

铌与钽的某些地球化学问题

赵振华*, 熊小林, 王 强, 乔玉楼

(中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘 要: 针对地球圈层之间 Nb、Ta 质量不平衡的难题, 较系统收集分析了我国基性岩墙(脉)群、太古宙基性火山岩、碱性岩、大火成岩省火山岩, 俯冲带中富 Nb 玄武岩、高压变质岩、花岗岩类的 Nb、Ta 含量、比值、相关同位素组成以及 Nb、Ta 实验地球化学资料。这些资料表明, Nb、Ta 在这些岩类中的分布呈现非常不均匀变化, 除花岗岩外, 上述岩石的 Nb/Ta 比值均高于或近于球粒陨石值 17.5。花岗岩中的幔源斜长花岗岩及与裂谷、热点环境有关的碱性花岗岩 Nb/Ta 比值近于地球平均值, 而普通 S 型及 I 型花岗岩, 特别是高演化花岗岩, Nb/Ta 比值均明显低于球粒陨石 (< 10), 甚至呈现 Nb/Ta ≤ 1。这些资料表明, 在不均匀的地幔中可能存在呈布丁状分布的 Nb/Ta 比值高于球粒陨石的储源。金红石的稳定性及 Nb、Ta 分配系数实验资料不支持地球深部存在高 Nb/Ta 比值的含金红石榴辉岩。

关键词: 铌; 钽; 地球化学; 金红石分配系数; 基性岩墙群; 大火成岩省; 高演化花岗岩

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2008)04-0304-17

Some aspects on geochemistry of Nb and Ta

ZHAO Zhen-hua*, XIONG Xiao-lin, WANG Qiang and QIAO Yu-lou

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Considering a mass imbalance exists in Earth for Nb and Ta, the contents of Nb and Ta and the Nb/Ta ratios in mafic dike swarms, Archean basic volcanic rocks, alkaline rocks, volcanic rocks of large igneous province, Nb-enriched basalts, ultrahigh-pressure metamorphic rocks and different types of granites in China are systematically investigated. These data have shown obvious fractionation of Nb and Ta. These rocks, except for granites, have superchondritic or chondritic Nb/Ta ratios (17.5). Subchondritic or approximate chondritic Nb/Ta ratios are observed in mantle-derived plagioclase granites and alkaline granites related to the tectonic settings of rift or hot spots. General granites possess very low Nb/Ta (< 10), even Nb/Ta ≤ 1 for highly evolved granites. These data have revealed that some reservoirs with superchondritic Nb/Ta ratios may reside as budding-form in the mantle. The experimental data on the stability of rutile and rutile/melt Nb and Ta partitioning do not support the view that subducted rutile-bearing eclogite is a superchondritic Nb/Ta reservoir in the deep mantle.

Key words: Nb; Ta; geochemistry; partitioning coefficient of Nb and Ta in rutile; mafic dike swarm; large igneous province; high evolved granites

0 引 言

Nb、Ta 均属高场强元素, 它们具有相同的电价 (+5) 和离子半径 (0.64Å)^[1], 负电性相近 (Nb 为 1.6, Ta 为 1.5), 因此, 它们是地球化学性质非常相似的元素对, 在各种地质过程中具有非常相似的化

学行为, Nb/Ta 比值在多种地质体系, 包括其岩浆体系中基本保持恒定, 成为判别源区物质的重要地球化学指标之一^[2-5]。

在 Nb、Ta 地球化学研究中存在一个难题或谜 (Paradox), 即地球圈层的 Nb、Ta 质量平衡难题。大量研究表明, CI 型球粒陨石的 Nb/Ta 比值为 17.3 ~ 17.6, 它代表了地球的平均值, 原始地幔

收稿日期(Received): 2008-05-22; **改回日期(Revised):** 2008-05-29; **接受日期(Accepted):** 2008-05-29

基金项目: 国家自然科学基金 (40773018); 国家重点基础研究发展计划项目 (2006CB411303)

作者简介: 赵振华 (1942-), 男, 研究员、博士生导师, 地球化学专业。

* **通讯作者(Corresponding author):** ZHAO Zhen-hua, E-mail: zhzhao@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290084

(PM) 的 Nb/Ta 比值为 $17.5^{[6-8]}$, 亏损地幔 (DM) 为 $15.5 \pm 1.0^{[9]}$, 大陆地壳 Nb/Ta 比值明显低于上述值, 为 $10 \sim 14^{[9-10]}$ (表 1)。因此, 按质量平衡考虑, 在下地幔深部应该存在一个具有高于原始地幔 Nb/Ta 比值的储库。Rudnick *et al.* ^[9] 认为该储库为由俯冲板片熔融后形成的含金红石的榴辉岩, 其 Nb/Ta 比值在 $19 \sim 37$ 之间, 它存在于核 - 幔边界。Wade *et al.* ^[11] 则认为 Nb 是弱亲铁元素, 它可以进入到地核中, 因此, 高 Nb/Ta 比值的储库应在地核中。然而, 上述解释与近些年来有关榴辉岩相条件下 Nb、Ta 的主要携带矿物金红石的实验资料不符, 这些资料表明: 金红石的 Ta 分配系数高于 Nb, 即 $D_{Ta} > D_{Nb}$, 因此, 含金红石的榴辉岩不具有高 Nb/Ta 比值^[12-13]。

表 1 Nb、Ta 在陨石和地球中的分布

Table 1 Parameters of Nb and Ta in CI chondrite and the earth

项 目	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	资料来源
CI 型球粒陨石	0.246	0.014	17.6 ~ 17.3	[6]
原始地幔 (PM)	0.713	0.041	17.5	[7]
硅酸盐地球			17.8	[7]
亏损地幔 (DM)	0.12 ~ 0.35	0.007 ~ 0.022	15.5	[9]
大陆地壳	8.6	0.7	12.3	[9]
大陆地壳	11	1.0	11.0	[10]
洋岛玄武岩 (OIB)	48.0	2.70	17.8	[6]
N-MORB	2.33	0.132	17.7	[6]
E-MORB	8.30	0.47	17.7	[6]

在宏观上, 对各种不同类型、不同来源、不同构造环境形成的岩浆岩的 Nb、Ta 含量特点分析, 结合微观上对不同成分体系、不同温度、压力条件下的 Nb、Ta 分配的实验模拟研究, 有助于解开 Nb-Ta 这个元素对在整个地球中的地球化学行为之谜。这些资料表明, Nb、Ta 在岩浆、热液及变质等作用过程中显示了较复杂的地球化学行为。许多情况下, 例如板块俯冲过程、超高压变质过程, Nb、Ta 之间发生了明显的分异^[14]。本研究拟重点分析 Nb、Ta 在岩浆及相关过程中的异常地球化学行为——明显富集或亏损, 从而导致 Nb/Ta 比值强烈偏离原始地幔、亏损地幔及地壳比值——Nb/Ta > 17.5 或 Nb/Ta < 10 的异常特点, 为探索 Nb-Ta 在地球圈层中的质量平衡提供参考资料。

1 基性岩墙 (脉) 群

基性岩墙 (脉) 群是在伸展背景下, 来自岩石圈

或软流圈地幔的岩浆侵入体, 是岩石圈伸展的重要标志。1985 年在多伦多召开了第一届国际岩墙群大会, 1987 年设立了国际对比 IGCP257 计划。基性岩墙 (脉) 群在地质历史中均有分布, 以元古宙规模最大, 其延伸可达几百甚至千余千米, 如加拿大克拉通的 Mackenzie 岩墙群长达 1500 km, 一般也达数千千米。岩墙群的伸展量多为 5% ~ 10%, 有的甚至超过 30%^[15]。岩墙 (脉) 群是地幔过程的重要构造 - 热事件产物, 因而为研究地幔演化提供了一个窗口。

我国不同时代的岩墙 (脉) 群分布广泛, 研究较多的是元古宙和晚中生代的基性岩墙 (脉) 群, 如南太行山^[16] (~ 1.8 Ga); 中条山、嵩山^[17] (1.75 Ga) 及武当山^[18] (782 Ma) 等。对晚中生代基性岩墙 (脉) 群的研究主要集中在华南和东部沿海, 地区涵盖了辽东、山东东部、闽浙粤沿海、海南岛、湘东北、赣西北以及北京北等地^[19-33]。这些岩石主要属基性岩, 少量属中基性, 在岩石系列上主要属拉斑质或橄辉玄武岩 (Shoshonitic), 有的甚至达到超钾质 (如辽东半岛)^[33]。这些基性岩墙 (脉) 群的显著特点是 Nb/Ta 比值较高, 近于或明显高于原始地幔值 17.5, 多数在 20 左右 (表 2), 也明显高于岛弧火山岩, 这与地壳, 特别是花岗岩的低 Nb/Ta 比值形成鲜明对比。

上述基性岩墙 (脉) 群的 Sr、Nd、Pb 同位素组成资料 (表 2) 提供了源区物质组成特点。由表 2 可以看出, 它们的 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i 值一般较高, 多在 0.7050 ~ 0.7100 之间, $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值均为负值 0。根据这些特点可以推测它们的源区应为受软流圈小体积熔体交代的岩石圈地幔。已发表的少量 Hf 同位素组成 ($\epsilon_{\text{Hf}}(t) < 0$) 表明其源自拆沉的下地壳在岩石圈发生熔融形成的熔体交代岩石圈地幔, 或古老的再富集的岩石圈地幔的重熔形成高 Nb/Ta 比值熔体^[33]。

刘勇胜等^[34]较系统研究了华北克拉通新太古代和古元古代基性火山岩的 Nb、Ta 和 Nb/Ta 比值变化特点, 发现它们的 Nb/Ta 比值具有明显的太古宙 - 元古宙界限变化特点, 新太古代基性火山岩高场强元素与 TiO₂ 相关性较弱, Nb/Ta 比值高 (18.8 ± 1.2), 古元古代基性火山岩 Nb、Ta 含量明显高于新太古代, 并与 TiO₂ 呈高度正相关, Nb/Ta 比值降低为 15.6 ± 2.9 。研究结果显示, 新太古代基性火山岩应源于正常橄辉岩在石榴子石稳定域内的部分熔融, 而古元古代的基性火山岩的源区发生了富 Ti 矿物参与的交代富集作用。全球范围 Nb/Ta 在亏损地幔和大陆地壳中的非补偿性特点应主要形

