

doi:10.3799/dqkx.2017.113

四川甲基卡新三号超大型锂矿脉稀土元素地球化学

刘丽君¹, 王登红^{2*}, 代鸿章², 侯江龙²

1. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083

2. 中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037

摘要: 四川甲基卡新三号(X03)超大型锂矿脉是近年发现且价值巨大的锂矿化伟晶岩脉, 但相对缺少地球化学的研究, 利用 ICP-MS 测试手段对该矿脉 ZK1101 钻孔中 44 件样品进行分析测试, 发现该矿脉稀土总量很低($\sum\text{REE}$ 为 $0.180 \times 10^{-6} \sim 8.613 \times 10^{-6}$, 平均值为 2.543×10^{-6}), 配分曲线呈右倾斜型, 相对富集轻稀土, 总体表现铕负异常, 围岩的稀土含量与一般片岩相近($\sum\text{REE}$ 为 $160.134 \times 10^{-6} \sim 265.881 \times 10^{-6}$, 平均值为 230.718×10^{-6}), 稀土配分曲线总体呈右倾平滑趋势, 富集轻稀土, 铕为负异常. 铕的分布具有特殊性, 表现为铕在伟晶岩脉的边部具有显著的正异常, $\sum\text{REE}$ 与 Li 呈负相关性, δCe 与 Li 则表现为弱正相关性. 这一首次发现的低稀土总量和矿脉边部 Eu 显著正异常的特殊性, 对于甲基卡伟晶岩的含矿性评价可能具有重要意义.

关键词: 甲基卡; 新三号锂矿脉; 稀土元素; 铕异常; 地球化学.

中图分类号: P618.71

文章编号: 1000-2383(2017)10-1673-11

收稿日期: 2017-04-18

Geochemical Characteristics of REE and Its Implications to X03 Super-Large Lithium Pegmatite Vein, Jiajika, Sichuan

Liu Lijun¹, Wang Denghong^{2*}, Dai Hongzhang², Hou Jianglong²

1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

Abstract: The super-large new No.3 (X03) lithium ore vein is a lithium mineralized pegmatite vein of great value. This paper summarizes the rare earth element (REE) geochemical characteristics by studying the typical drill ZK1101. Results show that the X03 lithium-mineralized pegmatite vein has a very low total amount of rare earth elements ($\sum\text{REE} = 0.180 \times 10^{-6} \sim 8.613 \times 10^{-6}$, average = 2.543×10^{-6} , $n = 24$), the distribution curve is right-inclined type, which means the samples are enriched in LREE and depleted in HREE, and the pegmatite shows negative anomalies of Eu. The host rocks have general REE content ($\sum\text{REE} = 160.134 \times 10^{-6} \sim 265.881 \times 10^{-6}$, average = 230.718×10^{-6} , $n = 20$). The rare earth distribution curve is generally inclined to the right, showing the enrichment of LREE and negative anomalies of Eu. The distribution of Eu in rare earth elements is specific, and Eu has a strong positive anomaly at the edge of the pegmatite vein. $\sum\text{REE}$ is negatively correlated with Li. δCe and Li show a slight positive correlation, revealing the inverse correlation between rare earth element and lithium. It also means that the low content of REE is an important prospecting sign for rare metals mineralized pegmatites.

Key words: Jiajika; X03 lithium mineralized vein; rare earth element; Eu anomaly; geochemistry.

稀土元素是成矿过程的重要指示剂(刘英俊等, 2016; 任江波等, 2016), 应用广泛, 但对于硬岩型锂矿的研究却很少. 一方面是因为在 20 世纪 70、80 年

基金项目: 国家重点研发计划项目; 中国地质调查局项目 (Nos. DD20160055, DD20160056, DD20160346).

作者简介: 刘丽君 (1991-), 女, 博士生, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学专业研究. ORCID: 0000-0002-2150-7316. E-mail: liulijunmails@163.com

* **通讯作者:** 王登红, E-mail: wangdenghong@sina.com

引用格式: 刘丽君, 王登红, 代鸿章, 等, 2017. 四川甲基卡新三号超大型锂矿脉稀土元素地球化学. 地球科学, 42(10): 1673-1683.

代硬岩型锂矿大规模勘查时期,对于低含量稀土元素的分析测试技术还不成熟也没有普及推广,积累下来的资料很少;另一方面是直到 2011 年以来才随着新兴产业的快速发展而对硬岩型锂矿的勘查重新掀起了高潮.国内外对相关世界型伟晶岩锂矿床进行了大量地球化学特征的研究(Mineralogist and Aur-R, 1975),但是单独针对稀土元素进行的研究相对较少.四川甲基卡的新三号脉就是 2013 年才发现的,但其远景资源储量已接近于 10 个大型矿床的规模,是世界上规模最大、品位最高、开发利用条件最好的硬岩型矿脉之一(王登红和付小方,2013;付小方等,2015),其地质地球化学特点明显不同于世界闻名的新疆可可托海三号脉,虽然在一定程度上进行了勘探学、岩石学、年代学、锂同位素的相关研究(付小方等,2015;郝雪峰等,2015;刘丽君等,2015,2016,2017;潘蒙等,2016),但是相对缺少地球化学的研究.本文将从稀土元素地球化学的角度,通过对钻孔 ZK1101 的典型解剖,分析其特点并总结稀土元素方面的找矿标志.

