矿物的溶解度,导致矿物的结晶,如在 700 °C 条件下,绿柱石在准铝中的溶解度为 430×10^{-6} Be,而在过铝体系中仅为 130×10^{-6} Be。Nb 和 Ta 同样如此,当铝饱和指数从 1.00 增加到 1.20 时,熔体中 Nb 和 Ta 含量,分别从 280×10^{-6} 和 1100×10^{-6} 下降到 80×10^{-6} 和 120×10^{-6} 。尽管没有有关铝饱和指数对锂独立矿物溶解度影响的实验研究,但因为锂独立矿物组成含有 Al₂O₃ (锂辉石 LiAlSi₂O₆ 和透锂长石 LiAlSi₄O₁₀),因此,与绿柱石类似,ASI 的增加(Al₂O₃ 活度增加)可能同样会导致锂独立矿物溶解度的降低。

随着分离结晶演化,残余熔体 ASI 会增加^[50],白云母是典型的过铝质矿物,白云母的结晶,暗示熔体中的 ASI 会达到一个极大值(1.3~1.4)^[51]。在石英-白云母带中,白云母的大量晶出暗示熔体中 Al₂O₃ 的活度或者说 ASI 的增加,这可能是导致稀有金属独立矿物绿柱石、钽钼矿物甚至锂独立矿物结晶的原因,这是稀有金属独立矿物如绿柱石的第二次饱和结晶。

2.2.3 流体作用

流体在稀有金属独立矿物结晶方面起到了 2 个方面的作用:第一是改变了硅酸盐熔体的物理化学性质;第二是“自交代”作用。在伟晶岩岩浆结晶的早期阶段,晶出的矿物组合多以无水矿物为主,如石英、长石等,随着体系中分离结晶的进行,残余熔体中的水必然会增多,当水达到饱和时,就会发生流体相出溶,出现独立的流体相,伟晶岩演化进入到岩浆-热液阶段。流体出溶对稀有金属独立矿物结晶具有重要的意义。首先,流体出溶可以降低熔体的温度(temperature decrease)^[52];其次,流体出溶可改变熔体组成。在高温高压实验中,常在流体相中发现过碱性玻璃或者含挥发分的盐类(如硼酸盐或者 NaPO₃ 等)^[35,53-54],暗示碱金属比铝更倾向分配进入到流体相中,从而导致熔体中 ASI 的增大,而

元素在流体/熔体相间的分配实验也表明,相比于初始物 ASI,实验产物玻璃的 ASI 往往更大^[55-56],表明熔体作用可以导致熔体组成的变化。正是因为流体的出溶,影响了残余熔体的温度和组成,从而导致了稀有金属独立矿物在岩浆-热液过渡阶段体系中的结晶。

LCT 型伟晶岩中往往存在一些蚀变作用,如钠长石化或云英岩化^[57],精细矿物学研究表明这些蚀变过程可能对 Nb 和 Ta 的结晶起到了很重要的作用^[58-63]。van Lichtervelde 等^[64]发现加拿大 Tanco 伟晶岩中某些强烈蚀变的地方往往具有最高品位的钽矿化,由此提出的一个可能的解释是含钽矿物的结晶发生在流体-熔体共存阶段,流体提供了含钽矿物结晶所需的活性元素,如 Mn 和 Fe 等,而熔体提供了不活动元素 Ta。最近,该推论得到了高温高压实验结果的支持。McNeil 等^[65]开展了富 Nb、Ta 熔体与富 Mn 流体相互作用的实验研究,结果表明,中等温度的流体可以为熔体提供铌锰矿和钽锰矿结晶所需的 Mn,并导致铌锰矿和钽锰矿的结晶。因此,岩浆-热液过渡阶段,稀有金属独立矿物,尤其是铌铁矿族矿物的结晶,很有可能是富活性元素(Mn 和 Fe)与富高场强元素(Nb 和 Ta)相互作用的“自交代”的结果。