表2 我国某些基性岩墙(脉)群 Nb、Ta 地球化学及相关资料

Table 2 Nb, Ta and related geochemical data for mafic dyke swarms in China

产地	岩石类型	年龄 (Ma)	样品数	Nb($\times 10^{-6}$)	Ta($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	平均	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	资料来源
武夷山	玄武岩, 玄武安山岩	782 ± 164 (Sm-Nd)	22	4.2 ~ 53	0.14 ~ 3.28	15.2 ~ 42.7	22.4	0.7030 ~ 0.7061	0.51 ~ -3.83	[18]
南太行山	拉斑质	1765 ~ 1780 (Ar/Ar)	7	3.76 ~ 4.67	0.21 ~ 0.26	17.8 ~ 18.9	18.2	0.7040 ~ 0.7050	-2.75 ~ -5.52	[16]
南太行山	拉斑质	1765 ~ 1780 (Ar/Ar)	15	3.99 ~ 6.41	0.25 ~ 0.62	13.4 ~ 17.3	15.3	0.7045 ~ 0.7053	-0.60 ~ 5.14	[16]
中条山 - 嵩山	玄武粗面安山岩	1750	10(高分异)	6.76 ~ 19.9	0.30 ~ 1.03	17.7 ~ 23.4	20.30	0.7046 ~ 0.7066	-6.5 ~ 8.1	[17]
中条山 - 嵩山	玄武安山岩	1750	8(低分异)	5.92 ~ 10.2	0.33 ~ 0.61	17.9 ~ 20.6	18.90	0.7006 ~ 0.7064	-6.2 ~ 8.1	[17]
湘东北		86.19 ~ 136.6 (Rb-Sr)	8	9.31 ~ 94.96	0.51 ~ 5.54	17.9 ~ 26.9	19.2			[19]
琼南	橄辉玄粗质	80.5 ~ 81.4	18	13.7 ~ 19.4	0.65 ~ 0.92	20.4 ~ 22.2	21.5	0.7079 ~ 0.7084	-2.27 ~ 3.22	[20]
胶东蓬莱乔	橄辉玄粗质	119.6 (Rb-Sr)	16	6.46 ~ 13.02	0.30 ~ 0.57	16.1 ~ 22.6	19.9	0.7096 ~ 0.7118 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	-20.2 ~ +1.3 (ϵ_{Nd})	[21]
锡矿山			5	26.3 ~ 31.4	1.35 ~ 1.47	19.1 ~ 21.4	20.2			[29]
甘肃北山	煌斑岩	220 ~ 240 (Rb-Sr)	3	10.8 ~ 20.92	0.63 ~ 1.26	16.2 ~ 19.4	17.3			[23]
新疆昭苏北	辉绿岩		3	4.88 ~ 5.85	0.26 ~ 0.37	14.8 ~ 18.9	16.6			[24]
山东威海	斜煌岩	88(K-Ar) ~ 96	5	6.97 ~ 13.5	0.35 ~ 0.63	19.7 ~ 20.6	20.4	0.7076 ~ 0.7084	-10.4 ~ 11.0(5)	[27, 28]
山东烟台	斜煌岩	93 (K-Ar)	4	8.21 ~ 9.17	0.38 ~ 0.43	19.5 ~ 22.7	20.9	0.7087 ~ 0.7098	-16.5 ~ -7.6(2)	[27, 28]
山东龙口	辉长岩	93 ~ 96 (K-Ar)	13	4.42 ~ 13.0	0.32 ~ 1.29	19.2 ~ 24.1	21.6	0.7087 ~ 0.7098	-12.7 ~ -16.2(4)	[27, 28]
山东淄川	辉长岩, 辉绿岩		4	4.53 ~ 7.73	0.21 ~ 0.33	18.0 ~ 23.8	20.8			[27, 28]
山东蒙阴	辉长岩		2	2.97 ~ 4.73	0.14 ~ 0.20	21.2 ~ 23.7	22.5			[27, 28]
赣西北			11	2.12 ~ 14.0	0.13 ~ 0.73	15.1 ~ 19.7	17.4			[22]
南口 - 古崖居	橄辉玄粗质	128 (Rb-Sr)	12	17.97 ~ 33.88	0.88 ~ 1.93	17.6 ~ 21.4	19.9	0.7055 ~ 0.7059	-8.6 ~ 13.9(3)	[30]
闽西	辉绿岩		17	6.09 ~ 12.9	0.36 ~ 0.79	15.5 ~ 18.8	16.8			[31]
福建文成	辉绿岩	94	8	8.64 ~ 11.33	0.50 ~ 0.63	16.3 ~ 19.3	17.8	0.7090 ~ 0.7097	-4.7 ~ -7.7	[32]
福建永泰	辉绿岩	87	3	9.65 ~ 10.97	0.54 ~ 0.61	17.7 ~ 17.9	17.8	0.7080 ~ 0.7084	-3.4 ~ -4.6	[32]
辽东半岛	拉斑质	213	12	12.9 ~ 47.7	0.8 ~ 2.5	16.5 ~ 19.1	17.7	0.7060 ~ 0.7153	-0.8 ~ -6.5	[33]
辽东半岛	高镁安山质	213	3	5.6 ~ 6.4	0.3 ~ 0.3	18.7 ~ 21.3	20.0	0.7063 ~ 0.7072	-3.0 ~ -9.5	[33]
辽东半岛	橄辉玄粗质	213	2	26.1 ~ 30.8	0.9 ~ 1.2	25.7 ~ 29.0	27.4	0.7061 ~ 0.7063	-13.2 ~ -13.4	[33]
华北克拉通	基性火山岩	太古宙	102	3.78 ~ 7.31	0.21 ~ 0.47	16.2 ~ 20.6	18.8 ± 1.2			[34]
华北克拉通	基性火山岩	元古宙	56	4.61 ~ 8.05	0.28 ~ 0.92	8.9 ~ 17.9	15.6 ± 2.9			[34]
托云	基性麻粒岩	80 ~ 125 Ma(下交点) LA-ICPMS	9	0.58 ~ 52.4	0.04 ~ 2.85	14.5 ~ 24.4	22.0			[26]

成于后太古宙。

综合上述, 基性岩墙(脉)群及太古宙基性火山岩源区可能分别是平衡这种 Nb/Ta 补偿特征的地球化学储库之一。

2 碱性岩

沿深大断裂或裂谷带常分布有 SiO₂ 不饱和、含多种碱性暗色矿物和副长石矿物的碱性杂岩(包括碳酸岩), 它们的显著特点是强烈富集 Nb 和 Ta, 特别是 Nb, 可大于 100×10^{-6} , Nb/Ta 比值很高, 可达 30, 显著高于原始地幔值 17.5(表 3)。如秦岭嵩县-卢氏的辉石正长岩 Nb/Ta 比值 15.5~27.9, 平均值为 18.4。而西藏北部羌塘、松潘-甘孜到北昆仑地区的新生代钾质、超钾质火山岩 Nb 可达 80×10^{-6} , Nb/Ta 比值高达 65.6, 平均值 30(表 3)^[35-41]。西秦岭的钾霞橄英长岩, Nb 高达 152×10^{-6} , Nb/Ta 比值高达 29, 平均值 20^[37]。秦巴地区的岩浆碳酸岩明显富集 Nb, 最高为 135×10^{-6} , Nb/Ta 比值可高达 194, 平均值 112, 显示了 Nb 的强烈富集^[39]。上述岩石的大量 Sr、Nd 同位素和少量 Hf 同位素组成, 均提供了这些碱性岩源区密切与软流圈地幔有关, 软流圈地幔交代岩石圈地幔是控制这些强烈富集 Nb 和 Ta 及高 Nb/Ta 比值的碱性岩岩浆形成的重要因素。

3 大火成岩省火山岩

Coffin *et al.*^[42]提出的大火成岩省(LIPs)是指连续的、体积庞大的、由镁铁质火山岩及其伴生的侵入岩所构成的岩浆建造, 其中大陆溢流玄武岩(CFB)和大洋高原玄武岩最引人注目, 前者如西伯利亚暗色岩、德干高原玄武岩、北美哥伦比亚河玄武岩, 我国的峨眉山玄武岩; 后者如西太平洋的 Ontong Java 大洋高原玄武岩和印度洋的 Kerguelen 高原玄武岩等。如此大规模的幔源岩浆活动在很大程度上与地幔柱活动有关。我国峨眉山玄武岩和 Ontong Java 玄武岩的 Nb、Ta 及相关地球化学资料列于表 4^[43-49]。峨眉山玄武岩被认为是晚古生代(二叠纪)与地幔柱活动有关的最重要的大火成岩省之一^[43-45, 50], 其玄武岩划分为高钛(HT)和低钛(LT)两种类型, 前者形成时间略早于后者。它们的 Nb/Ta 比值(15.5~18.4)近于或低于原始地幔值, 其中 LT2 型低钛玄武岩的 Nb/Ta 比值(17.0~18.4)略高于 LT1 型低

钛玄武岩(15.5~16.4)和高钛玄武岩(16.4), Sr-Nd 同位素组成显示低钛和高钛玄武岩的岩浆源区有一定差异, 低钛玄武岩 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值较低, 为 $-0.34 \sim -3.76$, ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i 较高, 为 0.705~0.708; 而高钛玄武岩 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值略高, 为 $-1.17 \sim 0.43$, ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_i 值低, 为 0.705~0.706, 表明低钛玄武岩可能为富集的岩石圈地幔, 而高钛玄武岩主要源自地幔柱, 总体特征上, 它们是地幔柱-岩石圈相互作用的产物^[47-48]。

其中的苦橄岩 Nb/Ta 比值较低, 为 14.3, 但 Sr、Nd 同位素显示了较为亏损的特点, 由其所含铬尖晶石计算的初始熔融温度为 $1630 \sim 1680 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[46], 在这种高温下, 与亏损岩石圈地幔反应强烈可能是导致 Nb/Ta 比值降低的主要因素。

Ontong Java 大洋高原(OJP)玄武岩的 Nb/Ta 比值(15.6~16.3)显示了与峨眉山玄武岩非常相似的特点, 近于或低于原始地幔值, Sr、Nd 同位素显示了较明显的亏损特点。更为特征的是, 这个世界上面积最大的大火成岩省(面积 $2 \times 10^6 \text{ km}^2$)的 Nb/Ta 比值非常均一, 在发表的 77 个数据中, Nb/Ta 比值平均误差(2 σ)仅为 1.6~1.8。解释这种大规模的均一的大洋高原玄武岩成分的流行模式是源于下地幔和地幔柱柱头, 即橄榄岩质原始地幔在非常热的地幔柱头作用下经 30% 熔融形成^[47-48]。

4 俯冲带火成岩的 Nb/Ta 比值

4.1 富(高)铌玄武岩(N(H)EB)

20 世纪 90 年代以来, 随着埃达克岩(adakite)的发现, 又相继在哥斯达黎加、墨西哥、巴拿马和菲律宾棉兰老岛发现了与之密切相关的高铌(HNB)或富铌(NEB)玄武岩^[51-53], HNB 的 Nb 含量大于 20×10^{-6} , NEB 的 Nb 含量为 $(7 \sim 16) \times 10^{-6}$, Wang *et al.*^[54]和张海祥等^[55]在东、西天山和阿尔泰发现了富铌玄武岩, Nb 最高含量达 20×10^{-6} ^[54-55]。富铌玄武岩与普通岛弧玄武岩的明显不同是 Nb 含量高, 即具有相对高的 Nb(一般大于 7×10^{-6})和 Ti(1%~2%), 大离子亲石元素(LILE)与高场强元素(HFSE)的比值 LILE/HFSE 低, $\text{La}/\text{Nb} < 2$ ^[56-57]。在原始地幔标准化的微量元素蛛网图中表现为 Nb 的相对富集(或弱的 Nb 负异常), 以及无 Ti 到正 Ti 的异常。与此相关, Nb/Ta 比值明显升高, 如东天山土屋-延东富铌玄武岩的 Nb/Ta 比值达 29.0, 阿尔

表3 我国某些碱性岩 Nb、Ta 地球化学及相关资料

Table 3 Nb, Ta and related geochemical data for alkaline igneous rocks in China

产地	岩石类型	年龄 (Ma)	样品数	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	平均	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	资料来源
安徽南部	橄辉玄武岩	110~130	7	10.56~44.54	0.52~2.67	14.8~20.3	16.9	0.7059~0.7125	-4.98~-10.4	本研究
西南天山, 托云	碧玄岩	120~50	2	35.13~38.97	2.58~4.50	22.7~25.8	24.3			[38]
西南天山, 托云	响岩	120~50	3	141.6~153.6	5.18~5.68	26.6~30.8	28.2	0.7051	+5.31	[38]
西南天山, 托云	碱玄岩	120~50	6	26.12~71.05	1.10~2.36	23.6~51.5	30.9	0.7041~0.7047	+3.46~+3.94	[38]
西秦岭	钾霞橄黄长岩	22	15	98.0~152.0	4.32~9.30	15.7~28.5	20.4	0.7038~0.7094	-3.40~+5.58	[37]
西藏南部米巴勒	超钾煌斑岩		10	34.0~63.0	1.83~3.24	18.0~19.8	18.8			[35]
西藏南部茶孜	超钾煌斑岩		12	50.4~80.6	2.70~4.54	17.2~19.8	18.2			[35]
羌塘, 松潘-甘孜, 北昆仑	钾质-超钾质火山岩	0.28~39.9	20	21.9~80.5	0.69~3.72	17.2~65.6	29.6	0.7072~0.7090	-4.04~-11.8	[36]
秦巴地区	碳酸盐类	206~305	6	6.4~135	0.1~1.1	64~194	112	0.7057		[39]
秦巴地区	超镁铁煌斑岩		5	118~129	4.4~5.7	22.0~25.5	23.3			[39]
山西紫金山	二长岩, 透辉正长岩, 含霞石正长岩	127	10	7.9~17.4	0.57~1.04	16.7~36.6	18.3	0.7043~0.7052	-3.50~-11.6	[40]
河南嵩山-卢氏	辉石正长岩	中元古代	7	6.1~122	0.36~7.21	15.5~27.9	18.4			本研究
中国正长岩			4 (15个样品组合)	19	1.1	17.3	17.3			[41]
中国碱性正长岩			4 (33个样品组合)	48	2.6	18.5	18.5			[41]

表4 大火成岩省及溢流玄武岩 Nb、Ta 地球化学及相关资料

Table 4 Nb, Ta and related geochemical data for basalts of large igneous province and flood basalts in China

产地	岩石类型	年龄 (Ma)	样品数	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	平均	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	资料来源
峨眉山金平	低钛玄武岩(LT1)	258	5	13.96~17.39	0.88~1.08	13.6~16.1	15.5	0.7073~0.7078	-5.56~-6.74	[44, 45]
峨眉山金平	低钛玄武岩(LT2)	258	9	14.34~26.43	0.81~1.49	15.7~17.8	17.0	0.7060	-4.49	[44, 45]
峨眉山宾川	低钛玄武岩(LT1)	258	19	7.9~20.5	0.50~1.12	15.5~18.3	16.4	0.7063~0.7068	-0.34~-3.76	[43]
峨眉山宾川	低钛玄武岩(LT2)	258	9	11.0~21.0	0.66~1.40	16.7~19.6	18.4	0.7050~0.7060	-0.35~-1.18	[43]
峨眉山宾川	高钛玄武岩(HT)	258	15	25.8~68.0	1.47~4.14	16.0~17.0	16.4	0.7049~0.7064	-1.17~+0.43	[43]
峨眉山丽江	普橄岩	250	18	8.0~31.5	0.56~2.06	11.1~16.9	14.3	0.7039~0.7052	-1.0~+4.0	[46]
峨眉山丽江	低钛玄武岩	250	15	20.0~45.3	0.29~2.80	15.5~19.6	16.5	0.7042~0.7052	-1.1~+3.8	[46]
OntongJava, CODPLeg192	玄武岩	122	47	2.06~5.87	0.127~0.363	12.2~18.0	16.3±1.6	0.7025~0.7098	+4.0~+6.5	[48]
OntongJava, Site289, 803, 807	玄武岩	122	30	2.48~6.73	0.156~0.380	14.1~18.4	15.6±1.8			[48]
北京西山南大岭	溢流玄武岩	197±6	13	11.87~34.57	0.61~1.58	15.8~21.9	19.1	0.6985~0.7081	-5.0~-13.8	[49]

