

doi: 10.12029/gc20190218

李贤芳, 张玉洁, 田世洪. 2019. 锂同位素在伟晶岩矿床成因研究中的应用[J]. 中国地质, 46(2): 419–429.

Li Xianfang, Zhang Yujie, Tian Shihong. 2019. Application of lithium isotopes in genetic study of pegmatite deposits[J]. Geology in China, 46(2): 419–429(in Chinese with English abstract).

锂同位素在伟晶岩矿床成因研究中的应用

李贤芳¹, 张玉洁^{1,2}, 田世洪¹

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

2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要:稀有金属矿产对现代工业和科技的发展极其重要, 伟晶岩矿床作为稀有金属的主要来源, 其成因与成矿作用有待深入研究, 普遍争论的成因模式包括: 花岗岩结晶分异、地壳部分熔融以及岩浆液态不混溶。研究表明地壳深熔过程中锂同位素不发生有意义的分馏, 因此在解决花岗岩和伟晶岩的岩浆源区性质方面提供了强有力的证据。文章主要从花岗伟晶岩的成因、锂同位素分馏机制以及锂同位素在伟晶岩矿床中的应用三个方面系统综述了国内外近年来取得的一些研究进展。国内外学者以锂同位素分馏机制详细论述了花岗伟晶岩的 Li 同位素组成, 认为伟晶岩矿床的成因主要为花岗岩结晶分异或地壳部分熔融。但是锂同位素应用于伟晶岩矿床成因方面的研究还不够成熟, 需要开展更多的工作。

关键词:伟晶岩矿床; 源区; 锂同位素; 分馏机制

中图分类号: P597; P611.1^{*2}

文献标志码: A

文章编号: 1000–3657(2019)02–0419–11

Application of lithium isotopes in genetic study of pegmatite deposits

LI Xianfang¹, ZHANG Yujie^{1,2}, TIAN Shihong¹

(1. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, MNR, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China;

2. School of Earth Science and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Rare metal minerals are important for the development of modern industry and science and technology. The origin and mineralization of pegmatite deposits, which serve as the main sources of rare metal minerals, need to be studied thoroughly. The common disputes include the crystallization differentiation of granites, partial melting of the crust, and magma liquid immiscibility. Studies have shown that lithium isotopes underwent negligible fractionation during crustal anatexis and therefore provide strong evidence for the magmatic source of granites and pegmatites. Mainly from the three aspects of the origin of granite pegmatite, lithium isotope fractionation mechanism, and lithium isotope application in pegmatite deposit, this paper systematically summarizes some research progress made in recent years both in China and abroad. Domestic and foreign geologists have elaborated the Li

收稿日期: 2018–07–02; 改回日期: 2018–12–29

基金项目:国家重点研发计划“深地资源勘查开采”专项“锂能源金属矿产基地深部探测技术示范”项目(2017YFC0602700)“同位素地球化学与配套深部探测技术研究”课题(2017YFC0602705); “大宗急缺矿产和战略性新兴产业矿产调查”工程“川西甲基卡大型锂矿资源基地综合调查评价”项目(DD20160055)。

作者简介:李贤芳, 女, 1992年生, 硕士生, 地球化学专业; E-mail: kyxianfangli@163.com。

isotopic composition of the granite pegmatite according to the lithium isotope fractionation mechanism. It is believed that the genesis of the pegmatite deposit may be mainly the crystallization of granite or the partial melting of the crust. However, the study of the origin of in pegmatite deposits is not mature enough and hence more work needs to be done.

Key words: pegmatite deposits; origins; lithium isotopes; fractionation

About the first author: LI Xianfang, female, born in 1992, master candidate, majors in geochemistry; E-mail: kyxianfangli@163.com.

Fund support: Supported by the project of the National Key Research and Development Program “Deep Resources Exploration and Exploitation” “Lithium Energy Metal Mineral Base Deep Demonstration Technology Demonstration” Project (No. 2017YFC0602700) “Isotope Geochemistry and Supporting Deep Exploration Technology Research” Project (No. 2017YFC0602705); “Comprehensive intergration of Jiajika lithium basement in Western Sichuan” (No. DD20160055).

1 引 言

花岗伟晶岩代表非常不寻常的岩浆,是稀有金属的主要来源(Linnen et al., 2012; Dill et al., 2015)。与伟晶岩矿床有关的稀有金属矿产有锂、铍、铌、钽、铯、锡、钨、钇、钍、铀、钍等,这些元素对工业和现代科技的发展极其重要。其中,锂是新兴产业发展不可或缺的战略资源,同时具备储能(如锂电池)、节能、产能(如核聚变发电),在军用以及民用领域(如心脏起搏器)得到广泛应用,因而被称为“21世纪的能源金属”(王淦昌, 1998; 王秀莲等, 2001; 游清治, 2013; 王瑞江等, 2015; 王登红等, 2016; 刘丽君等, 2017)。能源金属矿产是指可在能源领域发挥重要作用的金属矿产资源,“十三五”开局以来,国家对于能源矿产的调查更加重视(路甬祥, 2014)。据中国地质调查局发展研究中心境外地质矿产研究部的资料显示,2016年全球锂产量同比增长12%,各大锂矿生产国都在加大锂矿的勘探开采工作(本刊编辑部, 2017)。然而,伟晶岩的成因与成矿作用仍存在很大争论。锂既是能源金属又是热液循环过程中的有效指示剂,对花岗伟晶岩中锂同位素的深入研究具有重要的战略意义。近年来随着多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)、激光多接收电感耦合等离子质谱(LA-MC-ICP-MS)以及二次离子质谱(SIMS)的发展,研究者们对锂同位素分馏机制有了更深层次的认识,使锂同位素逐渐成为一个良好的地球化学示踪工具。研究表明锂同位素在地幔分异和地壳深熔作用过程中不发生有意义的分馏(Tomascak et al., 1999; Magna et al., 2010; Tomascak et al., 2016),因

此锂同位素在解决花岗岩和伟晶岩的岩浆源区性质方面提供了强有力的证据。国内外学者主要从分馏机制方面详细论述了花岗伟晶岩的Li同位素组成。仅有少数学者将全岩及单矿物的锂同位素用于示踪伟晶岩的源区,认为伟晶岩矿床的成因主要为花岗岩结晶分异或地壳部分熔融。为了使锂同位素的研究在解决伟晶岩矿床成因方面发挥更大作用,本文对于国际上近年来有关伟晶岩矿床的锂同位素主要研究进展作了总结,并提出现阶段存在的问题,为未来锂同位素的研究以及伟晶岩矿床资源的开发和利用提供科学参考。

2 锂同位素概述

锂有2个稳定同位素, ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的同位素丰度分别为7.52%和92.48%,两者之间的质量差异约为17%。按照1996年IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)的规定,锂同位素组成的表示方法采用 $\delta^7\text{Li}$ 的形式: $\delta^7\text{Li}=[({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{样品}}/({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{标准}}-1]\times 1000$ 。国际上通用的锂同位素标准参考物质有2种:一种是美国国家标准局(NIST)的L-SVEC碳酸锂(Flesch et al., 1973),另一种是欧洲共同体联合研究中心核测量中心局(CB-NM)的IRMM-016(Michils et al., 1983)。由于L-SVEC碳酸锂不再生产,因此目前实验室普遍用到的标样是IRMM-016。

