

徐雨生,唐勇,张辉等. 2024. 锂辉石在花岗质熔体中溶解度及其成矿意义. 岩石学报,40(02): 615-622, doi: 10.18654/1000-0569/2024.02.15

# 锂辉石在花岗质熔体中溶解度及其成矿意义\*

徐雨生<sup>1,2</sup> 唐勇<sup>1\*\*</sup> 张辉<sup>1</sup> 吕正航<sup>1</sup>

XU YuSheng<sup>1,2</sup>, TANG Yong<sup>1\*\*</sup>, ZHANG Hui<sup>1</sup> and LÜ ZhengHang<sup>1</sup>

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,贵阳 550081

2. 中国科学院大学,北京 100049

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 Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2023-08-21 收稿, 2023-11-24 改回.

**Xu YS, Tang Y, Zhang H and Lü ZH. 2024. The solubility of spodumene in haplogranitic melts and its mineralization implication. Acta Petrologica Sinica, 40(2): 615-622, doi: 10.18654/1000-0569/2024.02.15**

**Abstract** This study conducted high-temperature and high-pressure experimental studies on the solubility and influencing factors of spodumene in haplogranitic melts using a rapid quenching high-temperature and high-pressure experimental device under conditions of 100MPa and 650~850°C. These results indicate that temperature is the most important factor affecting the solubility of spodumene in haplogranitic melts, followed by aluminum saturation index. The Na/K ratio of the melt has almost no effect on the solubility of spodumene. Based on existing data, establish the relationship between the solubility of spodumene and temperature, aluminum saturation index (ASI):

$$\log\text{Li}_2\text{O}(\%) = -0.61 \times (1000/T) + 0.53 \times \text{ASI} + 0.10, R^2 = 0.60$$

Where  $T$  is the in Kelvin temperature. This relationship can be used to quantify the crystallization temperature of spodumene or to evaluate the mineralization potential of granitic pegmatites. The results of this study indicate that the mineralization potential of lithium in pegmatite deposits is limited by the lithium content in the initial magma and the crystallization temperature of the pegmatite.

**Key words** High-temperature and High-pressure experiment; Solubility; Spodumene; Pegmatite

**摘要** 本次研究利用快速淬火高温高压实验装置,在 100MPa 和 650~850°C 条件下,开展了锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度及其影响因素的高温高压实验。实验结果表明温度是影响锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度最为重要的因素,其次为铝饱和指数(ASI),而熔体的 Na/K 比值对锂辉石的溶解度几乎没有影响。结合已有的数据,建立了锂辉石溶解度与温度、铝饱和指数的关系:

$$\log\text{Li}_2\text{O}(\%) = -0.61 \times (1000/T) + 0.53 \times \text{ASI} + 0.10, R^2 = 0.60$$

其中  $T$  为绝对温度。该关系式可以用来量化锂辉石的结晶温度或评价花岗伟晶岩的成矿潜力。本次研究结果表明,伟晶岩矿床中锂的成矿潜力受限于初始岩浆中锂的含量和伟晶岩的结晶温度。

**关键词** 高温高压实验;溶解度;锂辉石;伟晶岩

**中图法分类号** P578.954; P588.131; P589.1

稀有金属(Li)因其独特的物理化学性质,在新能源、可控核聚变、航空航天工业等领域发挥着显著的作用(Sovacool

*et al.*, 2020),随着锂的战略地位显著提高,其已被多个国家列为战略性关键金属(Choubey *et al.*, 2016; Gourcerol *et al.*,

\* 本文受国家自然科学基金重点项目(91962222)、面上项目(42173043)和2019年贵州省补助资金(GZ2019SIG, GZ2021SIG)联合资助。

第一作者简介:徐雨生,男,1998年生,博士,实验地球化学专业,E-mail: xuyusheng20@mails.ucas.ac.cn

\*\* 通讯作者:唐勇,男,1980年生,博士,研究员,主要从事稀有金属成矿与预测研究,E-mail: tangyong@vip.gyig.ac.cn

表1 实验初始物玻璃的化学组成(%)

Table 1 The chemical compositions of the starting glasses (%)

实验初始物	A1. 2-N1. 6	A1. 2-N0. 5	A1. 2-N2	A1. 2-N1	A0. 6-N1	A1-N1	A0. 8-N1
SiO <sub>2</sub>	77.50	76.14	77.51	77.04	77.72	77.53	77.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.23	13.21	13.34	13.20	9.26	11.81	10.83
Na <sub>2</sub> O	4.25	2.13	4.53	3.73	4.60	3.73	4.17
K <sub>2</sub> O	4.04	6.89	3.66	5.19	7.14	5.83	6.30
Total	99.02	98.37	99.04	99.16	98.72	98.90	98.70
A/NK	1.16	1.20	1.17	1.12	0.61	0.95	0.79
Na/K	1.59	0.47	1.88	1.09	0.98	0.97	1.00

注: A/NK = 摩尔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O); Na/K = 摩尔 Na<sub>2</sub>O / K<sub>2</sub>O

2019)。目前, 锂的主要矿床类型包括花岗伟晶岩型、盐湖型以及粘土型, 其中花岗伟晶岩型锂多金属矿床具有分布范围广、品位高、质量好、开采和提炼技术成熟等特点, 引起了国内外学者的广泛关注 (Kesler *et al.*, 2012)。