泰富蕴南的富铌玄武岩 Nb/Ta 比值 14.5 ~ 19.2 (平均 17.4); 表 5 中, 西天山阿拉套富铌玄武岩 Nb/Ta 比值 13.9 ~ 17.2 (平均 15.9), 均高于同区的岛弧火山岩和埃达克岩 16.6 和 9.2。这种特点与普通岛弧玄武岩明显的 Nb、Ta、Ti 亏损 (明显负异常, $La/Nb > 1.4^{[58]}$) 形成显明对比。由于富铌玄武岩与埃达克岩密切共生, 因此, Nb 的富集是由于俯冲板片熔融形成的埃达克岩浆交代地幔楔橄榄岩而成, Nb、Ta、Ti 在这种钠质的埃达克熔体中的分配系数明显高于共存的流体, 例如, Nb、Ti 在流体与安山质熔体间的分配系数分别小于 0.004 ~ 0.005 和 0.005 ~ 0.026^[59]。富 Nb、Ta、Ti 的熔体交代地幔楔可形成富 Nb、Ta、Ti 和 Nb 的角闪石 - 钛铁矿或角闪石、富铁斜方辉石^[52, 56, 57], 所形成的熔体 Nb/Ta 比值可高达 33^[60], 这种受熔体交代的地幔楔的熔融形成富铌玄武岩。相反, 受俯冲板片流体交代的地幔楔熔融, 由于流体 Nb、Ta、Ti 等高场强元素的强烈亏损, 是造成普通岛弧火成岩 Nb、Ta、Ti 亏损的主要原因^[61]。

Castillo *et al.*^[62] 对菲律宾南部的岛弧火山岩研究揭示, 地幔楔是不均一的, 存在似 MORB 亏损高场强元素和不相容元素的区域和似 OIB 的富集区域, 它们不同程度的混合可形成富铌玄武岩。

4.2 高压变质带

脱水作用是板块俯冲 (洋 - 陆、陆 - 陆) 过程中的重要作用之一。近年来的研究表明, 在这种俯冲带深部形成高压变质带岩石的脱水过程可形成富 Ti、Nb、Ta 等高场强元素的流体, 例如, Gao *et al.*^[63] 在西天山高压变质带榴辉岩中发现了含厘米级放射状、柱状金红石的分凝体和脉体。从榴辉岩到分凝体和脉体, 按不同距离 (7.3 cm → 5.7 cm → 3.7 cm → 2.8 cm → 1.5 cm → 分凝体) 做了系统分析, 发现 Ti、Nb、Ta 等元素逐渐降低, $TiO_2(\%)$: 0.80 → 0.87 → 0.69 → 0.52 → 0.41 → 0.36; Nb($\times 10^{-6}$): 2.77 → 2.87 → 2.22 → 1.42 → 1.14 → 1.02; Ta($\times 10^{-6}$): 0.21 → 0.20 → 0.16 → 0.11 →

0.088 → 0.078; Nb/Ta 比值变化不明显, 范围为 14.7 ~ 12.8, 呈逐渐降低的趋势。对脉体中矿物的结构和成分分析表明, 受裂隙控制, 富 Nb、Ta、Ti 的流体迁移的距离为厘米级, Si-Al-Na-F 络合物是促成 Ti-Nb-Ta 溶解的重要催化剂, CO₂ 的加入诱发了金红石的沉淀。Henry *et al.*^[64] 发现一个含金红石的榴辉岩脉的 Nb/Ta 比值比围岩低, 认为这可作为在金红石存在时 Nb、Ta 是活动的标志。上述资料表明, 俯冲过程中由蓝片岩相到榴辉岩相释放的流体具有多样性, 既有传统认识的富大离子亲石元素 (LILE)、贫高场强元素的流体, 也有富高场强元素 (Ti-Nb-Ta) 的流体。

在陆 - 陆俯冲的大别 - 苏鲁超高压变质带中, Xiao *et al.*^[14] 对榴辉岩中的单颗粒金红石进行了 Nb、Ta 原位分析 (边 - 核 - 边), 发现 Nb、Ta 含量变化范围较大, 分别为 $338 \times 10^{-6} \sim 280 \times 10^{-6}$, $23.8 \times 10^{-6} \sim 248 \times 10^{-6}$, Nb/Ta 比值范围为 5.4 ~ 29.1, 平均 9.8 ± 0.6 。这种变化表明, 在金红石不存在的从蓝片岩 → 角闪岩 → 榴辉岩的前进变质作用过程中, Nb、Ta 发生了明显的分异, 过程中释放出低于球粒陨石 Nb/Ta 比值的流体, 迁移并被保存在较冷区域的榴辉岩区中的含水含金红石榴辉岩里; 而在高热区中的较干的榴辉岩 Nb/Ta 比值高于球粒陨石, 表明俯冲板块的 Nb/Ta 比值发生了分化。由于在金红石存在时 Nb、Ta 的溶解度很低^[65], 含水含金红石的榴辉岩的脱水不能将低的 Nb/Ta 比值带到大陆壳中, 因此, 可解释作为陆壳主要成分的 TTG 低 Nb/Ta 的原因。

Coltorti *et al.*^[66] 认为, 角闪石是了解俯冲带上方地幔楔中熔体和流体运移特点的理想工具的代表, 并可与板内环境的熔体/流体地球化学特点进行对比; 产于俯冲带上方地幔楔中的角闪石称作“S”型, 特点是亏损 Nb ($< 10 \times 10^{-6}$), Ti/Nb、Zr/Nb 比值高于球粒陨石, Nb/Ta 比值较低, 变化大 (5.6 ~ 19.8); 而产于板内环境中的角闪石称为“I”型, 特点是富 Nb ($10 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$), Ti/Nb、Zr/Nb

表 5 新疆北部富 Nb 玄武岩 (NEB) Nb、Ta 地球化学及相关资料

Table 5 Nb, Ta and related geochemical data for Nb-enriched basalts in northern Xinjiang, China

产地	年龄 (Ma)	样品数	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	平均	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) _i	$\epsilon_{Na}(t)$	资料来源
西天山阿拉套	320	4	5.87 ~ 12.90	0.40 ~ 0.72	13.9 ~ 17.2	15.9	0.7046 ~ 0.7063	+6.41 ~ +8.04	本研究
西天山骆驼沟	320	3	4.81 ~ 10.6	0.40 ~ 0.82	12.1 ~ 13.8	13.0	0.7031 ~ 0.7067	+3.46 ~ +6.20	本研究
东天山土屋 - 延东	320	3	6.9 ~ 7.5	0.24 ~ 0.49	15.2 ~ 29.0	24.4	0.7034 ~ 0.7038	+5.59 ~ +9.65	本研究
阿尔泰富蕴	441	5	12.6 ~ 20.9	0.81 ~ 1.14	14.5 ~ 19.2	17.4	0.7039	+4.84 ~ +5.24	[55]

比值低于球粒陨石, Nb/Ta 比值高 (16.5~24.5)。

5 花岗岩类

花岗岩类是地壳中分布广泛的岩浆岩, 一般按其成分将其划分为 I 型、S 型和 A(碱性) 型及 M(幔源) 型等地球化学类型, 它们之间在 Nb、Ta 地球化学上显示不同的特点, 也明显不同于其他岩浆岩。

5.1 碱性花岗岩

碱性花岗岩以含碱性暗色矿物或明显富 K、Na 和高场强元素为特征, 它们主要源于地幔或地幔与下地壳的相互作用, 其形成的构造环境主要是非造山阶段的板内裂谷或地幔柱热点 (A₁ 型), 或板块汇聚带的后碰撞走滑、伸展环境 (A₂ 型)。与此相关, 它们的 Nb/Ta 比值呈现不同变化: 产于板内非造山环境的碱性花岗岩 (A₁ 型), 如阿尔泰布尔根^[67]、内蒙古巴尔泽^[68]、安徽南部及秦岭龙玉瞳, 由于其源区中有较多地幔物质或富集地幔物质的加入, 其 Nb/Ta 比值较高 (15.7~17.5); 而在后碰撞环境中形成的碱性花岗岩 (A₂ 型, 源区有大量下地壳) Nb/Ta 比值较低, 一般在 12 左右 (表 6)^[69-72]。

5.2 斜长花岗岩

产于蛇绿岩套中的斜长花岗岩 (大洋斜长花岗岩), 被普遍认为是源自地幔岩石, 20 世纪 80 年代以来的大量研究表明它们的形成机制具多样性, 包括了玄武岩浆结晶分异、高温剪切、俯冲洋壳脱水熔融和仰冲下沉积岩熔融等^[73]。在新疆和江西一些蛇绿岩套中的斜长花岗岩, 剪切熔融形成的斜长花岗岩 (新疆库尔提、卡拉麦里) Nb/Ta 比值低^[74-75], 平均值分别为 10.6 和 11.0, 而俯冲洋壳熔融形成的斜长花岗岩 (西天山巴音沟、江西西湾) Nb/Ta 比值高, 平均值分别为 15.0

表 6 我国不同类型碱性花岗岩和斜长花岗岩 Nb、Ta 及相关地球化学资料

Table 6 Nb, Ta and related geochemical data for different types of alkali-rich granites and plagioclase granite in China

产地	岩石类型	年龄 (Ma)	样品数	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	平均	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	资料来源
碱性花岗岩										
新疆布尔根	钠闪石花岗岩	342	3	28~92	1.5~5.0	18.0~18.7	18.4	0.7049	+0.62	本研究
新疆西准噶尔	铝质碱性花岗岩	296~305	13	2.64~12.4	0.36~0.97	9.1~17.2	12.8	0.6890~0.7030	+7.15	[69]
新疆萨北	碱性花岗岩	306±3	4	16.1~23.4	1.37~2.09	11.1~11.8	11.5		+4.9~+5.3	[70]
内蒙古巴尔泽	钠闪石花岗岩	125±2	14	137~1563	3~116	11.6~27.0	15.7	0.6980	+1.88~+2.4	本研究
安徽南部	碱性花岗岩	130~150	3	48.69~63.52	2.75~3.58	17.2~17.7	17.5	0.7056~0.7062	-4.9~6.6	本研究
江西全南	碱性花岗岩	164.6±2.8	3	375~424	3.36~3.73	11.2~11.4	11.2	0.7094~0.7097	-3.15~3.54	[71]
江西黎背	碱性花岗岩	176	11	21.5~50.5	1.64~4.80	7.7~15.0	10.0	0.7110	-0.78~6.55	[71]
福建新村	铝质碱性花岗岩	103.0±1.1	3	17~24	1.85~2.24	8.2~10.9	9.8	0.7060	-6.12	[72]
福建金刚山	铝质碱性花岗岩	92±3	4	22~32	2.38~2.88	9.7~11.1	10.8	0.7043~0.7104	-4.28~4.36	[72]
福建魁岐	碱性花岗岩	93±1	3	31.0~45.0	2.70~4.37	10.3~11.5	10.9	0.7030~0.7080	-2.54~5.21	[72]
福建桃花岛	碱性花岗岩	92.9±0.63	3	17.96~36.10	1.71~2.58	10.5~14.0	12.6	0.7125~0.7136	-9.05~9.27	[72]
斜长花岗岩 (蛇绿岩套中)										
江西西湾	斜长花岗岩	968±23	10	1.88~3.69	0.10~0.21	17.6~23.5	19.7		+4.9~+6.7	[73]
新疆巴音沟	斜长花岗岩	324.8±7.1	2	0.7~0.8	0.05~0.05	14.0~16.0	15.0	0.7037~0.7041	+8.36~+8.52	[75]
新疆卡拉麦里	斜长花岗岩	373±10	3	1.30~1.77	0.14~0.14	9.3~12.6	10.6		+9.42	[76]
新疆库尔提	斜长花岗岩	372±19	6	4.35~7.21	0.4~0.7	10.9~11.6	11.0			[74]