锂同位素作为“非传统稳定同位素”之一,具有许多独特的地球化学性质,主要表现在:(1)单价元素(Li^+)以及较小的离子半径(0.76Å)使其在熔体或流体中有较强的流动性(Brady et al., 2010);(2)锂是硅酸盐熔体中扩散最快的元素之一,且 ${}^6\text{Li}$ 的扩散

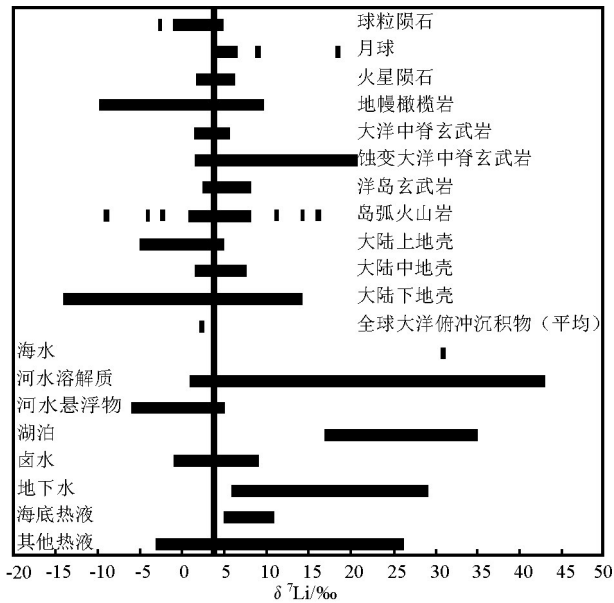


图1 各种类型岩石及水资源储库的锂同位素组成(据 Teng et al., 2017 修改)

灰色竖线代表整体硅酸盐地球的Li同位素组成

Fig.1 Compilation of whole rocks Li isotopic compositions of various rock types and water reservoirs (after Teng et al., 2017). Gray vertical line is the composition of bulk silicate Earth

速度比 ^7Li 快 3% (Mungall, 2002; Richter et al., 2003; 汤艳杰等, 2009; Tomascak et al., 2016); (3) ^6Li 与 ^7Li 之间大的质量差(约 17%)导致了锂同位素具有非常强的分馏作用(图 1; Teng et al., 2017); (4) ^6Li 偏向于进入低键能(高配位数)的矿物结构中, 而 ^7Li 则偏向于保留在高键能(低配位数)的流体中(Teng et al., 2006a; Kowalski and Jahn., 2011); (5) 在地幔岩熔融过程中, 锂是中等不相容元素(Ryan and Langmuir, 1987; Seitz et al., 2004), 因而能够在地幔和地壳中分布广泛; (6) 锂同位素在地幔分异和地壳深熔作用过程中不发生有意义的分馏(Tomascak et al., 1999; Magna et al., 2010; Tomascak et al., 2016)。锂同位素地球化学认识的这些最新进展, 表明其能够用于示踪各种重要的低温和高温地质过程(Penniston-Dorland et al., 2017)。如用于示踪陆壳风化作用(Rudnick et al., 2004; Teng et al., 2010)、洋壳热液活动及蚀变(Scholz et al., 2009; Vils et al., 2009)、板块俯冲及壳幔物质循环(张宏福等, 2007; 汤艳杰等, 2011; 田世洪等, 2012)、地表水地

球化学(汪齐连等, 2008; Tipper et al., 2012)、卤水来源与演化(肖应凯等, 1993, 1994; Meredith et al., 2013)以及热液成矿作用(Chan and Hein, 2007; 苏媛娜等, 2011)等地质过程。锂同位素分馏机理是讨论所有锂同位素问题的基础, 因此下面侧重介绍锂同位素在伟晶岩中的分馏及其应用。

3 花岗伟晶岩的成因

在介绍锂同位素在伟晶岩矿床中研究应用之前, 先简单介绍一下花岗伟晶岩的成因。伟晶岩的成因与成矿作用仍然存在争论(Černý and Ercit, 2005; Robb., 2005), 争论的成因模式主要有三种: 花岗岩结晶分异模式、地壳部分熔融模式以及岩浆液态不混溶模式。普遍认为, 空间上相联系的花岗岩与伟晶岩, 可能成因上也是相互联系的, 而伟晶岩可能代表一个演化的花岗岩岩浆系统最后分异结晶的产物, 这种分离结晶作用导致了残余熔体中不相容组分、助熔剂、挥发分以及稀有金属的增加(Teng et al., 2006a; London, 2008)。这些助熔剂和挥发性组分的出现会降低结晶温度和熔体的聚合作用, 增加熔体的流动性和扩散速率, 对巨晶的形成至关重要(Simmons et al., 2008)。

Jahns 和 Burnham (1969) 实验研究表明出溶 H_2O 流体相中结晶的伟晶岩与花岗岩(具典型的花岗质结构)不同, 提出从花岗岩到伟晶岩的转变标志着在结晶序列中存在 H_2O 流体饱和的点, 因此伟晶岩在不混溶的 H_2O 和挥发分组分存在下形成的。Jahns-Burnham 模型代表了对伟晶岩成因的理解以及一般花岗岩的结晶和矿化的重大进展, 在此之前伟晶岩被认为是花岗岩岩浆结晶分异的产物(Robb., 2005)。London D(1990, 1992, 1996)表明岩浆过冷却到液相线温度以下时, 伟晶岩可以从 H_2O 欠饱和的花岗岩熔体中结晶产生, 并且通过实验证明, 伟晶岩的许多特征, 包括矿物分带、粗大矿物粒度、伟晶结构以及高分异化学组成, 可以通过花岗岩熔体过冷却产生。这项工作使伟晶岩再次通过花岗岩岩浆结晶分异解释, 而不是硅酸盐出溶 H_2O 流体相以及碱金属元素分离导致。

然而, 花岗岩与伟晶岩的关系并不能完全确立, 很多学者对花岗岩结晶分异模式提出质疑。李建康等(2007)在甲基卡伟晶岩稀有金属矿床观察

到伟晶岩与花岗岩体呈侵入关系、与花岗岩体地球化学组成存在突变性,这些现象很难用结晶分异模式解释。Martins et al. (2012)研究亦表明花岗岩-伟晶岩体系中地球化学特征不连续,比如从花岗岩到高度演化的伟晶岩不相容元素的(F,Li,Rb,Sn等)非连续增加,并不存在清楚的区域分带。Simmons et al. (1995)研究发现伟晶岩脉近乎平行于高度变质的变沉积岩的面理以及大的伟晶岩体中发育蚀变晕和残余结构,同时该研究发现强过铝质的外带伟晶岩球陨石标准化的稀土配分模式为平坦型,没有Eu异常,而花岗岩富集LREE并具有明显的Eu异常。因此,Simmons等人认为伟晶岩并不是花岗岩结晶分异的晚期阶段而是直接来自变沉积岩的部分熔融,花岗岩为这个过程提供了热源。熔融源区的稀有金属含量、不同熔融速率和构造特征证实可直接通过大陆地壳形成伟晶岩浆(Deveaud et al., 2015)。

