

新疆大红柳滩伟晶岩型锂矿床中磷铁锂矿地球化学特征及其对伟晶岩演化的指示意义

凤永刚^{1,2)}, 王艺茜^{1,2)}, 张泽^{1,2)}, 梁婷^{1,2)}, 周义¹⁾, 高景刚¹⁾, 滕家欣³⁾

1) 长安大学地球科学与资源学院, 西安, 710054; 2) 长安大学成矿作用及其动力学实验室, 西安, 710054

3) 中国地质调查局西安中心, 西安, 710054

内容提要:新疆大红柳滩伟晶岩型锂矿床近年来找矿取得了新进展。我们在该地区典型锂矿脉(90-1号)首次鉴定出磷铁锂矿,其在伟晶岩中呈树枝状、团簇状集合体分布岩脉的边缘带和中部。边缘带尤为富集磷铁锂矿,含量可达10%~15%。本文系统地开展了磷铁锂矿的岩相学和矿物学研究。利用电子探针和激光剥蚀等离子质谱测定了脉体边缘带和中间粗粒锂辉石-白云母-石英带磷铁锂矿的主微量元素含量。结果表明,磷铁锂矿除含有主要元素P、Fe、Mn及Li外,还含有较高的Mg、Ca和Zn,几乎不含高场强元素、稀土元素。综合电子探针和LA-ICP-MS分析结果,认为伟晶岩脉中部分磷铁锂矿已被氧化,成分向铁磷锂矿过渡。从脉体的边缘带往中间带,磷铁锂矿中Mg和Zn平均含量下降,而Mn/(Mn+Fe)比值由0.388升至0.409,显示逐渐富Mn特点,与前人关于花岗伟晶岩熔体演化过程中Fe-Mn的分离趋势一致,也与该伟晶岩脉中铈钽铁矿早期演化阶段Mn/(Mn+Fe)比值变化趋势相同;磷铁锂矿被晚期氟磷灰石部分交代,反映伟晶岩演化至热液阶段F、Ca活度增加。表明该矿物可以很好的记录伟晶岩岩浆及热液阶段的演化。

关键词:磷铁锂矿;锂辉石伟晶岩;LA-ICP-MS;大红柳滩;西昆仑

磷铁锂矿(LiFePO₄)是锂辉石型伟晶岩和绿柱石-铈钽铁矿型伟晶岩中的常见磷酸盐矿物,Fe和Mn可以在该矿物中以任意比例替换,从而形成磷铁锂矿(LiFePO₄)-磷锰锂矿(LiMnPO₄)连续固溶体系列(Fransolet et al., 1986, 2004; Keller et al., 1989, 1994; Hatert et al., 2004, 2011, 2016; Vignola et al., 2008; Baijot et al., 2012)。该矿物通常为富磷伟晶岩岩浆阶段产物,属于原生矿物(Fransolet et al., 1986; London, 2008; Vignola et al., 2008; Baijot et al., 2012),其结晶温度往往大于300℃(Hatert et al., 2004, 2011, 2016)。我国阿尔泰山地区和福建南平地区的花岗伟晶岩中都曾报道有该矿物出现(Zhang Rubo, 1981a, b; Yang Yueqing et al., 1994)。作为伟晶岩中最为复杂的一类矿物,磷酸盐矿物种类及成分具有对伟晶岩演化阶段很敏感的特

点(Fransolet et al., 2007)。尽管磷铁锂矿-磷锰锂矿固溶体系列被认为是富P、Li伟晶岩熔体中最先结晶的富锂矿物(Moore, 1973),但是该矿物往往呈树枝状、浑圆状细粒集合体(London, 2008),生长形态明显有别于伟晶岩中其它造岩矿物。同铈钽铁矿、石榴石等富Fe、Mn矿物相似,磷铁锂矿的Mn/Fe比值可用于解释伟晶岩的演化,并且其Mn/Fe比值往往随伟晶岩分异程度增加而升高(Fransolet et al., 1986; Keller et al., 1994; Baijot et al., 2012)。Baijot et al. (2012)注意到,单个伟晶岩从边缘带至核部,磷铁锂矿Mn/Fe比值有逐渐升高的特点。此外,根据磷铁锂矿的蚀变矿物和风化产物可以用来反推伟晶岩遭受的热液蚀变类型及风化作用的性质。例如,Fransolet et al. (1986, 2004)总结了磷铁锂矿蚀变序列,提出磷铁锂矿

注:论文受国家重点研发计划项目“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”项目所属课题“我国锂能源金属成矿规律、靶区优选及异常查证”(课题编号2017YFC0602701)、中国地质调查局“西昆仑铁铅锌资源基地调查与勘查示范”项目(编号DD20160004-8-3)的联合资助。

收稿日期:2019-04-20;改回日期:2019-06-10;网络发表日期:2019-06-19;责任编辑:黄敏。

作者简介:凤永刚,男,1984年生,讲师,稀有金属矿床研究方向,Email:ygfeng@chd.edu.cn。通讯作者:梁婷,女,1967年生,从事矿床地质、宝石学研究,Email:liangt@chd.edu.cn。

引用本文:凤永刚,王艺茜,张泽,梁婷,周义,高景刚,滕家欣. 2019. 新疆大红柳滩伟晶岩型锂矿床中磷铁锂矿地球化学特征及其对伟晶岩演化的指示意义. 地质学报, 93(6):1405~1421, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2019166.
Feng Yonggang, Wang Yiqian, Zhang Ze, Liang Ting, Zhou Yi, Gao Jinggang, Teng Jiaxin. 2019. Geochemistry of triphylite in Dahongliutan lithium pegmatites, Xinjiang: implications for pegmatite evolution. Acta Geologica Sinica, 93(6):1405~1421.

(LiFePO_4)可逐步氧化为铁磷锂锰矿($\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}_x^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{2+})\text{PO}_4$)、直至形成紫磷铁矿(FePO_4),即 Quensel-Manson 序列。该过程中矿物 Fe^{3+} 含量逐步升高,并且 Li 遭受淋滤而发生丢失。在 Na 交代和水合作用下,磷铁锂矿可分别蚀变为黑磷铁钠石+磷锰钠石和重铁天蓝石。此外,磷铁锂矿在低温非氧化条件下,还可以被板磷铁矿(ludlamite)和蓝铁矿(vivianite)取代(Vignola et al., 2008)。综上所述,磷铁锂矿的成分变化以及蚀变产物,可以用于指示伟晶岩岩浆和热液阶段的演化。

位于新疆西昆仑造山带的大红柳滩锂-铍-锡-铌-钽矿床,是我国重要的伟晶岩型稀有金属矿床,矿化类型以锂矿化为主(Dong Guanyong et al., 2003; Zhou Bing et al., 2011; Yan Qinghe et al., 2016; Wang Hui et al., 2018)。最新研究表明,该锂矿床中发育有大量富锂磷酸盐矿物(磷锂铝石和磷铁锂矿)(Feng Yonggang et al., 2019)。前人研究多利用电子探针分析,获取磷铁锂矿的主要元素含量,并假设磷铁锂矿中 Fe 全部为 Fe^{2+} ,再根据电价平衡计算出 Li 含量(如 Vignola et al., 2008; Baijot et al., 2012)。然而,自然界中磷铁锂矿往往因氧化而含有 Fe^{3+} (如 Roda-Robles et al., 2014)。忽略了磷铁锂矿中的 Fe^{3+} 会影响电价平衡计算的 Li 含量。考虑这一原因,本文采用电子探针(EPMA)和 LA-ICP-MS 原位微区分析相结合的方法,获得了磷铁锂矿的 Li、 Fe^{3+} 、高场强元素和稀土元素含量。进而探讨磷铁锂矿成分变化与伟晶岩演化之间关系。

1 地质背景

1.1 区域地质

研究区所在的西昆仑造山带,南北分别与青藏高原和塔里木地块相接(图 1)。从北至南,呈北西-南东走向的奥依塔格-库地断裂、麻扎-康西瓦断裂和红山湖-乔尔天山断裂,将西昆仑造山带分割为北昆仑、南昆仑、甜水海和喀喇昆仑四个主要地体(Yan Qinghe et al., 2016; Xiao Wenjiao et al., 2003, 2005; Hu Jun et al., 2015; Deng Wanming et al., 1995; Mattern et al., 2000)。区域出露地层主要为前寒武纪变质地层(包括泥质岩、板岩、大理岩及白云岩)、早古生代浅变质砂岩、燧石及安山质火山岩、二叠纪和三叠纪复理石建造;出露的侵入岩则以早古生代至中生代花岗岩类为主体(Xiao Wenjiao et al., 2003, 2005; Hu Jun et al., 2015;

Zhao Jianglin et al., 2017)。其构造演化历史和早古生代至早中生代古特提斯洋俯冲和上述各地体之间的碰撞密切相关(Yan Qinghe et al., 2016; Xiao Wenjiao et al., 2003, 2005; Hu Jun et al., 2017)。

大红柳滩锂矿床所处的康西瓦-大红柳滩伟晶岩矿田,位于北西-南东走向的甜水海地体,西起三十里营房,东至大红柳滩兵站以东 15km,其南北边界分别为红山湖-乔尔天山断裂和麻扎-康西瓦缝合带(图 1b)。区内出露的主要变质地层为古元古代康西瓦岩群和三叠纪巴颜喀拉岩群;大红柳滩花岗岩体为主要侵入岩体(Wei Xiaopeng et al., 2017)。康西瓦岩群经受强烈变形,岩性以黑云母石英片岩(局部含有变质矿物矽线石)、二云母石英片岩、黑云母石英变粒岩、长英质片麻岩及大理岩为主;巴颜喀拉岩群则为一套变质碎屑岩夹杂少量碳酸盐岩(Qiao Gengbiao et al., 2016; Wei Xiaopeng et al., 2017)。大红柳滩花岗岩体侵位于康西瓦岩群和巴颜喀拉岩群,主体岩性为黑云母二长花岗岩和二云母二长花岗岩,后者可含有石榴石、电气石(Qiao Gengbiao et al., 2016)。该岩体具有 S 型花岗岩特征,形成时代为 $220 \pm 2.2 \sim 217 \pm 2.2$ Ma(Qiao Gengbiao et al., 2016)。

矿田分布着逾 7000 条规模不等的伟晶岩脉,伟晶岩多呈脉状、透镜体状且围绕大红柳滩花岗岩体分布,伟晶岩脉体厚度可由 $<1\text{m}$ 变化至 $>50\text{m}$,其产状大体受区域构造线控制(Zhou Bing et al., 2011)。按其岩性大致可分为:①无矿化含石榴石、电气石的微斜长石花岗伟晶岩;②富铍绿柱石-白云母花岗伟晶岩;③富锂-铌-钽-锂辉石-钠长石花岗伟晶岩(Yan Qinghe et al., 2016)。根据分类方案,锂辉石-钠长石伟晶岩属于典型的 LCT 型伟晶岩。相对于大红柳滩花岗岩体,无矿化、富铍和富锂三类伟晶岩由近及远依次出露,符合关于 LCT 型伟晶岩群的区域分布特点的描述(Černý et al., 2005; London, 2008; Černý et al., 2012)。富铍伟晶岩以康西瓦附近、喀拉喀什河南岸的绿柱石-白云母伟晶岩为代表,其形成时代为 209 ± 4.4 Ma(Zhang Ze et al., 2019)。富锂伟晶岩以大红柳滩兵站以西约 5km 处的 90、91 号伟晶岩脉群最具代表性(Zhou Bing et al., 2011; Yan Qinghe et al., 2016; 图 2)。Yan Qinghe et al. (2016)测得 90 号脉体的铌钽铁矿和锡石 U-Pb 年龄分别为 211.9 ± 2.4 Ma 和 218 ± 12 Ma。综上所述,康西瓦-大红柳滩地区富铍和富锂伟晶岩与大红柳滩花岗岩体形成时代一致。