和 19.7(表 6)^[75-76]。

5.3 高演化花岗岩

I 型和 S 型花岗岩类的 Nb、Ta 含量较高, 特别是 Ta, 一般可达 $n \times 10^{-6}$, Nb/Ta 比值 ≤ 10 , 是岩浆岩中最低的^[77-79]。尤其是高演化的花岗岩, Nb、Ta 含量明显增加, Ta 更为富集, 形成花岗岩型 Nb、Ta 矿床。在我国已发现了多处中生代花岗岩型 Nb、Ta 矿床, 如江西宜春、姜坑里、葛源, 湖南香花铺, 广西栗木, 内蒙巴尔泽等。高演化作用还形成了一些与 W、Sn 有关的花岗岩, 如江西西华山、大吉山, 湖南柿竹园、香花岭等。这些高演化的花岗岩共同特点是 Nb/Ta 比值很低, Nb/Ta 比值的明显随岩浆演化程度增强而显著降低, 如 Nb/Ta 比值随 K/Rb、Eu/Eu* 降低而同步降低(表 7、表 8)^[77-81], 其稀土元素的组成呈现显著的四分组效应。在一个岩体中, 如宜春、姜坑里 Ta (Nb) 矿床, 西华山、大吉山 W-Nb-Ta 矿床等, 从早期到晚期, 或从岩体下部到顶部(垂直变化), 随演化程度增强, 岩体由黑鳞云母花岗岩演变为二云母花岗岩→白云母花岗岩→铁锂云母花岗岩(宜春岩体演化为锂云母花岗岩), Nb/Ta 比值均明显降低, Nb/Ta 甚至降低到 < 1(图 1)。

加拿大 Nova Scotia 与 Sn 成矿有关的过铝花岗岩由浅色二长花岗岩

及少量含黄玉的浅色花岗岩和赋存在浅色花岗岩中的云英岩组成^[82], Nb、Ta 含量随分离结晶作用增强 (Eu/Eu* 及 K/Rb 比值降低) 而明显增加 (Nb $9 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$, Ta $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$), Nb/Ta 比值明显降低(从 9.9 降低到 1.1), 变化约 9 倍, 以

表 7 华南某些中生代高演化花岗岩 Nb、Ta 及相关元素地球化学资料
Table 7 Nb, Ta and related geochemical data for high evolved granites in China

地点	岩石类型	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	K/Rb	Eu/Eu*
西华山 (据徐士进 ^[80])	早 粗粒黑云母花岗岩(A)	23.5	5.0	4.7	91.9	0.13
	↓ 中粒黑云母花岗岩(B)	29.0	10.0	2.9	50.0	0.03
	晚 细粒黑云母花岗岩(C)	30.5	10.5	2.9	54.2	0.04
姜坑里 (本研究)	含铁锂云母花岗岩(A)	74	127	0.58	10	0.07
	早 含铁锂云母钠长石花岗岩(B)	90	91	0.98	23	0.08
	↓ 含铁锂云母钠长石花岗岩(C)	77	82	0.94	16	0.09
	晚 铁锂云母富钠长石花岗岩(D)	81	45	1.8	36	0.15
	铁锂云母钠长石花岗岩(E)	88	44	2.0	28	
宜春 (本研究)	早 二云母花岗岩(A)	36	9	4.0	23.0	0.24
	↓ 白云母花岗岩(B)	63	58	1.1	19.0	0.12
	含锂云母花岗岩(C)	35	58	0.60	18.0	0.17
	晚 锂云母钠长石花岗岩(D)	60	146	0.41	7.0	0.03
世界高钙花岗岩(据 Turekian <i>et al.</i> ^[78])		20	3.6	5.6	229	
世界低钙花岗岩(据 Turekian <i>et al.</i> ^[78])		21	4.2	5.0	267	
酸性花岗岩(据 Vinogradov ^[79])		20	3.5	5.7	167	
华南花岗岩(352 个样品平均) ¹⁾		29	7	4.1	167	

注: 1) 中国科学院地球化学研究所, 1979。

表 8 高演化花岗岩 Nb、Ta 及相关参数垂直变化

Table 8 Vertical variations of Nb, Ta and related geochemical parameters of high evolved granites in China

内蒙古巴尔泽, 年龄 125 Ma (本研究)						
至地表 深度(m)	岩石类型	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	K/Rb	Eu/Eu*
67	富钠长石钠闪石花岗岩	1502	116	13	23	0.03
92	霞石钠闪石花岗岩	1563	114	14	21	0.03
110	钠闪石花岗岩	651	57	11	29	0.03
117	似斑状钠闪石花岗岩	478	28	17	40	0.03
121	钠闪石花岗岩	746	57	13	34	0.03
151	钠闪石花岗岩	333	23	15	37	0.03
190	钠闪石花岗岩	445	24	19	44	0.03
214	钠闪石花岗岩	305	17	18	72	0.04
245	钠闪石花岗岩	169	11	15	69	0.04
286	钠闪石花岗岩	109	6	18	84	0.04
大吉山, 年龄 (159 ± 5) Ma(据文献[81])						
标高(m)	岩石类型	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	K/Rb	Eu/Eu*
457	细粒白云母碱长花岗岩	59	152	0.39	23.6	0.12
417	细粒白云母碱长花岗岩	61	151	0.40	28.6	
367	细粒白云母碱长花岗岩	52	96	0.54	32.7	0.07
下伏	中细粒白云母碱长花岗岩	52	46	1.13	67.2	0.27
下伏	中粗粒黑云母二长花岗岩	29	11	2.64	144.2	0.55

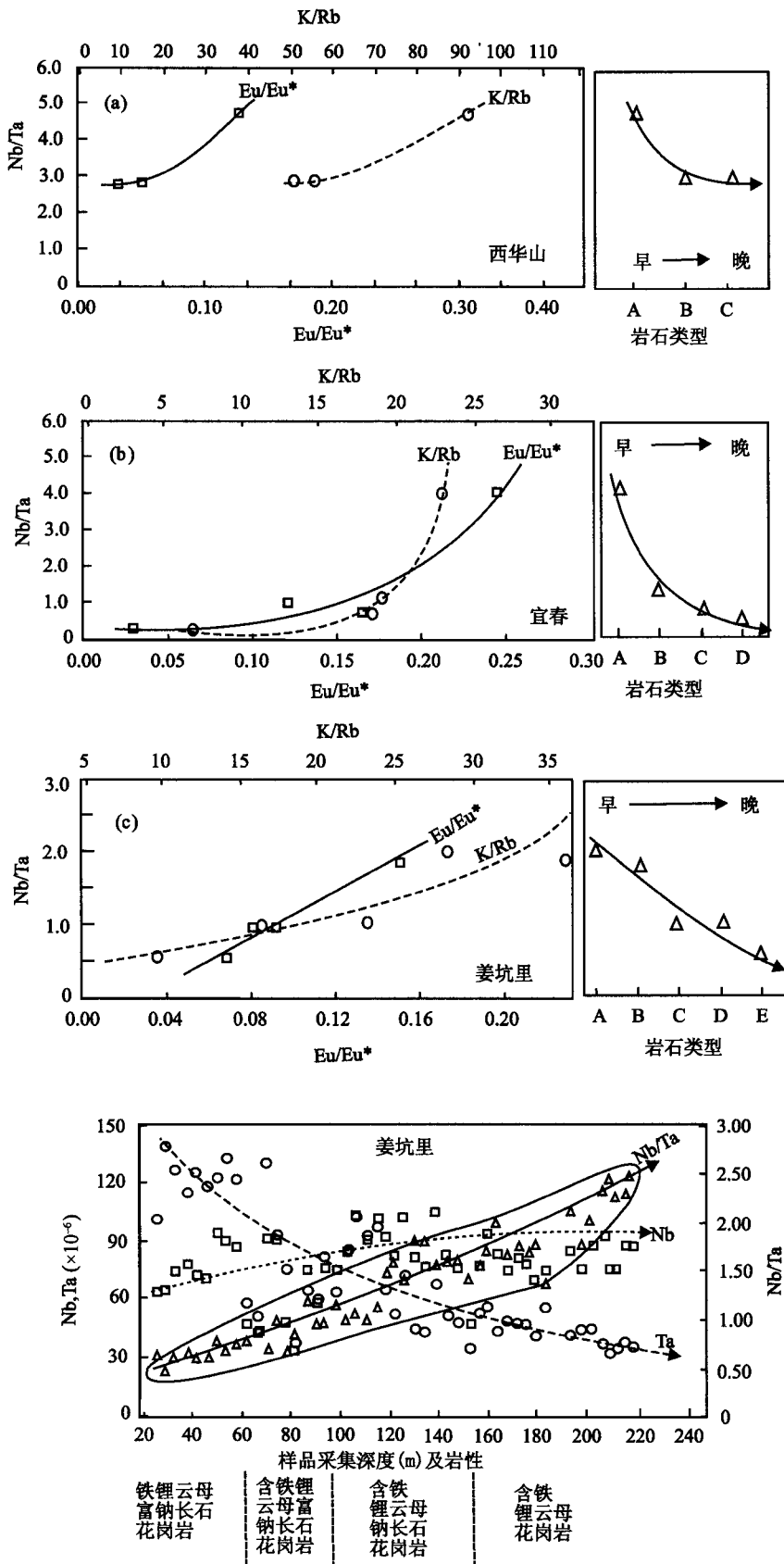


图1 宜春、姜坑里 Ta(Nb)矿床,西华山 W 矿床相关花岗岩 Nb/Ta 比值变化

Fig. 1 Variations of Nb and Ta contents and Nb/Ta ratios in Yichun, Jiangkengli and Xihuashan Ta(Nb)-bearing granites

图中 A、B、C、D、E 见表 7。

云英岩为最低(图 2)。Nb、Ta 特别是 Ta 的这种强烈富集和分异显示了与碱金属 Rb、Li 和挥发份 F 明显的正相关关系(图 2)。Nb/Ta 比值从岩体东北部(弱分异)向西南部(强分异)呈明显带状变化。

花岗岩类中包裹体成分分析为探讨 Nb、Ta 富集和分异作用提供了依据。Rickers *et al.*^[83] 对德国 Ehrenfriedersdorf 富 H₂O、B 和 F 的花岗岩包裹体进行了研究,在该体系的石英中发现了两类成分共轭的熔融包裹体 A 型和 B 型,其特点如下。

A 型:富 Si、过铝、贫水; Rb $14 \times 10^{-6} \sim 5436 \times 10^{-6}$; Nb $1 \times 10^{-6} \sim 232 \times 10^{-6}$, Ta $16 \times 10^{-6} \sim 1033 \times 10^{-6}$, Nb/Ta < 1 (0.004 ~ 0.16)。

B 型:贫 Si、过碱、富水; Rb $143 \times 10^{-6} \sim 5775 \times 10^{-6}$; Nb $2 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$, Ta $66 \times 10^{-6} \sim 1559 \times 10^{-6}$, Nb/Ta < 1 (0.03 ~ 0.19)。

可以看出 Nb、Ta 在熔融包裹体中高度富集,特别是 Ta, B 型包裹体中 Ta 含量高于 A 型,更显著的特点是 Nb/Ta 比值均小于 1 (0.004 ~ 0.19), 显示出 Nb、Ta 含量和 Nb/Ta 比值与碱金属 Rb 呈明显正相关(图 3)。多数微量元素主要分配于 B 型包裹体中,这与前述 Ta (Nb) 主要富集在过碱、富 H₂O 的浅色花岗岩中的情况一致。

成鲜明对比的是仅在伟晶阶段和早期(低温)热液阶段(中温)流体包裹体中检测到 Nb, 含量 $10 \times 10^{-6} \sim 29 \times 10^{-6}$, 晚期热液则在检测限之下; Ta 在各阶段流体包裹体中均未能检测出。

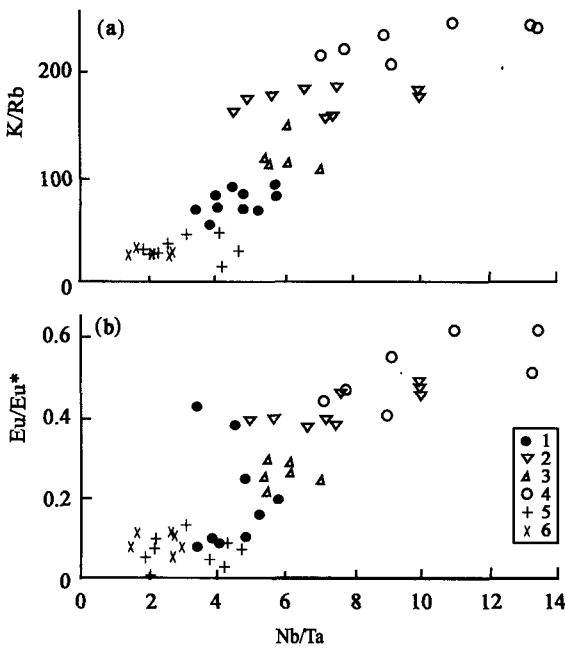


图 2 加拿大 Nova Scotia 花岗岩 Nb/Ta 比值与碱金属及分离结晶作用的关系^[82]

Fig. 2 Variations of K/Rb and Eu/Eu* vs. Nb/Ta in the Nova Scotia granite, Canada