1 甲基卡矿田地质概况

甲基卡稀有金属矿田位于四川省西部康定、雅江、道孚三县交界处,东距成都约 270 km,距国道川藏公路沿线塔公镇 25 km,有简易公路相通,海拔 4 300~4 500 m.大地构造背景上位于青藏高原东南缘,松潘—甘孜造山带中部的雅江被动陆缘中央褶皱—推覆带中段的雅江构造—岩浆穹状变质体群内.穹窿中心有花岗岩出露,轴部及两翼的张剪裂隙控制着伟晶岩脉的产出,具有有利的稀有金属成矿背景.出露地层为三叠系西康群砂页岩经区域变质和接触变质作用而形成的黑云母石英片岩、二云母石英片岩和红柱石十字石石英片岩等中浅变质岩系.在矿田中部偏南出露有印支期二云母花岗岩岩株,称为“马颈子岩体”,出露面积约 5.3 km²,与矿田内伟晶岩脉具有密切的空间与成因联系.围绕花岗岩内外接触带派生出一系列花岗伟晶岩脉,自岩体接触带向外依次出现:微斜长石型伟晶岩(I)→微斜长石—钠长石型伟晶岩(II)→钠长石型伟晶岩(III)→钠长石—锂辉石型伟晶岩(IV)→钠长石—锂(白)云母型伟晶岩(V)→石英脉,具有良好的矿田分带性(图 1).截止 20 世纪 80 年代,该矿田内已发现含锂、铍、铌、钽的伟晶岩矿脉共计 114 条,其中锂矿脉 78 条、铍矿脉 18 条、铌钽矿脉 18 条.通过近几年项

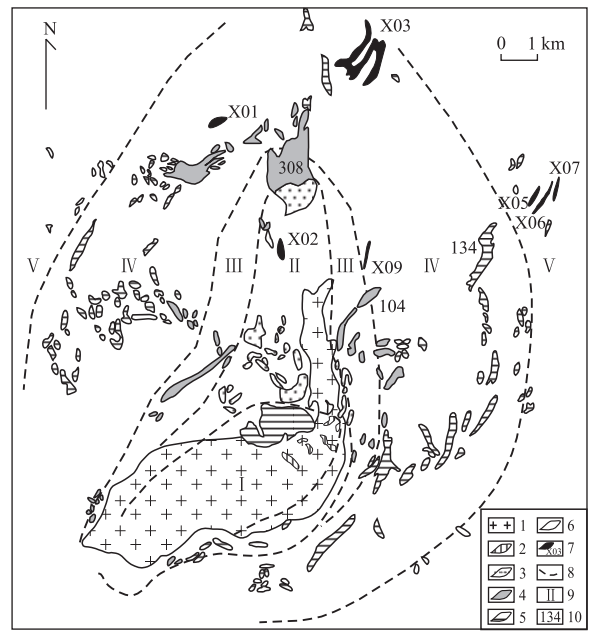


图 1 川西甲基卡矿田地质简图

Fig.1 Geological map of the Jiajika ore field in western Sichuan Province

据唐国凡和吴盛先(1984)修改.1.二云母花岗岩;2.微斜长石型伟晶岩;3.微斜长石—钠长石型伟晶岩;4.钠长石型伟晶岩;5.钠长石—锂辉石型伟晶岩;6.钠长石—锂云母型伟晶岩;7.新发现矿脉及编号;8.伟晶岩类型分带线;9.伟晶岩类型;10.伟晶岩脉编号.I.微斜长石伟晶岩带;II.微斜长石—钠长石伟晶岩带;III.钠长石伟晶岩带;IV.锂辉石伟晶岩带;V.锂(白)云母伟晶岩带

目组的找矿工作,在该矿田取得了新的找矿突破——发现新三号脉(X03),新增资源储量近 100×10^4 t,使得矿田查明的 Li₂O 资源储量超过 200×10^4 t(唐国凡和吴盛先,1984;王登红等,2017;付小方等,2015)而位居世界级伟晶岩型锂多金属矿田前列.

2 矿床地质背景

甲基卡新三号脉(X03)稀有金属伟晶岩脉位于甲基卡矿田北部,距二云母花岗岩体约 3 km,构造上位于甲基卡构造—岩浆穹窿的北东缘.在新三号脉附近零星出露新都桥组二段的十字石红柱石二云母片岩,主体为全新世的残积物、残坡积物和坡积物,厚度一般为 2~10 m.钻探结果显示,新三号脉深部具有分枝复合特点,走向近南北,倾向西,倾角为 25°~35°,长度大于 1 050 m,平均厚度为 66.4 m,最厚达 110.17 m,南、北两侧矿体延伸尚未控制.新三号脉 ZK1101 的岩心编录资料显示该钻孔含上、下两层矿脉:上矿层从 0.8 m 到 42.97 m,其中部 12.37~12.77 m 为夹石.以夹石接触带为界将上矿