锂辉石 (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 是花岗伟晶岩型矿床中锂的主要矿石矿物, 已有的研究表明, 矿石矿物的溶解度数据不但是确立成矿元素赋存状态和成矿规律的重要依据, 而且是建立矿床成矿模型的基础参数 (London, 2018; Tang *et al.*, 2023; 唐勇等, 2022)。然而, 目前有关锂的独立矿物 (包括锂辉石、透锂长石和锂霞石等) 在硅酸盐熔体中的溶解度及其影响因素的研究还尚未系统展开 (Maneta and Baker, 2014; Maneta *et al.*, 2015; Martin, 1983; Munoz, 1971; Stewart, 1978)。Stewart (1978) 在 200MPa 条件下, 开展了 LiAlSiO<sub>4</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O ± SiO<sub>2</sub> 体系的相平衡实验, 实验结果表明, 在熔体-钠长石-锂硅酸盐共存的情况下, 温度为 660 ~ 710℃ 和 640℃ 时, 熔体中的锂含量分别 (10469 ± 1653) × 10<sup>-6</sup> 和 (8816 ± 1653) × 10<sup>-6</sup>。Munoz (1971) 的实验结果表明, 在 200MPa 和 600℃ 条件下, 与石英-钾长石-透锂长石共存的熔体中锂的含量约为 13050 × 10<sup>-6</sup>。Martin (1983) 开展的结晶实验表明, 在 100MPa 和 760℃ 的条件下, 透锂长石结晶时, 熔体中的锂的含量在 9300 × 10<sup>-6</sup> ~ 18600 × 10<sup>-6</sup> 之间。Maneta and Baker (2014) 在富锂花岗质体系中的实验结果表明, 当熔体结晶出锂辉石 (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 时, 熔体中的锂含量为 (5927 ± 1447) × 10<sup>-6</sup>。上述实验主要是结晶实验, 考虑到结晶动力学的问题, 其实验结果往往未能达到平衡, 如 Munoz (1971) 的实验中, 透锂长石通常以针状形态产出, 可能是不平衡结晶的产物。Maneta *et al.* (2015) 利用溶解实验, 开展了锂辉石在硅酸盐熔体中溶解度的研究, 在 500MPa 和 550 ~ 700℃ 条件下, 与锂辉石共存于熔体中, 锂的含量在 500 × 10<sup>-6</sup> ~ 7500 × 10<sup>-6</sup> 的范围之间, 如此大的分布范围, 可能与温度对锂辉石的溶解度的影响有关, 随着温度升高, 溶解度增大; 然而, 更有可能的是, 他们的实验未达到平衡, 因为除了 1 个实验的时长为 100h 以外, 其他的实验时长仅为 0.3 ~ 24h, 如在相同的温度和压力下, 0.3h 的实验中, 熔体中锂的含量约为 500 × 10<sup>-6</sup>, 而在 24h 的实验中约为 6000 × 10<sup>-6</sup>。

总之, 目前有关锂的独立矿物特别是锂辉石在硅酸盐熔

体中溶解度及其影响因素的工作尚未系统开展, 已有的实验结果还存在一些问题, 因此本文利用快速淬火高温高压设备, 研究了 100MPa、850 ~ 650℃ 条件下, 熔体组成 (摩尔 Al/(Na + K) 和 Na/K) 和温度对锂辉石在水饱和简单花岗质熔体中溶解度的影响, 旨在探讨熔体组成和温度对锂辉石在花岗质熔体中溶解度的制约, 建立锂辉石溶解度与不同影响因素的关系, 查明锂辉石的结晶机制, 为建立伟晶岩型锂矿床的成矿模型提供基础参数。

## 1 实验和测试方法

### 1.1 实验初始物制备

本次实验需制备了四类不同组成的简单花岗岩玻璃, 其 Al/(Na + K) 比值分别约为 0.6、0.8、1.0 和 1.2, 分别对应于过碱质 (Al/(Na + K) = 0.6 和 0.8)、准铝质 (Al/(Na + K) = 1.0) 和过铝质 (Al/(Na + K) = 1.2) 组成, 其中过铝质玻璃还包含四种不同的 Na/K 值 (0.5、1.0、1.6、2.0), 其他玻璃的 Na/K 值均为 1.0。本次研究共合成了 7 个简单花岗岩玻璃, 花岗岩玻璃的 SiO<sub>2</sub> 含量约为 80% 左右, 具体成分见表 1。具体合成流程如下: 将高纯 SiO<sub>2</sub> 粉末、高纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末以及分析纯 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 粉末按一定比例混合, 然后在将混合物放入玛瑙研钵中, 加入酒精后研磨 4h 以保障其均一性, 随后, 将混合物移入铂坩埚中, 置于 JGMT-5/180 型硅钼棒电炉中加热脱 CO<sub>2</sub> (以 150℃/h 的速率升温至 1000℃ 并维持 8h) 后淬火; 将淬火后得到的玻璃按“玛瑙研钵中研磨 4h → 硅钼棒电炉中升温至 1500℃ 并恒温 1h → 快速淬火”过程重复 2 ~ 3 次, 最后得到成分均一的花岗岩玻璃。

实验用的锂辉石采自新疆阿勒泰可可托海 3 号伟晶岩脉 VI 带, 其化学组成如下: SiO<sub>2</sub> = 64.54% ~ 65.31%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 27.59% ~ 28.14%、Li<sub>2</sub>O = 7.95% ~ 8.04%, 仅含微量的 FeO (0.18% ~ 0.20%) 和 Na<sub>2</sub>O (0.07% ~ 0.16%), 样品组成较为均一。

### 1.2 实验方法

前人的研究表明 200MPa、800℃ 下简单花岗质熔体中的饱和水含量在 10% 左右, 随着压力降低, 水在其中的溶解度

呈下降趋势。因此,本次研究将水的加入量限定在 10% 范围内,以使体系中水含量达到过饱和状态。本次实验主要调查了温度、Na/K 值以及铝饱和指数(Al/(Na + K))对锂辉石在简单花岗质熔体的影响:

(1) 温度系列:在实验初始物的 Al/(Na + K) 值和 Na/K 值分别为 1.2 和 1.0 不变的情况下,实验分别在 650℃、700℃、750℃、800℃ 和 850℃ 下进行,650℃ 和 700~750℃ 的实验时间分别为 28d 和 14d,800℃ 和 850℃ 的实验时间都为 7d,温度低的实验时间较长,以确保实验产物均一平衡。

(2) Al/(Na + K) 系列:在温度(800℃)和实验初始物 Na/K(1.0)不变时,研究了实验初始物 Al/(Na + K) 值(0.6、0.8、1.0 和 1.2)对锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度的影响。