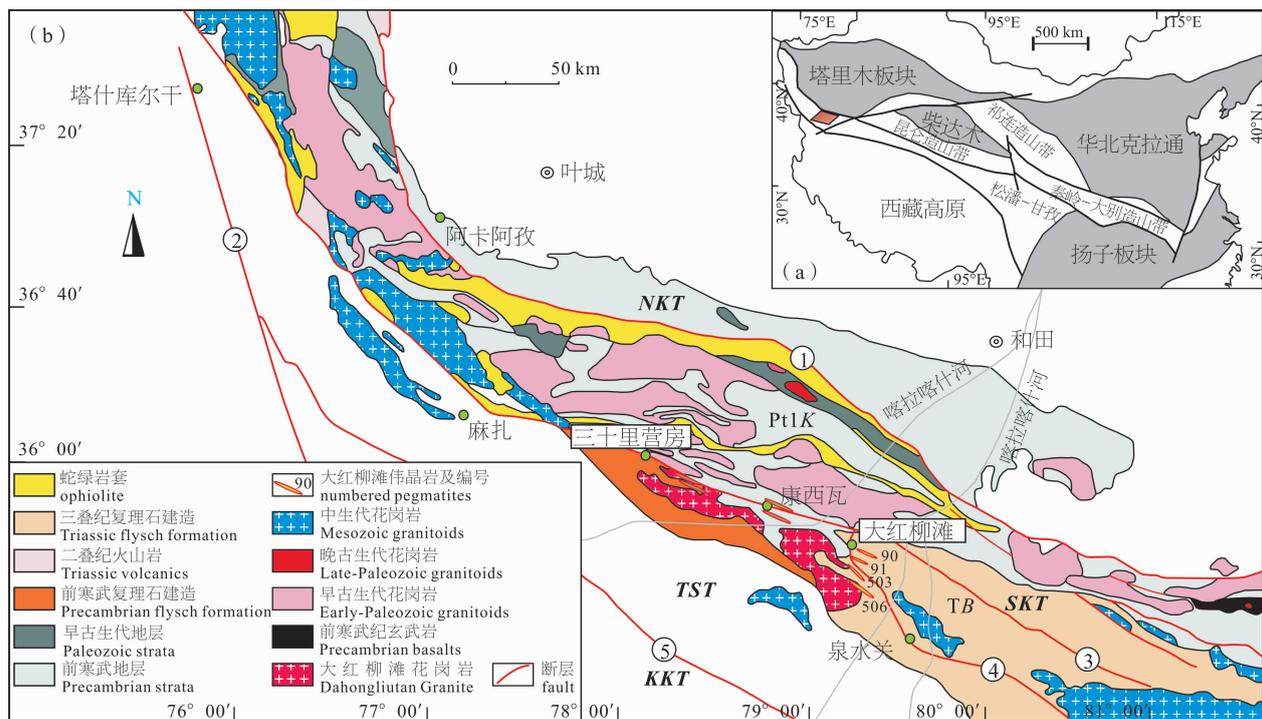


图 1 西昆仑造山带地质图

Fig. 1 Geological map of the Western Kunlun Orogen

(a)—中国主要构造单元简图(据 Li Sanzhong et al., 2017)及研究区位置(红色区域);(b)—西昆仑造山带地质图(据 Hu et al., 2015)缝合带和断层:1—奥依塔格-库地缝合带;2—喀喇昆仑断裂;3—麻扎-康西瓦缝合带;4—大红柳滩断裂;5—红山湖-乔尔天山缝合带。地体: NKT—北昆仑地体;SKT—南昆仑地体;TST—甜水海地体;KKT—喀喇昆仑地体。变质地层:Pt₁K—古太古代康西瓦岩群;TB—三叠纪巴颜喀拉岩群

(a)—geological map showing the major tectonic units in China(after Li Sanzhong et al., 2017) and the location of the study area (red quadrilateral);(b)geological map of the Western Kunlun Orogen(after Hu Jun et al., 2015). Sutures and faults: 1—Oytag-Kudi Suture; 2—Karakorum Fault; 3—Mazha—Kangxiwa Suture; 4—Dahongliutan Fault; 5—Hongshanlu-Qiao’ertianshan Suture. Terranes: NKT—North Kunlun Terrane; SKT—South Kunlun Terrane; TST—Tianshuihai Terrane; KKT—Karakorum Terrane. Strata: Pt₁K—Paleoproterozoic Kangxiwa Group and TB—Triassic Bayan Har Group

1.2 矿床地质特征

本文研究对象为大红柳滩 90 号锂辉石伟晶岩脉群中最具代表性的 90-1 号脉体(图 2),其走向(115°~295°),基本平行于围岩二云母石英片岩走向,倾向南西,倾角约 70°。二云母石英片岩主要由黑云母、白云母、石英组成,含有较多磷灰石。据 Feng Yonggang et al. (2019),90-1 号脉体分带性良好,从边缘至核部,分别为边缘细粒带(局部强烈钠长石化)、锂辉石-白云母-石英带、巨晶状锂辉石-石英带和石英核。伟晶岩与围岩呈现截然接触关系,且在靠近接触部位的围岩出现大量电气石。边缘细粒带主要由细粒至中粒的钠长石、石英、白云母和暗色的磷铁锂矿组成。磷铁锂矿在该分带中呈树枝状、团簇状集合体出现(图 3a),含量可达 10%~15%。锂辉石-白云母-石英带主要由粗粒柱状、板片状锂辉石(可长达 35cm)、钠长石、白云母、磷锂铝石和石英组成,含少量磷铁锂矿。巨晶状锂辉石-石

英带矿物组合较为简单,由柱状、自形的锂辉石(长约 50cm)和块状石英组成(图 3b)。锂辉石为主要矿石矿物,在整个伟晶岩中含量可达 30%~50%。磷锂铝石是含量仅次于锂辉石的富锂矿物,主要分布于锂辉石-白云母-石英带中,往往与锂辉石共生(Feng Yonggang et al., 2019;见图 4a)。富铌钽矿物包括铌钽铁矿以及富铁的锡锰钽矿。据 Feng Yonggang et al. (2019),铌钽铁矿具有三个世代,第一期较为自形并具有震荡环带或扇形环带,成分上为铌铁矿;第二期为具有不规则环带的铌锰矿;第三期铁钽矿和富铁锡锰钽矿的集合体。锡石为粗粒、自形至半自形,多与第一期铌钽铁矿共生。此外,伟晶岩还含有锆石、磷灰石、电气石等副矿物。

2 分析方法

磷铁锂矿的背散射成像以及原位主微量元素分析,均在长安大学成矿作用及其动力学实验室完成。

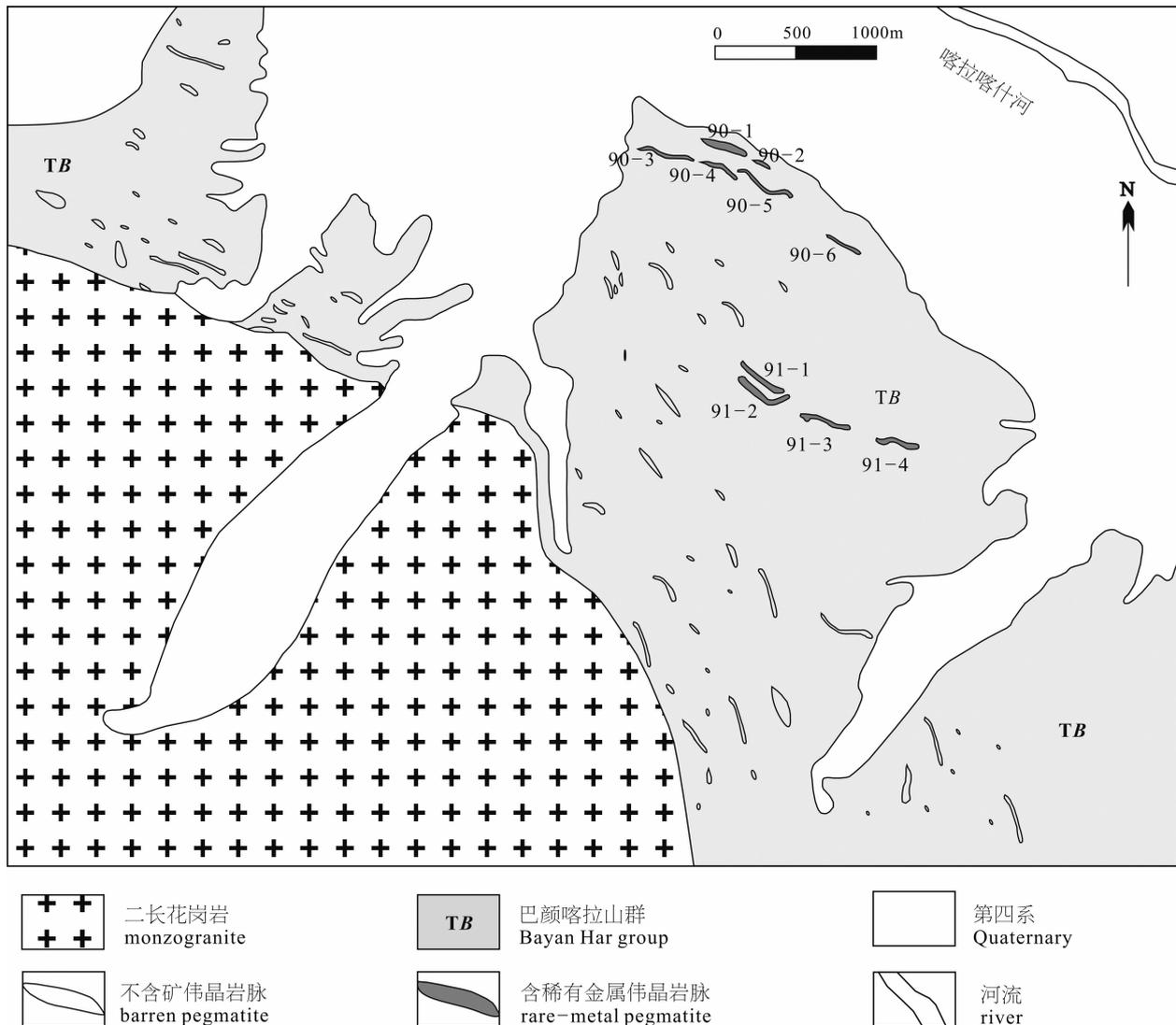


图2 大红柳滩90号和91号锂辉石-钠长石伟晶岩脉群地质简图(修改自 Yan Qinghe et al., 2016)

Fig. 2 Geological sketch map of the Dahongliutan No. 90 and No. 91 spodumene-albite pegmatite groups (after Yan Qinghe et al., 2016)

将分别采自大红柳滩90-1号锂辉石伟晶岩脉体边缘带和中间带(锂辉石-白云母-石英带)样品磨制成 $50\ \mu\text{m}$ 厚度的探针片。将探针片镀碳后,使用FEI Quanta 650环境扫描电镜(ESEM),观察磷铁锂矿的内部结构、相关矿物组合,并进行背散射成像。测试时电子束斑直径和加速电压分别为 $5\ \mu\text{m}$ 和 $15\ \text{kV}$ 。磷铁锂矿的主量元素含量分析在JEOL JXA-8100型电子探针上完成。探针分析时的加速电压和样品表明电流分别为 $15\ \text{kV}$ 和 $15\ \text{nA}$,电子束斑直径为 $2\ \mu\text{m}$ 。所分析元素的X光谱线及相应标样如下:Mn $\text{K}\alpha$ (合成 MnTiO_3)、Fe $\text{K}\alpha$ (磁铁矿)、Ca $\text{K}\alpha$ (硅灰石)、Mg $\text{K}\alpha$ (橄榄石)、Ti $\text{K}\alpha$ (金红石)、Al $\text{K}\alpha$ (刚玉)、Zn $\text{K}\alpha$ (闪锌矿)、P $\text{K}\alpha$ (磷灰石)、Nb $\text{L}\alpha$ (铌钽合金)、W $\text{L}\alpha$ (白钨矿)、Sn $\text{L}\alpha$ (合成 SnO_2)、