富F花岗岩岩浆液态不混溶作用是花岗岩浆(流体)不混溶作用的一种,指在一定物理化学条件下,花岗岩浆分离出成分共轭的富挥发分、贫硅熔体和贫挥发分、富硅熔体的过程(李建康等, 2007)。在不混溶作用中,富挥发分熔体均强烈富集Na、Li和碱土元素,亏损K和重稀土元素(Veksler et al., 2004)。花岗岩浆不混溶作用中共轭两相的分离导致了Na、Li与K的分离,同时也促进了Li的矿化。同时,这种Na、K分离现象也可以很好的解释伟晶岩中长石的分带,由于Na较K更加亲和于富F熔体,F等助熔剂使钠长石的结晶场远远低于钾长石,使Na能够迁移较长的距离,从而产生伟晶岩分带现象(李建康等, 2007;付小方等, 2017)。

Černý et al. (2005)通过研究花岗岩体系富稀有金属岩浆的分异机制认为结晶分异作用是导致稀有金属从岩浆中分离并富集的重要机制,但是还存在其他机制包括:(1)产出花岗岩熔体的中-下地壳部分熔融的程度;(2)源区性质;(3)部分熔融和结晶分异联合作用。虽然稀有金属伟晶岩的成因和成矿作用还存在争议,但可明确的是伟晶岩的成矿作用是地壳源区和局部演化联合作用的结果(Deveaud et al., 2015;Zurevinski et al., 2017)。

4 伟晶岩体系中的Li同位素分馏

虽然早有迹象表明伟晶岩可能记录了显著的

Li同位素分馏(Vocke et al., 1990;Tomascak et al., 1995),但是近期的研究才开始提供解释。花岗岩伟晶岩体系一个重要的Li同位素分馏在于Li与各个共存相(矿物、熔体、含水流体)间的交换机制(Wenger and Armbruster, 1991)。研究表明地幔温度下的锂同位素分馏是可以忽略不计的(Tomascak et al., 1999;Seitz et al., 2004)。而花岗岩是在低温(750~850℃)条件下,地壳物质经贫水熔融形成的,期间伴随的分离结晶、气相出溶和缓慢冷却过程都可以产生大的锂同位素分馏(Teng et al., 2006a)。目前,研究者们主要从平衡分馏、扩散动力分馏、混合或瑞利分馏等3个方面对伟晶岩体系中锂同位素的地球化学特征进行了研究。

4.1 平衡同位素分馏

Li同位素在两相中的平衡分馏主要取决于键能,总体来说 ${}^6\text{Li}$ 偏向于进入低键能(高配位数)的矿物结构中,而 ${}^7\text{Li}$ 则偏向于保留在高键能(低配位数)的流体中(Teng et al., 2006b)。Walker et al. (1986)认为高度分异的伟晶岩带,一定经历了大量的晶体-熔体之间的分离结晶。Teng et al. (2006a)研究表明Tin Mountain高度分异的伟晶岩($\text{Rb} > 200 \times 10^{-6}$)中锂辉石、白云母、斜长石和石英,与周围的花岗岩、变沉积岩相比,具有较高的锂含量与重的锂同位素组成(7.9‰~21.3‰),反应了晶体-熔体之间的锂同位素分馏,并且这些重要锂同位素分馏仅发生在花岗岩分异的晚期阶段,即相对低温的环境下。同样,Magna et al. (2010)通过单一伟晶岩脉的研究得出了相似的结论,认为伟晶岩中高的 δLi 值是由于花岗伟晶岩体系分异的晚期阶段(Rb的含量显著增加)产生了大量的晶体-熔体同位素分馏。然而,Deveaud et al. (2015)认为这些样品都来自于单一的伟晶岩脉,因此很难将这些研究成果结合起来讨论。

Walker et al. (1986)通过磷灰石REE的四分组效应表明Tin Mountain伟晶岩是在流体-熔体共存的状态下结晶的。Tin Mountain伟晶岩各分带中石英均存在熔体与流体包裹体也验证了流体的存在(Sirbescu and Nabelek, 2003)。低温环境下花岗岩熔体中必然会出溶大量的流体,从而导致流体中结晶的矿物与熔体中结晶的矿物的同位素组成明显不同(Teng et al., 2006a)。Li在超临界流体中通过

离子键与Cl结合形成LiCl(Candela and Piccoli, 1995), 而Li在花岗岩熔体中与O通过共价键结合(Soltay and Henderson 2005; Zhao et al., 1998), 结合键的不同导致很难用配位关系来解释Li在熔体-流体间的分馏(Teng et al., 2006a)。Teng et al. (2006a)表示Tin Mountain伟晶岩矿区具有REE四分组效应的样品 $\delta^7\text{Li}$ 值比没有四分组效应的样品 $\delta^7\text{Li}$ 值大, 认为流体 $\delta^7\text{Li}$ 值要大于熔体的 $\delta^7\text{Li}$ 值。过铝质的硅酸盐熔体与含水流体之间的Li同位素分馏系数目前还没有被直接测定, 然而Maloney et al. (2008)认为Li在熔体中会在四面体配位位置与 Al^{3+} 平衡电荷从而形成比流体中水合离子更强的键能, 导致Li在熔体中的同位素组成要比流体的同位素组成要重。他认为San Diego County伟晶岩中 $\delta^7\text{Li}>19\text{‰}$ 的放射状的电气石就是Li同位素在熔体-流体间分馏的结果。当含水流体中的熔体达到饱和时, 电气石开始形成, 此时熔体-流体间发生Li同位素分馏, 大部分的轻Li跑到了流体中。同时他观察到锂电气石边部要比核部的Li同位素组成轻, 将其解释为核部结晶于熔体-流体共存状态下, 而边部是从流体中结晶的。Tin Mountain伟晶岩中石英的 $\delta^7\text{Li}$ 变化范围很大(14.7‰~21.3‰), 且与Li含量呈负相关的关系, 而石英中的流体包裹体具有较高的Li含量与轻的锂同位素组成(8.1‰~13.4‰), Teng et al. (2006a)将其解释为重同位素组成石英与轻同位素组成的流体包裹体的混合。Maloney et al. (2008)认为Teng et al. (2006a)的这种解释恰恰是印证了熔体比流体中的同位素组成重这种观点。Jahn et al. (2009)通过分子动力学模型研究表明在温度为1000 K的条件下当流体的密度增加1.2 g/cm³以上或压力从3.2 Gpa增加到5 Gpa时, 流体中Li的平均配位体数会大于4, 此时⁶Li更易进入到流体中。因此还需要进一步开展深入细致的研究, 来探明Li同位素在伟晶岩熔体-流体之间的分馏机制。

4.2 扩散动力同位素分馏

Li扩散动力分馏的是由两同位素扩散系数的不同引起的, 而有效扩散系数D取决于⁶Li与⁷Li的质量m, 表示为: $D^6_{\text{Li}}/D^7_{\text{Li}}=(m^6_{\text{Li}}/m^7_{\text{Li}})^{\beta}$, β 是一个经验常数(Richter et al., 1999)。扩散同位素分馏既发生在矿体与围岩接触带几十米的范围内, 也发生在矿体内部几微米的范围内(Teng et al., 2017)。