1、2、3、4 - 浅色二长花岗岩；5 - 浅色花岗岩；6 - 云英岩。

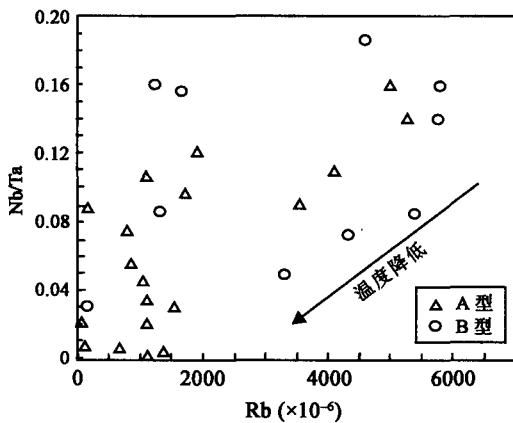


图 3 德国 Ehrenfriedersdorf 花岗岩两类熔蚀包裹体 Nb/Ta 比值与碱金属 Rb 的关系^[83]

Fig. 3 Plot of Nb/Ta ratio vs. Rb concentration in two types of melt inclusions of granite-pegmatite, Ehrenfriedersdorf, Germany

上述包裹体中 Nb、Ta 含量和比值的特点为 Nb、Ta 在高演化花岗岩岩浆中的地球化学行为提供了依据。

6 岩浆过程中 Nb、Ta 地球化学行为的实验研究

Nb、Ta 在不同类型岩浆形成过程中的地球化学行为模拟实验资料，为探讨 Nb、Ta 在不同岩浆过程

中的复杂地球化学特点提供了依据。

6.1 金红石饱和 TTG 熔体 TiO₂ 溶解度和金红石/熔体 Nb、Ta 分配实验

金红石是火成岩中最为富集微量元素 Nb、Ta 的副矿物，它的存在控制着共存岩浆的 TiO₂ 含量和 Nb、Ta 丰度以及 Nb/Ta 比值，因此，在金红石稳定条件下，TiO₂ 在岩浆中的溶解度以及 Nb、Ta 在金红石和熔体之间分配，对理解部分熔融和岩浆分离结晶过程中 Nb、Ta、Ti 演化、Nb/Ta 分异以及大陆壳形成和演化具有重要的意义^[13, 84-88]。我们近年来的实验证明，金红石控制变质玄武岩部分熔融过程中 Nb、Ta 的分配行为，是导致太古代大陆壳 TTG(英云闪长岩、奥长花岗岩、花岗闪长岩) Nb、Ta 负异常的必要残留相，并限定金红石仅仅在压力大约 1.5 GPa 以上才能稳定，金红石稳定的压力下限 (1.5 GPa) 指示 TTG/埃达克岩熔体必定产生在大约 50 km 以上，证明 TTG/埃达克岩浆是在相对较深的含金红石榴辉岩相条件下熔融产生。

为了限定 TTG 岩浆的产生温度以及金红石和熔体之间 Nb、Ta 分配行为和 Nb/Ta 分异作用，我们使用活塞圆筒高压实验技术以及电子探针和 LA-ICPMS 分析手段，在 1.5 ~ 3.5 GPa, 750 ~ 1250 °C 和约 5% ~ 30% H₂O 条件下实验研究了金红石饱和条件下 TTG 岩浆中 TiO₂ 溶解度以及金红石和 TTG 熔体之间 Nb、Ta 分配系数。结果表明：(1) TiO₂ 在金红石饱和 TTG 熔体中溶解度主要由温度和熔体组成控制，压力和 H₂O 含量具有轻微的影响；通过对比天然 TTG 岩石 TiO₂ 含量和实验的 TTG 熔体 TiO₂ 溶解度，限定 TTG 岩浆产生在 850 ~ 1000 °C (大部分可能在 900 ~ 950 °C 之间)。(2) Nb 和 Ta 金红石与熔体之间的分配系数 (D_{Nb} 和 D_{Ta}) 也主要由温度控制 (表 9)^[13, 84-86]，随着温度的下降， D_{Nb} 和 D_{Ta} 以及 D_{Nb}/D_{Ta} 均增加，从温度 ≥ 1050 °C 到 900 °C, D_{Nb} 和 D_{Ta} 从小于 100 增加到大于 200, D_{Nb}/D_{Ta} 从小于 0.6 ~ 0.7 增加到大于 1.0 ~ 1.1；在大部分 TTG 岩浆产生的温度 900 ~ 950 °C 之间， D_{Nb} 和 D_{Ta} 总体在 100 ~ 200，而 D_{Nb}/D_{Ta} 总体在 0.9 ~ 1.1；在温度小于 900 °C，实验很难达到平衡，没有获得理想的结果，但根据 D_{Nb} 和 D_{Ta} 随温度变化趋势， D_{Nb}/D_{Ta} 应当能够比 1.1 更大。(3) 在 1.5 ~ 3.5 GPa 压力范围和 67% ~ 72% SiO₂ 熔体组成范围，压力和熔体组成对金红石/熔体 Nb、Ta 分配系数没有明显的影响；H₂O 含量的增加能导致 D_{Nb} 和 D_{Ta} 以及 D_{Nb}/D_{Ta}

表 9 金红石 Nb、Ta 分配系数 (D) 实验资料
Table 9 Experimental data for partitioning coefficients of rutile

实验产物	样品数	Nb ($\times 10^{-6}$)	Ta ($\times 10^{-6}$)	Nb/Ta	D_{Nb}^L	D_{Ta}^L	$D_{Nb/Ta}$	资料来源
R73	金红石 R	5	15470	16767	0.92	94 ± 16	129 ± 25	0.73 [87]
	玻璃 L	15	163	131	1.24			
1933	金红石 R	7	25970	15596	1.00	307 ± 116	417 ± 138	0.74 [87]
	玻璃 L	12	85	62	1.37			
1934	金红石 R	5	9310	9801	0.95	57 ± 5	85 ± 9	0.67 [87]
	玻璃 L	9	164	116	1.41			
1939	金红石 R	5	9100	9315	0.98	51 ± 3	65 ± 7	0.78 [87]
	玻璃 L	9	179	144	1.20			
R76	金红石 R	4	15610	16848	0.93	216 ± 19	288 ± 27	0.75 [87]
	玻璃 L	8	77	64	1.20			
					26.5	44	0.63	[84]
					52.5	99.5	0.53	[86]
					102 ~ 540			[85]

注: 实验条件: Xiong^[87]为 900 ~ 1100 °C, 1.0 ~ 2.5 GPa, 初始物为天然玄武岩 + 2.5% H₂O; Green *et al.*^[84]为 1000 °C, 1.6 GPa, 初始物为安山岩; Jenner *et al.*^[86]为 1000 °C, 3.5 GPa, 初始物为英云闪长岩; Foley *et al.*^[85]为 900 ~ 1100 °C, 1.8 ~ 2.5 GPa, 初始物为英云闪长岩。

均轻微的减少。

上述实验结果对探讨 TTG 岩浆的产生条件和大陆壳 Nb/Ta 演化有重要的应用^[87]: (1) 温度和 H₂O 是触发板片熔融的关键, 板片熔融要求 H₂O 降低变质玄武岩的熔融温度, 在变质玄武岩的部分熔融域, 可能触发板片熔融的 H₂O 源包括来自板片之下橄榄岩层中蛇纹石的脱水作用以及板片变质玄武岩本身角闪石、金云母和黝帘石的脱水作用, 由哪一个或哪些含水矿物的脱水作用引起部分熔融取决于板片俯冲的 P - T 途径。TiO₂ 在金红石饱和 TTG 熔体中溶解度限定 TTG 岩浆产生在 850 ~ 1000 °C, 在产生 TTG 最可能的压力范围 (1.5 ~ 3.0 GPa), 除角闪石外, 其他含水矿物的稳定温度均小于 800 °C, 表明仅仅角闪石的脱水作用触发了板片熔融和 TTG 熔体的产生。前人的热模拟计算表明现代俯冲带年轻的洋壳熔融仅仅发生在玄武岩湿固相线附近低温条件, 可能由蛇纹石、角闪石和黝帘石的脱水作用引起, 而我们证明 TTG 岩浆产生在 850 ~ 1000 °C, 仅仅由角闪石的脱水作用引起。因此, 我们从实验的角度论证了太古代俯冲带与现代俯冲带板片熔融条件是有差异的, 并且太古代俯冲带的地温梯度比现代俯冲带地温梯度要高得多。(2) Nb 和 Ta 在金红石与熔体之间的分配系数主要由温度控制, 当温度 ≥ 1050 °C 时, D_{Nb}/D_{Ta} 小于 0.6 ~ 0.7 (表 9), 表明在相对贫 H₂O 的高温熔融条件下 (如拆沉下地壳熔融), 部分熔体的 Nb/Ta 将被抬高 (这种熔体对上地

幔的交代作用将导致其 Nb/Ta 增高, 如富 Nb 玄武岩的形成), 而含金红石榴辉岩残留体的 Nb/Ta 将降低; 在 900 ~ 950 °C 之间 (在部分 TTG 岩浆产生的温度区间), D_{Nb}/D_{Ta} 总体在 0.9 ~ 1.1, 表明在这一温度区间部分熔融将不导致含金红石榴辉岩残留体和部分熔体 Nb/Ta 比值明显的变化。由于天然 TTG 总体上是低 Nb/Ta 的 (比球粒陨石和 MORB 的 Nb/Ta 更低), 因此,

假如 TTG 是俯冲洋壳熔融的产物, 那么一个重要的结论是太古宙的 MORB 和地幔必定也是低 Nb/Ta 的。地球上所有能够取到样品的储库 (大陆壳、MORB、亏损地幔等) 均显示比球粒陨石低的 Nb/Ta, 质量平衡要求地球内部有高 Nb/Ta 比值的储库存在。上述金红石/熔体的 Nb、Ta 分配实验表明, 变质玄武岩部分熔融不可能导致含金红石榴辉岩残留体比其原岩明显更高的 Nb/Ta 比值。即使在温度 900 °C 以下, D_{Nb}/D_{Ta} 可能比 1.1 更大, 可能产生低 Nb/Ta 的部分熔体, 但由于 D_{Nb} 和 D_{Ta} 均大于 200, Nb、Ta 主要保存在含金红石榴辉岩残留体中, 残留体的 Nb/Ta 不可能显著抬高, 因此, 地球核-幔边界不存在 Rudnick *et al.*^[9] 认为的“高 Nb/Ta 含金红石榴辉岩储库”。

6.2 花岗岩浆中 Nb、Ta 地球化学实验研究

早在 20 世纪 60 年代, 前苏联学者就在常温常压下研究了 Nb、Ta 在碱性及酸性介质中的存在状态。在酸性溶液中, F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 对 Nb、Ta 的络合能力逐渐降低, Cl⁻、SO₄²⁻ 对 Nb 的络合能力大于 Ta, 只有在酸性氟化物介质中, Nb、Ta 才能以真溶液形式稳定存在。

王玉荣等^[89-90] 曾用钠长石花岗岩为初始物质, 在 800 °C, 130 MPa 条件下模拟 Nb、Ta 在浅色花岗岩浆结晶过程中的分配特点。实验表明, 钠长石花岗岩质岩浆在 800 °C 与饱和水或 HF 气热溶液平衡

时, 分配到气热相的 Nb、Ta 很少, 主要分配在熔体中。Nb、Ta 分配系数分别为: $D_{\text{Nb}}^{\text{m}} 0.01 \sim 0.14$, $D_{\text{Ta}}^{\text{m}} 0.004 \sim 0.015$, $D_{\text{Nb}}^{\text{m}} > D_{\text{Ta}}^{\text{m}}$; Nb、Ta 氟络合物可在超临界气相中存在。Ta 从熔体或从液相转入气相的能力强于 Nb, 而且碱金属 Li、Na 有利于 Ta 在气相中富集, 这为 Nb、Ta 在气热相中分离、Ta 在钠长花岗岩侵入体顶部富集提供了依据, 随温度下降 Nb、Ta 的氟络合物发生水解而形成矿化。

赵劲松等^[91]在 700 ~ 1000 °C, 100 ~ 400 MPa 进行了 Nb、Ta 在熔体和气液流体之间的实验, 结果也显示 Nb、Ta 在碱金属氟化物水溶液中溶解度均很低, 一般为 $n \times 10^{-6}$ 。在 900 °C 高温条件下, Nb、Ta 在流体中的溶解度比 800 °C 时高 1 ~ 3 倍, 但 Nb、Ta 主要分配进入铝硅酸盐熔体中。Ta 在流体和熔体间分配系数高于 Nb, $D_{\text{Nb}}^{\text{m}} > D_{\text{Ta}}^{\text{m}}$, $D_{\text{Nb}}^{\text{m}} 0.0019 \sim 0.081$, $D_{\text{Ta}}^{\text{m}} 0.023 \sim 0.103$ 。