Sc $\text{K}\alpha$ (合成Sc)及Ta $\text{L}\alpha$ (铌钽合金)。对于氧化物含量大于1%的元素,测试精度(相对偏差RSD)优于3%。对于氧化物含量介于0.1~1%的元素,测试精度(相对偏差RSD)优于15%。以P原子数为1来计算磷铁锂矿中各元素的apfu值。假设磷铁锂矿中Fe均为+2价,基于电价平衡,计算出Li的apfu值,进而得出磷铁锂矿的 Li_2O 含量。将依据探针分析数据计算出的Li含量同利用LA-ICP-MS所测得的Li含量比较,以进一步检验磷铁锂矿中是否存在 Fe^{3+} 。探针分析结果及相关计算结果见表1。

在薄片中选择已经进行探针分析的磷铁锂矿,使用联接美国Photon Machines公司193nm气态准分子激光剥蚀系统的Agilent 7700 ICP-MS进行微量元素原位微区分析。测试过程中,激光束斑直

表 1 大红柳滩 90-1 号伟晶岩中磷铁锂矿主量元素含量 (%)

Table 1 Major element contents (%) of triphylite from the Dahongliutan No. 90-1 pegmatite

伟晶岩分带 分析编号 位置	边缘带									
	26-2_3.1 c	26-2_3.2 c	26-2_3.3 c	26-2_3.4 c	26-2_3.5 r	26-2_3.6 r	26-2_4.1 r	26-2_4.2 r	26-2_4.3 c	26-2_4.4 c
MgO wt. %	0.85	0.74	0.80	0.71	0.82	0.87	0.81	0.92	0.78	0.70
MnO	17.73	17.09	17.35	17.25	17.35	16.93	17.14	17.32	17.38	16.57
P ₂ O ₅	45.25	45.90	44.55	44.62	44.24	40.78	39.45	43.05	43.60	40.65
Al ₂ O ₃	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	b. d.	b. d.	0.38
FeO	27.50	27.53	27.55	27.42	27.57	27.99	27.28	27.86	27.74	28.12
Nb ₂ O ₅	b. d.	0.08	0.04	0.12	0.04	0.02	b. d.	0.04	0.08	0.01
SiO ₂	0.02	0.05	0.03	0.04	0.07	0.17	0.23	0.08	0.04	0.13
Ta ₂ O ₅	b. d.	0.14	0.11	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0.04	b. d.	0.20
SnO ₂	b. d.	0.01	b. d.	0.01						
WO ₃	b. d.	0.21	b. d.	b. d.	0.05	b. d.	0.11	0.01	b. d.	b. d.
CaO	0.18	0.17	0.13	0.07	0.15	1.13	2.03	0.56	0.45	1.15
ZnO	0.37	0.24	0.38	0.26	0.35	0.73	0.81	0.47	0.45	0.59
Sc ₂ O ₃	b. d.	0.02	b. d.	0.01	b. d.	b. d.				
TiO ₂	b. d.	0.00	b. d.	0.00	0.00	0.01	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.
Total	91.91	92.18	90.95	90.49	90.63	88.68	87.88	90.37	90.52	88.50
Li ₂ O*	8.79	9.38	8.48	8.76	8.27	5.34	4.18	7.06	7.63	5.17
Total*	100.70	101.56	99.43	99.25	98.90	94.02	92.06	97.43	98.15	93.67
Li apfu	0.922	0.971	0.904	0.933	0.888	0.622	0.503	0.779	0.831	0.604
Mg	0.033	0.028	0.032	0.028	0.033	0.038	0.036	0.037	0.032	0.030
Mn	0.392	0.373	0.390	0.387	0.392	0.415	0.435	0.403	0.399	0.408
P	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Al	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.013
Fe	0.600	0.593	0.611	0.607	0.616	0.678	0.683	0.639	0.628	0.684
Nb	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Si	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.005	0.007	0.002	0.001	0.004
Ta	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Ca	0.005	0.005	0.004	0.002	0.004	0.035	0.065	0.017	0.013	0.036
Zn	0.007	0.005	0.007	0.005	0.007	0.016	0.018	0.010	0.009	0.013
Sc	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
XFe	0.605	0.614	0.611	0.611	0.611	0.620	0.611	0.614	0.612	0.626
XMn	0.395	0.386	0.389	0.389	0.389	0.380	0.389	0.386	0.388	0.374
伟晶岩分带 分析编号 位置	边缘带									
	26-2_4.6 r	26-2_5.1 r	26-2_5.2 r	26-2_5.3 c	26-2_5.4 c	26-2_5.5 r	26-2_5.6 c	26-2_5.7 c	26-2_5.8 c	26-2_5.9 r
MgO wt. %	0.71	0.86	0.80	0.88	0.79	0.94	0.81	0.80	0.84	0.87
MnO	16.84	16.83	17.47	16.94	17.43	17.09	17.40	17.77	17.67	17.73
P ₂ O ₅	42.30	41.69	45.40	41.68	43.77	43.15	42.77	44.67	43.42	43.45
Al ₂ O ₃	0.03	0.02	0.01	b. d.	0.04	0.00	0.01	b. d.	0.01	0.04
FeO	28.21	28.15	27.68	27.88	26.90	27.61	28.08	27.22	26.92	27.34
Nb ₂ O ₅	0.07	0.06	0.06	0.04	0.25	0.04	b. d.	b. d.	0.05	b. d.
SiO ₂	0.08	0.08	0.05	0.07	0.10	0.19	0.06	0.02	0.07	0.07
Ta ₂ O ₅	0.07	0.03	b. d.	0.02	b. d.					
SnO ₂	0.01	0.00	0.00	0.04	b. d.					
WO ₃	0.10	b. d.	0.11	0.10	b. d.	0.02	b. d.	0.13	0.05	b. d.
CaO	0.82	0.81	0.51	0.76	0.62	0.55	0.46	0.13	0.36	0.13
ZnO	0.66	0.53	0.47	0.67	0.51	0.63	0.55	0.30	0.40	0.30
Sc ₂ O ₃	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0.03	0.02	0.00	0.01	b. d.	0.00
TiO ₂	0.01	0.02	b. d.	b. d.	0.01	b. d.				
Total	89.91	89.08	92.55	89.07	90.44	90.22	90.13	91.06	89.77	89.94

续表 1

伟晶岩分带	边缘带	锂辉石-白云母-石英带								
分析编号	26-2_5.10	13.5_1.1	13.5_1.2	13.5_1.3	13.5_1.4	13.5_1.5	13.5_1.6	13.5_1.7	13.5_1.8	13.5_6.1
位置	r	r	r	c	c	c	c	c	c	c
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
XFe	0.605	0.598	0.584	0.585	0.587	0.586	0.585	0.584	0.579	0.606
XMn	0.395	0.402	0.416	0.415	0.413	0.414	0.415	0.416	0.421	0.394
伟晶岩分带	锂辉石-白云母-石英带									
分析编号	13.5_6.2	13.5_6.3	13.5_6.4	13.5_6.5	13.5_7.1	13.5_7.2	13.5_7.3	13.5_7.4	13.5_7.5	13.5_7.6
位置	c	r	r	r	c	c	c	c	r	r
MgO wt. %	0.55	0.48	0.45	0.48	0.46	0.43	0.46	0.52	0.57	0.38
MnO	17.93	17.09	18.36	17.74	18.06	18.59	18.13	18.31	17.84	18.44
P ₂ O ₅	43.62	42.32	44.27	40.72	44.75	44.06	43.42	43.67	40.01	44.54
Al ₂ O ₃	b. d.	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	b. d.	b. d.	0.06	0.02
FeO	27.69	28.16	27.19	27.87	25.75	25.72	25.76	26.15	26.79	26.20
Nb ₂ O ₅	0.08	0.16	0.05	0.10	0.04	0.11	0.12	b. d.	0.07	0.02
SiO ₂	0.06	0.08	0.06	0.10	0.06	0.05	0.03	0.00	0.13	0.03
Ta ₂ O ₅	b. d.	b. d.	0.02	b. d.	b. d.	b. d.	0.03	0.02	b. d.	0.05
SnO ₂	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0.00
WO ₃	0.04	0.07	b. d.	0.19	b. d.	0.00				
CaO	0.56	1.03	0.22	0.96	0.26	0.46	0.55	0.29	1.39	0.20
ZnO	0.34	0.38	0.34	0.43	0.20	0.23	0.23	0.27	0.34	0.22
Sc ₂ O ₃	0.02	b. d.	b. d.	b. d.	0.04	0.04	0.02	0.02	0.05	0.00
TiO ₂	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0.01	b. d.	b. d.	b. d.	b. d.	0.00
Total	90.87	89.76	90.96	88.60	89.64	89.69	88.76	89.24	87.24	90.10
Li ₂ O*	7.55	6.61	8.27	5.44	9.30	8.54	8.25	8.34	5.14	8.94
Total*	98.42	96.38	99.23	94.04	98.94	98.22	97.00	97.58	92.38	99.04
Li apfu	0.822	0.742	0.887	0.635	0.987	0.921	0.902	0.907	0.610	0.953
Mg	0.022	0.020	0.018	0.021	0.018	0.017	0.019	0.021	0.025	0.015
Mn	0.411	0.404	0.415	0.436	0.404	0.422	0.418	0.419	0.446	0.414
P	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Fe	0.627	0.657	0.607	0.676	0.568	0.577	0.586	0.591	0.661	0.581
Nb	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000
Si	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.000	0.004	0.001
Ta	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
W	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.016	0.031	0.006	0.030	0.007	0.013	0.016	0.008	0.044	0.006
Zn	0.007	0.008	0.007	0.009	0.004	0.005	0.005	0.005	0.007	0.004
Sc	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
XFe	0.604	0.619	0.594	0.608	0.585	0.577	0.584	0.585	0.597	0.584
XMn	0.396	0.381	0.406	0.392	0.415	0.423	0.416	0.415	0.403	0.416

注: b. d. 代表元素含量低于检出限; c 和 r 分别代表矿物颗粒的核部和边部。Li₂O 含量由电价平衡计算所得, Total* 为探针分析所得总量 Total 与计算所得 Li₂O 含量之和。XFe=Fe/(Mn+Fe), XMn=Mn/(Mn+Fe), 其中 Mn、Fe 含量表达为 apfu 值。

径为 50 μ m, 样品表面的激光能量密度为 ~ 4.22 J/cm², 激光脉冲频率为 4Hz。使用氦气作为载气。分析时, 避开矿物表面的裂隙及矿物包裹体。分析步骤为: 先测试 2 次标样 NIST 610 和 1 次标样 NIST 612; 之后, 每分析 10 次磷铁锂矿样品, 重复测试 2 次标样 NIST 610 和 1 次标样 NIST 612。使用 NIST 610 作为主要外标, 以 ⁵⁵Mn (其含量由探针

分析测得) 作为内标, 进行磷铁锂矿微量元素含量计算。使用 NIST 612 作为次要外标进行测试精度检验, 有关 LA-ICP-MS 测试精度检验方法的说明参见 Feng Yonggang et al. (2019)。基于 NIST 612 的精度检验显示, 除 P 元素, 所有分析元素的测试精度 (以相对标准偏差表示) 均优于 10%。P 元素的测试精度优于 20%。测试结果见表 2。

表2 磷铁锂矿 LA-ICP-MS 微量元素含量($\times 10^{-6}$)分析结果Table 2 Results of LA-ICP-MS analysis of triphylite ($\times 10^{-6}$)