Teng et al. (2006b)沿接触关系系统研究了Tin Mountain伟晶岩与围岩(角闪岩、石英云母片岩)的Li含量及其同位素组成。接触带上的围岩具有与伟晶岩相似的 $\delta^7\text{Li}$ 值(7.5‰~11.1‰), 从接触带向外30 m的范围内, 角闪岩和云母石英片岩Li含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值明显降低。而远离伟晶岩侵入体(>300 m)采集的围岩样品同接触带附近的围岩的Li同位素组成明显不同(角闪岩为0.9‰, 片岩为-3‰~-2.5‰)。该研究认为伟晶岩与围岩之间这种Li同位素的差异是由锂扩散引起的, 而Li在不同围岩中扩散距离的不同是岩石的有效孔隙度不同的结果。Liu et al. (2010)通过一维或二维对流-扩散数值模型研究Wisconsin伟晶岩区域两个围岩剖面, 认为Li从Wisconsin伟晶岩转移进入到围岩的程度与Tin Mountain伟晶岩相似, 证实了Li扩散分馏模型的可能性。Teng et al. (2006b)和Liu et al. (2010)都认为这种扩散是发生在流体参与下的扩散, 为富Li的流体与围岩反应的结果, 而不是单纯的体扩散。

晶体迅速增长是伟晶岩体系的典型特征(London, 2009), 当晶体生长速率很快时, 其微量元素与同位素会随机进入到矿物中, 而不能与流体再平衡。因此除了Li同位素的平衡分馏, 其动力分馏也很重要。Teng et al. (2006b)表明在迅速结晶的体系中动能引起短暂性的Li同位素分馏。实验研究表明Li在熔体、矿物及岩石中扩散速度非常快, 玄武岩浆中Li扩散速度约为 6×10^{-5} cm²/s, 仅次于溶解的H₂O和He的速度, 并且⁶Li的扩散速度比⁷Li快3%(Coogan et al., 2005; Richter et al., 2003)。Li是中等不相容元素, 在晶体结晶过程中会在晶体生长表面的熔体中积聚, 暂时形成一个富集Li的边界层(London, 2008), 而⁶Li与⁷Li扩散速度的不同就导致了晶体生长表面的熔体中极度富集⁷Li(Richter et al., 2003)。因此硅酸盐熔体在迅速结晶过程中, 其同位素组成会不平衡, 这会对体系的Li同位素比值产生很大的影响(Maloney et al., 2008; Richter et al., 2003)。Maloney et al. (2008)认为San Diego County伟晶岩中细长电气石样品与放射性电气石样品之间锂同位素3‰~10‰的差异是动力分馏引起的, 将电气石的Li同位素数据解释为该伟晶岩体系晶体生长速度超过了Li的扩散速度。

Barnes et al. (2012)通过测定Little Nahanni伟晶

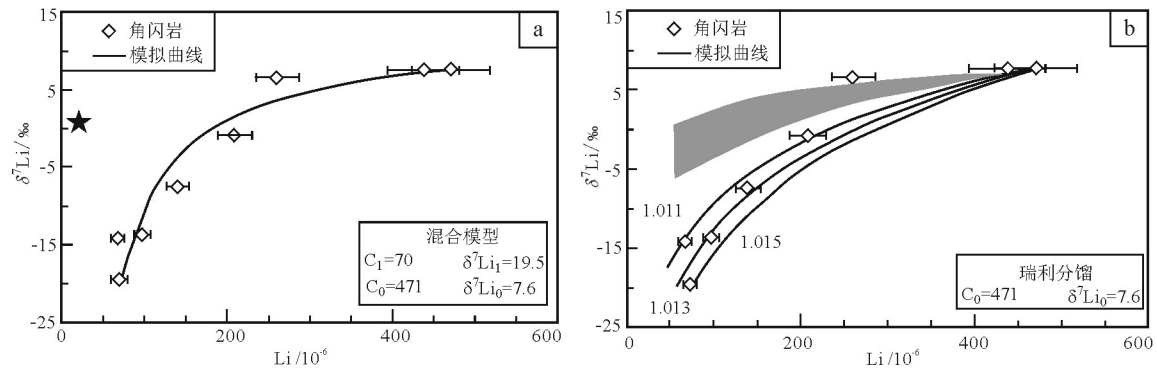


图2 Tin Mountain伟晶岩围岩Li含量与 $\delta^7\text{Li}$ 值投图及模拟混合、瑞利分馏模型(据Teng et al., 2006b修改)

C_0 、 C_1 为两个角闪岩端元,0代表接触带附近的角闪岩。图a为混合模型,混合公式为 $\delta^7\text{Li}=(\delta^7\text{Li})_1 \times f_1 + (\delta^7\text{Li})_0 \times (1-f_1)$, f_1 表示端元1的比例,星型为距离伟晶岩接触带300 m处角闪岩;图b为瑞利分馏模型,瑞利分馏公式为 $\delta^7\text{Li}=(\delta^7\text{Li}_0+1000) \times f^{(\alpha-1)} - 1000$, $\alpha=^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{流体}}/^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{角闪岩}}$, $f=\text{Li}_{\text{角闪岩}}/\text{Li}_0$,灰色区域表示使用相似海洋环境中的 α 值(1.003~1.007)时模拟的瑞利分馏模型

Fig. 2 (a) Plots of Li and $\delta^7\text{Li}$ for amphibolites and two end-member mixing model.; (b) Plots of Li and $\delta^7\text{Li}$ for amphibolites and Rayleigh distillation model (after Teng et al., 2006b)

C_0 、 C_1 : Two amphibolites end-member; 0: Amphibolite at the contact. Mixing equation used: $\delta^7\text{Li}=(\delta^7\text{Li})_1 \times f_1 + (\delta^7\text{Li})_0 \times (1-f_1)$, f_1 : fraction of Li in the end member; star: composition of the regional amphibolite taken from another unit, 300m from the contact. Rayleigh distillation equation: $\delta^7\text{Li}=(\delta^7\text{Li}_0+1000) \times f^{(\alpha-1)} - 1000$, $\alpha=^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{fluid}}/^7\text{Li}/^6\text{Li}_{\text{amphibolite}}$, $f=\text{Li}_{\text{amphibolite}}/\text{Li}_0$. The gray field represents the area where data would be plotted for a Rayleigh distillation model that uses more appropriate empirical α values (1.003-1.007)

岩中矿物(白云母、斜长石、石英)间锂同位素分馏系数,表明在矿物生长过程中,如果存在化学平衡那也是小规模的。Little Nahanni伟晶岩脉凝固非常迅速,仅持续几天到几周的时间(London, 2008),树枝状和羽毛状晶型的矿物的出现也表明该伟晶岩脉的迅速结晶,因此晶体的迅速增长或许可以解释伟晶岩体系不均一的锂同位素组成(Barnes et al., 2012)。Barnes et al. (2012)认为此过程中影响矿物同位素组成的因素包括体系结晶速度、Li边界层的厚度以及⁶Li所占比例,同时他表示当矿物生长速度变慢时,富Li的边界层会迅速分解。

4.3 混合或瑞利分馏

水岩反应过程中不存在同位素分馏时可简单视为两端元的简单混合,而低温水岩交换过程中伴随着大量的同位素分馏时可用瑞利分馏法则解释(Teng et al., 2006b)。但是Teng等人通过模拟实验研究表明简单的混合以及瑞利分馏并不能解释Tin Mountain伟晶岩与围岩的Li同位素数据(图2,二者均要求混合围岩的 $\delta^7\text{Li} < -20\text{‰}$)。与传统的观点认为Li主要从岩浆扩散进入围岩不同的是,Romer et al. (2014)认为接触变质作用过程中围岩释放的流体进入到了花岗岩浆中,从而改变了岩浆流体的同位素组成。在这种假设下,低 $\delta^7\text{Li}$ 的岩浆流体与高 $\delta^7\text{Li}$ 的大气流体的混合才是造成锂同位素分馏的主