3 结论与展望

(1)根据稀有金属独立矿物的溶解度,基于伟晶岩中稀有金属含量,本文认为温度和熔体组成是影响稀有金属独立矿物晶出的主要原因。稀有金属独立矿物结晶随温度和熔体组成的变化能合理地解释稀有金属独立矿物的主要分布特征。

(2)利用稀有金属独立矿物溶解度尚不能解释一些特殊的地质现象,如新疆 3 号伟晶岩脉中的糖粒状钠长石带(II 带)内,绿柱石和磷灰石紧密共生,张辉^[26]提出是富 P 熔体和富 Si 熔体不混溶,Be 强烈分配进入富 P 熔体相的结果,尽管在熔融包裹体中已经找到了富 P 熔体和富 Si 熔体不混溶的证据^[40],但目前缺少高温高压的实验支持,尚不清楚引起二者不混溶的机制和条件。

(3)相比于上地壳组成,稀有金属,尤其是 Li 和 Ta,在花岗伟晶岩岩浆中数百倍的超常富集仍然是个关注的问题^[66-67]。稀有金属能在云母类矿物中高度富集已经得到了诸多地质事实的证实^[68-70]。

伟晶岩岩浆具有 S 型花岗岩岩浆的特征,其初始岩浆可能与白云母的脱水熔融有关^[71],初始岩浆中稀有金属的含量与原岩中稀有金属含量和其在熔体相与残留矿物相间的分配系数有关。但目前有关稀有金属在白云母等矿物相与过铝质熔体相间分配系数的研究还相当缺乏,这极大阻碍了对稀有金属在过铝质岩浆中超常富集的认识,因此,极有必要开展相关的高温高压实验研究工作。

衷心感谢审稿专家的意见!感谢谢桂青老师在论文发表过程中给予的帮助!