伟晶岩分带 激光剥蚀部位	边缘带				锂辉石-白云母-石英带			
	矿物核部($n=12$)		矿物边部($n=10$)		矿物核部($n=6$)		矿物边部($n=5$)	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
Li	19927~22525	21435	18243~21736	20666	16705~22004	20399	19674~22799	21501
Ca	1285~6403	3985	1792~24418	6235	5869~24651	13915	1600~13504	8006
Ti	b. d. ~0.30	—	b. d. ~0.48	—	b. d. ~0.88	—	b. d. ~0.39	—
Fe	179386~198024	188043	183743~202191	192380	181969~238413	208344	171214~205234	186029
Zn	3329~7238	5204	4293~9270	6017	2868~7818	5344	1986~4838	3612
Nb	0.03~0.14	0.08	0.06~0.22	0.14	0.04~0.12	0.07	0.04~0.14	0.08
Sn	0.25~0.48	—	b. d. ~0.38	—	b. d. ~0.51	—	b. d.	—
La	b. d. ~0.02	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.02	—	b. d. ~0.01	—
Ce	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.03	—	b. d. ~0.01	—
Pr	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—
Nd	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d.	—
Sm	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—
Eu	b. d. ~0.01	—	b. d.	—	b. d.	—	b. d. ~0.01	—
Gd	b. d.	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—
Tb	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—
Dy	b. d. ~0.01	—	b. d.	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—
Ho	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—
Er	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d.	—
Tm	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—
Yb	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d.	—	b. d. ~0.01	—
Lu	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—	b. d.	—
Ta	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.01	—	b. d. ~0.02	—	b. d. ~0.03	—
W	b. d. ~0.11	—	b. d. ~0.09	—	b. d. ~0.06	—	b. d. ~0.03	—

注:b. d. 代表元素含量低于检出限,n表示分析点个数。“—”表示无法获取相关数值。

3 分析结果

3.1 岩相学

对采集自大红柳滩 90-1 号脉体边缘带和锂辉石-白云母-石英带的两件含有磷铁锂矿的样品(26-2 和 26-13)进行了细致的岩相学观察。在所采样品中,磷铁锂矿多与白云母、石英以及钠长石共生(图 4b),未见磷铁锂矿同锂辉石和磷锂铝石直接接触。背散射图像显示,单个磷铁锂矿矿物颗粒成分较为均匀,未出现明显的成分环带(图 4c)。磷铁锂矿边缘被氟磷灰石和 Fe-Mn 氧化物部分取代,其表面裂隙也为氟磷灰石充填(图 4c)。此外,磷铁锂矿矿物颗粒边缘往往生长有斜磷锰铁矿(sarcopside, 化学式 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2$),而且磷铁锂矿出现斜磷锰铁矿的出溶条纹,表明两种矿物之间为共生关系(图 4d)。

3.2 主量元素

电子探针分析结果表明(表 1),边缘带和锂辉石-白云母-石英带中的磷铁锂矿,除含有主要元素 Li、P、Fe 和 Mn 以外,还含有少量 Mg、Ca 和 Zn。边缘带中磷铁锂矿 FeO 和 MnO 含量变化较小,含

量分别为 26.90%~28.21%及 16.57%~17.77%。Mn/(Mn+Fe)(即 X_{Mn})为 0.374~0.399, MgO 含量变化也较小,为 0.70%~0.94%。CaO、ZnO、Li₂O 含量变化较为明显,分别为 0.07%~2.03%、0.24%~0.81%及 4.18%~9.38%。锂辉石-白云母-石英带中的磷铁锂矿 FeO 和 MnO 含量变化范围较小,分别为 25.72~28.16%和 17.09%~19.01%,相应的 X_{Mn} 值为 0.381~0.423。MgO 含量 0.38%~0.59%,变化范围较小。CaO、ZnO、Li₂O 含量则变化显著,分别为 0.09%~1.39%、0.17%~0.43%、5.14%~9.30%。图 5 显示,同一伟晶岩分带中,磷铁锂矿边部的 Ca、Zn 含量要高于其核部的 Ca、Zn 含量,而边部 Li 含量大体上低于核部 Li 含量。伟晶岩边缘带中磷铁锂矿边部具有更高的 Mg 含量,而锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿边部和核部的 Mg 含量基本相当。

图 6a 显示,磷铁锂矿中 Fe+Mn 和 Li 之间具有清晰的负相关。边缘带和锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿 Fe+Mn 值变化范围,分别为 0.965~1.118 和 0.972~1.112,表明部分磷铁锂矿 Fe+Mn 过量。 X_{Mn} 值与 Li 含量无相关性(图 6b),且

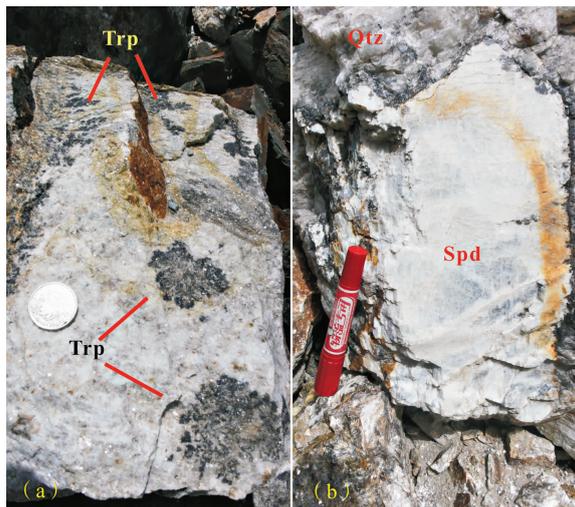


图 3 大红柳滩 90-1 号锂辉石-钠长石伟晶岩典型矿物组合和结构特征

Fig. 3 Typical mineralogy and textures of the Dahongliutan No. 90-1 spodumene-albite pegmatite

(a) 一细粒边缘带中呈团簇状暗色磷铁锂矿集合体;

(b) 一巨晶状锂辉石-石英带

(a)—rounded aggregates of dark triphylite in the fine- to medium grained wall zone;

(b)—megacrystic spodumene-quartz zone

各伟晶岩分带中磷铁锂矿 XMn 值没有显著变化。此外,锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿具有较高的 XMn(平均值 0.409)(图 6b)。各伟晶岩分带中磷铁锂矿 Ca、Mg、Zn 含量均与 Li 含量呈明显负相关(图 6c、d、e),并且边缘带中磷铁锂矿具有较高的 Mg 含量(图 6d)和较低的 Zn 含量(图 6e)。

对单个磷铁锂矿核部至边部的成分变化进行分析(见图 7),除个别位于边部的分析点显示异常高的 CaO、ZnO 含量和异常低的 Li₂O 含量(如图 7 中分析点 6),磷铁锂矿核部至边部的成分变化并不显著。图 7 显示,分析点 6 的 Ca 含量是其它分析点的 Ca 含量的近 8 倍,分析点 6 的 Zn 含量是其它分析点的 Zn 含量的 3 倍左右,而该点的 Li 含量约为其它分析点的 Li 含量的三分之二。据岩相学观察,磷铁锂矿被氟磷灰石部分交代(图 4c),表明存在富 Ca 晚期流体。磷铁锂矿边部异常的 CaO、ZnO 和 Li₂O 含量可能与后期遭受交代作用有关。

3.3 锂及微量元素含量

LA-ICP-MS 原位微区分析显示,磷铁锂矿可以含有较高的 Ca、Zn 含量(表 3),这也与探针分析所得结果相符。同电子探针测得的 Ca 和 Zn 含量相似,LA-ICP-MS 测得 Ca 和 Zn 含量变化范围也较大。LA-ICP-MS 测得磷铁锂矿中 Li 含量变化范围

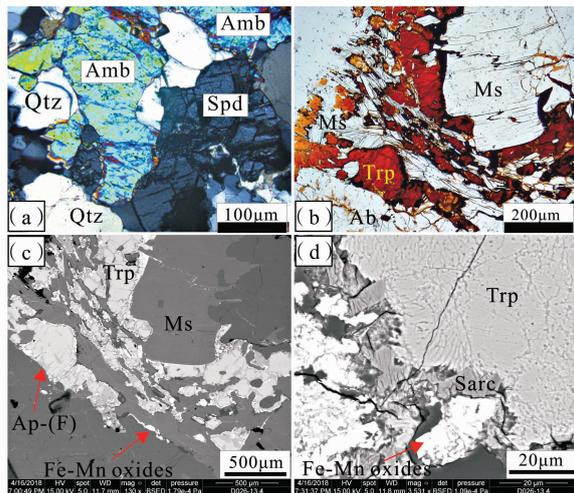


图 4 大红柳滩 90-1 号锂辉石-钠长石伟晶岩中富锂矿物镜下照片及磷铁锂矿背散射图像

Fig. 4 Photomicrographs and backscattered electron images of lithium-rich minerals in the Dahongliutan No. 90-1 spodumene-albite pegmatite

(a) 一大红柳滩锂辉石伟晶岩中共生的锂辉石和磷锂铝石(正交偏光);(b) 一单偏光下呈淡黄色至棕红色磷铁锂矿集合体;(c) 一背散射图像显示照片(b)中磷铁锂矿被氟磷灰石以及 Fe-Mn 氧化物部分取代;(d) 一磷铁锂矿中出现斜磷锰铁矿出溶条纹及其边缘共生的斜磷锰铁矿。图(a)和(b)引用自 Feng Yonggang et al. (2019)。矿物名称缩写: Ms—白云母, Qtz—石英, Spd—锂辉石, Amb—磷锂铝石, Trp—磷铁锂矿, Ap-(F)—氟磷灰石, Sarc—斜磷锰铁矿, Fe-Mn oxides—铁锰氧化物

(a)—coexisting spodumene and amblygonite (in cross-polarized transmitted light); (b)—light yellow to reddish brown triphylite aggregate in plane-polarized transmitted light; (c)—BSE image showing that triphylite is partially replaced by fluorapatite and Fe-Mn oxides in (b); (d)—triphylite containing exsolved sarcopside lamellae and its coexisting sarcopside. (a) and (b) are cited from Feng Yonggang et al. (2019). Abbreviations: Ms—muscovite, Qtz—quartz, Spd—spodumene, Amb—amblygonite, Trp—triphylite, Ap-(F)—fluorapatite, Sarc—sarcopside, and Fe-Mn oxides—iron-manganese oxides

为 $16705 \times 10^{-6} \sim 22799 \times 10^{-6}$ 。边缘带中磷铁锂矿核部平均 Li 含量为 21435×10^{-6} , 边部平均 Li 含量为 20666×10^{-6} , 表明该伟晶岩分带中磷铁锂矿核部至边部, Li 含量无明显变化。锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿核部平均 Li 含量为 20399×10^{-6} , 边部平均 Li 含量为 21501×10^{-6} 。由表 3 可见, 利用 LA-ICP-MS 测得的磷铁锂矿 Li 含量, 明显低于依据探针数据计算得出的 Li 含量。两种分析方法所得 Li 含量的差异将在讨论部分详细论述。磷铁锂矿中高场强元素(Ti、Nb 和 Ta)、稀土元素(REE)、Sn 和 W 含量极低($<1 \times 10^{-6}$)。LA-ICP-