要化学过程。Krienitz et al. (2012)认为Li同位素扩散分馏模式仅仅发生在很小的规模以内,洋岛玄武岩Li同位素组成变化范围很小主要反映的是地幔不均一性的问题,例如蚀变洋壳或沉积物的循环以及地幔楔物质的改造,而不是玄武岩熔体与围岩之间的扩散作用造成的。然而,Deveaud et al. (2015)研究的Monts d'Ambazac伟晶岩区,花岗岩与伟晶岩接触带附近不存在交代蚀变,认为伟晶岩的 $\delta^7\text{Li}$ 值并没有受到Li的扩散分馏或混合分馏的影响。

5 锂同位素在伟晶岩矿床中的应用

伟晶岩是地壳中极端富集Li的岩石样品之一,然而直到近几年其同位素组成才得到解释。多数伟晶岩中锂同位素的研究涉及的是伟晶岩内部的分馏过程,仅有少数涉及到花岗岩-伟晶岩来源关系的问题。锂同位素在地幔分异和地壳深熔作用过程中不发生有意义的分馏(Tomascak et al., 1999; Magna et al., 2010; Tomascak et al., 2016),表明幔源岩浆和花岗岩的Li同位素组成可能直接记录了源区的同位素组成(Magna et al., 2010; Tian et al., 2015; Tomascak et al., 2016)。因此,在解决花岗岩和伟晶岩的岩浆源区性质方面,锂同位素提供了强有力的证据(Teng et al., 2006a, b; Maloney et al., 2008; Barnes et al., 2012; Deveaud et al., 2015)。

近年来矿物的锂同位素分析研究在解释花岗岩和伟晶岩的形成方面得到了广泛应用(图3)。由图3可知Deveaud et al. (2015)、Romer et al. (2014)与Barnes et al. (2012)测得的花岗岩-伟晶岩区域全岩与单矿物的Li同位素组成相似, $\delta^{7}\text{Li}$ 值较低且局限在较小的范围内(主要集中在 $-2\text{‰} \sim +2\text{‰}$),相比之下Tomascak et al., (1995)、Teng et al. (2006a; 2006b)与Magna et al., (2010)测得伟晶岩区域全岩与单矿物 $\delta^{7}\text{Li}$ 值整体偏高($\delta^{7}\text{Li} > 5\text{‰}$)。伟晶岩云母单矿物中高的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值($>10\text{‰}$)被认为是花岗岩浆极端分馏的结果(Tomascak et al., 1995; Teng et al., 2006a; Magna et al., 2010)。而Deveaud et al. (2015)系统研究了Monts d'Ambazac伟晶岩区不同演化程度的伟晶岩脉以及Saint Sylvestre花岗岩中云母的主微量元素及其Li同位素组成,发现Li含量的变化与岩浆分异程度参数K/Rb成反比,与一些能代表岩浆演化程度的微量元素(Cs、Be、Ta、Sn)均具有较好的线性关系,而 $\delta^{7}\text{Li}$ 值与伟晶岩的分异程度、Li含量以及其他微量元素之间并不存在线性关系。该研究对Monts d'Ambazac伟晶岩中各种类型云母(黑云母、

白云母、锂云母)的研究表明Li同位素组成($\delta^{7}\text{Li} = -3.6\text{‰} \sim 3.4\text{‰}$)较低,与Teng et al. (2004)发表的平均大陆上地壳的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值($-2\text{‰} \sim 2\text{‰}$)以及I型或S型花岗岩基质 $\delta^{7}\text{Li}$ 值($-2.5\text{‰} \sim 2.7\text{‰}$)相似,因此Deveaud等人认为伟晶岩与花岗岩云母中轻的Li同位素特征并没有受到地壳深熔作用或分离结晶机制的影响,而主要继承了变沉积岩地壳源岩的特征。

Teng et al. (2006a)研究表明Tin Mountain花岗岩的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值与岩浆分异程度参数($\text{SiO}_2, \text{Rb}, \text{Li}$)无关,认为 $\delta^{7}\text{Li}$ 值并不受地壳深熔作用与花岗岩结晶作用的影响,而主要受控于其源岩组成。Gordienko et al. (2007)研究发现伟晶岩区采集的锂辉石样品的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值变化范围很小($0.2\text{‰} \sim 2.4\text{‰}$),Maloney et al. (2008)也表明伟晶岩各分带中电气石样品也缺乏明显的同位素分馏,因此他们认为Li同位素并不能很好地解释花岗岩伟晶岩内部的结晶分异过程。但是,Magna et al. (2013)发现来自不同伟晶岩体的同一种矿物产生了高达20‰的Li同位素分馏,可能受到了复杂的流体-熔体-固体之间的分馏作用或其他物理因素(如古地理条件)的影响,因此他们认为并不能简单建立伟晶岩与其可能源区之间的联系。苏媛娜等(2011)测得四川甲基卡伟晶岩锂多金属矿床中2件锂辉石相应的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 -0.6‰ 和 -0.4‰ ,平均值为 -0.5‰ ,而二云母花岗岩中黑云母的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 $+0.6\text{‰}$,两者在误差范围内具有非常好的一致性,证明锂辉石来源于二云母花岗岩。相反,Deveaud et al. (2015)研究发现Saint Sylvestre花岗岩与高度分异的伟晶岩脉中的黑云母单矿物具有相似的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值,表明过铝质花岗岩的极端岩浆分馏并不能形成伟晶岩脉。刘丽君等(2017)测定四川甲基卡矿区含矿(锂辉石)伟晶岩的 $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 $-1.5\text{‰} \sim -1.0\text{‰}$,而无矿伟晶岩 $\delta^{7}\text{Li}$ 值为 $+2.0\text{‰}$,很明显无矿伟晶岩与二云母花岗岩中黑云母的锂同位素($\delta^{7}\text{Li} = +0.6\text{‰}$)均为正值,具有较好的一致性,而含矿伟晶岩锂同位素组成较轻,与前者存在差别。他们认为这种情况就不能简单地认为无矿伟晶岩与二云母花岗岩存在亲缘关系,而与含矿伟晶岩无关。

综上所述Li同位素应用于花岗岩-伟晶岩来源问题还不成熟,就目前研究现状来看伟晶岩 $\delta^{7}\text{Li}$ 值与岩浆演化无关(Deveaud et al., 2015),岩浆分异过程中的超临界流体出溶以及封闭岩浆热液系统中

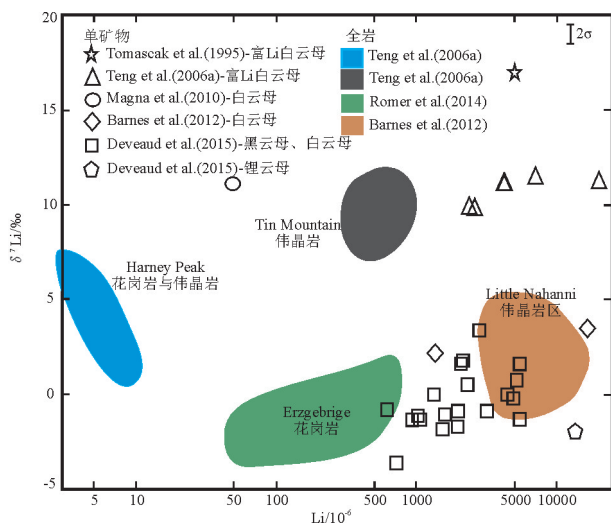


图3 已发表文献中花岗伟晶岩体系全岩及单矿物Li含量及 $\delta^{7}\text{Li}$ 值(据Deveaud et al., 2015修改)