(3) Na/K 系列:在温度(800℃)和实验初始物 Al/(Na + K)(1.2)不变时,研究了实验初始物 Na/K 值(0.5、1.0、1.6 和 2.0)对锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度的影响。

### 1.3 高温高压实验过程

本次研究所有实验均在中国科学院地球化学研究所内部物质高温高压实验的快速淬火高温高压实验装置上完成。因为锂为非变价元素,因此实验过程中未进行氧逸度控制,由于所用高压釜体为镍基材料,并以水为压力介质,因此实验氧逸度条件相当于 NNO。压力主要由管状弹簧压力表测定,其误差小于 5%,温度由铠装 WRPK-103 铂铑热电偶测得,其误差小于 0.1℃。

实验样品管采用 4mm(外径)×3.8mm(内径)×10mm(长度)的黄金管,黄金管先在温热的稀盐酸溶液中浸泡 15min,再经去离子水反复冲洗后,置于烘箱烘干备用。实验初始物由花岗岩玻璃、锂辉石矿物晶体和去离子水组成,其比例大约为 5:1:0.1,去离子水的含量占整个体系的 10% 左右,体系水近于饱和或略过饱和,以便加快实验平衡时间,但同时也不产生独立的流体相。将大约 50mg 的人造花岗岩玻璃、10mg 的锂辉石矿物晶体粉末以及 5μL 的去离子水置于黄金管中,焊封金管,称重后置于 110℃ 的烘箱中 12h,取出称重,质量小于 0.5mg 的情况表明黄金管焊封成功。将金管置于快速淬火高压釜中。压力先加至 30MPa,然后升温至 850℃,调整压力至 100MPa,恒温熔化 24h,按 1℃/min 的速率降温至实验设定温度,之后重新微调压力至 100MPa。实验结束后,将样品淬火,取出黄金管,用去离子洗净和烘干,称其重量,实验前后黄金管质量的绝对误差小于 0.5mg 者为成功实验。用刀片切开金管,取出实验固相产物,制成薄片后进行 LA-ICPMS 分析。

### 1.4 实验产物的分析测试方法

人造花岗岩玻璃的主要化学组成的测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室用 XRF 完成。实验产物玻璃的分析在中国科学院地球化学研究所矿

表 2 实验参数和实验产物

Table 2 Experimental parameters and run products

样品号	压力 (MPa)	温度 (℃)	时间 (d)	A/ NK	Na/ K	H <sub>2</sub> O (wt%)	产物
Li650-1.2-1	100	650	28	1.2	1.0	10	
Li700-1.2-1	100	700	14	1.2	1.0	10	
Li750-1.2-1	100	750	14	1.2	1.0	10	
Li800-1.2-1	100	800	7	1.2	1.0	10	
Li850-1.2-1	100	850	7	1.2	1.0	10	
Li800-1.2-1.6	100	800	7	1.2	1.6	10	熔体 + 锂辉石
Li800-1.2-2	100	800	7	1.2	2.0	10	
Li800-1.2-0.5	100	800	7	1.2	0.5	10	
Li800-0.6-1	100	800	7	0.6	1.0	10	
Li800-0.8-1	100	800	7	0.8	1.0	10	
Li800-1-1	100	800	7	1.0	1.0	10	

床地球化学国家重点实验室利用 LA-ICP-MS 完成,该仪器由 GeoLasPro193nm ArF 激光剥蚀系统和 Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱组成。分析测试参数如下:频率~5Hz、能量密度 5J/cm<sup>2</sup>、束斑 51μm 和剥蚀时间 90s。激光剥蚀过程中采用氦气载气、氩气为补偿气,并加入少量氮气提高灵敏度,三者进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。样品仓为标配的剥蚀池,其中加入树脂制作的模具来获得一个较小体积的取样空间,以降低记忆效应,提高冲洗效率。

采用 ICPMSDataCal 软件离线处理分析数据(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量校正和计算)(Liu *et al.*, 2008)。元素含量计算采用多外标-无内标法。外标通常为 USGS、BCR-2G、BIR-1G 和 BIHV-2G 玻璃。从这些硅酸盐玻璃中元素含量的推荐值来看,分析结果表明锂的准确度优于 10%。

## 2 实验结果

实验条件和实验产物列于表 2,所有的实验产物玻璃中均可观察到锂辉石的残留矿物(图 1),暗示锂辉石在熔体中的溶解度达到了饱和,因此可以通过对淬火玻璃中锂的含量来确定锂辉石的溶解度。实验产物玻璃中的元素含量列于表 3 中。

### 2.1 温度的影响

温度对锂辉石在简单花岗质熔体中的溶解度有明显的影响,如图 2 所示,随着温度的降低,锂辉石在熔体中的溶解度明显降低,当温度从 850℃ 降低到 650℃ 时,与锂辉石共存的熔体的 Li<sub>2</sub>O 含量从 1.18% 降低到 0.55%。对数据进行线性拟合,可获得温度与锂辉石溶解度的关系式如下:

$$\log(\text{Li}_2\text{O}(\%)) = -1.55 \times (1000/T) + 1.45, R^2 = 0.93 \quad (1)$$