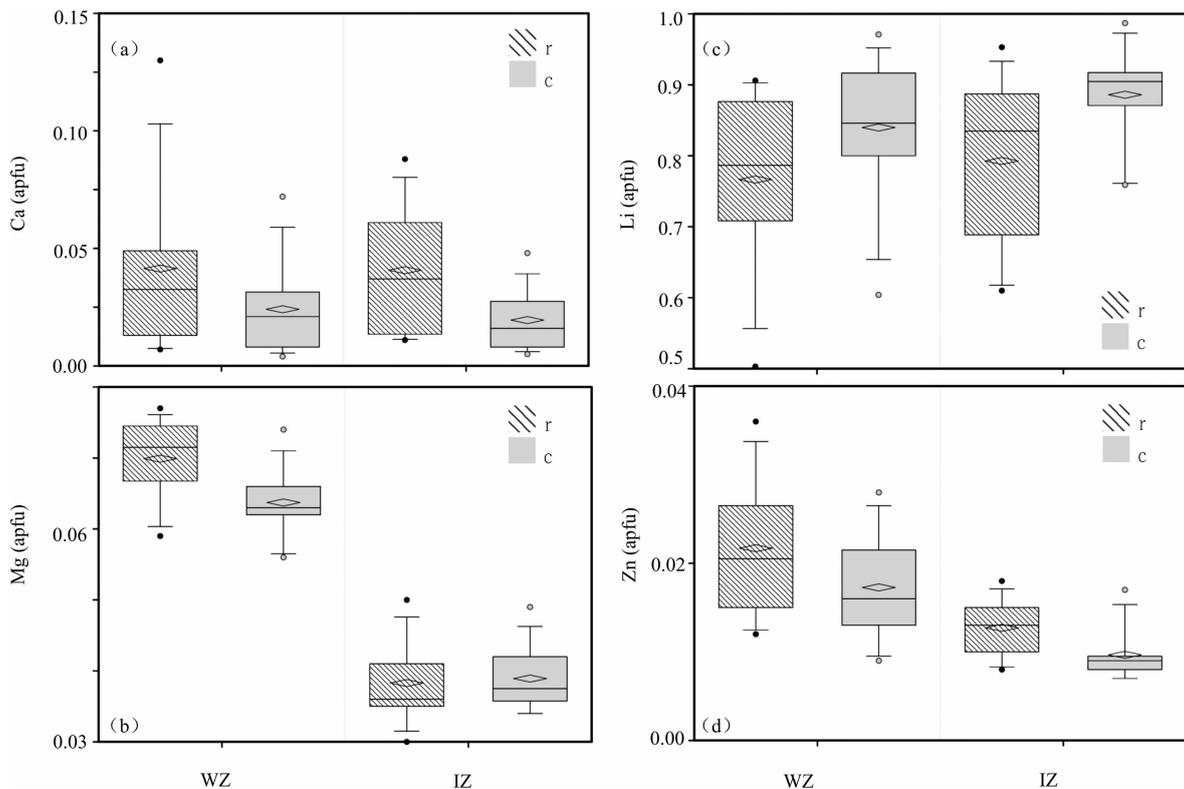


图5 新疆大红柳滩90-1号锂辉石伟晶岩中磷铁锂矿主要元素含量(apfu)箱形图

Fig. 5 Box plots showing the major element contents(apfu)of triphylite from the Dahongliutan No. 90-1 pegmatite, Xinjiang WZ和IZ分别代表伟晶岩的边缘带和锂辉石-白云母-石英带。r和c分别表示磷铁锂矿的边部和核部。图中菱形代表各组元素含量数据的平均值,箱形延伸出细线的上下终端位置对应元素含量范围的9%和91%,实心圆为每组数据中的异常值

WZ and IZ represent the wall zone and the spodumene-muscovite-quartz zone of the pegmatite, respectively. r and c represent the core and rim of triphylite, respectively. In each diagram, the rhombuses correspond to the averages of individual element contents. The lower and upper ends of the whiskers represent the 9th and 91st quartiles, respectively. The solid circles are outliers

表3 磷铁锂矿电子探针和LA-ICP-MS两种测试方法所得主要元素含量对比

Table 3 Comparison between the major element concentrations of triphylite obtained by EPMA and by LA-ICP-MS

样品	26-2(边缘带)				26-13(锂辉石-白云母-石英带)			
	EPMA		LA-ICP-MS		EPMA		LA-ICP-MS	
元素含量($\times 10^{-6}$)	均值	RSD	均值	RSD	均值	RSD	均值	RSD
Li	34429	18.2%	21086	5.0%	36436	14.9%	20900	8.0%
Fe	214809	1.3%	190014	3.4%	207675	2.8%	198201	11.1%
Zn	3818	33.1%	5573	27.1%	2147	30.5%	4557	39.4%
Ca	3839	86.5%	5008	96.8%	3276	79.0%	11229	61.1%
P	189028	3.9%	151268	2.9%	189505	3.0%	151447	5.0%

注:RSD,即 relative standard deviation 缩写,表示相对标准偏差。

MS分析结果表明,磷铁锂矿中Fe+Mn、Zn以及Ca含量($\times 10^{-6}$)与Li含量($\times 10^{-6}$)之间存在较为显著的负相关性(图8)。这与电子探针分析结果所体现的元素含量之间的相关性一致(图6)。

4 讨论

4.1 磷铁锂矿成因

磷铁锂矿在大红柳滩90-1号伟晶岩的边缘带中广泛分布,并呈树枝状、团簇状集合体产出,这与

前人描述相似。例如,Baijot et al. (2012)观察到磷铁锂矿呈骨骼状、树枝状集合出现于巴西东部伟晶岩省 Sapucaia 伟晶岩中,并与原生长石共生。前人研究多认为磷铁锂矿为伟晶岩岩浆阶段出现的原生矿物(Fransolet et al., 1986; London, 2008; Vignola et al., 2008; Baijot et al., 2012),并且 Hatert et al. (2011)利用磷铁锂矿中Na温度计估算出磷铁锂矿的最低结晶温度为350℃至400℃。London(2008)认为,伟晶岩熔体由于过度冷却及富含挥发分,矿物

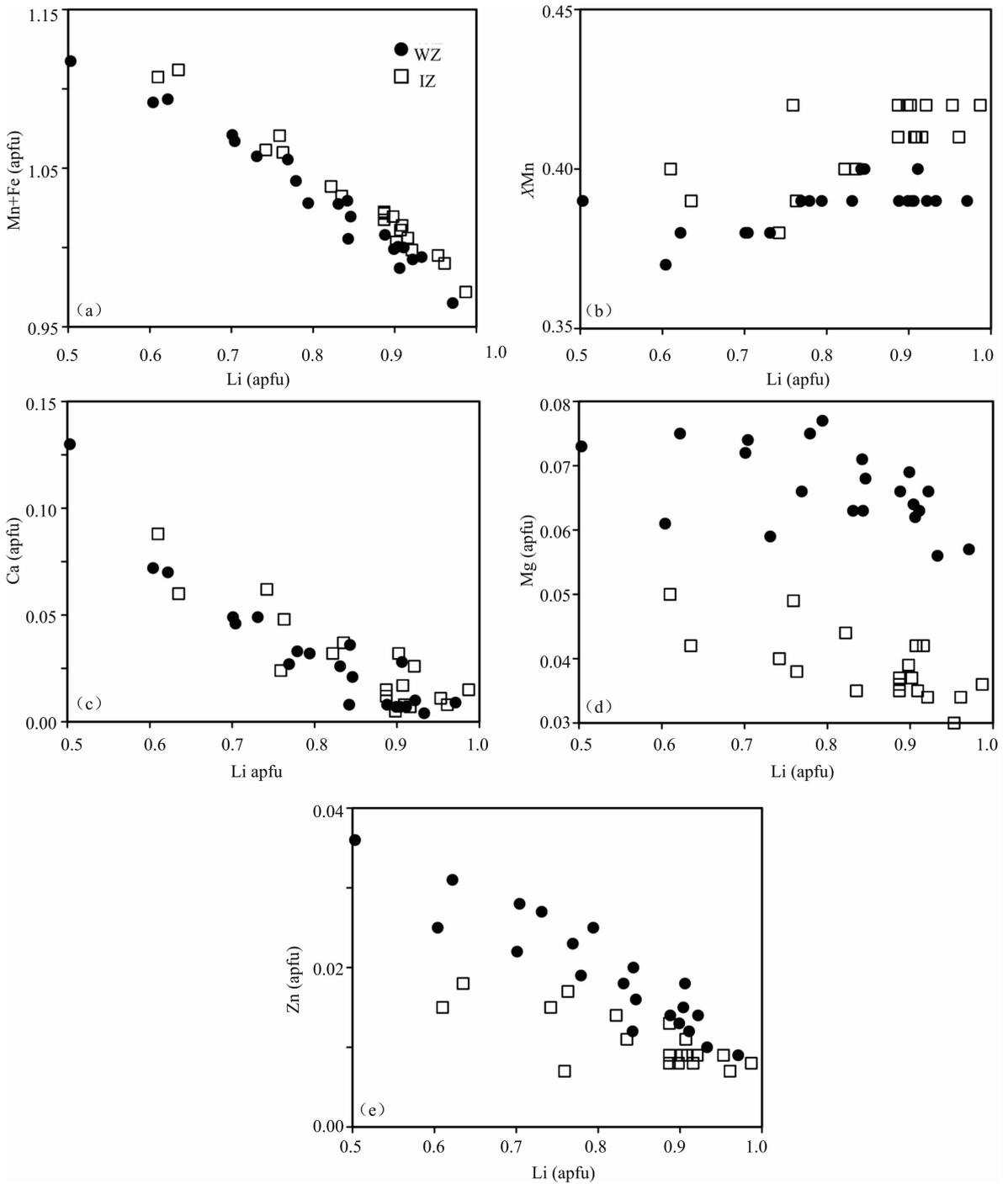


图 6 新疆大红柳滩 90-1 号伟晶岩脉体中磷铁锂矿主要元素含量 (apfu) 对 Li 含量 (apfu) 二元图解

Fig. 6 Binary plots showing correlations between Li content (apfu) and other major element contents (apfu) of triphylite from No. 90-1 pegmatite at Dahongliutan, Xinjiang

的结晶多为不平衡结晶。该条件下矿物可以表现为骨骼状、树枝状等的生长形态。另一支持磷铁锂矿为原生矿物的证据为,该矿物集中产于较早结晶且几乎不含锂辉石的伟晶岩分带中。而锂辉石是该伟晶岩主要的矿石矿物,其出现代表着伟晶岩的最主要的岩浆锂矿化阶段。前人研究认为,当富 P、Li 伟晶岩熔体中 Fe、Mn 活度高时,磷铁锂矿-磷铁锰

矿固溶体系列会先结晶 (Moore, 1973; Černý et al., 1985)。随着 Si 活度增加,会出现锂辉石同磷铁锂矿伴生 (Baijot et al., 2012),这也与大红柳滩 90-1 号伟晶岩锂辉石-白云母-石英分带尚有少量磷铁锂矿出现的地质观察相符。综上所述,大红柳滩 90-1 号伟晶岩中磷铁锂矿应为原生矿物,其形态可能反映了伟晶岩在过度冷却条件下结晶。