2σ 为 $\delta^{7}\text{Li}$ 值的2倍标准差

Fig.3 $\delta^{7}\text{Li}$ values (‰) versus Li content (10^{-6}) of whole rocks and separated micas from granite-pegmatite systems available in the literature (after Deveaud et al., 2015) Error bars represent the $\delta^{7}\text{Li}$ dispersion obtained for each whole rock and separate

的水岩反应均不能产生有意义的Li同位素分馏(Teng et al., 2006b; Li et al., 2018),因此通过伟晶岩全岩及单矿物 $\delta^{7}\text{Li}$ 值与地壳或花岗岩全岩及单矿物 $\delta^{7}\text{Li}$ 值的比较表明Li同位素在一定的程度上是可以示踪伟晶岩源区的。但是大部分学者的研究仅限于单一的伟晶岩脉而不是大的伟晶岩区域,并不能把这些研究成果综合起来考虑。同时伟晶岩形成过程中伴随的流体出溶、水岩反应等过程都会产生较大的Li同位素分馏,因此不能简单建立伟晶岩与其可能源区之间的联系,不能单纯地只根据数据的一致性与否来判断其源区,还需要对伟晶岩矿床的锂同位素开展更系统的研究工作。

6 结 论

锂同位素在解决花岗岩和伟晶岩的岩浆源区性质方面提供了强有力的证据,为稀有金属伟晶岩矿床的成因研究提供了一种技术手段。近年来,国内外学者从平衡分馏、扩散动力分馏、混合或瑞利分馏三个方面详细论述了花岗伟晶岩的Li同位素组成,认为伟晶岩矿床的成因主要为花岗岩结晶分异或地壳部分熔融。但是锂同位素应用于伟晶岩矿床方面的发展和研究还不够成熟,如锂同位素在整个伟晶岩体系的迁移富集机制并不清楚,需要运用理论和更加先进的实验研究来限定Li在花岗伟晶岩体系的分馏。锂本身既是能源金属又是热液(流体)循环过程中的有效指示剂,对伟晶岩矿床的研究而言具有十分重要的意义,相信随着研究工作的进一步深入,锂同位素将在寻找稀有金属伟晶岩矿床方面发挥巨大的作用。

致谢:审稿专家及编辑部老师提出的建设性意见对于提高文章水平很有裨益,在此表示衷心的感谢!

Reference

Barnes E M, Weis D, Groat L A. 2012. Significant Li isotope fractionation in geochemically evolved rare element-bearing pegmatites from the Little Nahanni Pegmatite Group, NWT, Canada[J]. *Lithos*, 132/133: 21–36.

Brady J B, Cherniak D J. 2010. Diffusion in minerals: an overview of published experimental diffusion data[C]//Zhang Y, Cherniak D J (eds.). *Diffusion in Minerals and Melts*. Rev. Mineral. Geochem., 72: 899–920.

Candela P A, Piccoli P M. 1995. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures[C]//Thompson J F H

(eds.). *Granites, Fluids, and Ore Deposits*, 23: 101–128.

Černý P, Ercit T S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited[J]. *Can. Mineral.*, 43: 2005–2026.

Chan L H, Hein J R. 2007. Lithium contents and isotopic compositions of ferromanganese deposits from the global ocean[J]. *Deep-Sea Research II*, 54: 1147–1162.

Coogan L A, Kasemann S A, Chakraborty S. 2005. Rates of hydrothermal cooling of new oceanic upper crust derived from lithium-geospeedometry[J]. *Earth and Planetary Science Letters* 241: 415–424.

Deveaud S, Millot R, Villaros A. 2015. The genesis of LCT-type granitic pegmatites, as illustrated by lithium isotopes in micas[J]. *Chem. Geol.*, 411: 97–111.

Dill H G. 2015. Pegmatites and Aplites: Their genetic and applied ore geology[J]. *Ore Geol. Rev.* 69: 417–561.

Flesch G D, Anderson A J, Svec H J. 1973. A secondary isotopic standard for lithium determinations[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 12: 265–272.

Fu Xiaofang, Hou Liwei, Liang Bin, Huang Tao, Hao Xuefeng, Ruan Linsen, Yuan Linping, Tang Yi, Pan Meng, Zou Fuge, Xiao Ruiqing, Yang Rong. 2017. Metallogenic Model and Three-dimensional Prospecting Model for JiajiKa Granite Pegmatite Type Lithium Deposit[M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

Gordienko V V, Gordienko V I, Sergeev A S, Levskii L K, Lokhov K I, Kapitonov I N, Sergeev S A. 2007. First data in favor of the crystallization model of lithium isotope fractionation in the pegmatitic process. [J] *Doklady Akad. Nauk*, 413: 676–67.

Jahn S, Wunder B. 2009. Lithium speciation in aqueous fluids at high P and T studied by ab initio molecular dynamics and consequences for Li-isotope fractionation between minerals and fluids[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 5428–5434.

Jahns R H, Burnham C W. 1969. Experimental studies of pegmatite genesis: A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites[J]. *Economic Geology*, 64: 843–84.

Krienitz M S., Garbe-Schönberg C D, Romer R L, Meixner A, Haase K M, Stroncik N A. 2012. Lithium isotope variations in Ocean Island Basalts — implications for the development of mantle heterogeneity[J]. *Petrol.*, 53 (11): 2333–2347.

Kowalski P M, Jahn S. 2011. Prediction of equilibrium Li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T: An efficient ab initio approach[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75: 6112–6123.

Li Jiankang, Wang Denghong, Zhang Dehui, Fu Xiaofang. 2007. Generalization Mechanism and Continental Tectonics of Pegmatite Type Deposits in Western Sichuan, China[M]. Beijing: Atomic Energy Press (in Chinese).

Li Jie, Huang Xiaolong, Wei Gangjian, Ying Liu, Ma Jinlong, Han Li, He Pengli. 2018. Lithium isotope fractionation during magmatic differentiation and hydrothermal process in rare-metal granites[J].