其中  $T$  为绝对温度。

表3 实验产物的化学组成

Table 3 The chemical compositions of experiment run products

样品号	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Li <sub>2</sub> O (%)	A/NK	A/NKL	Na/K
温度系列								
Li650-1.2-1	78.35 ± 3.41	9.15 ± 2.13	3.42 ± 0.97	4.32 ± 1.81	0.55 ± 0.21	1.19	0.91	1.30
Li700-1.2-1	77.96 ± 3.61	12.47 ± 2.88	3.44 ± 1.22	4.23 ± 1.98	0.82 ± 0.28	1.27	1.03	1.23
Li750-1.2-1	78.14 ± 3.04	11.49 ± 2.79	3.71 ± 1.16	4.60 ± 1.91	0.87 ± 0.27	1.23	1.06	1.22
Li800-1.2-1	78.17 ± 4.19	10.09 ± 1.11	3.39 ± 0.52	4.16 ± 1.60	0.98 ± 0.16	1.22	0.88	1.23
Li850-1.2-1	70.36 ± 1.13	11.50 ± 0.70	3.36 ± 0.38	3.92 ± 0.71	1.18 ± 0.41	1.20	0.91	1.30
Na/K 系列								
Li800-1.2-1.6	72.18 ± 1.64	14.17 ± 3.74	4.95 ± 1.72	4.34 ± 1.81	0.77 ± 0.28	1.15	1.04	1.73
Li800-1.2-2	76.05 ± 1.88	13.08 ± 3.05	5.13 ± 1.92	3.70 ± 1.48	0.83 ± 0.16	1.13	0.95	2.10
Li800-1.2-0.5	78.40 ± 5.77	10.56 ± 0.88	1.96 ± 0.91	4.76 ± 1.93	0.94 ± 0.33	1.30	0.92	0.62
Al/(Na + K) 系列								
Li800-0.6-1	75.90 ± 4.50	9.36 ± 1.98	4.44 ± 0.78	5.77 ± 0.65	0.70 ± 0.38	0.70	0.62	1.17
Li800-0.8-1	75.74 ± 5.71	10.69 ± 3.26	4.19 ± 2.17	5.34 ± 1.17	0.81 ± 0.21	0.88	0.77	1.19
Li800-1-1	68.32 ± 3.76	12.27 ± 2.67	4.10 ± 2.05	4.38 ± 0.91	0.89 ± 0.11	1.10	0.85	1.42

注:数据为多点平均值 ± 标准偏差; A/NK = 摩尔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O); Na/K = 摩尔 Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O; A/NKL = 摩尔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + Li<sub>2</sub>O)

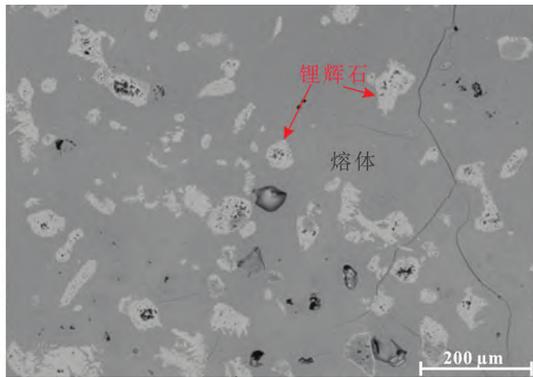


图1 典型实验产物的 BSE 图像

Fig. 1 Back scattered electron image of a typical run product

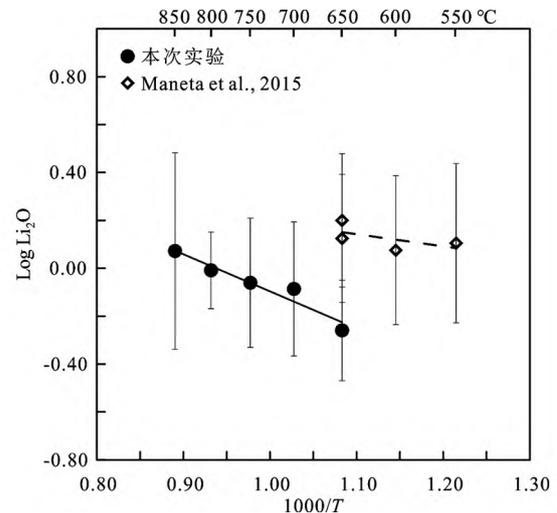


图2 温度对锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度的影响

Fig. 2 The effect of temperature on the solubility of spodumene in haplogranitic melts

## 2.2 Al/(Na + K + Li) 的影响

熔体组成 (Al/(Na + K + Li)) 对锂辉石在简单花岗质熔体中的溶解度有较弱的影响,如图3所示,随着熔体中 Al/(Na + K + Li) 比值的增加,溶解度增加,当熔体的 Al/(Na + K + Li) 的值从 0.62 增加到 0.88 时,与锂辉石共存的熔体的 Li<sub>2</sub>O 含量从 0.70% 增加到 0.98%。

## 2.3 Na/K 的影响

熔体中的 Na/K 比值对锂辉石在简单花岗质熔体中的溶解度影响不大,如图4所示,在熔体中 Na/K 变化于约 0.6 ~ 2.0 的范围内,锂辉石在熔体中的溶解度在误差范围内几乎一致。

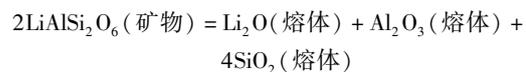
# 3 讨论

## 3.1 溶解机制

前人对稀有金属独立矿物在硅酸盐熔体中的溶解度开

展了系统的研究,其结果表明,矿物溶解在 4d 以上基本能达到平衡 (Aseri *et al.*, 2015; Tang *et al.*, 2023),因为在本次研究中,高温条件下,实验时间为 7d,相对低温条件下 (700°C 和 650°C),时间分别为 14d 和 28d,因此,本次实验的时长基本能保证实验达到平衡状态。

锂辉石在硅酸盐熔体中的一致性溶解可以用下式表示:



根据上述反应式,在一定温度和压力下,当反应达到平衡时,熔体中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增加时,平衡会向左移动,导致熔体中的 Li<sub>2</sub>O 含量降低;但与预测的结果相反,本次的实验结果却表明,随着熔体中铝饱和指数 (摩尔 Al/(Na + K + Li)) 的增