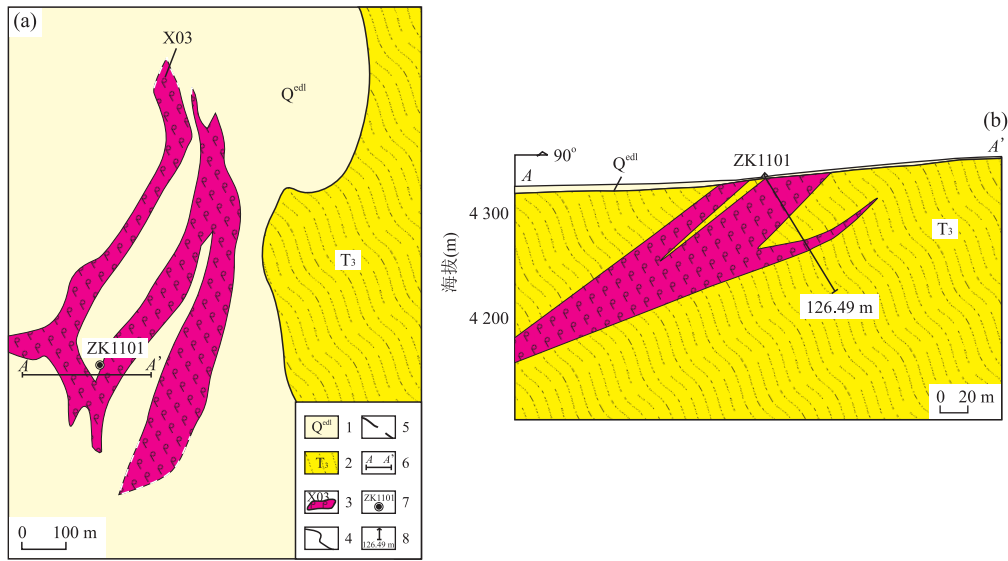


图 2 甲基卡新三号脉平面地质简图(a)和剖面地质简图(b)

Fig.2 Simplified geological map (a) and profile (b) of X03 Li-bearing vein in the Jiajika field

据付小方等(2015)和刘丽君等(2016)修改.新三号矿脉实际未出露地表;a.矿体水平投影图.1.第四系坡积物;2.上三叠统西康群砂页岩;3.矿体及编号;4.地质界线;5.推测矿体界线;6.剖面线;7.图 a 钻孔及编号;8.图 b 钻孔及深度

层再分为两亚层,即上矿层 1(0.8~12.37 m)和上矿层 2(12.77~42.97 m);下矿层 69.8~80.0 m(图 2).两主矿层之间从 42.97 m 到 69.8 m 的围岩称为“围岩 1”,下矿层之下围岩(从 80 m 到终孔的 126.49 m)称为“围岩 2”.围岩的岩性主体为灰黑色十字石二云母石英片岩.2 个矿层的氧化锂平均品位为 1.51%.初步控制延深 200 余米,但深部仍有找矿潜力(付小方等,2015;王登红等,2016).

新三号脉在工业类型上属于白云母-钠长石-锂辉石型锂矿脉,围岩为灰黑色十字石二云母石英片岩,局部堇青石化、红柱石化,接触带发育宽度不等的电气石云英岩化带;矿石矿物主要是锂辉石,少量绿柱石、铌钽铁矿等;矿石类型主要有细晶岩型、细晶岩+伟晶岩混合型和伟晶岩型,统称为硬岩型.多阶段的交代和充填结晶作用反复进行,使得结构带复杂化,矿化分带不清晰(刘丽君等,2015).

3 样品采集与测试方法

本文以 ZK1101 钻孔为重点,自上而下对锂矿脉和围岩进行了系统采样,选取 44 件标本作为典型样品,其中 24 件为矿石(含 4 件接触带的矿石),20 件为围岩样品(含 7 件接触带的电气石石英片岩)(图 3).矿石总体呈细晶结构,矿石矿物主要为细晶锂辉石,脉石矿物主要为石英、钠长石和白云母.围岩样品为十字石云母石英片岩,变斑晶为十字石和

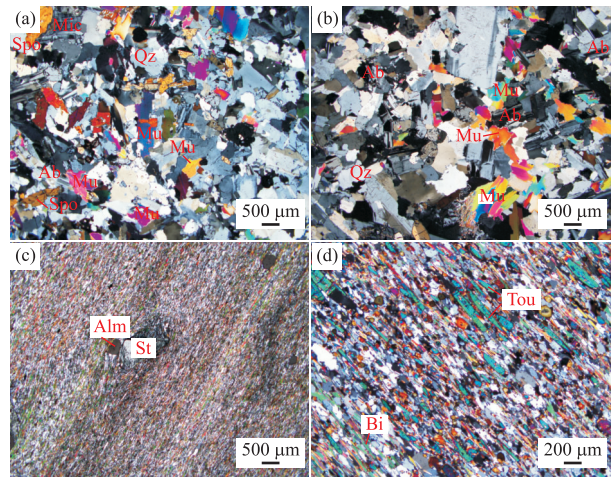


图 3 甲基卡新三号矿脉伟晶岩及围岩的典型镜下照片
Fig.3 Pictures of pegmatite and host rock of X03 Li-bearing vein

矿物代号参照国家标准《区域地质图图例 GB958-2015》:a.矿脉中部的含锂辉石矿石;b.矿脉接触带的含锂辉石矿石;c.远离矿脉的围岩;d.靠近接触带的围岩,电气石化蚀变;Alm.铁铝榴石;Ab.钠长石;Bi.黑云母;Mic.微斜长石;Mu.白云母;Qz.石英;Spo.锂辉石;St.十字石;Tou.电气石

石榴子石,基质为黑云母和石英.接触带围岩发生电气石化热液蚀变.