- Geochim Cosmochim Acta, 240:64–79.
- Linnen R L, Van Litcherfelde M, Černý P. 2012. Granitic pegmatites as sources of strategic metals[J]. *Elements*, 8: 275–280.
- Liu Lijun, Wang Denghong, Hou Kejun, Tian Shihong, Zhao Yue, Fu Xiaofang, Yuan Linping, Hao Xuefeng. 2017. Application of lithium isotope to Jiajika new No.3 pegmatite lithium polymetallic vein in Sichuan[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(5):167–171 (in Chinese with English abstract).
- Liu Lijun, Wang Denghong, Liu Xifang, Li Jiankang, Dai Hongzhang, Yan Weidong. 2017. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine[J]. *Geology in China*, 44(2):263–278 (in Chinese with English abstract).
- Liu X M, Rudnick R L, Hier–Majumder S, Sirbescu M L C. 2010. Processes controlling lithium isotopic distribution in contact aureoles: A case study of the Florence County pegmatites, Wisconsin. *Geochem. Geophys[J]. Geosyst.*, 11(8):1525–2027.
- London D. 1990 Internal differentiation of rare–element pegmatites: A synthesis of recent research[J]. *Geological Society of America, Special Paper*, 246:35–50.
- London D. 1992 The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites[J]. *Canadian Mineralogist*, 30: 499–540.
- London D. 1996 Granitic pegmatites[C]//*Transactions of the Royal Society Edinburgh: Earth Sciences*, 87,305–19.
- London D. 2008. Pegmatites[M]. *Mineralogical Association of Canada, Québec, Canada*:1–347.
- London D. 2009. The origin of primary textures in granitic pegmatites[J]. *Can. Mineral.*, 47:697–724.
- Lu Yongxiang. 2014. Review and prospect of clean, renewable energy utilization[J]. *Science & Technology Review*, 32(28/29):15–26 (in Chinese with English abstract).
- Magna T, Janousek V, Kohút M, Oberli F, Wiechert U. 2010. Fingerprinting sources of orogenic plutonic rocks from Variscan belt with lithium isotopes and possible link to subduction–related origin of some A–type granites[J]. *Chem Geol.* 274:94–107.
- Magna T, Novák M, Janoušek V. 2013. Lithium isotopes in giant pegmatite bodies—implications for their sources and evolution[C]//*Geological Association of Canada and Mineralogical Association of Canada annual meeting, Winnipeg, Canada*[J]. Abstract volume: 135.
- Maloney J S, Nabelek P I, Sirbescu M L C, Halama R. 2008. Lithium and its isotopes in tourmaline as indicators of the crystallization process in the San Diego County pegmatites, California, USA[J]. *Eur. J. Mineral.*, 20: 905–916.
- Martins T, Roda–Robles E, Lima A, De Parseval P. 2012. Geochemistry and evolution of micas in the Barroso–Alvão pegmatite field, northern Portugal[J]. *Can. Mineral.*, 50: 1117–1119.
- Meredith K, Moriguti T, Tomascak P, Hollins S, Nakamura E. 2013. The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system: implications for recharge and weathering processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112: 20–31.
- Michils E, Bivre P D. 1983. Absolute isotopic composition and the atomic weight of a natural sample of lithium[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 49: 264–274.
- Mungall J E. 2002. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(1):125–143.
- Penniston–Dorland S C, Liu X M, Rudnick R L. 2017. Lithium Isotope Geochemistry. In *Non–traditional stable isotopes* (eds. F. Z. Teng, J. M. Watkins and N. Dauphas) [J]. *Rev. Miner. Geochem.*, 82:165–217.
- Richter F M, Liang Y, Davis A M. 1999. Isotope fractionation by diffusion in molten oxides[J]. *Geochim Cosmochim Acta* 63: 2853–2861.
- Richter F M, Davis A M, Depaolo D J, Watson E B. 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 67:3905–3923.
- Robb L J. 2005. *Introduction to Ore–forming Processes*[M]. Blackwell Publishing company, 1–368.
- Romer R L, Meixner A, Förster H J. 2014. Lithium and boron in late–orogenic granites. Isotopic fingerprints for the source of crustal melts *Geochim[J]. Cosmochim Acta*, 131: 98–114.
- Rudnick R L, Tomascak P B, Njo H B. 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina[J]. *Chemical Geology*, 212: 45–57.
- Ryan J G, Langmuir C H. 1987. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 1727–1741.
- Scholz F, Hensen C, Reitz A, Romer R L, Liebetrau V, Meixner A, Weise S M, Haeckel M. 2009. Isotopic evidence ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^7Li) for alteration of the oceanic crust at deep–rooted mud volcanoes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic Ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 5444–5459.
- Seitz H M, Brey G P, Lahaye Y, Durali S, Weyer S. 2004. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes[J]. *Chemical Geology*, 212(1/2): 163–177.
- Simmons W B, Foorf E E, Falster A U, King V T. 1995. Evidence for an anatectic origin of granitic pegmatites, western Maine, USA[J]. *Geol. Soc. Am.* 411.
- Simmons W B, Webber K L. 2008. Pegmatite genesis: State of the art[J]. *Eur. J. Mineral.*, 20: 421–438.
- Sirbescu M L C, Nabelek P I. 2003. Crystallization conditions and evolution of magmatic fluids in the Harney Peak Granite and associated pegmatites, Black Hills, South Dakota—Evidence from

- fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,67(13): 2443–2465.
- Soltay L G, Henderson G S. 2005. Structural differences between lithiumsilicate and lithium germanate glasses by Raman spectroscopy[J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46(4): 381–384.
- Su Aina, Tian Shihong, Hou Zengqian, Li Jiankang, Li Zhenzhen, Hou Kejun, Li Yanhe, Hu Wenjie, Yang Zhusen. 2011. Lithium isotope and its application to Jiajika pegmatite type lithium pokymetallic deposit in Sichuan[J]. *Geoscience*, 25(2):236– 242 (in Chinese with English abstract).
- Tang Yanjie, Zhang Hongfu, Ying Jifeng. 2009. Discussion on fractionation mechanism of lithium isotopes[J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 34(1):43– 55(in Chinese with English abstract).
- Tang Yanjie, Zhang Hongfu, Ying Jifeng. 2011. Sr– Nd– Li Isotopic Constraints on the Origin of EM1 End– member[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. 30: 11– 17(in Chinese with English abstract).
- Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, Walker R J, Sirbescu M C. 2006a. Lithium isotopic systematics of granites and pegmatites from the Black Hills, South Dakota[J]. *Am. Mineral.*, 91:1488–1498.
- Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, Walker R J.2006b. Diffusion–driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 243: 701–710.
- Teng F Z, Li W Y, Rudnick R L, Gardner L R. 2010. Contrasting lithium and magnesium isotope fractionation during continental weathering[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 300: 63–71.
- Teng F Z, James M. Watkins, Nicolas Dauphas. 2017. Non–traditional Stable Isotopes[M]. *Rev. Mineral Geochem.*, 82:1–885.
- Tian S H, Hu W J, Hou Z Q, Mo X X, Yang Z S, Zhao Y, Hou K J, Zhu D C, Su A N, Zhang Z Q.2012. Enriched mantle source and petrogenesis of Miocene Sailipu ultrapotassic rocks in western Lhasa block, Tibetan Plateau: Lithium isotopic constraints[J]. *Mineral Deposits*,31(4):791– 812 (in Chinese with English abstract).
- Tian S H, Hou Z Q, Su A N, Qiu L, Mo X X, Hou K J, Zhao Y, Hu W J, Yang Z S. 2015. The anomalous lithium isotopic signature of Himalayan collisional zone carbonatites in western Sichuan, SW China: enriched mantle source and petrogenesis[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* ,159:42–60.
- Tipper E T, Calmels D, Gaillardet J, Louvat P, Capmas F, Dubacq B. 2012. Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 333–334: 35–45.
- Tomascak P B, Lynton S J, Walker R J, Krogstad E J.1995. Li isotope geochemistry of the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota[C]//Brown M, Piccoli P M, (eds.), *The origin of granites and related rocks*[J]. U.S. Geological Survey Circular, 1129:151–152.
- Tomascak P B, Tera F, Helz R T, Walker R J. 1999. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: new measurements by multicollector sector ICP– MS. *Geochim[J]. Cosmochim. Acta*, 63: 907–910.
- Tomascak P B, Magna T S, Dohmen R. 2016. *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*[M]. Springer International Publishing. 1–195.
- Veksler I V. 2004. Liquid immiscibility and its role at the magmatic–hydrothermal transition: A summary of experimental studies[J]. *Chemical Geology*,210(14): 7–31.
- Vils F, Tonarini S, Kalt A, Seitz H M. 2009. Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater–serpentine interaction at Mid– Atlantic ridge, ODP Leg 209[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 286: 414–425.
- Vocke R D, Beary E S, Walker R J. 1990. High precision lithium isotope ratio measurement of samples from a variety of natural sources[C]//Abstract in VM Goldschmidt conference program, p89
- Walker R J, Hanson G N, Papike J J, O’ Neil J R, Laul J C. 1986. Internal evolution of the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota *American Mineralogist*, 71(3/4):440–459.
- Wang Denghong, Liu Lijun, Liu Xinxing, Zhao Zhi, He Hanhan. 2016. Main types and research trends of energy metallic resources in China[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 36 (1):21–28 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ganchang. 1998. The prospect of main energy source in 21 century[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 18 (2): 97–108 (in Chinese with English abstract).
- Wang Qilain, Liu Congqiang, Zhao Zzhiqi, Chetelat B, Ding Hu. 2008. Lithium isotopic composition of the dissolved and suspended loads of the Yangtze River, China[J]. *Advances in Earth Sciences*, 23(9): 952–959(in Chinese with English abstract).
- Wang Ruijiang, Wang Denghong, Li Jiankang, Sun Yan, Li Dexian, Guo Chunli, Zhao Zhi, Yu Yang, Huang Fan, Wang Chenghui, Liu Jiajun, He Hanhan, Zhang Guodong, Hua Wenbin, Zhou Yuanyuan, Li Xiaomei, Liu Lijun, Cai Xiao, Zhao Ting, Song Yang. 2015. *The Exploitation and Utilization of Rare–metals, Rare–earth and Rare–Scattered Metals Mineral Resources*[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiulain, Li Jinli, Zhang Mingjie. 2001. Energetic metal of the 21th century: the use of metal lithium in nuclear fusion[J]. *Gold Journal*, 3(4): 249–252 (in Chinese with English abstract).
- Wenger M, Armbruster T. 1991. Crystal–chemistry of lithium–oxygen coordination and bonding[J]. *Eur. J. Mineral.*, 3:387–399.
- Xiao Yingkai, Qi Haiping, Wang Yunhui, Liu Weiguo. 1993. The investigation for isotopic compositions of lithium in first