参考文献

- [1] LINNEN R L, SAMSON I M, WILLIAMS-JONES A E, et al. Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits[M]//Treatise on geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014: 543-568.
- [2] LINNEN R L, VAN LICHTERVELDE M, ČERNÝ P. Granitic pegmatites as sources of strategic metals[J]. Elements, 2012, 8(4): 275-280.
- [3] LIN Y, POLLARD P J, HU S X, et al. Geologic and geochemical characteristics of the Yichun Ta-Nb-Li deposit, Jiangxi Province, South China [J]. Economic Geology, 1995, 90(3): 577-585.
- [4] 王汝成, 吴福元, 谢磊, 等. 藏南喜马拉雅淡色花岗岩稀有金属成矿作用初步研究[J]. 中国科学:地球科学, 2017, 47(8): 871-880.
- [5] 吴福元, 刘志超, 刘小驰, 等. 喜马拉雅淡色花岗岩[J]. 岩石学报, 2015, 31(1): 1-36.
- [6] 张辉, 吕正航, 唐勇. 新疆阿尔泰山带中伟晶岩型稀有金属矿床成矿规律、找矿模型及其找矿方向[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 792-814.
- [7] XU Z Q, FU X F, WANG R C, et al. Generation of lithium-bearing pegmatite deposits within the Songpan-Ganze orogenic belt, East Tibet[J]. Lithos, 2020, 354/355: 105281.
- [8] WANG H, GAO H, ZHANG X Y, et al. Geology and geochronology of the super-large Bailongshan Li-Rb-(Be) rare-metal pegmatite deposit, West Kunlun orogenic belt, NW China[J]. Lithos, 2020, 360/361: 105449.
- [9] XIONG Y Q, JIANG S Y, WEN C H, et al. Granite-pegmatite connection and mineralization age of the giant Renli Ta-Nb deposit in South China: constraints from U-Th-Pb geochronology of coltan, monazite, and zircon[J]. Lithos, 2020, 358/359: 105422.
- [10] ASERI A A, LINNEN R L, CHE X D, et al. Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 64: 736-746.
- [11] BARTELS A, HOLTZ F, LINNEN R L. Solubility of manganotantalite and manganocolumbite in pegmatitic melts[J]. American Mineralogist, 2010, 95(4): 537-544.
- [12] FIEGE A, KIRCHNER C, HOLTZ F, et al. Influence of fluorine on the solubility of manganotantalite ($MnTa_2O_6$) and manganocolumbite ($MnNb_2O_6$) in granitic melts: an experimental study[J]. Lithos, 2011, 122(3/4): 165-174.
- [13] FIEGE A, SIMON A, LINSLER S A, et al. Experimental constraints on the effect of phosphorous and boron on Nb and Ta ore formation[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 94: 383-395.
- [14] KEPLER H. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1993, 114(4): 479-488.
- [15] LINNEN R L. 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, 1998, 93(7): 1013-1025.
- [16] LINNEN R L. The effect of water on accessory phase solubility in subaluminous and peralkaline granitic melts[J]. Lithos, 2005, 80(1/2/3/4): 267-280.
- [17] LINNEN R L, KEPLER H. Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1997, 128(2/3): 213-227.
- [18] TANG Y, ZHANG H, RAO B. The effect of phosphorus on manganocolumbite and manganotantalite solubility in peralkaline to peraluminous granitic melts[J]. American Mineralogist, 2016, 101(2): 415-422.
- [19] CHEVYCHELOV V Y, BORODULIN G P, ZARAIKSKY G P. Solubility of columbite, (Mn, Fe)(Nb, Ta)₂O₆, in granitoid and alkaline melts at 650–850 °C and 30–400 MPa: an experimental investigation[J]. Geochemistry International, 2010, 48(5): 456-464.
- [20] EVENSEN J M, LONDON D, WENDLANDT R F. Solubility and stability of beryl in granitic melts[J]. American Mineralogist, 1999, 84(5/6): 733-745.
- [21] MANETA V, BAKER D R, MINARIK W. Evidence for lithium-aluminosilicate supersaturation of pegmatite-forming melts[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2015, 170(1): 1-16.
- [22] VAN LICHTERVELDE M, HOLTZ F, HANCHAR J M. Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2010, 160(1): 17-32.
- [23] STEWART D B. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites[J]. American Mineralogist, 1978, 63: 970-980.
- [24] LONDON D, MORGAN G B. Experimental crystallization of the Macusani obsidian, with applications to lithium-rich