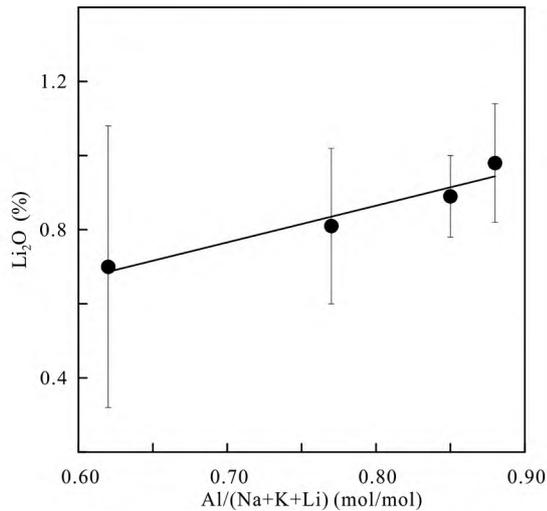


图3 熔体组成 ( $Al/(Na + K + Li)$ ) 对锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度的影响

Fig. 3 The effect of the melt compositions ( $Al/(Na + K + Li)$ ) on the solubility of spodumene in haplogranitic melts

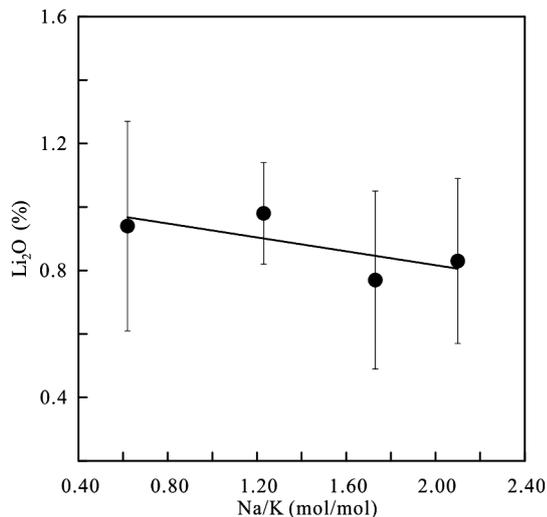


图4 熔体组成 ( $Na/K$ ) 对锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度的影响

Fig. 4 The effect of the melt compositions ( $Na/K$ ) on the solubility of spodumene in haplogranitic melts

加,即过量  $Al_2O_3$  的增加,熔体中的  $Li_2O$  含量反而增加了。这反映了锂辉石在硅酸盐熔体中的溶解可能是不一致溶解,但如果锂辉石是不一致溶解的话,应该会有新的转熔矿物出现,而根据反应方程式,最有可能的是铝硅酸盐矿物,但实验产物中并没有出现,因此锂辉石在硅酸盐熔体中溶解的仍然可能是一致的。一方面,理论模拟计算表明,锂在铝硅酸盐熔体中,主要与非桥氧结合(NBOs,  $Si-O^-$ ),形成 Li-O 四面体结构(Du and Corrales, 2006; Wang *et al.*, 2021),因此,  $Li^+$  是典型的变网离子,与同是变网离子的  $Na^+$  和  $K^+$  存在竞

争关系。但亦有研究表明,随着硅酸盐体系中  $Al_2O_3$  加入,形成 Si-O-Al 结构单元,  $Li^+$  更倾向占据熔体结构单元间隙,从而导致锂辉石的溶解度随  $Al_2O_3$  的增加而增加。在相同的温度下( $650^\circ C$ ), Maneta *et al.* (2015) 发现与锂辉石共存的熔体中  $Li_2O$  含量有约为 1.30%, 而本次获得的熔体中  $Li_2O$  含量仅为 0.55%, 这可能是因为 Maneta *et al.* (2015) 的熔体中  $Al/(Na + K + Li)$  比值约为 1.3, 而本次实验的熔体中  $Al/(Na + K + Li)$  值仅为 0.90 的原因。另一方面,在  $650^\circ C$  条件下, Maneta and Baker (2014) 和 Maneta *et al.* (2015) 的实验产物出现了石英和长石,甚至单斜辉石(文献 Maneta and Baker (2014) 中的 Fig. 11), 这可能与他们使用的实验初始物为天然岩石样品有关,该样品含有一定量的 CaO 和 FeO, 体系中 CaO 和 FeO 可明显提高熔体的液相线温度(Swanson, 1977)。而本次研究使用的是人工合成的简单花岗岩粉末,体系不含 CaO 和 FeO, 并且其组成尽量与花岗岩低共熔组成一致,因此本次实验中我们没有发现碱性长石和石英的结晶,这与我们以前的实验结果是一致的(Tang *et al.*, 2023)。

利用多元线性回归拟合,结合本次实验和 Maneta *et al.* (2015) 的实验结果,获得了锂辉石溶解度与温度和铝饱和指数之间的关系式:

$$\log Li_2O (\%) = -0.61 \times (1000/T) + 0.53 \times ASI + 0.10, R^2 = 0.60 \quad (2)$$

其中  $T$  为绝对温度, ASI 为铝饱和指数(摩尔  $Al/(Na + K + Li)$ )。

### 3.2 成矿意义

矿物溶解度具有丰富的地质意义,如果已知岩体的结晶温度,可以用溶解度来估算矿物饱和结晶时,共存熔体中成矿元素的含量,评价岩体的成矿潜力;相反在已知岩体组成的基础上,可以利用矿物溶解度来估算矿物的结晶温度,探讨矿物的结晶机制,确认矿物能否直接从岩浆中结晶(London, 2018)。

德国 Erzgebirge 伟晶岩主要由石英、碱性长石、白云母、含锂云母、黄玉、锡石、绿柱石以及磷酸盐矿物组成。石英中熔融包裹体数据显示,形成伟晶岩的初始岩浆具有高硅、高铝、高碱、贫铁、镁和钙的特征,熔体中  $Li_2O$  的含量平均在 0.40% 左右(Zajacz *et al.*, 2008), 如果以熔体的铝饱和指数 1.2 计算的话,锂辉石饱和和结晶的温度约为  $260^\circ C$  (图 5a), 而 Erzgebirge 伟晶岩石英中流体包裹体的均一温度大于  $400^\circ C$ , 该温度远远超过了锂辉石饱和和结晶温度,暗示锂辉石在 Erzgebirge 伟晶岩中是不能饱和晶出的,这与 Erzgebirge 伟晶岩的矿物组合中不含锂辉石是一致的。