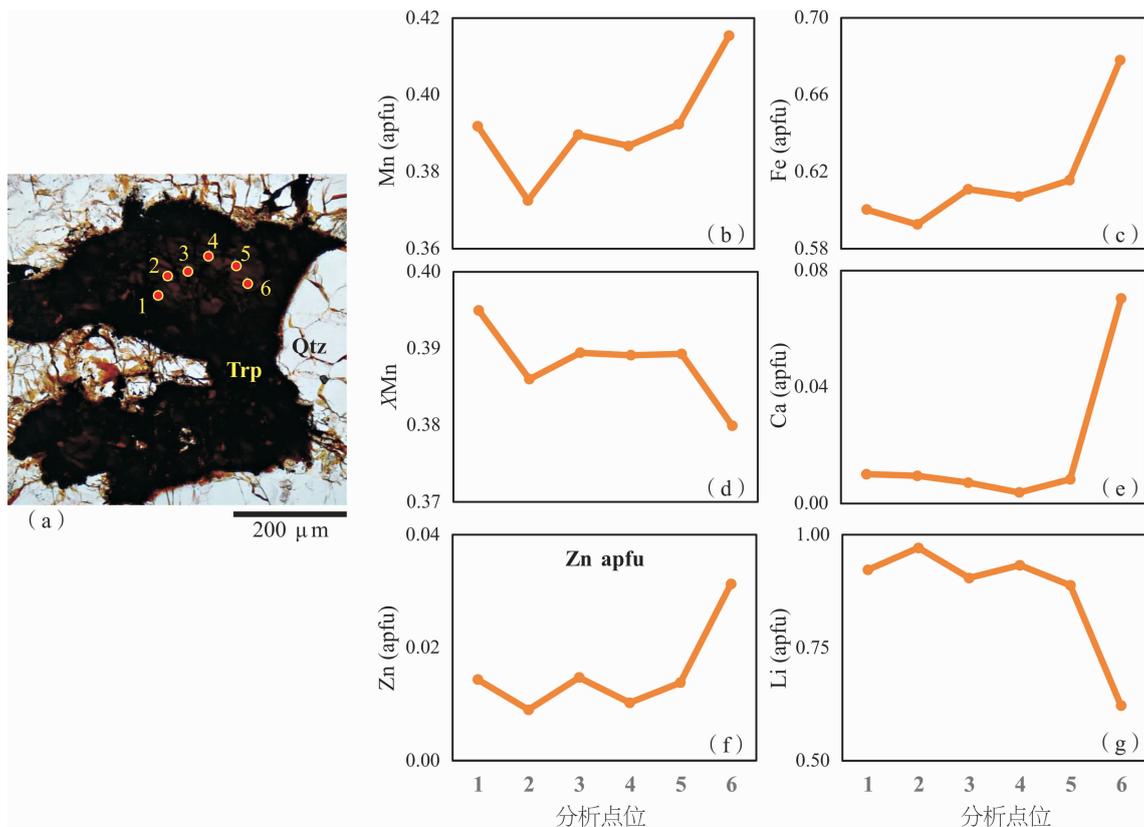


图7 新疆大红柳滩90-1号伟晶岩中代表性磷铁锂矿颗粒核部至边缘成分变化特征

Fig. 7 Compositional variation from core to rim in a representative triphylite grain

from No. 90-1 pegmatite at Dahongliutan, Xinjiang

(a) 单偏光下磷铁锂矿的显微照片, 图中圆圈代表探针分析位置, 数字1至6为分析编号, 对应于图(b)至(h)中横坐标数字1至6。(b)至(h)分别为该磷铁锂矿颗粒由位置1至位置6的Mn、Fe、XMn、Ca、Zn、Li含量变化趋势。元素含量均以其对应的apfu值表示

(a) — photomicrograph of triphylite in plane-polarized light. The circles in this image represent the spots for EPMA analysis whereas numbers 1 through 6 are serial numbers during analysis and are also showed on the horizontal axis in diagrams (b) through (h). Variation patterns for Mn, Fe, XMn, Ca, Zn, and Li are exhibited from (b) to (h). All element contents are expressed as apfu values

4.2 磷铁锂矿中Li和Fe³⁺含量

由于电子探针分析无法获取磷铁锂矿中Li和Fe³⁺含量。前人研究中,多假设磷铁锂矿中Fe为Fe²⁺,并根据电价平衡计算出Li含量(如Vignola et al., 2008; Baijot et al., 2012)。然而,伟晶岩中磷酸盐矿物对环境变化非常敏感,伟晶岩体系氧逸度的升高,会改变磷铁锂矿中Fe的价态(Fransolet et al., 1986, 2004, 2007)。Schmid-Beurmann et al. (2013)和Roda-Robles et al. (2014)的研究显示,磷铁锂矿含有一定量的Fe³⁺。因此,依据电子探针数据和电价平衡计算出的磷铁锂矿的Li含量可能存有偏差,需要利用LA-ICP-MS或者SIMS方法,获取独立的Li含量同电子探针数据进行对比(Schmid-Beurmann et al., 2013; Roda-Robles et al., 2014; Hatert et al., 2016)。

本文对比了电子探针和LA-ICP-MS两种测试方

法所得的主要元素含量(包括Li、Fe、Zn、Ca和P)(表3、图9)。由于Mn作为LA-ICP-MS元素含量测试的内标,其含量即为探针分析所得Mn含量平均值,所以不参与对比。由图9可见,两种方法得出的Fe和P含量接近1:1虚线,而依据探针数据所得Li含量,要明显高于LA-ICP-MS测得的Li含量。这表明,大红柳滩90-1号伟晶岩中磷铁锂矿含有Fe³⁺。忽略Fe³⁺的存在而利用电价平衡计算出的Li含量比Li实际含量偏高。由于磷铁锂矿受后期富Ca流体影响,两种方法所得Ca含量都在较大范围变化(图9)。此外,LA-ICP-MS的剥蚀直径(50 μm)远大于电子探针的电子束斑直径(2 μm),也可能进一步加大LA-ICP-MS所获Ca、Zn含量的变化范围。综上所述,需要综合电子探针数据和LA-ICP-MS所得Li含量,重新计算磷铁锂矿中各主要元素的apfu值,并根据电价平衡计算Fe³⁺含量(结果见表4)。

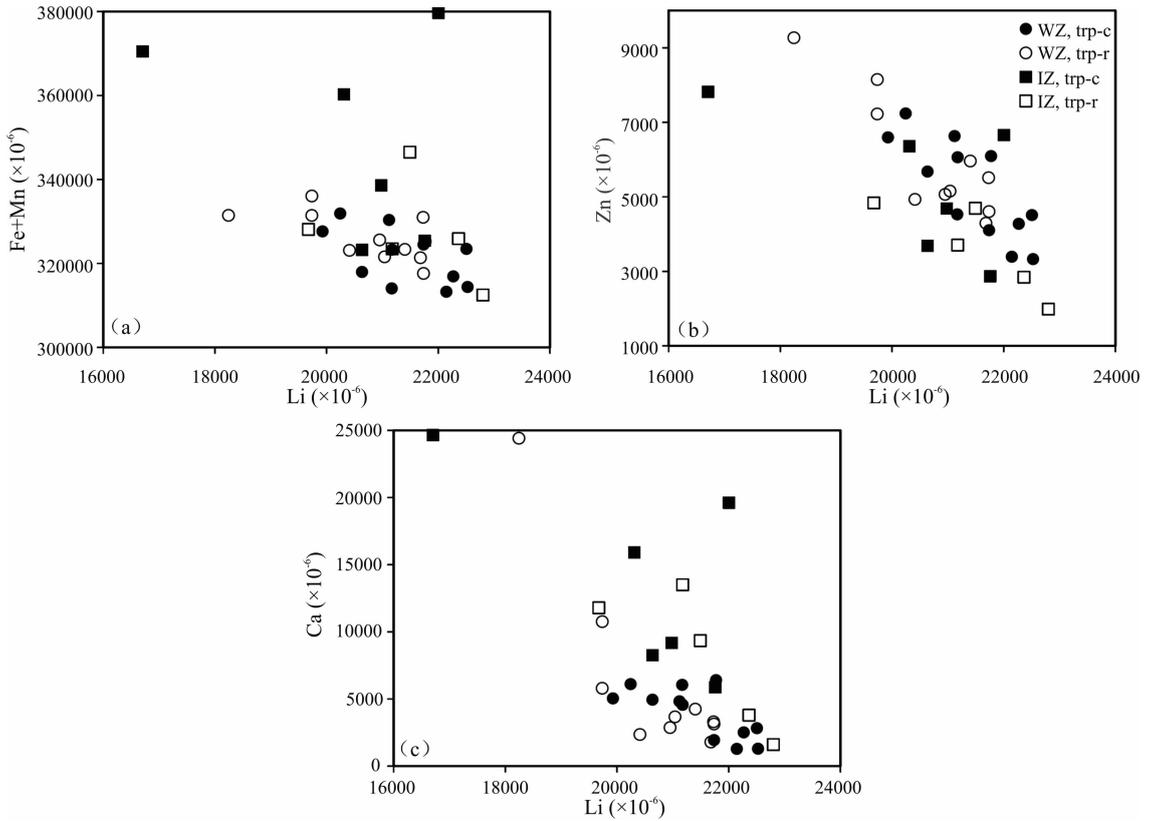


图 8 磷铁锂矿中 Fe+Mn(a)、Zn(b)和(Ca)对 Li 含量二元图(元素含量由 LA-ICP-MS 测得)

Fig. 8 Binary plots showing correlations between Li concentrations and Fe+Mn, Zn, and Ca concentrations(obtained using LA-ICP-MS)

WZ 和 IZ 分别表示样品采自大红柳滩 90-1 号伟晶岩脉体的边缘带和锂辉石-白云母-石英带;trp-c 和 trp-r 分别代表磷铁锂矿的核部和边部
 WZ and IZ represent the wall zone and the spodumene-muscovite-quartz zone of the Dahongliutan No. 90-1 pegmatite. trp-c and trp-r denote the core and rim of triphylite

表 4 综合电子探针和 LA-ICP-MS 数据所得磷铁锂矿成分

Table 4 Recalculated compositions of triphylite based on EPMA and LA-ICP-MS data

样品	26-2	26-13	样品	26-2	26-13
伟晶岩分带	边缘带	锂辉石-白云母-石英带	伟晶岩分带	边缘带	锂辉石-白云母-石英带
元素含量(%)	均值	均值	apfu	依据 P 原子数=1 计算	
MgO	0.82	0.48	Mg ²⁺	0.033	0.019
Li ₂ O	4.52	4.48	Li ⁺	0.496	0.490
MnO	17.28	18.24	Mn ²⁺	0.399	0.420
FeOt	27.64	26.72	Zn ²⁺	0.010	0.005
* Fe ₂ O ₃	15.94	18.39	Ca ²⁺	0.016	0.013
* FeO	13.29	10.17	P ⁵⁺	1.000	1.000
ZnO	0.48	0.27	Fe ³⁺	0.327	0.377
CaO	0.54	0.46	Fe ²⁺	0.303	0.231
P ₂ O ₅	43.29	43.40	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	1.079	1.627
Total	96.16	95.88	Mn+Fe	1.030	1.028

注:Li₂O 含量根据 LA-ICP-MS 测得 Li 含量计算得出; * Fe₂O₃ 和 FeO 含量根据磷铁锂矿理想化学式和电价平衡计算得出。

表 4 显示,伟晶岩脉边缘带和锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿的 Li 含量(apfu 值)分别为 0.496 和 0.490,远低于磷铁锂矿理想化学式(LiFePO₄)中 Li 含量(apfu 值=1)。各伟晶岩分带中磷铁锂矿的 Fe³⁺含量(apfu 值)分别为 0.327 和

0.377,Fe³⁺/Fe²⁺值分别为 1.079 和 1.627。前人研究表明,磷铁锂矿在伟晶岩体系氧逸度升高时,会转变为铁磷锂锰矿(ferrisicklerite,化学式 Li_{1-x}(Fe_x³⁺,Fe_{1-x}²⁺)PO₄),后者亦属于磷铁锂矿晶体一族(Fransolet et al., 1986、2004; Huminicki et al.,

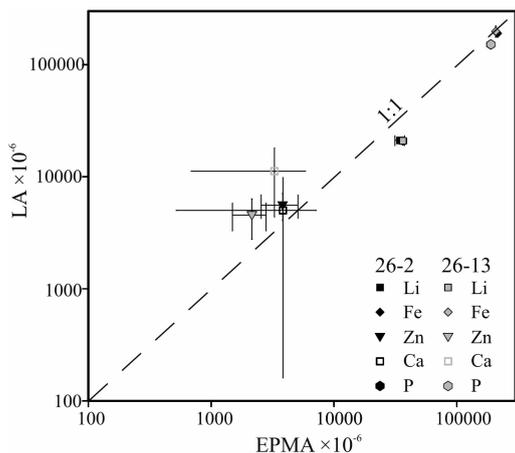


图9 电子探针(EPMA)和LA-ICP-MS获得磷铁锂矿中Li、Fe、Zn、Ca及P含量对比

Fig. 9 Comparison between EPMA and by LA-ICP-MS concentrations obtained by EPMA and by LA-ICP-MS