样品的稀土含量分析测试工作由国家地质实验测试中心采用 ICP-MS 手段完成,测试仪器为等离子质谱仪(PE300D),检测方法依据 DZ/T0223-2001,具体实验数据及其稀土参数见表 1 和表 2.

表 1 甲基卡 X03 号锂矿脉 ZK1101 围岩样品锂及稀土含量 (10^{-6})Table 1 REE and Li contents (10^{-6}) of host rock samples from ZK1101, X03 Li-vein, Jijika pegmatite field

样品原号	位置	Li	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	∑REE	LREE/ HREE	δEu	δCe	La/Yb	Sm/Nd
JK1101-12.6	接触带	2212	39.842	83.217	9.404	38.070	7.958	1.513	7.996	1.094	6.014	1.209	3.975	0.490	3.576	0.511	29.053	233.922	7.239	0.574	0.981	11.140	0.209
JK1101-43.5	接触带	1272	41.451	82.047	9.712	38.420	7.980	1.742	8.399	1.035	6.296	1.182	3.887	0.499	3.500	0.516	31.232	237.898	7.164	0.646	0.933	11.842	0.208
JK1101-43.9	接触带	1195	42.791	86.450	10.035	37.742	8.294	1.660	8.655	0.984	5.907	1.105	3.703	0.491	3.320	0.509	28.675	240.320	7.578	0.595	0.952	12.891	0.220
JK1101-49.27	围岩 1	574	42.320	85.643	10.111	37.351	8.169	1.777	8.313	1.015	6.076	1.157	3.882	0.479	3.481	0.516	31.933	242.223	7.439	0.653	0.946	12.158	0.219
JK1101-50.9	围岩 1	611	27.956	57.230	6.379	24.779	5.395	1.124	5.397	0.728	4.227	0.803	2.541	0.318	2.273	0.328	20.838	160.315	7.394	0.631	0.974	12.301	0.218
JK1101-56.6	围岩 1	710	44.973	91.687	10.798	40.366	8.974	1.822	8.617	1.028	5.978	1.155	3.774	0.489	3.340	0.522	30.164	253.686	7.976	0.625	0.952	13.466	0.222
JK1101-64.05	围岩 1	626	44.874	91.454	10.395	38.921	8.327	1.596	8.546	1.022	6.025	1.215	3.950	0.532	3.775	0.593	31.307	252.531	7.622	0.574	0.965	11.888	0.214
JK1101-69.2	接触带	913	43.039	86.391	9.776	38.173	7.675	1.642	8.512	0.959	5.707	1.073	3.616	0.457	3.130	0.478	27.912	238.541	7.801	0.618	0.957	13.749	0.201
JK1101-69.7	接触带	2645	46.338	92.824	10.549	38.698	8.112	1.186	8.382	1.049	5.891	1.178	3.975	0.492	3.378	0.506	29.254	251.812	7.956	0.436	0.954	13.718	0.210
JK1101-80	接触带	825	34.683	69.748	7.633	30.605	6.052	1.224	6.596	0.796	4.421	0.821	2.867	0.351	2.446	0.367	21.714	190.324	8.034	0.589	0.970	14.180	0.198
JK1101-80.1	接触带	826	28.263	57.589	6.595	25.046	5.477	1.119	5.621	0.705	4.126	0.772	2.441	0.330	2.304	0.361	19.384	160.134	7.448	0.611	0.962	12.269	0.219
JK1101-85.7	围岩 2	464	43.776	107.241	9.566	37.965	6.848	1.363	7.484	0.844	4.905	1.050	3.832	0.511	3.737	0.564	26.806	256.494	9.018	0.579	1.185	11.713	0.180
JK1101-86	围岩 2	583	41.538	83.104	9.277	36.593	7.542	1.614	7.897	0.990	5.631	1.078	3.596	0.458	3.081	0.477	28.811	231.687	7.742	0.635	0.960	13.480	0.206
JK1101-86.9	围岩 2	580	43.956	92.685	10.439	38.070	8.044	1.669	8.143	1.009	6.182	1.172	4.016	0.515	3.716	0.546	29.873	250.037	7.702	0.625	0.988	11.828	0.211
JK1101-107	围岩 2	32	39.643	93.341	8.526	33.097	6.740	1.056	6.844	0.795	4.435	0.762	2.487	0.313	2.348	0.378	20.513	221.280	9.933	0.471	1.146	16.882	0.204
JK1101-107.13	围岩 2	158	39.036	78.109	9.208	35.189	7.240	1.637	7.390	0.932	5.371	1.028	3.503	0.416	2.954	0.467	26.702	219.181	7.725	0.678	0.940	13.216	0.206
JK1101-110.77	围岩 2	295	44.779	88.136	10.615	41.753	8.219	1.522	7.627	1.005	6.083	1.173	4.139	0.520	3.679	0.533	30.248	250.035	7.877	0.578	0.923	12.171	0.197
JK1101-111.07	围岩 2	195	37.845	80.529	9.110	34.541	7.219	1.714	7.674	0.937	5.300	1.041	3.453	0.468	3.055	0.489	25.718	219.094	7.626	0.700	0.992	12.390	0.209
JK1101-118.54	围岩 2	382	48.142	98.388	10.772	42.736	8.796	1.976	8.526	1.079	6.226	1.130	3.917	0.489	3.692	0.539	29.473	265.881	8.236	0.689	0.980	13.038	0.206
JK1101-125.6	围岩 2	1171	43.260	87.495	9.895	37.508	8.369	1.726	8.235	1.057	5.705	1.055	3.588	0.462	3.269	0.459	26.885	238.968	7.900	0.629	0.962	13.234	0.223