也有一些伟晶岩脉的初始岩浆是锂富集的,但未达到锂辉石饱和状态,如我国新疆可可托海 3 号伟晶岩脉。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,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

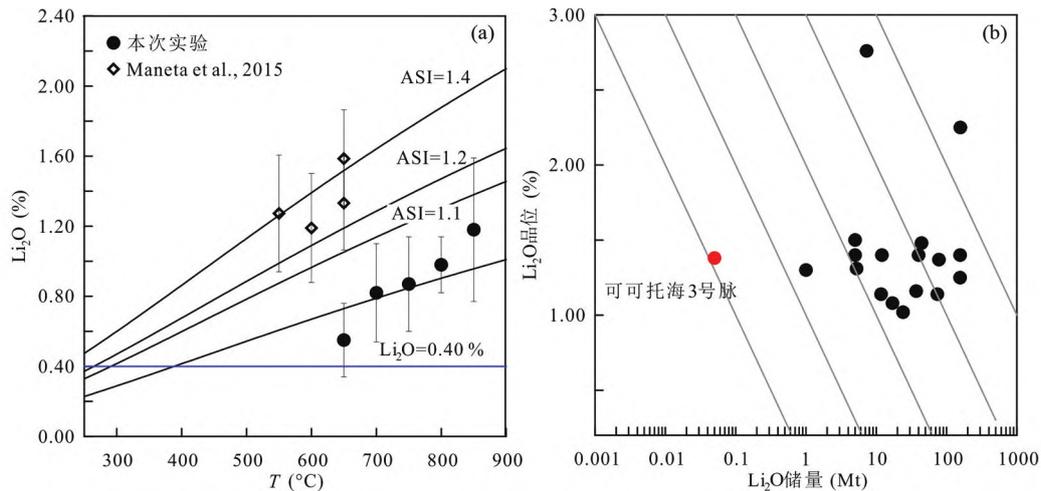


图5 锂辉石溶解度与温度的关系(a)及典型钠长石-锂辉石伟晶岩型矿床中 $\text{Li}_2\text{O}$ 品位和储量图(b)

图b中的数据来源:Breaks *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2022; Groves *et al.*, 2022; Sweetapple, 2000; 付小方等, 2021; 秦克章等, 2021; 王核等, 2021

Fig. 5 Temperature vs. solubility of spodumene diagram (a) and  $\text{Li}_2\text{O}$  grade vs. tonnage diagram showing typical albite-spodumene deposits (b)

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,其中锂辉石主要分布在叶钠长石-锂辉石带(V带)以及石英-锂辉石带(VI带)(邹天人和李庆昌, 2006)。可可托海3号脉的 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量(加权平均值)为0.35%,因为可可托海3号脉的I-IV带的体积占了整个伟晶岩脉的70%左右,表明该岩浆体系至少经过了70%的结晶,残余岩浆中 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量达到1.00%以上,锂辉石才从岩浆中晶出。白云母、电气石以及锰铝榴石是可可托海3号伟晶岩脉常见的过铝矿物,当这些矿物存在时,与之共存的熔体的铝饱和指数可能在1.20~1.40之间(Acosta-Vigil *et al.*, 2003),利用本次获得的溶解度数据,可估算3号脉中锂辉石的结晶温度在600~550°C之间,这个温度落在了McCaffrey and Jowitt (2023)获得的稀有金属伟晶岩的结晶范围内,表明可可托海3号脉V带和VI带的锂辉石可以直接从岩浆中饱和晶出。但鉴于伟晶岩脉往往规模较小,即使通过分离结晶可以导致锂辉石的饱和结晶,形成伟晶岩型的矿床,但其储量相对会比较小(图5b)。

钠长石-锂辉石型伟晶岩矿床是目前最重要的锂金属来源,如我国新疆的卡鲁安、白龙山、大红柳滩、吐格曼、四川的甲基卡、李家沟、党坝和西藏的琼嘉岗等大型-超大型锂金属矿床都是属于该类型矿床(邓运等, 2018; 费光春等, 2020; 付小方等, 2021; 马占龙等, 2015; 李杭等, 2020; 秦克章等, 2021; 徐兴旺等, 2019; 王核等, 2021, 2023),在这些矿化伟晶岩脉中,锂辉石在早期结构带中就有晶出,暗示在岩浆侵位时,形成这些伟晶岩脉的岩浆已经达到了锂辉石饱和。已有的证据表明,钠长石-锂辉石型伟晶岩中的 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量往往大约为1.00%,其平均值可能在1.50%左右(Stewart, 1978)(图5b),然而需要注意的是,在估算矿床品位和储量

时,是不包括低锂部分的,从而意味着富锂花岗伟晶岩的实际锂应该更低(McCaffrey and Jowitt, 2023)。McCaffrey and Jowitt (2023)统计了不同类型伟晶岩的结晶温度,其中钠长石-锂辉石型伟晶岩的平均结晶温度约为490°C,根据锂辉石在硅酸盐熔体中的溶解度与温度的关系式,达到锂辉石饱和和结晶,熔体中的 $\text{Li}_2\text{O}$ 应该在0.90%~1.10%之间(图5a),这个数值与钠长石-锂辉石型伟晶岩中 $\text{Li}_2\text{O}$ 含量是接近的。钠长石-锂辉石型伟晶岩脉的初始岩浆可能并不需要像Maneta *et al.* (2015)提议的那样是锂超过饱和的。

总之,在伟晶岩中,锂辉石能否饱和结晶主要受到了初始岩浆中锂含量以及结晶温度的限制,初始岩浆中 $\text{Li}_2\text{O}$ 大于1.00%可能是形成超大型锂矿的必要条件。花岗伟晶岩通常认为与地壳物质的部分熔融有关(London, 2008),相比于上地壳约0.07%的 $\text{Li}_2\text{O}$ (Teng *et al.*, 2004),初始岩浆中锂的富集倍数达到了100多倍,其富集机制和条件是以后研究工作的重点。