26-2和26-13为样品编号,26-2采自大红柳滩90-1号锂辉石伟晶岩边缘带,26-13采自同一伟晶岩的中间带。图中各符号所处横、纵坐标分别为EPMA和LA-ICP-MS所得元素含量数据的平均值,水平和纵向误差条代表两类数据各自的标准偏差(SD)

26-2 and 26-13 are sample IDs. Samples 26-2 and 26-13 are from the wall zone and the spodumene-muscovite-quartz zone, respectively. The horizontal and vertical coordinates of individual symbols correspond to the averages of EPMA and LA-ICP-MS elemental concentrations, respectively. The error bars represent the standard deviations(SD)

2002; Vignola et al., 2008; Bajjot et al., 2012; Schmid-Beurmann et al., 2013)。根据这些研究,铁磷锂锰矿中Li的apfu值约为0.30,Fe以 Fe^{3+} 为主,且 Fe^{3+} 含量远大于 Fe^{2+} 含量。因此,大红柳滩90-1号伟晶岩中磷铁锂矿在成分上介于未氧化的磷铁锂矿和其氧化产物铁磷锂锰矿之间。

Schmid-Beurmann et al. (2013)指出,磷铁锂矿氧化形成铁磷锂锰矿的过程中,仅出现局部晶格参数变化,总体晶形保持不变,并且P、Fe、Mn及Fe/Mn比值基本不变,但Li发生部分丢失。而本文利用两种分析方法所得一致的P和Fe含量,也支持这一观点。此外,尽管假定磷铁锂矿中Fe全部为 Fe^{2+} 而导致依据电子探针数据计算出的Li含量相对其真实含量偏高,但由此造成的Li含量的偏离是系统性。这一系统性偏离体现在探针数据和LA-ICP-MS数据所展示的元素含量之间的相关性是一致的(图6和图8)。

4.3 磷铁锂矿中微量元素赋存形式

电子探针和LA-ICP-MS分析结果表明,大红柳滩90-1号伟晶岩中磷铁锂矿的Mg、Ca、Zn含量

在几千 $\times 10^{-6}$ 级别,而Ti、Nb、Ta和稀土元素含量极低。Roda-Robles et al. (2014)对全球5个不同地区稀有金属伟晶岩中磷铁锂矿进行的主微量分析结果显示,磷铁锂矿的Zn含量约为 $594 \sim 6763 \times 10^{-6}$,Mg含量约为 $0.01\% \sim 1.7\%$ MgO(或 $60 \times 10^{-6} \sim 10200 \times 10^{-6}$),与本文所获得磷铁锂矿Zn和Mg含量大体在同一范围(表3)。但是,磷铁锂矿的Ca含量要明显高于其它地区伟晶岩(通常为 $0.01\% \sim 0.10\%$ CaO)(如Bajjot et al., 2012; Roda-Robles et al., 2014; Hatert et al., 2016)。结合背散射图像所揭示的交代结构(图4c),磷铁锂矿的边部较高的Ca含量(图6)可能为后期富Ca流体的交代所致。目前,仅Roda-Robles et al. (2014)利用LA-ICP-MS对磷铁锂矿进行了微量元素分析。其提供的数据显示,多数分析的磷铁锂矿的Ti、Nb、Ta及稀土含量均低于 0.1×10^{-6} 。而本文所测的磷铁锂矿的Ti、Nb、Ta及稀土含量与Roda-Robles et al. (2014)所获得磷铁锂矿的这些元素的含量位于同一数量级。这表明,Ti、Nb、Ta等高强元素以及稀土元素为磷铁锂矿的非晶格元素,不会通过类质同象形式进入磷铁锂晶晶格。

4.4 磷铁锂矿成分变化规律与伟晶岩的演化

由图6、图8可见,磷铁锂矿的Ca和Zn含量均与Li含量呈显著的负相关,并且磷铁锂矿的边部相对核部富集Ca和Zn而贫Li(图5)。这一成分变化的特点可能由于:(1)氧化作用;(2)富Ca流体的交代。首先,磷铁锂矿氧化形成铁磷锂锰矿的过程是Li逐步失去的过程。Schmid-Beurmann et al. (2013)的研究显示,磷铁锂矿的氧化始于矿物边部。这可以解释大红柳滩90-1号锂辉石伟晶岩中磷铁锂矿核部至边部Li含量降低。其次,磷铁锂矿被氟磷灰石部分取代,表明存在晚期富Ca、F流体交代的可能(Fransolet et al., 1986)。这反映在磷铁锂矿边部往往具有较高的Ca含量。最后,磷铁锂矿氧化为铁磷锂锰矿后,需要Ca或者K来保持其结构稳定在较高温度(Schmid-Beurmann et al., 2013)。因此,铁磷锂锰矿吸收Ca的倾向也会促成发生氧化的磷铁锂矿具有较高的Ca含量。Zn和Ca具有相同的价态,而且Zn和Ca与Li的相关性相似。这可能表明,在进入磷铁锂晶晶格时Zn和Ca表现相似的地球化学行为。此外,磷铁锂矿氧化成铁磷锂锰矿,要求反应温度小于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,否则 $LiFe^{3+}(PO_4)(OH)$ 或者 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 会成为反应产物(Schmid-Beurmann et al., 2004; Schmid-

Beurmann and Hatert, 2005; Schmid-Beurmann et al., 2013)。综上所述,磷铁锂矿记录了伟晶岩系统经历了氧化作用和富 Ca 流体活动。但是,目前尚不能断言氧化作用和富 Ca 流体活动是否属于同一次热液事件。

尽管大红柳滩 90-1 号锂辉石伟晶岩边缘带和锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿已发生部分氧化,但是这一氧化过程并不改变磷铁锂矿原有的 XMn 值(Schmid-Beurmann et al., 2013)。探针数据也显示,磷铁锂矿核部至边缘 XMn 值几乎没有变化(图 6b)。对比两个分带中磷铁锂矿的成分可见,锂辉石-白云母-石英带中磷铁锂矿具有较高的 XMn 值(图 6b)及较低的 Mg 含量(图 5b、6d)。由于磷铁锂矿为伟晶岩岩浆阶段的原生矿物(Černý et al., 1985; Fransolet et al., 1986, 2004; London, 2008; Baijot et al., 2012; Schmid-Beurmann et al., 2013; Hatert et al., 2004, 2011, 2016),而伟晶岩的边缘带为较早结晶的分带,因此,磷铁锂矿的 XMn 值增大,反映了伟晶岩岩浆演化阶段熔体 Mn/Fe 逐渐升高的趋势。多数伟晶岩都体现了这一伟晶岩熔体的成分变化趋势(London, 2008; Baijot et al., 2012)。并且 Feng Yonggang et al. (2019)对该伟晶岩中铌钽铁矿研究表明,铌钽铁矿早期阶段的成分变化趋势为铌铁矿→铌锰矿,即伟晶岩熔体的 Mn/Fe 值升高。此外,磷铁锂矿 Mg 含量的降低也反映了随伟晶岩分异程度增加(London, 2008)。

5 结论

对大红柳滩 90-1 号锂辉石伟晶岩中磷铁锂矿的电子探针和 LA-ICP-MS 原位微区成分分析表明:

(1)该伟晶岩中磷铁锂矿发生部分氧化,其成分向铁磷锂锰矿过渡。当磷铁锂矿中部分 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时,仅依据电子探针数据和电价平衡计算出磷铁锂矿的 Li 含量会系统性高于实际的 Li 含量。因此,需要结合电子探针和 LA-ICP-MS 确定磷铁锂矿中 Li 和 Fe^{3+} 含量。

(2)磷铁锂矿氧化生成铁磷锂锰矿的过程中,原矿物的 Mn/Fe 比值并未改变。由该边缘带至锂辉石-白云母-石英带,磷铁锂矿 XMn 值升高、Mg 含量降低。磷铁锂矿的成分变化趋势体现了伟晶岩熔体成分的变化。

(3)磷铁锂矿核部至边部 Ca 含量升高,与后期富 Ca、F 流体活动有关。因此,磷铁锂矿的地球化

学特征体现了伟晶岩岩浆阶段的演化、反映了伟晶岩热液阶段氧逸度的升高以及富 Ca、F 流体交代,因此该矿物可以很好的记录伟晶岩演化。

References

- Baijot M, Hatert F, Philippo S. 2012. Mineralogy and geochemistry of phosphates and silicates in the Sapucaia pegmatite, Minas Gerais, Brazil; genetic implications. *The Canadian Mineralogist*, 50(6): 1531~1554.
- Černý P, Meintzer R E, Anderson A J. 1985. Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites; selected examples of data and mechanisms. *The Canadian Mineralogist*, 23(3):381~421.
- Černý, Ercit T S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist*, 43:2005~2026.
- Černý P, London D, Novak M. 2012. Granitic pegmatites as reflections of their sources. *Elements*, 8:289~294.
- Deng Wanming. 1995. The geologic characteristics of the ophiolites in the Karakoram-West Kunlun region and their tectonic significance. *Acta Petrol. Sin.*, 11:98~111.
- Dong Yongguan, Guo Kunyi, Xiao Huijiang, Zhang Chuanlin, Wang Aiguo, Zhao Yu. 2003. Ore prospects of the West Kunlun area in western China. *Geology in China*, 30(2):173~178. (in Chinese with English abstract).
- Feng Yonggang, Liang Ting, Yang Xiuqing, Zhang Ze, Wang Yiqian. 2019. Chemical evolution of Nb-Ta oxides and cassiterite in phosphorus-rich albite-spodumene pegmatites in the Kangxiwa-Dahongliutan pegmatite field, Western Kunlun Orogen, China. *Minerals* 2019, 9(3), 166, doi.org/10.3390/min9030166.
- Fransolet AM, Keller P, Fontan F. 1986. The phosphate mineral associations of the Tsaobismund pegmatite, Namibia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 92:502~517.
- Fransolet A M, Hatert F, Fontan F. 2004. Petrographic evidence for primary hagendorfite in an unusual assemblage of phosphate minerals. Kibingo granitic pegmatite, Rwanda. *The Canadian Mineralogist*, 42(3):697~704.
- Fransolet A M, Martins T, Vieira R. 2007. Phosphate associations in the granitic pegmatites; the relevant significance of these accessory minerals. *Granitic Pegmatites; the State of the Art*, 8:7~8.
- Hatert F. 2004. The crystal chemistry of lithium in the alluaudite structure; a study of the $(Na_{1-x}Li_x)_{1.5}Mn_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ solid solution ($x=0$ to 1). *Mineralogy and Petrology*, 81(3-4):205~217.
- Hatert F, Ottolini L, Schmid-Beurmann P. 2011. Experimental investigation of the alluaudite + triphylite assemblage, and development of the Na-in-triphylite geothermometer; applications to natural pegmatite phosphates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(4):531~546.
- Hatert F, Roda-Robles E, Ottolini L, Schmid-Beurmann P, Baijot M, Dal Bo F. 2016. Triphylite-Sarcopside Miscibility Gap In the $FeO-MnO-Li_2O-P_2O_5-H_2O$ System: Experimental Investigation and Thermometric Application To Granitic Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*, 54(4):827~845.
- Hu Jun, Wang He, Huang Chaoyang, Tong Laixi, Mu Shenglu, Qiu Zengwang. 2015. Geological characteristics and age of the Dahongliutan Fe-ore deposit in the Western Kunlun orogenic belt, Xinjiang, northwestern China. *J. Asian Earth Sci.*, 116:1~25.
- Hu Jun, Wang He, Mu Shenglu, Wang Min, Hou Xuewen. 2017. Geochemistry and Hf Isotopic Compositions of Early Paleozoic Granites in Nanpingxueshan from the Tianshuihai Terrane, West Kunlun: Crust-Mantle Magmatism. *Acta Geologica Sinica*, 91(6):1192~1207. (in Chinese with English abstract).
- Huminić D M, Hawthorne F C. 2002. The crystal chemistry of the phosphate minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 123~253.