表 2 甲基卡 X03 号锂矿脉矿石样品锂及稀土含量(10⁻⁶)

Table 2 REE and Li contents (10⁻⁶) of drill ores from ZK11101, X03 Li-vein, Jiajika pegmatite field

样品原号	位置	Li	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE/ HREE	δEu	δCe	La/Yb	Sm/Nd
JK1101-2.3	上矿层 1	16 880	0.459	0.845	0.054	0.128	0.047	0.005	0.073	0.021	0.082	0.005	0.016	0.002	0.013	0.001	0.422	2.173	7.206	0.248	1.075	34.646	0.365
JK1101-5.6	上矿层 1	17 970	0.146	0.266	0.017	0.076	0.016	0.002	0.027	0.005	0.023	0.003	0.007	0.001	0.012	0.001	0.118	0.721	6.631	0.274	1.065	12.144	0.206
JK1101-7.7	上矿层 1	540	1.275	2.242	0.260	0.900	0.374	0.018	0.519	0.100	0.496	0.048	0.122	0.012	0.113	0.013	2.120	8.613	3.564	0.126	0.872	11.266	0.415
JK1101-9.4	上矿层 1	9 878	0.185	0.207	0.014	0.028	0.013	0.004	0.019	0.003	0.014	0.004	0.005	0.000	0.007	0.000	0.094	0.596	8.474	0.757	0.716	24.827	0.472
JK1101-12.3	接触带	7 100	0.887	1.650	0.159	0.603	0.229	0.117	0.167	0.036	0.207	0.036	0.089	0.013	0.086	0.013	1.022	5.307	5.700	1.745	0.963	10.324	0.380
JK1101-12.8	接触带	7 217	0.907	1.656	0.168	0.568	0.370	0.564	0.230	0.046	0.218	0.036	0.109	0.018	0.162	0.023	1.367	6.442	5.030	5.506	0.935	5.611	0.652
JK1101-17.2	上矿层 2	9 386	0.700	1.180	0.100	0.241	0.107	0.010	0.133	0.033	0.131	0.017	0.038	0.006	0.038	0.006	0.790	3.530	5.813	0.265	0.936	18.599	0.442
JK1101-21.3	上矿层 2	13 560	0.615	1.121	0.084	0.205	0.084	0.003	0.128	0.032	0.118	0.013	0.018	0.004	0.010	0.002	0.530	2.967	6.492	0.088	1.023	64.001	0.410
JK1101-22.9	上矿层 2	10 510	0.827	1.100	0.080	0.203	0.069	0.000	0.090	0.013	0.048	0.004	0.010	0.002	0.007	0.001	0.253	2.705	13.098	0.000	0.810	125.451	0.339
JK1101-23.72	上矿层 2	15 130	0.245	0.381	0.028	0.086	0.028	0.000	0.048	0.011	0.049	0.004	0.011	0.000	0.005	0.002	0.233	1.130	5.963	0.000	0.912	49.576	0.324
JK1101-26.3	上矿层 2	8 202	0.239	0.395	0.026	0.057	0.036	0.002	0.050	0.013	0.058	0.006	0.007	0.001	0.010	0.002	0.243	1.145	5.128	0.180	0.983	23.554	0.633
JK1101-30	上矿层 2	5 347	0.778	1.277	0.088	0.151	0.071	0.003	0.103	0.031	0.142	0.011	0.014	0.003	0.022	0.003	0.589	3.286	7.185	0.105	0.966	35.135	0.474
JK1101-32.85	上矿层 2	14 060	0.209	0.327	0.029	0.088	0.033	0.001	0.033	0.007	0.034	0.003	0.003	0.001	0.004	0.001	0.109	0.883	7.936	0.060	0.872	47.562	0.379
JK1101-35.6	上矿层 2	17 330	0.029	0.068	0.003	0.010	0.005	0.003	0.006	0.001	0.008	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.042	0.180	5.832	1.427	1.410	56.516	0.540
JK1101-36.8	上矿层 2	9 763	0.130	0.233	0.016	0.031	0.017	0.001	0.020	0.010	0.040	0.003	0.011	0.002	0.004	0.001	0.184	0.704	4.760	0.117	1.028	36.505	0.556
JK1101-37.93	上矿层 2	13 190	0.377	0.555	0.046	0.089	0.053	0.002	0.081	0.023	0.070	0.006	0.009	0.001	0.008	0.001	0.342	1.664	5.620	0.094	0.851	44.790	0.596
JK1101-41.74	上矿层 2	9 525	0.126	0.234	0.013	0.051	0.016	0.000	0.019	0.005	0.032	0.004	0.007	0.001	0.012	0.001	0.181	0.702	5.455	0.000	1.113	10.170	0.312
JK1101-42.97	接触带	259	0.358	0.547	0.060	0.239	0.219	0.292	0.118	0.019	0.089	0.015	0.061	0.009	0.053	0.007	0.544	2.629	4.634	5.026	0.810	6.804	0.918
JK1101-69.8	接触带	274	1.361	2.466	0.213	0.751	0.217	0.134	0.248	0.035	0.211	0.032	0.084	0.014	0.080	0.012	0.973	6.831	7.189	1.759	0.978	17.048	0.289
JK1101-70.50	下矿层	217	0.451	0.706	0.054	0.151	0.044	0.007	0.054	0.012	0.048	0.003	0.009	0.002	0.011	0.001	0.192	1.746	10.086	0.465	0.910	40.390	0.292
JK1101-70.95	下矿层	9 523	0.074	0.095	0.009	0.021	0.008	0.001	0.009	0.003	0.006	0.001	0.002	0.001	0.008	0.001	0.051	0.290	6.745	0.484	0.750	8.767	0.401
JK1101-75.75	下矿层	13 990	0.445	0.650	0.062	0.127	0.049	0.006	0.086	0.021	0.104	0.008	0.015	0.001	0.014	0.001	0.430	2.018	5.351	0.257	0.816	31.404	0.390
JK1101-77.3	下矿层	13 260	0.163	0.367	0.027	0.052	0.045	0.000	0.064	0.014	0.071	0.005	0.010	0.001	0.009	0.000	0.283	1.113	3.732	0.000	1.195	17.547	0.872
JK1101-79.4	下矿层	7 512	0.727	1.318	0.123	0.482	0.108	0.026	0.134	0.023	0.105	0.014	0.028	0.006	0.029	0.004	0.531	3.659	8.118	0.664	0.956	25.090	0.223