Horng *et al.*^[92]开展了 Nb、Ta 等高场强元素在无水人造花岗岩熔体 ($\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) 和湿的与过铝流纹岩类似体系中溶解特征的实验, 结果显示 NbAlO_4 在过铝质熔体中活度高, KONb 在过碱熔体中活度高, 而 NbAlO_4 活度低; 在过铝质熔体中容易发生 $\text{Al}^{3+} + \text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{4+}$ 的置换反应, 因而使 Nb、Ta 容易进入金红石。在一个大气压、1400 °C 条件下, Ta、Nb 在金红石 (R) 和熔体 (m) 间的分配系数 $D_{\text{Nb}}^{\text{R/m}} > D_{\text{Ta}}^{\text{R/m}}$, 分别为 2.07 ~ 20.67 和 0.66 ~ 11.82。因此, 金红石的晶出将导致含金红石岩石 Nb/Ta 比值明显降低, 而与之平衡的残余溶液的 Nb/Ta 比值增加。与 Nb 相比, Ta 在金红石和熔体间的分配系数大于 Nb, 几乎是 Nb 的两倍, 这是由于 Ta 的分子极化能力 (αG) 比 Nb 弱 (Ta 为 24.27, Nb 为 26.24), Nb—O 共价键强于 Ta—O, 易于破坏金红石的结构。

孙卫东等¹⁾的初步实验显示, 在 0.5 GPa, 950 ~ 750 °C 温度梯度, 并有 H_2O 和 F 存在的情况下, Nb、Ta 可发生明显分异。

熊小林等^[93-94]的实验表明, 在花岗岩质岩浆-热液体系中, F 的流体/熔体分配系数小于 1 ($D_{\text{F}}^{\text{m}} 0.35 \sim 0.89$)。F 在残余熔体中的不断富集, 将导致熔体结构改变, 岩浆的固相线明显降低到 490 °C, 固相线温度的降低影响高场强元素在熔体中的活度系数, 减小了 Nb、Ta 等元素的晶体/熔体分配系数, 成为强不相容元素。Keppler 的实验表明^[95], 这将增大

锆石、金红石、锰铌铁矿、锰钽铁矿等副矿物的溶解度, 抑制这些矿物的生长和晶出, 从而使 Nb、Ta 等在残余熔体中达到富集, 而黄玉等富 F 矿物的析出, 使熔体中 F 明显降低, 破坏 Nb、Ta 等在熔体中的平衡, 导致 Nb、Ta 等独立矿物析出成矿。

然而, 有关花岗岩浆体系 Nb、Ta 的地球化学实验还存在困难, 因为在低于 900 °C 条件下, 对于富 Ti 矿物难以达到平衡, 影响了 Nb、Ta 分配系数的测定。目前, 有关金红石在流体中的分配系数资料是矛盾的, 如 Brenan *et al.*^[65] 给出的 $D_{\text{Nb}}^{\text{R/流体}} / D_{\text{Ta}}^{\text{R/流体}} > 1$, 而 Green *et al.*^[96] 给出的 $D_{\text{Nb}}^{\text{R/流体}} / D_{\text{Ta}}^{\text{R/流体}} < 1$ 。

Nb/Ta 分配于熔体中的可能形式是与 F、O 碱金属形成配合物, 如 NbO_3^- , TaO_3^- 等大阴离子团; 在酸性溶液中, F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对 Nb、Ta 络合能力逐渐降低, Cl^- 及 SO_4^{2-} 对 Nb 的络合能力大于 Ta^[91]。

7 结 语

(1) Nb、Ta 在源于不同源区(地壳、岩石圈、软流圈)的岩浆岩中的分布显示了复杂的图像, 表明在地球形成和演化过程中 Nb、Ta 发生了强烈分异。形成于不同时代的基性岩墙(脉)群、强烈富碱的碱性岩类及太古宙基性火山岩具有明显高于球粒陨石的 Nb/Ta 比值, 而花岗岩类, 特别是高演化的花岗岩, Nb、Ta, 尤其是 Ta, 可能发生明显富集, Nb/Ta 比值明显低于球粒陨石和陆壳平均值, 甚至 Nb/Ta < 1, 形成 Nb、Ta 矿床。

(2) 在俯冲带, 俯冲板片部分熔融形成富集 Nb、Ta 等高场强元素的熔体, 而俯冲板片脱水产生的流体既有富大离子亲石元素、贫 Nb、Ta 等高场强元素的, 也有富 Nb、Ta 等元素的。流体中组分的变化可导致 Nb、Ta 的分异。太古宙陆壳 TTG 岩浆产生在 850 ~ 1000 °C, 在产生 TTG 最可能的压力范围 (1.5 ~ 3.0 GPa), 除角闪石外, 其他含水矿物的稳定温度均小于 800 °C, 表明仅仅角闪石的脱水作用触发了板片熔融和 TTG 熔体的产生, 也表明太古宙俯冲带的地温梯度比现代俯冲带地温梯度要高得多。

(3) 不同类型岩浆岩 Nb/Ta 比值及同位素组成的明显变化, 表明在地壳、岩石圈地幔、软流圈地幔, 其热状态及流体含量均有差异, 可能存在不同 Nb/Ta 比值的地球化学储库, 它们类似于亏损地幔 (DM)、富集地幔 (EM)、高 U/Pb 比值 (HIMU) 或混合形成的 FOZO 等端元。这些储库可能呈“布丁”状

1) 孙卫东等, 铌钽分异与陆壳形成 (2007 年全国岩石学与地球动力学研讨会报告)。

散布在不均匀地幔圈层中,它们不同比例的混合可形成不同 Nb/Ta 比值的岩浆岩源区。

(4)金红石稳定压力下限为 1.5 GPa, Nb、Ta 在金红石与融体间的分配系数主要由温度控制。有关金红石稳定性及 Nb、Ta 分配的实验资料不支持地球深部存在高于球粒陨石 Nb/Ta 比值的含金红石的榴辉岩储库。

(5) Nb、Ta 在富 H₂O 流体中的活动性表明,在运用 Nb/Ta 比值进行源区示踪时必须慎重。

(6)应提高 Nb、Ta 的分析测试技术,进一步开展花岗质岩浆体系 (<900 °C, ≥0.1 GPa) 的 Nb、Ta 地球化学实验研究,以便获得更精确的 Nb、Ta 矿物/流体分配系数资料。

第一作者的导师涂光炽先生对我国的矿床学和地球化学发展做出了杰出贡献,在先生逝世一周年之际,谨以此文予以纪念,愿先生活跃的学术思想和严谨的治学精神永存!

参考文献(References):

- [1] Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides[J]. *Acta Crystallogr*, 1969, B25: 925-946. doi: 10.1107/S0567740869003220
- [2] Green T H. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system[J]. *Chem Geol*, 1995, 120(3/4): 347-359.
- [3] Hofmann A W. Chemical differentiation of the Earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1988, 90(3): 297-314.
- [4] Dostal J, Chatterjee A K. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada) [J]. *Chem Geol*, 2000, 163(1-4): 207-218.
- [5] Weyer S, Muenker C, Mezger K. Nb/Ta, Zr/Hf and REE in the depleted mantle: Implications for the differentiation history of the crust-mantle system[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 205(3/4): 309-324.
- [6] Sun S-s, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [M] // Saunders A D, Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basins*. *Geol Soc Spec Publ* 42, 1989: 313-345.
- [7] McDonough W F, Sun S-s. The composition of the Earth[J]. *Chem Geol*, 1995, 120(3/4): 223-253.
- [8] Jochum K P, Snow J E, Snow J E. Nb/Ta in mantle and crust [J]. *EOS*, 1997, 78: 804.
- [9] Rudnick R L, Barth M, Horn I, McDonough W F. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle[J]. *Science*, 2000, 287(5451): 278-281. DOI: 10.1126/science.287.5451.278
- [10] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford: Blackwell, 1985: 57-114.
- [11] Wade J, Wood B J. The earth's "missing" niobium may be in the core[J]. *Nature*, 2001, 409(6816): 75-78.
- [12] Foley S, Tiepolo M, Vannucci R. Growth of early continental crust controlled by melting of amphibolite in subduction zones[J]. *Nature*, 2002, 417(6891): 837-840.
- [13] Xiong X L, Adam J, Green T H. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis[J]. *Chem Geol*, 2005, 218(3/4): 339-359.
- [14] Xiao Yilin, Sun Weidong, Hoefs J, Simon K, Zhang Zeming, Li Shuguang, Hofmann A W. Making continental crust through slab melting: constraints from niobium-tantalum fractionation in UHP metamorphic rutile[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(18): 4770-4782.
- [15] 李江海, 何文渊, 钱祥麟. 元古代基性岩墙群的成因机制、构造背景及其古板块再造意义[J]. *高校地质学报*, 1997, 3(3): 272-281.
Li Jiang-hai, He Wen-yuan, Qian Xiang-lin. Genetic mechanism and tectonic setting of proterozoic mafic dyke swarm: Its implication for paleoplate reconstruction [J]. *Geol J China Univ*, 1997, 3(3): 272-281 (in Chinese with English abstract).
- [16] Wang Yuejun, Fan Weiming, Yanhua Zhang, Guo Feng, Zhang Hongfu, Peng Touping. Geochemical, ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronological and Sr-Nd isotopic constraints on the origin of Paleoproterozoic mafic dikes from the southern Taihang Mountains and implications for the North China Craton[J]. *Precambn Res*, 2004, 135(1/2): 55-77.
- [17] 胡俊良. 中条山-嵩山地区 ca. 1.75 Ga 基性岩墙群的成因和构造意义 [D]. 广州: 中国科学院广州地球地球研究所, 2007.
Hu Jun-liang. Petrogenesis and tectonic setting of the ca. 1.75 Ga mafic dyke swarms in the Mt. Zhongtiao and Mt. Songshan areas [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007 (in Chinese with English abstract).
- [18] 张成立, 周鼎武, 刘颖宇. 武当山地块基性岩墙群地球化学研究及其大地构造意义 [J]. *地球化学*, 1999, 28(2): 126-135.
Zhang Cheng-li, Zhou Ding-wu, Liu Ying-yu. Geochemistry of basic dykes in Wudangshan block and their tectonic significance [J]. *Geochimica*, 1999, 28(2): 126-135 (in Chinese with English abstract).
- [19] 贾大成, 胡瑞忠, 谢桂青. 湘东北中生代基性岩脉岩石地球化学及其构造意义 [J]. *大地构造与成矿学*, 2002, 26(2): 179-184.
Jia Da-chen, Hu Rui-zhong, Xie Gui-qing. Petrological geochemistry of the Mesozoic mafic dikes and their implication on tectonic setting in northeast Hunan province[J]. *Geotecton Metallogen*, 2002, 26(2): 179-184 (in Chinese with English abstract).
- [20] 葛小月, 李献华, 周汉文. 琼南晚白垩世基性岩墙群的年代学、元素地球化学和 Sr-Nd 同位素研究 [J]. *地球化学*, 2003, 32(1): 11-20.
Ge Xiao-yue, Li Xian-hua, Zhou Han-wen. Geochronologic, geo-