## 4 结论

(1) 温度是影响锂辉石在简单花岗质熔体中溶解度最为重要的因素,其次为铝饱和指数,而熔体的Na/K比值对锂辉石的溶解度几乎没有影响;

(2) 锂辉石溶解度与温度、铝饱和指数的关系可以量化锂辉石的结晶温度或评价花岗伟晶岩的成矿潜力;

(3) 伟晶岩矿床中锂的成矿潜力受限于初始岩浆中锂的含量和伟晶岩的结晶温度。

致谢 中国科学院地球化学研究所主量元素地球化学实

实验室杨淑勤老师在实验初始物主量元素分析、激光剥蚀微区原位分析实验室的戴智慧老师在实验产物 LA-ICPMS 分析测试过程中提供了指导和帮助;两位匿名审稿人提出了建设性的修改意见;在此一并致谢!

## References

- Acosta-Vigil A, London D, Morgan VI GB and Dewers T. 2003. Solubility of excess alumina in hydrous granitic melts in equilibrium with peraluminous minerals at 700 ~ 800°C and 200MPa, and applications of the aluminum saturation index. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(1): 100 - 119
- Aseri AA, Linnen RL, Che XD, Thibault Y and Holtz F. 2015. Effects of fluorine on the solubilities of Nb, Ta, Zr and Hf minerals in highly fluxed water-saturated haplogranitic melts. *Ore Geology Reviews*, 64: 736 - 746
- Breaks FW, Selway JB and Tindle AG. 2008. The Georgia Lake rare-element pegmatite field and related S-type, peraluminous granites, Quetico Subprovinces, north-central Ontario. Ontario Geological Survey, Open File Report 6199: 1 - 176
- Chen JZ, Zhang H, Tang Y, Lv ZH, An Y, Wang MT, Liu K and Xu YS. 2022. Lithium mineralization during evolution of a magmatic-hydrothermal system: Mineralogical evidence from Li-mineralized pegmatites in Altai, NW China. *Ore Geology Reviews*, 149: 105058
- Choubey PK, Kim MS, Srivastava RR, Lee JC and Lee JY. 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89: 119 - 137
- Deng Y, Fei GC, Li J, Tang WC, Zhong W and Yang GB. 2018. Study of C-H-O isotopes and geochronology of the Lijiagou pegmatite spodumene deposit in Sichuan Province. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 38(3): 40 - 47 (in Chinese with English abstract)
- Du JC and Corrales LR. 2006. Structure, dynamics, and electronic properties of lithium disilicate melt and glass. *The Journal of Chemical Physics*, 125(11): 114702
- Fei GC, Yang Z, Yang JY, Luo W, Deng Y, Lai YT, Tao XX, Zheng L, Tang WC and Li J. 2020. New precise timing constraint for the Dangba granitic pegmatite type rare-metal deposit, Markam, Sichuan Province, evidence from cassiterite LA-MC-ICP-MS U-Pb dating. *Acta Geologica Sinica*, 94(3): 836 - 849 (in Chinese with English abstract)
- Fu XF, Liang B, Zou FG, Hao XF and Hou LW. 2021. Discussion on metallogenic geological characteristics and genesis of rare polymetallic ore fields in western Sichuan. *Acta Geologica Sinica*, 95(10): 3054 - 3068 (in Chinese with English abstract)
- Gourcerol B, Gloaguen E, Melleton J, Tuduri J and Galiegue X. 2019. Re-assessing the European lithium resource potential: A review of hard-rock resources and metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 109: 494 - 519
- Groves DI, Zhang L, Groves IM and Sener AK 2022. Spodumene: The key lithium mineral in giant lithium-cesium-tantalum pegmatite. *Acta Petrologica Sinica*, 38(1): 1 - 8 (in English with Chinese abstract)
- Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Everson MP and Wallington TJ. 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48: 55 - 69
- Li H, Hong T, Yang ZQ, Chen JZ, Ke Q, Wang XH, Niu L and Xu XW. 2020. Comparative studying on zircon, cassiterite and coltan U-Pb dating and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of muscovite rare-metal granitic pegmatites: A case study of the northern Tugeman lithium-beryllium deposit in the middle of Altyn Tagh. *Acta Petrologica Sinica*, 36(9): 2869 - 2892 (in Chinese with English abstract)
- Liu YS, Hu ZC, Gao S, Günther D, Xu J, Gao CG and Chen HH. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1 - 2): 34 - 43
- London D. 2008. Pegmatites. Ottawa: Mineralogical Association of Canada, 1 - 368
- London D. 2018. Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101: 349 - 383
- Ma ZL, Zhang H, Tang Y, Lü ZH, Zhang X and Zhao JY. 2015. Zircon U-Pb geochronology and Hf isotopes of pegmatites from the Kaluan mining area in the Altay, Xinjiang and their genetic relationship with the Halong granite. *Geochimica*, 44(1): 9 - 26 (in Chinese with English abstract)
- Maneta V and Baker DR. 2014. Exploring the effect of lithium on pegmatitic textures: An experimental study. *American Mineralogist*, 99(7): 1383 - 1403
- Maneta V, Baker DR and Minarik W. 2015. Evidence for lithium-aluminosilicate supersaturation of pegmatite-forming melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170(1): 4
- Martin JS. 1983. An experimental study of the effects of lithium on the granite system. *Proceeding of the Ussherr Society*, 5: 417 - 420
- McCaffrey DM and Jowitt SM. 2023 The crystallization temperature of granitic pegmatites: The important relationship between undercooling and critical metal prospectivity. *Earth-Science Reviews*, 244: 104541
- Munoz JL. 1971. Hydrothermal stability relations of synthetic lepidolite. *American Mineralogist*, 56(11 - 12): 2069 - 2087
- Qin KZ, Zhao JX, He CT and Shi RZ. 2021. Discovery of the Qongjiagang giant lithium pegmatite deposit in Himalaya, Tibet, China. *Acta Petrologica Sinica*, 37(11): 3277 - 3286 (in Chinese with English abstract)
- Ross S, Welsch AM and Behrens H. 2015. Lithium conductivity in glasses of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(1): 465 - 474
- Sovacool BK, Ali SH, Bazilian M, Radley B, Nemery B, Okatz J and Mulvaney D. 2020. Sustainable minerals and metals for a low-carbon future: Policy coordination is needed for global supply chains. *Science*, 367(6473): 30 - 33
- Stewart DB. 1978. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. *American Mineralogist*, 63(9 - 10): 970 - 980
- Swanson SE. 1977. Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic textures. *American Mineralogist*, 62(9 - 10): 966 - 978
- Sweetapple MT. 2000. Characteristics of Sn-Ta-Be-Li industrial mineral deposits of the Archaean Pilbara Craton, western Australia. Canberra: Australian Geological Survey Organization, Record 2000/44
- Tang Y, Qin SX, Zhao JY, Lü ZH, Liu XQ, Wang H, Chen JZ and Zhang H. 2022. Solubility of rare metals as a constraint on mineralization of granitic pegmatite. *Earth Science Frontiers*, 29(1): 81 - 92 (in Chinese with English abstract)
- Tang Y, Linnen RL and McNeil AG. 2023. An Experimental Study of Pyrochlore Solubility in Peralkaline Granitic Melts. *Economic Geology*, 118(1): 209 - 223
- Teng FZ, McDonough WF, Rudnick RL, Dalpé C, Tomascak PB, Chappell BW and Gao S. 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20): 4167 - 4178
- Wang H, Xu YG, Yan QH and Zhang XY. 2021. Research progress on Bailongshan pegmatite type lithium deposit, Xinjiang. *Acta Geologica Sinica*, 95(10): 3085 - 3098 (in Chinese with English abstract)
- Wang H, Huang L, Ma HD, Li Y, Wang W, Xiao F, Bai HY and Wang KY. 2023. Geological characteristics and metallogenic regularity of lithium deposits in Dahongliutan-Bailongshan area, west Kunlun, China. *Acta Petrologica Sinica*, 39(7): 1931 - 1949 (in Chinese with English abstract)
- Wang TH, Zhang XY, Liu XD, Lu XC and Wang RC. 2021. A molecular dynamics study of Li speciation in hydrothermal fluids and silicate melts. *Chemical Geology*, 584: 120528