表 3 甲基卡矿区及不同伟晶岩脉稀土元素含量(10⁻⁶)

Table 3 REE contents (10⁻⁶) of Jiajika X03 pegmatite vein and other rare mineralization pegmatite veins

位置	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	原始数据来源
四川甲基卡 X03 号脉 ZK1101	内部伟晶岩矿石, n=20	0.410	0.678	0.057	0.159	0.061	0.005	0.085	0.019	0.084	0.008	0.017	0.002	0.017	0.002	0.387	1.991	本文
四川甲基卡 X03 号脉 ZK1101	接触带伟晶岩矿石, n=4	0.878	1.580	0.150	0.540	0.259	0.277	0.191	0.034	0.181	0.028	0.086	0.013	0.095	0.014	0.977	5.302	本文
四川甲基卡 X03 号脉 ZK1101	伟晶岩矿石总, n=24	0.488	0.829	0.072	0.222	0.094	0.050	0.102	0.022	0.100	0.011	0.029	0.004	0.030	0.004	0.485	2.543	本文
四川甲基卡 X03 号脉 ZK1101	围岩, n=20	40.925	84.665	9.440	36.281	7.572	1.534	7.743	0.953	5.525	1.058	3.557	0.454	3.203	0.483	27.325	230.718	本文
四川甲基卡	二云母花岗岩平均值, n=4	6.030	10.233	1.423	7.378	1.570	0.290	1.695	0.283	1.355	0.185	0.390	0.043	0.245	0.033	—	31.150	梁斌等, 2016
福建南平 31 号脉	白云母钠长石锂辉石伟晶岩	1.200	0.180	0.180	0.970	0.150	0.040	0.190	0.030	0.210	0.040	0.090	0.020	0.100	0.010	1.370	5.900	杨岳清等, 1988
新疆可可托海	冷凝边	0.940	3.280	0.300	1.270	0.210	0.060	0.220	0.040	0.210	0.040	0.100	0.020	0.120	0.020	0.870	7.700	冷成彪等, 2007
新疆可可托海	细粒钠长石岩	0.590	1.470	0.140	0.260	0.070	0.010	0.130	0.020	0.090	0.020	0.060	0.010	0.100	0.010	0.300	3.280	冷成彪等, 2007
新疆可可托海	薄片状钠长石岩	0.650	1.210	0.130	0.350	0.100	0.010	0.090	0.010	0.030	0.010	0.030	0.010	0.040	0.010	0.120	2.800	冷成彪等, 2007
青海沙流泉	电气石花岗岩伟晶岩	0.800	1.690	0.230	0.870	0.440	0.050	0.520	0.070	0.280	0.050	0.100	0.050	0.170	0.050	1.560	6.930	李善平等, 2016
青海沙流泉	云英花岗岩伟晶岩	2.600	5.240	0.940	3.360	2.210	0.050	2.380	0.520	2.360	0.260	0.670	0.120	1.170	0.200	13.600	35.680	李善平等, 2016