- Keller P, Knorring O. 1989. Pegmatites at the Okatjimukuju farm, Karibib, Namibia Part I: Phosphate mineral associations of the Clementine II pegmatite. *European Journal of Mineralogy*, 1: 567~594.
- Keller P, Fontan F, Fransolet A M. 1994. Intercrystalline cation partitioning between minerals of the triplite-zwieselite-magniotriplite and the triphylite-lithiophilite series in granitic pegmatites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118 (3):239~248.
- Li Sanzhong, Jahn B, Zhao Shujuan, Dai Liming, Li Xiyao, Suo Yanhui, Guo Lingli, Wang Yongming, Liu Xiaochun, Lan Haoyuan, Zhou Zaizheng, Zheng Qiliang, Wang Pengcheng. 2017. Triassic southeastward subduction of North China Block to South China Block: Insights from new geological, geophysical and geochemical data. *Earth-Science Reviews*, 166: 270~285.
- London D. 2008. Pegmatites: the canadian mineralogist special publication 10. Mineralogical Association of Canada, Quebec, Canada, p.347.
- Mattern F, Schneider W. 2000. Suturing of the Proto- and Paleotethys oceans in the Western Kunlun (Xijiang, China). *J. Asian Earth Sci.*, 18:637~650.
- Moore P B. 1973. Pegmatite phosphates; descriptive mineralogy and crystal chemistry. *Mineral. Record*, 4:103~130.
- Roda-Robles E, Pesquera A, Garcia De Madinabeitia S, Gil Ibarra J I, Nizamoff J, Simmons W, Falster A, Galliski M A. 2014. On the geochemical character of primary Fe-Mn phosphates belonging to the triphylite-lithiophilite, graffonite-beusite, and triplite-zwieselite series; first results and implications for pegmatite petrogenesis. *The Canadian Mineralogist*, 52(2):321~335.
- Schmid-Beurmann P, Moavenian M, Hatert F. 2004. Phase stability of triphylite, LiFePO_4 , and the phases of the Mason-Quensel sequence. *Ber Deut Min Ges, Bei Eur J Mineral*, 16:126.
- Schmid-Beurmann P, Hatert F. 2005. Experimental Fe^{2+} -oxidation in triphylite, LiFePO_4 : possible formation of ferrisicklerite and heterosite. *Ber Deut Min Ges, Bei Eur J Mineral*, 17:118.
- Schmid-Beurmann P, Ottolini L, Hatert F, Geisler T, Huyskens M, Kahlenberg V. 2013. Topotactic formation of ferrisicklerite from natural triphylite under hydrothermal conditions. *Mineralogy and Petrology*, 107(4):501~515.
- Qiao Gengbiao, Zhang Hande, Wu Yuezhong, Jin Moushun, Du Wei, Zhao Xiaojian, Chen Denghui. 2015. Petrogenesis of the Dahongliutan monzogranite in western Kunlun: Constraints from SHRIMP zircon U-Pb geochronology and geochemical characteristics. *Acta Geol. Sin.*, 89:1180~1194. (in Chinese with English abstract).
- Vignola, P., Diella, V., Oppizzi, P., Tiepolo, M., & Weiss, S. 2008. Phosphate assemblages from the Brissago granitic pegmatite, western Southern Alps, Switzerland. *The Canadian Mineralogist*, 46(3):635~650.
- Wang Hui, Qin Xuwen, Fan Yuhai, Yang Jinzhong, Jin Moushun, Zhang Shaopeng, Liao Youyun, Yang Chen, Cui Sheng, He Xiaolong, Kuang Jingshui, Guo Pengcheng. 2018. The application of high resolution remote sensing technology to ore-prospecting in Dahongliutan-Fulugou area of West Kunlun Mountains. *Geology in China*, 45(6): 1289~1301. (in Chinese with English abstract).
- Wei Xiaopeng, Wang He, Hu Jun, Mu Shenglu, QiuZengwang, Yan Qinghe, Li Pei. 2017. Geochemistry and geochronology of the Dahongliutan two-mica granite pluton in western Kunlun orogen; Geotectonic implications. *Geochimica*, 46:66~80. (in Chinese with English abstract).
- Xiao Wenjiao, Han Fanglin, Windley, BF, Yuan Chao, Zhou Hui, Li, Jiliang. 2003. Multiple accretionary orogenesis and episodic growth of continents; Insights from the western Kunlun Range, Central Asia. *Int. Geol. Rev.*, 45:303~328.
- Xiao Wenjiao, Windley, BF, Liu D. Y., Jian Ping, Liu Chuazhou, Yuan Chao, Sun Mengru. 2005. Accretionary tectonics of the Western Kunlun orogen, China: A Paleozoic-Early Mesozoic, long lived active continental margin with implications for the growth of southern Eurasia. *J. Geol.*, 113:687~705.
- Yan Qinghe, QiuZengwang, Wang He, WangMin, Wei Xiaopeng, Li Pei, Zhang Rongqing, Li Congying, Liu Jianping. 2016. Age of the Dahongliutan rare metal pegmatite deposit, West Kunlun, Xinjiang (NW China): Constraints from LA-ICP-MS U-Pb dating of columbite-(Fe) and cassiterite. *Ore Geol. Rev.* DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.11.010.
- Yang Yueqing, Wang Wenying, Ni Yunxiang, Chen Chenghu, Zhu Jinhuang. 1994. Phosphate minerals and their Geochemical evolution of granitic pegmatite in Nanping, Fujian Province. *Fujian Geology*, 4:215~226. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Rubo. 1981a. Discovery of sicklerite in Altay pegmatites. *Chinese Science Bulletin*, 26(1):40~42. (in Chinese without English abstract).
- Zhang Rubo. 1981b. Discovery of gahnite and lithiophilite in Altai pegmatites. *Geological Review*, 27(1):1~7. (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ze, Liang Ting, Feng Yonggang, Yang Xiuqing, Li Kan, Ding Kun, Wang Yiqian. 2019. Geological Feature and Chronology Study of Kangxiwar Beryl-Bearing Muscovite Pegmatite in West Kunlun Orogen, Xinjiang. *Northwestern Geology*, 52(1):75~88. (in Chinese with English abstract).
- Zhao Jianglin, He Ningqiang, Du Biao, Zeng Zhongcheng, Yuan Zhang. 2017. A-ICP-MS Zircon U-Pb Ages, Geochemical Characteristics of Late Triassic Intermediate-Acid Intrusive Rocks in Qitaidaban Area, Western Kunlun and Their Tectonic Significance. *Geological Review*, 63(5): 1337~1360. (in Chinese with English abstract).
- Zhou Bing, Sun Yixuan, Kong Deyi. 2011. Geological features and prospecting potential of rare metallic deposits in the Dahongliutan region, Xinjiang. *Acta Geol. Sichuan*, 31:288~292. (in Chinese without English abstract).

参 考 文 献

- 董永观, 郭坤一, 肖惠良, 张传林, 王爱国, 赵宇. 2003. 西昆仑地区成矿远景. *中国地质*, 30(2):173~178.
- 胡军, 王核, 慕生禄, 王敏, 候学文. 2017. 西昆仑甜水海地块南屏雪山早古生代花岗岩地球化学、Hf同位素特征及其壳幔岩浆作用. *地质学报*, 91(6):1192~1207.
- 乔耿彪, 张汉德, 伍跃中, 金谋顺, 杜玮, 赵晓健, 陈登辉. 2015. 西昆仑大红柳滩岩体地质和地球化学特征及对岩石成因的制约. *地质学报*, 89(7):1180~1194.
- 王辉, 秦绪文, 范玉海, 杨金中, 金谋顺, 张少鹏, 廖友运, 杨晨, 崔胜, 贺小龙, 匡经水, 郭鹏程. 2018. 高分遥感技术在西昆仑大红柳滩-俘虏沟地区地质找矿中的应用. *中国地质*, 45(6): 1289~1301.
- 魏小鹏, 王核, 胡军, 慕生禄, 丘增旺, 闫庆贺, 李沛. 2017. 西昆仑大红柳滩二云母花岗岩地球化学和地质年代学研究及其地质意义. *地球化学*, 46(1):66~80.
- 杨岳清, 王文瑛, 倪云祥, 陈成湖, 朱锦煌. 1994. 南平花岗岩伟晶岩中的磷酸盐矿物及地球化学演化规律. *福建地质*, (4):215~226.
- 张泽, 梁婷, 凤永刚, 杨秀清, 李侃, 丁坤, 王艺茜. 2019. 新疆西昆仑造山带康西瓦含绿柱石白云母伟晶岩的地质特征与年代学研究. *西北地质*, 52(1):75~88.
- 张如柏. 1981a. 阿尔泰伟晶岩中锰褐磷锂矿的发现. *科学通报*, 26(1):40~42.
- 张如柏. 1981b. 阿尔泰伟晶岩中的锌尖晶石和磷锰锂矿. *地质论评*, 27(1):1~7.
- 赵江林, 贺宁强, 杜彪, 曾忠诚, 袁璋. 2017. 西昆仑奇台达坂一带晚三叠世酸性侵入岩锆石 LA-ICP-MS 年龄、地球化学特征及其构造意义. *地质论评*, 63(5):1337~1360.
- 周兵, 孙义选, 孔德懿. 2011. 新疆大红柳滩地区稀有金属矿成矿地质特征及找矿前景. *四川地质学报*, 31(3):288~292.

Geochemistry of triphylite in Dahongliutan lithium pegmatites, Xinjiang: implications for pegmatite evolution

FENG Yonggang^{1,2)}, WANG Yiqian^{1,2)}, ZHANG Ze^{1,2)},
LIANG Ting^{*1,2)}, ZHOU Yi¹⁾, GAO Jinggang¹⁾, TENG Jiabin³⁾

1) School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an, China, 710054;

2) Laboratory of Mineralization and Dynamics, Chang'an University, Xi'an, China, 710054;

3) Xi'an Center of China Geological Survey

* Corresponding author: liangt@chd.edu.cn

Abstract

This contribution presents a detailed petrographic and mineralogical study of triphylite from the wall zone and coarse-grained spodumene-muscovite-quartz zone (intermediate zone) of No. 90-1 spodumene pegmatite at Dahongliutan, Xinjiang. Triphylite occurs as dendritic or rounded aggregates in the pegmatite. Electron probe micro-analyzer (EPMA) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometer (LA-ICP-MS) were used to determine the concentrations of major and trace elements in triphylite. Our results show that, besides major elements P, Fe, Mn, and Li, the triphylite contains subordinate Mg, Ca, and Zn. Moreover, HFSE and REE concentrations of the triphylite are extremely low. Integrating the EPMA and LA-ICP-MS data, our study indicates that the triphylite has been partially oxidized and that its composition has evolved towards ferrisicklerite. From the wall zone towards the intermediate zone, the triphylite shows decreased Mg and Zn contents but becomes relatively Mn-enriched as the Mn/(Mn+Fe) ratios of triphylite increase from 0.388 to 0.409. Such a compositional evolutionary trend is consistent with the typical Mn-Fe fractionation trend in many pegmatites according to the literature. Similarly, the columbite-group minerals in the same pegmatite show increasing Mn/(Mn+Fe) ratios at early stages. In addition, the triphylite is partially replaced by fluorapatite, which suggests that the activities of Ca and F increased at the late hydrothermal stage. This suggests that triphylite has potential to document magmatic and hydrothermal evolution of pegmatites.

Key words: triphylite; spodumene pegmatite; LA-ICP-MS; Dahongliutan; Western Kunlun