- granitic pegmatites[J]. *Journal of Petrology*, 2017, 58(5): 1005-1030.
- [25] LONDON D. Experimental phase equilibria in the system $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: a petrogenetic grid for lithium-rich pegmatites[J]. *American Mineralogist*, 1984, 69(11/12): 995-1004.
- [26] 张辉. 岩浆-热液过渡阶段体系中不相容元素地球化学行为及其机制: 以新疆阿尔泰3号伟晶岩脉研究为例[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2001.
- [27] 邹天人, 李庆昌. 中国新疆稀有及稀土金属矿床[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [28] 饶灿. 福建南平31号花岗伟晶岩的矿物学研究及岩浆-热液演化示踪[D]. 南京: 南京大学, 2009.
- [29] ČERNÝ P, ERCIT T S. The classification of granitic pegmatites revisited[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2005, 43(6): 2005-2026.
- [30] EVENSEN J M, LONDON D. Experimental silicate mineral/melt partition coefficients for beryllium and the crustal Be cycle from migmatite to pegmatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(12): 2239-2265.
- [31] MANER J L IV, LONDON D, ICENHOWER J P. Enrichment of manganese to spessartine saturation in granite-pegmatite systems[J]. *American Mineralogist*, 2019, 104(11): 1625-1637.
- [32] TENG F Z, MCDONOUGH W F, RUDNICK R L, et al. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(20): 4167-4178.
- [33] TOMASCAK P B, MAGNA T, DOHMEN R. Lithium in the deep earth: mantle and crustal systems[M]//Advances in lithium isotope geochemistry. Berlin: Springer, 2016: 119-156.
- [34] 付小芳, 侯立玮, 梁斌, 等. 甲基卡式花岗伟晶岩型锂矿床成矿模式与三维勘查找矿模型[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [35] LONDON D, MORGAN G B, HERVIG R L. Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H_2O at 200 MPa, and the internal differentiation of granitic pegmatites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, 102(1): 1-17.
- [36] STILLING A, ČERNÝ P, VANSTONE P J. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. Zonal and bulk compositions and their petrogenetic significance[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2006, 44(3): 599-623.
- [37] TAYLOR S R, MCLENNAN S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 241-265.
- [38] GREW E S. Beryllium in metamorphic environments (emphasis on aluminous compositions)[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 50(1): 487-549.
- [39] LONDON D, EVENSEN J M. Beryllium in silicic magmas and the origin of beryl-bearing pegmatites[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 50(1): 445-486.
- [40] WEBSTER J D, THOMAS R, RHEDE D, et al. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: geochemical evidence for strong tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(13): 2589-2604.
- [41] CUNEY M, MARIGNAC C, WEISBROD A. The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France): the disseminated magmatic Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization[J]. *Economic Geology*, 1992, 87(7): 1766-1794.
- [42] MCNEIL A G. Crystallization processes and solubility of columbite-(Mn), tantalite-(Mn), microlite, pyrochlore, wodginite and titanowodginite in highly fluxed haplogranitic melts[D]. London: The university of Western Ontario, 2018.
- [43] ZAJACZ Z, HALTER W E, PETTKE T, et al. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: controls on element partitioning[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(8): 2169-2197.
- [44] COLOMBO F, SFRAGULLA J, DEL TÁNAGO J G. The garnet-phosphate buffer in peraluminous granitic magmas: a case study from pegmatites in the Pocho District, Córdoba, Argentina [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2012, 50(6): 1555-1571.
- [45] GAMMEL E M, NABELEK P I. Fluid inclusion examination of the transition from magmatic to hydrothermal conditions in pegmatites from San Diego County, California[J]. *American Mineralogist*, 2016, 101(8): 1906-1915.
- [46] KONTAK D J, DOSTAL J, KYSER T K, et al. A petrological, geochemical, isotopic and fluid-inclusion study of 370 Ma pegmatite-aplite sheets, Peggys Cove, Nova Scotia, Canada[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2002, 40(5): 1249-1286.
- [47] LONDON D, HUNT L E, SCHWING C R, et al. Feldspar thermometry in pegmatites: truth and consequences[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2019, 175(1): 1-21.
- [48] MORGAN VI G B, LONDON D. Crystallization of the Little Three layered pegmatite-aplite dike, Ramona District, California[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1999, 136(4): 310-330.
- [49] SIEGEL K, WAGNER T, TRUMBULL R B, et al. Stable isotope (B, H, O) and mineral-chemistry constraints on the magmatic to hydrothermal evolution of the Varuträsk rare-element pegmatite (Northern Sweden)[J]. *Chemical Geology*, 2016, 421: 1-16.
- [50] CHAPPELL B W. Aluminium saturation in I- and S-type granites and the characterization of fractionated haplogranites[J]. *Lithos*, 1999, 46(3): 535-551.
- [51] ACOSTA-VIGIL A, LONDON D, MORGAN G B, et al. Solubility of excess alumina in hydrous granitic melts in equi-