- chemistry and Sr-Nd isotopes of the Late Cretaceous mafic dike swarms in southern Hainan Island[J]. *Geochimica*, 2003, 32(1): 11 - 20 (in Chinese with English abstract).
- [21] 程小久, 程景平, 王江海. 胶东蓬莱乔矿钼矿质煌斑岩的元素地球化学研究[J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 91 - 100. Cheng Xiao-jiu, Cheng Jing-ping, Wang Jiang-hai. Element geochemistry of shoshonitic lamprophyres in the Pengjiakuang gold district, Shandong province, China[J]. *Geochimica*, 1998, 27(1): 91 - 100 (in Chinese with English abstract).
- [22] 谢桂青, 胡瑞忠, 贾大成. 赣西北基性岩脉的地质地球化学特征及其意义[J]. *地球化学*, 2002, 31(4): 329 - 337. Xie Gui-qing, Hu Rui-zhong, Jia Da-cheng. Geological and geochemical characteristics and its significance of mafic dikes from Northwest Jiangxi Province [J]. *Geochimica*, 2002, 31(4): 329 - 337 (in Chinese with English abstract).
- [23] 刘畅, 赵泽辉, 郭召杰. 甘肃北山地区煌斑岩的年代学和地球化学及其壳幔作用过程讨论[J]. *岩石学报*, 2006, 22(5): 1294 - 1306. Liu Chang, Zhao Ze-hui, Guo Zhao-jie. Chronology and geochemistry of lamprophyre dykes from Beishan area, Gansu province and implications for the crust-mantle interaction[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2006, 22(5): 1294 - 1306 (in Chinese with English abstract).
- [24] 钱青, 高俊, 熊贤明, 龙灵利, 黄德志. 西天山昭苏北部石炭纪火山岩的岩石地球化学特征、成因及形成环境[J]. *岩石学报*, 2006, 22(5): 1307 - 1323. Qian Qing, Gao Jun, Xiong Xian-ming, Long Ling-li, Huang De-zhi. Petrogenesis and tectonic settings of Carboniferous volcanic rocks from north Zhaosu, western Tianshan Mountains: Constraints from petrology and geochemistry[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2006, 22(5): 1307 - 1323 (in Chinese with English abstract).
- [25] 李献华, 胡瑞忠, 饶冰. 粤北白垩纪基性岩脉的年代学和地球化学[J]. *地球化学*, 1997, 26(2): 14 - 31. Li Xian-hua, Hu Rui-zhong, Rao Bing. Geochronology and geochemistry of Cretaceous mafic dikes from northern Guangdong, SE China [J]. *Geochimica*, 1997, 26(2): 14 - 31 (in Chinese with English abstract).
- [26] Zheng Jianping, Griffin W L, O'Reilly S Y, Zhang Ming, Liou J G, Pearson N. Granulite xenoliths and their zircons, Tuoyun, NW China: Insights into southwestern Tien Shan lower crust[J]. *Precambrian Res*, 2006, 145(3/4): 159 - 181.
- [27] 刘荣, 胡瑞忠, 赵军红, 冯彩霞, 钟宏, 曹建功, 史丹妮. 胶北晚中生代煌斑岩的岩石地球化学特征及其成因研究[J]. *岩石学报*, 2005, 21(3): 947 - 958. Liu Shen, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Feng Cai-xia, Zhong Hong, Cao Jian-gong, Shi Dan-ni. Geochemical characteristics and petrogenetic investigation of the Late Mesozoic lamprophyres of Jiaobei, Shandong province[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2005, 21(3): 947 - 958 (in Chinese with English abstract).
- [28] 刘荣, 胡瑞忠, 赵军红, 冯彩霞, 曹建功. 山东中生代基性脉岩的元素地球化学及其成因[J]. *地球化学*, 2005, 34(4): 339 - 350. Liu Shen, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Feng Cai-xia, Cao Jian-jin. Geochemistry and petrogenesis of the Mesozoic mafic dikes from Shandong Province[J]. *Geochimica*, 2005, 34(4): 339 - 350 (in Chinese with English abstract).
- [29] 谢桂青, 彭建堂, 胡瑞忠, 贾大成. 湖南锡矿山梯矿区煌斑岩的地球化学特征[J]. *岩石学报*, 2001, 17(4): 629 - 636. Xie Gui-qing, Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Jia Da-cheng. Geochemical characteristics of lamprophyres in the Xikuangshan antimony ore deposits, Hunan province[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2001, 17(4): 629 - 636 (in Chinese with English abstract).
- [30] 邵济安, 李献华, 张履桥, 牟保磊, 刘玉琳. 南口 - 古崖居中生代双峰式岩墙群形成机制的地球化学制约[J]. *地球化学*, 2001, 30(6): 517 - 524. Shao Ji-an, Li Xian-hua, Zhang Lu-qiao, Mo Bao-lei, Liu Yu-lin. Geochemical condition for genetic mechanism of the Mesozoic bimodal dike swarms in Nankou Guyaju[J]. *Geochimica*, 2001, 30(6): 517 - 524 (in Chinese with English abstract).
- [31] 张贵山, 温捷, 裘愉卓. 闽西晚中生代基性岩脉的地球化学研究[J]. *地球化学*, 2004, 33(3): 243 - 253. Zhang Gui-shan, Wen Han-jie, Qiu Yu-zhuo. Geochemistry of the late Mesozoic mafic dikes in western Fujian Province[J]. *Geochimica*, 2004, 33(3): 243 - 253 (in Chinese with English abstract).
- [32] 秦社彩. 浙闽白垩纪镁铁质火山岩的地球化学特征及其深部动力学意义[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007. Qin She-cai. Geochronology and geochemistry of Cretaceous mafic volcanic rocks from Zhejiang and Fujian provinces, SE China: Petrogenesis and geodynamic implications for lithosphere extension [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007 (in Chinese with English abstract).
- [33] Yang Jin-hui, Sun Jin-feng, Chen Fukun, Wilde S A, Wu Fuyuan. Sources and petrogenesis of Late Triassic dolerite dikes in the Liaodong Peninsula: Implications for post-collisional lithosphere thinning of the eastern north China craton[J]. *J Petrol*, 2007, 48(10): 1973 - 1997.
- [34] 刘勇胜, 高山, 王选策, 胡圣虹, 王建其. 太古宙 - 元古宙界限基性火山岩 Nb/Ta 比值变化及其对地球 Nb/Ta 平衡的指示意义[J]. *中国科学(D辑)*, 2004, 34(11): 1002 - 1014. Liu Yongsheng, Gao Shan, Wang Xuance, Hu Shenghong, Wang Jianqi. Nb/Ta variations of mafic volcanics on the Archean-Proterozoic boundary: Implications for the Nb/Ta imbalance[J]. *Sci China (D)*, 2005, 48(8): 1106 - 1119.
- [35] Gao Yongfeng, Hou Zengqian, Kamber B S, Wei Ruihua, Meng Xiangjin, Zhao Rongsheng. Lamproitic rocks from a continental collision zone: Evidence for recycling of subducted tethyan oceanic sediments in the mantle beneath southern Tibet[J]. *J Petrol*, 2007, 48(4): 729 - 752.
- [36] Guo Zhengfu, Wilson M, Liu Jiaqi, Mao Qian. Post-collisional, potassic and ultrapotassic magmatism of the northern Tibetan Plateau: Constraints on characteristics of the mantle source, geodynamic setting and uplift mechanisms[J]. *J Petrol*, 2006, 47(6): 1177 - 1220.
- [37] 喻学惠, 赵志丹, 莫宜学, 王永磊, 肖振, 朱德勤. 甘肃西秦岭新生代钾霞辉黄长岩和碳酸岩的微量、稀土和 Sr, Nd, Pb 同位素地球化学: 地幔柱 - 岩石圈交换的证据[J]. *岩石学报*,

- 2004, 20(3): 483 - 494.
- Yu Xue-hui, Zhao Zhi-dan, Mo Xuan-xue, Wang Yong-lei, Xiao Zhen, Zhu De-qin. Trace elements, REE and Sr, Nd, Pb isotopic geochemistry of Cenozoic kamafugite and carbonatite from west Qinling, Gansu province: Implication of plume-lithosphere interaction[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2004, 20(3): 483 - 494 (in Chinese with English abstract).
- [38] 季建清, 韩宝福, 朱美妃, 储著银, 刘玉琳. 西天山托云盆地及周边中生代岩浆活动的岩石学、地球化学与年代学研究[J]. *岩石学报*, 2006, 22(5): 1324 - 1340.
- Ji Jian-qing, Han Bao-fu, Zhu Mei-fei, Chu Zhu-yin, Liu Yu-lin. Cretaceous-Paleogene alkaline magmatism in Tuyon basin, southwest Tianshan mountains: Geochronology, petrology and geochemistry [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2006, 22(5): 1324 - 1340 (in Chinese with English abstract).
- [39] 邱家骧. 秦巴碱性岩 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 94 - 125.
- Qiu Jia-xiang. Alkaline Igneous Rocks in Qinling-Daba Mountains [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1993: 94 - 125 (in Chinese).
- [40] Ying Jifeng, Zhang Hongfu, Sun Min, Tang Yanjie, Zhou Xinhua, Liu Xiaoming. Petrology and geochemistry of Zijinshan alkaline intrusive complex in Shanxi Province, western North China Craton: Implication for magma mixing of different sources in an extensional regime[J]. *Lithos*, 2007, 98(1 - 4): 45 - 66.
- [41] 迟清华, 黎明才. 应用地球化学元素丰度数据手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2007: 1 - 15.
- Chi Qing-hua, Yan Ming-cai. Handbook of Elemental Abundance for Applied Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2007: 1 - 15 (in Chinese).
- [42] Coffin M F, Eldholm O. Large igneous provinces: Crustal structure, dimensions, and external consequences[J]. *Rev Geophys*, 1994, 32(1): 1 - 36.
- [43] Xiao Long, Xu Y G, Mei H J, Zheng Y F, He B, Pirajno F. Distinct mantle sources of low-Ti and high-Ti basalts from the western Emeishan large igneous province, SW China: Implications for plume-lithosphere interaction[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 228(3/4): 525 - 546.
- [44] 肖龙, 徐义刚, 何斌. 峨眉地幔柱 - 岩石圈的相互作用: 来自低钛和高钛玄武岩的 Sr-Nd 和 O 同位素证据[J]. *高校地质学报*, 2003, 9(2): 207 - 217.
- Xiao Long, Xu Yi-gang, He Bin. Emei mantle plume-subcontinental lithosphere interaction: Sr-Nd and O isotopic evidences from low-Ti and high-Ti basalts[J]. *Geol J China Univ*, 2003, 9(2): 207 - 217 (in Chinese with English abstract).
- [45] 肖龙, 徐义刚, 梅厚钧, 何斌. 云南金平晚二叠纪玄武岩特征及其与峨眉地幔柱关系——地球化学证据 [J]. *岩石学报*, 2003, 19(1): 38 - 48.
- Xiao Long, Xu Yi-gang, Mei Hou-jun, He Bin. Late Permian flood basalts at Jinping area and its relation to Emei mantle plume: geochemical evidences[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2003, 19(1): 38 - 48 (in Chinese with English abstract).
- [46] 张招崇, Mahoney J J, 王福生, 赵莉, 艾羽, 杨铁铮. 峨眉山大火成岩省西部苦橄岩及其共生玄武岩的地球化学: 地幔柱头部熔融的证据[J]. *岩石学报*, 2006, 22(6): 1538 - 1552.
- Zhang Zhao-chong, Mahoney J J, Wang Fu-sheng, Zhao Li, Ai Yu, Yang Tie-zheng. Geochemistry of picritic and associated basalt flows of the western Emeishan flood basalt province, China: Evidence for a plume-head origin[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2006, 22(6): 1538 - 1552 (in Chinese with English abstract).
- [47] Tejada M L G, Mahoney J J, Castillo P R, Ingle S P, Sheth H C, Weis D. Pin-pricking the elephant: Evidence on the origin of the Ontong Java Plateau from Pb-Sr-Hf-Nd isotopic characteristics of ODP Leg 192 basalts [M] // Fitton J G, Mahoney J J, Wallace P J, Saunders A D. Origin and Evolution of the Ontong Java Plateau (Geological Society Special Publications 229). London: Geological Society of London, 2004: 133 - 150.
- [48] Fitton J G, Godard M. Origin and evolution of magmas on the Ontong Java Plateau[M] // Fitton J G, Mahoney J J, Wallace P J, Saunders A D. Origin and Evolution of the Ontong Java Plateau (Geological Society Special Publications 229). London: Geological Society of London, 2004: 151 - 178.
- [49] Wang Zhihong, Zhao Yue, Zou Haibo, Li Wuping, Liu Xiaowen, Wu Hai, Xu Gang, Zhang Suanhong. Petrogenesis of the Early Jurassic Nandaling flood basalts in the Yanshan belt, North China Craton: A correlation between magmatic underplating and lithospheric thinning[J]. *Lithos*, 2007, 96(3/4): 543 - 566.
- [50] 徐义刚. 地幔柱构造、大火成岩省及地质效应[J]. *地学前缘*, 2002, 9(4): 341 - 353.
- Xu Yi-gang. Mantle plume, large igneous rocks provinces and their geologic consequences[J]. *Earth Sci Front*, 2002, 9(4): 341 - 353 (in Chinese with English abstract).
- [51] Sajona F G, Bellon H, Maury R C, Pubellier M, Cotten J, Rangin C. Magmatic response to abrupt changes in geodynamic settings: Pliocene-Quaternary calc-alkaline and Nb-enriched lavas from Mindanao (Philippines) [J]. *Tectonophysics*, 1994, 237(1/2): 47 - 72.
- [52] Sajona F G, Maury R C, Bellon H, Cotten J, Defant M. High field strength element enrichment of Pliocene - Pleistocene island arc basalts, Zamboanga Peninsula, western Mindanao (Philippines) [J]. *J Petrol*, 1996, 37(3): 693 - 726.
- [53] Prouteau G, Maury R C, Sajona F G, Cotten J, Joron J L. Behavior of niobium, tantalum and other high field strength elements in adakites and related lavas from the Philippines [J]. *Island Arc*, 2000, 9(4): 487 - 498.
- [54] Wang Qiang, Zhao Zhenhua, Bai Zhenghua, Bao Zhiwei, Xiong Xiaolin, Mei Houjun, Xu Jifeng, Wang Yixian. Carboniferous adakites and Nb-enriched arc basaltic rocks association in the Alataw Mountains, north Xinjiang: Interactions between slab melt and mantle peridotite and implications for crustal growth [J]. *Chinese Sci Bull*, 2003, 48(19): 2108 - 2115.
- [55] 张海祥, 牛贺才, Sato H, 单强, 于学元, Ito J, 张旗. 新疆北部晚古生代埃达克岩、富钨玄武岩组合: 古亚洲洋板块南向俯冲的证据[J]. *高校地质学报*, 2004, 10(1): 106 - 113.
- Zhang Hai-xiang, Niu He-cai, Sato H, Shan Qiang, Yu Xue-yuan, Ito J, Zhang Qi. Late Paleozoic adakite and Nb-enriched basalt from northern Xinjiang: Evidence for the southward subduction of the Paleo-Asian Ocean [J]. *Geol J China Univ*, 2004,