注: n 代表样品数量, 一代表无数据。

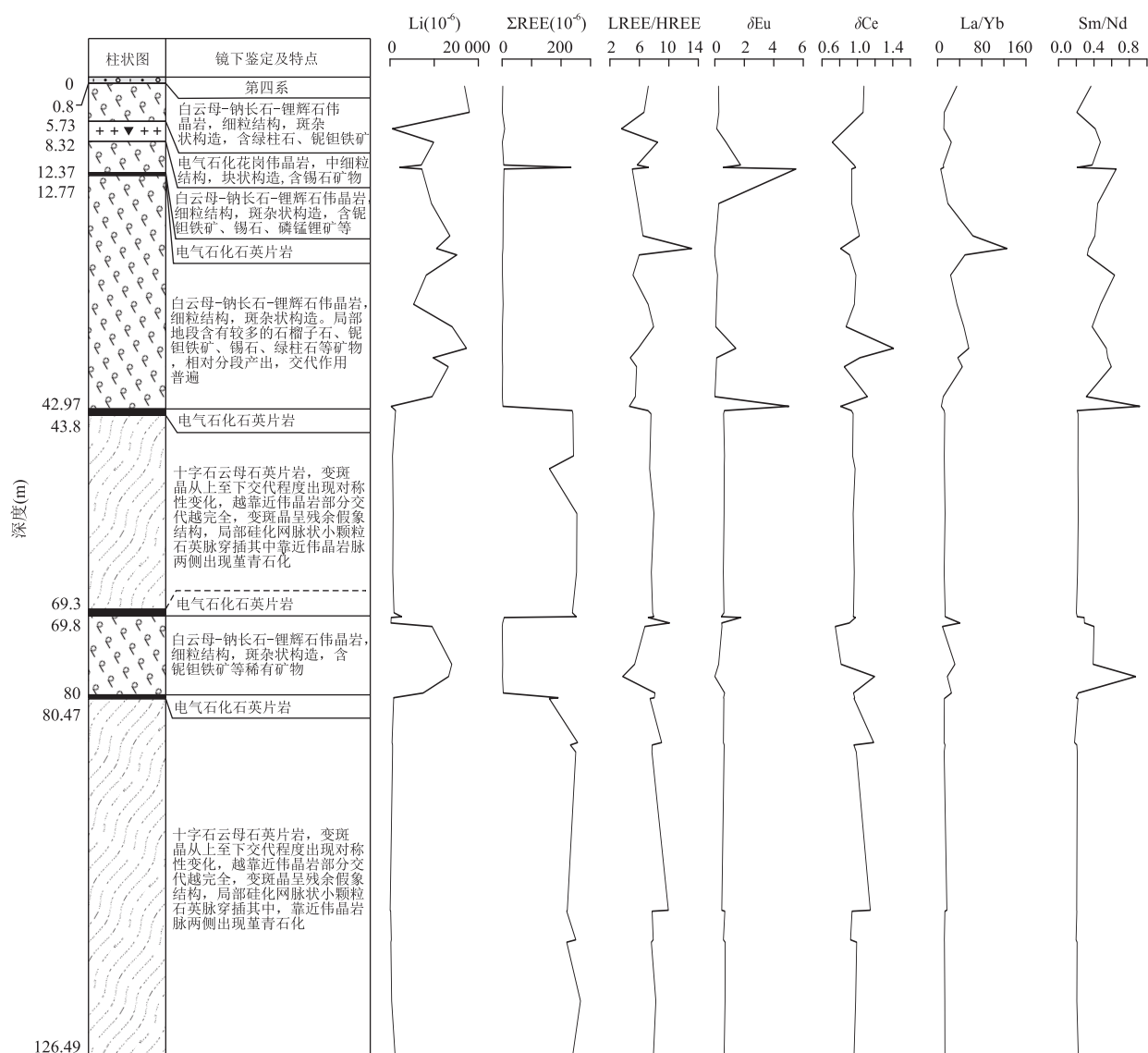


图 4 甲基卡新三号锂矿脉 ZK1101Li 含量及稀土参数垂向分布

Fig.4 Vertical distribution of Li content and REE parameters from ZK1101, X03 Li-bearing vein, Jiajika

标准值引自 Taylor and McLennan, 1985

4 稀土元素地球化学

4.1 新三号矿脉围岩稀土元素分布特征

围岩为十字石云母石英片岩, 其中, 接触带围岩具有程度不一的电气石化蚀变, 由表 1 计算可知其 $\Sigma\text{REE}(\text{La}\sim\text{Lu}+\text{Y})$ 为 $160.134\times 10^{-6}\sim 251.812\times 10^{-6}$, 平均值为 221.850×10^{-6} ; LREE/HREE 比值 ($\text{La}\sim\text{Eu}/\text{Gd}\sim\text{Lu}$) 为 $7.164\sim 8.034$, 平均值为 7.603 ; δEu 为 $0.436\sim 0.646$, 平均值为 0.581 , 呈负铕异常。

远离接触带即不具电气石化蚀变的围岩的 ΣREE 为 $160.315\times 10^{-6}\sim 265.881\times 10^{-6}$, 平均值为 235.493×10^{-6} ; LREE/HREE 比值为 $7.394\sim$