- librium with peraluminous minerals at 700 – 800 °C and 200 MPa, and applications of the aluminum saturation index [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2003, 146(1): 100-119.
- [52] BURNHAM C W, DAVIS N F. The role of H₂O in silicate melts: Si₃O₈-H₂O to 10 kilobars and 700 – 1 000 °C [J]. *American Journal of Science*, 1974, 274: 902-940.
- [53] LONDON D. Internal differentiation of rare-element pegmatites; effects of boron, phosphorus, and fluorine [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 403-420.
- [54] LONDON D, MORGAN G B, BABB H A, et al. Behavior and effects of phosphorus in the system Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O at 200 MPa (H₂O) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1993, 113(4): 450-465.
- [55] BORCHERT M, WILKE M, SCHMIDT C, et al. Partitioning of Ba, La, Yb and Y between haplogranitic melts and aqueous solutions: an experimental study [J]. *Chemical Geology*, 2010, 276(3/4): 225-240.
- [56] HU X Y, BI X W, SHANG L B, et al. An experimental study of tin partition between melt and aqueous fluid in F/Cl-coexisting magma [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(6): 1087-1097.
- [57] ČERNÝ P. Characteristics of pegmatite deposits of tantalum [M]//Lanthanides, tantalum and niobium. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 195-239.
- [58] PARTINGTON G A, MCNAUGHTON N J, WILLIAMS I S. A review of the geology, mineralization, and geochronology of the Greenbushes Pegmatite, Western Australia [J]. *Economic Geology*, 1995, 90(3): 616-635.
- [59] ČERNÝ P. The Tanco rare-element pegmatite deposit, Manitoba: regional context, internal anatomy, and global comparisons [M]//Rare-element geochemistry of ore deposits. St John's: Geological Association of Canada, 2005: 127-158.
- [60] RAO C, WANG R C, HU H, et al. Complex internal textures in oxide minerals from the Nanping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian Province, Southeastern China [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2009, 47(5): 1195-1212.
- [61] BREITER K, KORBELOVÁ Z, CHLÁDEK S, et al. Diversity of Ti-Sn-W-Nb-Ta oxide minerals in the classic granite-related magmatic-hydrothermal Činovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit (Czech Republic) [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2017, 29(4): 727-738.
- [62] WU M Q, SAMSON I M, ZHANG D H. Textural and chemical constraints on the formation of disseminated granite-hosted W-Ta-Nb mineralization at the Dajishan deposit, Nanling Range, Southeastern China [J]. *Economic Geology*, 2017, 112(4): 855-887.
- [63] WU M Q, SAMSON I M, ZHANG D H. Textural features and chemical evolution in Ta-Nb oxides: implications for deuteritic rare-metal mineralization in the Yichun Granite-Marginal Pegmatite, Southeastern China [J]. *Economic Geology*, 2018, 113(4): 937-960.
- [64] VAN LICHTERVELDE M, BEZIAT D, SALVI S, et al. Textures and chemical evolutions in tantalum oxides: a discussion of magmatic versus metasomatic origins for Ta mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada [J]. *Economic Geology*, 2007, 102(2): 257-276.
- [65] MCNEIL A G, LINNEN R L, FLEMMING R L, et al. An experimental approach to examine fluid-melt interaction and mineralization in rare-metal pegmatites [J]. *American Mineralogist*, 2020, 105(7): 1078-1087.
- [66] LONDON D. Geochemistry of alkalis and alkaline earths in ore-forming granites, pegmatites, and rhyolites [M]//Rare-element geochemistry of ore deposits. St John's: Geological Association of Canada, 2005: 17-43.
- [67] LINNEN R L, CUNEY M. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization [M]//Rare-element geochemistry and mineral deposits. St John's: Geological Association of Canada, 2005: 45-67.
- [68] 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*, 2019, 35(1): 69-75.
- [69] BREITER K, VAŇKOVÁ M, GALIOVÁ M V, et al. Lithium and trace-element concentrations in trioctahedral micas from granites of different geochemical types measured via laser ablation ICP-MS [J]. *Mineralogical Magazine*, 2017, 81(1): 15-33.
- [70] 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 evolutions of W and Ta-Nb bearing granites [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 793-810.
- [71] LONDON D. Pegmatite [M]. Quebec: Mineralogical Association of Canada, 2018.