- 10(1): 106 - 113 (in Chinese with English abstract).
- [56] Hollings P, Kerrich R. An Archean arc basalt-Nb-enriched basalt-adakite association: The 2.7 Ga Confederation assemblage of the Birch-Uchi greenstone belt, Superior Province[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 139(2): 208 - 226.
- [57] Polat A, Kerrich R. Magnesian andesites, Nb-enriched basalt-andesites, and adakites from late-Archean 2.7 Ga Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: Implications for late Archean subduction zone petrogenetic processes[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2001, 141(1): 36 - 52.
- [58] Condie K C. Incompatible element ratios in oceanic basalts and komatiites: Tracking deep mantle sources and continental growth rates with time[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2003, 4(1), 1005, doi: 10.1029/2002GC00333
- [59] Keppler H. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids[J]. *Nature*, 1996, 380(6571): 237 - 240.
- [60] Stolz A J, Jochum K P, Spettel B, Hofmann A W. Fluid- and melt-related enrichment in the subarc mantle: Evidence from Nb/Ta variations in island-arc basalts[J]. *Geology* 1996, 24(7): 587 - 590.
- [61] 赵振华. 微量元素地球化学研究进展[M]//张本仁, 傅家谟. 地球化学进展. 北京: 化学工业出版社, 2005: 199 - 248. Zhao Zhen-hua. *Advances in Trace Element Geochemistry*[M]// Zhang Ben-ren, Fu Jia-mo. *Advances in Geochemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 199 - 248 (in Chinese).
- [62] Castillo P R, Rigby S J, Solidum R U. Origin of high field strength element enrichment in volcanic arcs: Geochemical evidence from the Sulu Arc, southern Philippines[J]. *Lithos*, 2007, 97(3/4): 271 - 288.
- [63] Gao Jun, John T, Klemd R, Xiong Xianming. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71(20): 4974 - 4996.
- [64] Henry C, Burkhard M, Goffé B. Evolution of symmetamorphic veins and their wallrocks through a Western Alps transect: No evidence for large-scale fluid flow. Stable isotope, major- and trace-element systematics[J]. *Chem Geol*, 1996, 127(1 - 3): 81 - 109.
- [65] Brenan J M, Shaw H F, Phinney D L, Ryerson F J. Rutile-aqueous fluid partitioning of Nb, Ta, Hf, Zr, U and Th: Implications for high field strength element depletions in island-arc basalts[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 128(3/4): 327 - 339.
- [66] Coltorti M, Bonadiman C, Faccini B, Grégoire M, O'Reilly S Y, Powell W. Amphiboles from suprasubduction and intraplate lithospheric mantle[J]. *Lithos*, 2007, 99(1/2): 68 - 84.
- [67] 赵振华, 王中刚, 邹天人, 增田彰正. 新疆乌伦古富碱侵入岩成因探讨[J]. *地球化学*, 1996, 25(3): 205 - 220. Zhao Zhen-hua, Wang Zhong-gang, Zou Tian-ren, Masuda A. Study on petrogenesis of alkali-rich intrusive rocks of Ulungur, Xinjiang[J]. *Geochimica*, 1996, 25(3): 205 - 220 (in Chinese with English abstract).
- [68] 王一先, 赵振华. 巴尔哲超大型稀土铌钽铍矿床地球化学和成因[J]. *地球化学*, 1997, 26(1): 24 - 35. Wang Yi-xian, Zhao Zhen-hua. *Geochemistry and origin of the Baerzhe REE-Nb-Be-Zr superlarge deposit*[J]. *Geochimica*, 1997, 26(1): 24 - 35 (in Chinese with English abstract).
- [69] 苏玉平, 唐红峰, 侯广顺, 刘丛强. 新疆西准噶尔达拉布特构造带铝质 A 型花岗岩的地球化学研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(1): 55 - 67. Su Yu-ping, Tang Hong-feng, Hou Guang-shun, Liu Cong-qiang. *Geochemistry of aluminous A-type granites along Darabut tectonic belt in West Junggar, Xinjiang*[J]. *Geochimica*, 2006, 35(1): 55 - 67 (in Chinese with English abstract).
- [70] 唐红峰, 屈文俊, 苏玉平, 侯广顺, 杜安道, 丛峰. 新疆萨惹什克锡矿与萨北碱性 A 型花岗岩成因关系的年代学制约[J]. *岩石学报*, 2007, 23(8): 1987 - 1997. Tang Hong-feng, Qu Wen-jun, Su Yu-ping, Hou Guang-shun, Du An-dao, Cong Feng. *Genetic connection of Sareshike tin deposit with the alkaline A-type granites of Sabei body in Xinjiang: constraint from isotopic ages* [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2007, 23(8): 1989 - 1997 (in Chinese with English abstract).
- [71] Li Xian-hua, Chen Zhi-gang, Liu Dun-yi, Li Wu-xian. Jurassic gabbro-granite-syenite suites from southern Jiangxi Province, SE China: Age, origin, and tectonic significance[J]. *Int Geol Rev*, 2003, 45(10): 898 - 921.
- [72] 邱检生, 王德滋, 饒泽聪史, McInnes B I A. 福建沿海铝质 A 型花岗岩的地球化学及岩石成因[J]. *地球化学*, 2000, 29(4): 313 - 321. Qiu Jian-sheng, Wang De-zi, Kanisawa S, McInnes B I A. *Geochemistry and petrogenesis of aluminous A type granites in the coastal area of Fujian province*[J]. *Geochimica*, 2000, 29(4): 313 - 321 (in Chinese with English abstract).
- [73] 李武显. 中国东南部 Rodinia 超大陆聚合与裂解的火成岩石学记录[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2002. Li Wu-xian. *Igneous rocks record of assembly and breakup of Rodinia super-continent in southeastern China* [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2002 (in Chinese with English abstract).
- [74] 牛贺才, 于学元, 许继峰. 中国新疆阿尔泰晚古生代火山作用及成矿[M]. 北京: 地质出版社, 2006: 64 - 68. Niu He-cai, Yu Xue-yuan, Xu Ji-feng. *Late Paleozoic Volcanism and Associated Metallogensis in the Altay Area, Xinjiang, China* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006: 64 - 68 (in Chinese).
- [75] 徐学义, 夏林圻, 马中平, 王彦斌, 夏祖春, 李向民, 王立社. 北天山巴音沟蛇绿岩斜长花岗岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及蛇绿岩成因研究[J]. *岩石学报*, 2006, 22(1): 83 - 94. Xu Xue-yi, Xia Lin-qi, Ma Zhong-ping, Wang Yan-bin, Xia Zu-chun, Li Xiang-min, Wang Li-she. *SHRIMP zircon U-Pb geochronology of the plagiogranites from Bayingou ophiolite in North Tianshan Mountains and the petrogenesis of the ophiolite* [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2006, 22(1): 83 - 94 (in Chinese with English abstract).
- [76] 唐红峰, 苏玉平, 刘丛强, 侯广顺, 王彦斌. 新疆北部卡拉麦里斜长花岗岩的锆石 U-Pb 年龄及其构造意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2007, 31(1): 110 - 117.

- Tang Hong-feng, Su Yu-ping, Liu Cong-qiang, Hou Guang-shun, Wang Yan-bin. Zircon U-Pb Age of the Plagiogranite in Kalamaili belt, northern Xinjiang and its tectonic implications[J]. *Geotecton Metallogen*, 2007, 31(1): 110 - 117 (in Chinese with English abstract).
- [77] 中国科学院地球化学研究所. 华南花岗岩类地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1979: 267 - 278.
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. *Geochemistry of Granites in South China*[M]. Beijing: Science Press, 1979: 267 - 278 (in Chinese).
- [78] Turekian K K, Wedepohl K H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust[J]. *Geol Soc Am Bull*, 1961, 72(2): 175 - 191.
- [79] Vinogradov A P. Average chemical element contents in the main types of the igneous rocks in the earth's crust[J]. *Geokhimiya*, 1962 (7): 555 - 571.
- [80] 徐士进. 华南锡钨(稀土-铌-钽)花岗岩的稀土元素地球化学特征及岩石成因研究[D]. 南京: 南京大学, 1986.
Xu Shi-jin. REE geochemistry and petrogenesis of tin and tungsten (Rare earth, Niobium-Tantalum) bearing granites in south China [D]. Nanjing: Nanjing University, 1986 (in Chinese with English abstract).
- [81] 陈毓川, 裴荣富, 张宏良, 林新多, 白鸽, 李崇佑, 胡永嘉, 刘后群, 洗柏琪. 南岭地区与中生代花岗岩类有关的有色及稀有金属矿床地质(中华人民共和国地质矿产部地质专报, 第四集, 第10号)[M]. 北京: 地质出版社, 1989: 58 - 215.
Chen Yu-chuan, Pei Rong-fu, Zhang Hong-liang, Lin Xin-duo, Bai Ge, Li Chong-you, Hu Yong-jia, Liu Hou-qun, Xian Bai-qi. *The Geology of Non-ferrous and Rare Metal Deposits Related to Mesozoic Granitoids in Nanling Region (People's Republic of China, Ministry of Geology and Mineral Resources, Geological Memoirs, Series 4, No. 10)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1989: 58 - 215 (in Chinese).
- [82] Dostal J, Chatterjee A K. Contrasting behaviour of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in a peraluminous granitic pluton (Nova Scotia, Canada)[J]. *Chem Geol*, 2000, 163(1-4): 207 - 218.
- [83] Rickers K, Thomas R, Heinrich W. The behavior of trace elements during the chemical evolution of the H₂O-, B-, and F-rich granite-pegmatite-hydrothermal system at Ehrenfriedersdorf, Germany: A SXRF study of melt and fluid inclusions[J]. *Miner Deposit*, 2006, 41(3): 229 - 245.
- [84] Green T H, Pearson N J. An experimental study of Nb and Ta partitioning between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(1): 55 - 62.
- [85] Foley S F, Barth M G, Jenner G A. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64(5): 933 - 938.
- [86] Jenner G A, Foley S F, Jackson S E, Green T H, Fryer B J, Longerich H P. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57(23/24): 5099 - 5103.
- [87] Xiong Xiao-lin. Trace element evidence for growth of early continental crust by melting of rutile-bearing hydrous eclogite[J]. *Geology*, 2006, 34(11): 945 - 948.
- [88] Klemme S, Prowatke S, Hametner K, Guenther D. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(9): 2361 - 2371.
- [89] 王玉荣, 李加田, 卢家烂, 樊文苓. 花岗岩浆结晶过程晚期铌、钽富集成矿的地球化学机理探讨 [J]. *地球化学*, 1979, 8(4): 283 - 291.
Wang Yu-rong, Li Jia-tian, Lu Jia-lan, Fan Wen-ling. *Geochemical mechanism of Nb-, Ta-mineralization during the late stage of granite crystallization* [J]. *Geochimica*, 1979, 8(4): 283 - 290 (in Chinese with English abstract).
- [90] 王玉荣, 顾复, 袁自强. Nb、Ta 分配系数和水解实验研究及其在成矿作用中的应用 [J]. *地球化学*, 1992, 21(1): 55 - 62.
Wang Yu-rong, Gu Fu, Yuan Zi-qiang. *An experimental study of distribution coefficients and hydrolysis of Nb and Ta and its mineralogical significance*[J]. *Geochimica*, 1992, 21(1): 55 - 62 (in Chinese with English abstract).
- [91] 赵劲松, 赵斌, 饶冰. 初论铌、钽和钨的成矿作用: 实验研究 [J]. *地球化学*, 1996, 25(3): 286 - 295.
Zhao Jin-song, Zhao Bin, Rao Bing. *A preliminary experimental study on mineralization of Nb, Ta and W*[J]. *Geochimica*, 1996, 25(3): 286 - 295 (in Chinese with English abstract).
- [92] Hornig W S, Hess P C. Partition coefficients of Nb and Ta between rutile and anhydrous haplogranite melts[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 138(2): 176 - 185.
- [93] 熊小林, 赵振华, 朱金初, 饶冰, 赖鸣远. 钠长花岗岩-H₂O-HF 体系中流体/熔体间氟的分配实验研究 [J]. *地球化学*, 1998, 27(1): 66 - 73.
Xiong Xiao-lin, Zhao Zhen-hua, Zhu Jin-chu, Rao Bing, Lai Ming-yuan. *Experiment on the fluid/melt partition of fluorine in the system albite granite-H₂O-HF* [J]. *Geochimica*, 1998, 27(1): 66 - 73 (in Chinese with English abstract).
- [94] Xiong Xiaolin, Zhao Zhenhua, Zhu Jinchu, Rao Bing. Phase relations in albite granite-H₂O-HF system and their petrogenetic applications[J]. *Geochem J*, 1999, 33(3): 199 - 214.
- [95] Keppler H. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1993, 114(4): 479 - 488.
- [96] Green T H, Adam J. Experimentally-determined trace element characteristics of aqueous fluid from partially dehydrated mafic oceanic crust at 3.0 GPa, 650 - 700 °C [J]. *Eur J Mineral*, 2003, 15(5): 815 - 830.