- Xu XW, Li H, Shi FP, Yao FJ, Chen JZ, Yang ZQ, Hong T and Ke Q. 2019. Metallogenic characteristics and prospecting of granitic pegmatite-type rare metal deposits in the Tugeman area, middle part of Altyn Tagh. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3303–3316 (in Chinese with English abstract)
- Zajacz Z, Halter WE, Pettke T and Guillong M. 2008. Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions; Controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(8): 2169–2197
- Zou TR and Li QC. 2006. The Rare Metal and the REE Deposits in Xinjiang, China. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract)

#### 附中文参考文献

- 邓运, 费光春, 李剑, 唐文春, 钟伟, 杨贵兵. 2018. 四川李家沟伟晶岩型锂辉石矿床碳氢氧同位素及成矿时代研究. *矿物岩石*, 38(3): 40–47
- 费光春, 杨峥, 杨继忆, 罗伟, 邓运, 赖宇涛, 陶鑫鑫, 郑略, 唐文春, 李剑. 2020. 四川马尔康党坝花岗伟晶岩型稀有金属矿床成矿时代的限定: 来自 LA-ICP-MS 锡石 U-Pb 定年的证据. *地质学报*, 94(3): 836–849
- 付小方, 梁斌, 邹付戈, 郝雪峰, 侯立玮. 2021. 川西甲基卡锂等稀有金属矿田成矿地质特征与成因分析. *地质学报*, 95(10): 3054–3068
- 李杭, 洪涛, 杨智全, 陈建中, 柯强, 王学海, 牛磊, 徐兴旺. 2020. 稀有金属花岗伟晶岩锆石、锡石与铌钽铁矿 U-Pb 核白云母  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  测年对比研究——以阿尔金中段吐格曼北锂铍矿床为例. *岩石学报*, 36(9): 2869–2892
- 马占龙, 张辉, 唐勇, 吕正航, 张鑫, 赵景宇. 2015. 新疆卡鲁安矿区伟晶岩锆石 U-Pb 定年、铅同位素组成及其与哈龙花岗岩成因关系研究. *地球化学*, 44(1): 268–280
- 秦克章, 赵俊兴, 何畅通, 施睿哲. 2021. 喜马拉雅琼嘉岗超大型伟晶岩型锂矿的发现及意义. *岩石学报* 37(11): 3277–3286
- 唐勇, 覃山县, 赵景宇, 吕正航, 刘喜强, 王宏, 陈剑争, 张辉. 2022. 稀有金属矿物溶解度对花岗伟晶岩成矿作用的制约. *地质学前沿*, 29(1): 81–92
- 王核, 徐义刚, 阎庆贺, 张晓宇. 2021. 新疆白龙山伟晶岩型锂矿床研究进展. *地质学报*, 95(10): 3085–3098
- 王核, 黄亮, 马华东, 李永, 王威, 肖飞, 白洪阳, 王堃宇. 2023. 西昆仑大红柳滩-白龙山矿集区锂矿成矿特征与成矿规律初探. *岩石学报*, 39(7): 1931–1949
- 徐兴旺, 李杭, 石福品, 姚佛军, 陈建中, 杨智全, 洪涛, 柯强. 2019. 阿尔金中段吐格曼地区花岗伟晶岩型稀有金属成矿特征与找矿预测. *岩石学报*, 35(11): 3303–3316
- 邹天人, 李庆昌. 2006. 中国新疆稀有及稀土金属矿床. 北京: 地质出版社