- exploitation area in Chaerhan[J]. *Journal of Salt Lake Science*, 1(3): 52–56 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Yingkai, Qi Haiping, Wang Yunhui, Jin Lin. 1994. Isotopic composition of lithium in brine, sediments and source water from DaQaidam lake of Qinhai Province [J]. *Geochemistry*, 23(4): 329–338 (in Chinese with English abstract).
- You Qingzhi. 2013. The development and outlook of lithium industry[J]. *Xinjiang Nonferrous Metals*, 36 (A02): 147–149 (in Chinese with English abstract).
- Zhao J, Gaskell P H, Cluckie M M, Soper A K. 1998. A neutron diffraction, isotopic substitution study of the structure of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 234: 721–727.
- Zurevinski Shannon, Hollings Pete, Zhou Taofa, and Wang Shiwei. 2017. Exploring the links between granitic magmas and mineralization: Key concepts and critical features[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(5): 1541–1553 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongfu, Tang Yanjie, Zhao Xinmiao, Yang Yueheng. 2007. Significance and prospective of non-traditional isotopic systems in mantle geochemistry[J]. *Earth Science Frontiers*, 14(2): 37–57 (in Chinese with English abstract).
- 成辉, 刘家军, 何哈哈, 郑国栋, 黄文斌, 周园园, 李晓妹, 刘丽君, 蔡肖, 赵汀, 宋扬. 2015. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社.
- 王秀莲, 李金丽, 张明杰. 2001. 21世纪的能源金属——金属锂在核聚变反应中的应用[J]. *黄金学报*, 3(4): 249–253.
- 游清治. 2013. 锂工业的发展与展望[J]. *新疆有色金属*, 42(2): 147–149.
- 刘丽君, 王登红, 侯可军, 田世洪, 赵悦, 付小方, 袁茜平, 郝雪峰. 2017. 锂同位素在四川甲基卡新三号矿脉研究中的应用[J]. *地学前缘*, 24(5): 167–171.
- 刘丽君, 王登红, 刘喜方, 李建康, 代鸿章, 闫卫东. 2017. 国内锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J]. *中国地质*, 44(2): 263–278.
- 汤艳杰, 张宏福, 英基丰. 2009. 锂同位素分馏机制讨论[J]. *中国地质大学学报*, 34(1): 43–55.
- 汤艳杰, 张宏福, 英基丰. 2011. 地幔中EM1端员成因的锂同位素制约[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 30: 11–17.
- 张宏福, 汤艳杰, 赵新苗, 杨岳衡. 2007. 非传统同位素体系在地幔地球化学研究中的重要性及其前景[J]. *地学前缘*, 14(2): 37–57.
- 田世洪, 胡文洁, 侯增谦, 莫宣学, 杨竹森, 赵悦, 侯可军, 朱弟成, 苏媛娜, 张兆卿. 2012. 拉萨地块西段中新世赛利普超钾质火山岩富集地幔源区和岩石成因: Li同位素制约[J]. *矿床地质*, 31(4): 791–812.
- 汪齐连, 刘丛强, 赵志琦, Chetelat B, 丁虎. 2008. 长江流域河水和悬浮物的锂同位素地球化学研究[J]. *地球科学进展*, 23(9): 952–959.
- 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 金琳. 1994. 青海柴达木湖卤水、沉积物和水源中锂同位素组成[J]. *地球化学*, 23(4): 329–338.
- 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 刘卫国. 1993. 察尔汗首采区卤水中锂同位素组成盐湖研究[J]. *盐湖研究*, 1(3): 52–56.
- 苏媛娜, 田世洪, 侯增谦, 李建康, 李真真, 侯可军, 李延河, 胡文杰, 杨竹森. 2011. 锂同位素及其在四川甲基卡伟晶岩型锂多金属矿床研究中的应用[J]. *现代地质*, 25(2): 236–242.
- Zurevinski Shannon, Hollings Pete, 周涛发, 王世伟. 2017. 花岗质岩浆和矿化之间的关系: 重要概念和关键特征[J]. *岩石学报*, 33(5): 1541–1553.

附中文参考文献

- 付小方, 候立玮, 梁斌, 黄韬, 郝雪峰, 阮林森, 袁茜平, 唐屹, 潘蒙, 邹付戈, 肖瑞卿, 杨荣等. 2017. 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.
- 李建康, 王登红, 张德会, 付小方. 2007. 川西伟晶岩型矿床的形成机制及大陆动力学背景[M]. 北京: 原子能出版社.
- 路甬祥. 2014. 清洁、可再生能源利用的回顾与展望[J]. *科技导报*, 32(28/29): 15–26
- 王登红, 刘丽君, 刘新星, 赵芝, 何哈哈. 2016. 我国能源金属矿产的主要类型及发展趋势探讨[J]. *桂林理工大学学报*, 36(1): 21–28.
- 王淦昌. 1998. 21世纪主要能源展望[J]. *核科学与工程*, 18(2): 97–108.
- 王瑞江, 王登红, 李建康, 孙艳, 李德先, 郭春丽, 赵芝, 于扬, 黄凡, 王