9.933 , 平均值为 8.015 ; δEu 为 $0.471\sim 0.700$, 平均值为 0.620 , 呈负铕异常。蚀变与未蚀变围岩的稀土含量与配分特征没有明显的差异, 表明围岩稀土元素地球化学特征并不受电气石化蚀变的影响而产生差异。

由上可知 ΣREE 为 $160.134\times 10^{-6}\sim 265.881\times 10^{-6}$, 平均值为 230.718×10^{-6} ; LREE/HREE 比值为 $7.164\sim 9.933$, 平均值为 7.871 ; δEu 为 $0.436\sim 0.700$, 平均值为 0.607 , 呈负铕异常。

新三号矿脉的围岩变质岩系 ΣREE (平均值为 230.718×10^{-6}) 比地壳沉积岩的稀土丰度值 (174.55×10^{-6}) 相比偏高, 且也普遍高于地壳克拉克值 (207×10^{-6}), 不过与南平伟晶岩矿田的变质岩

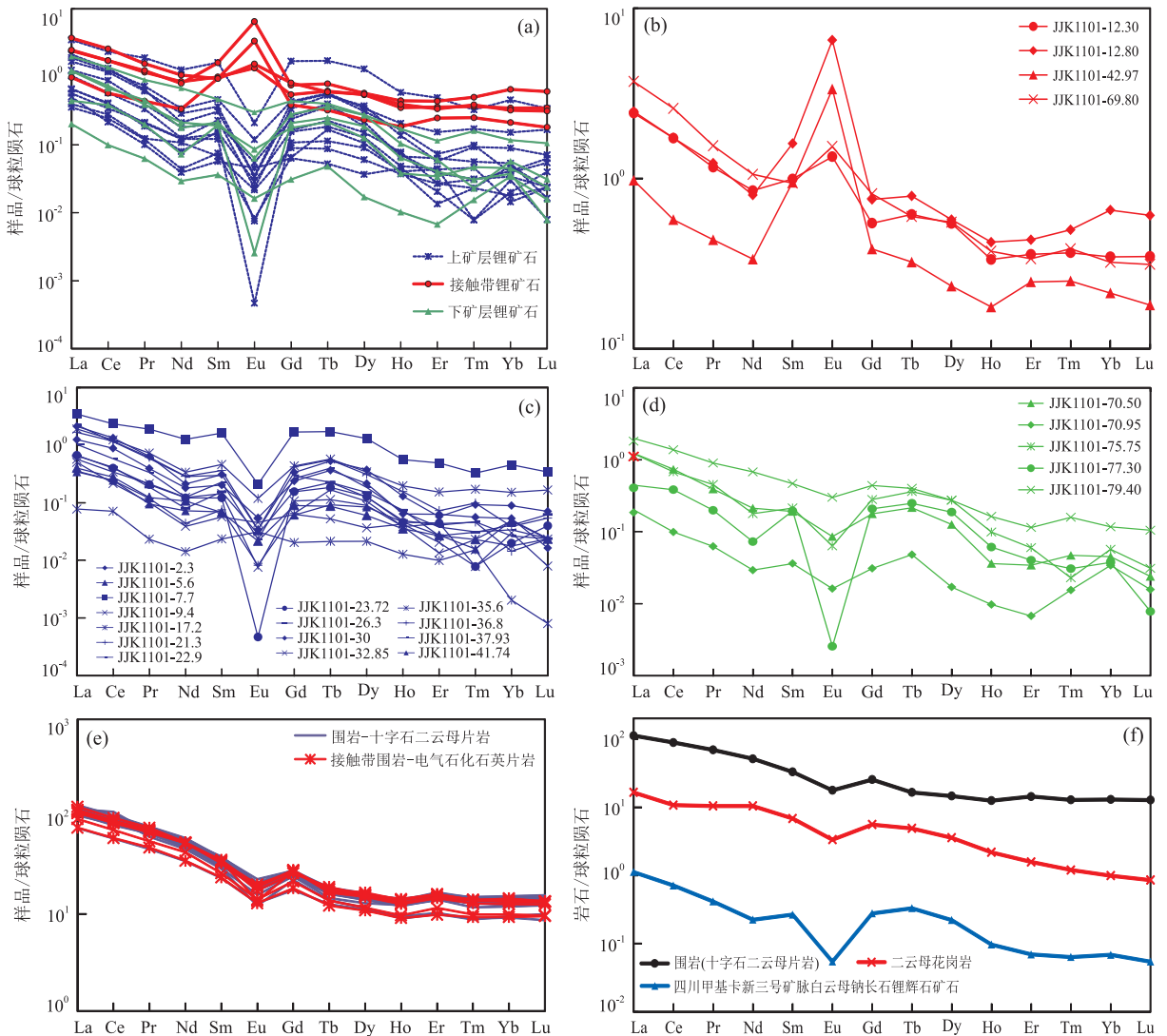


图 5 甲基卡矿区新三号锂矿脉稀土元素配分曲线对比

Fig.5 REE distribution of X03 Li-bearing vein and host rocks in Jiajika

标准化值引自 Taylor and McLennan, 1985.a.甲基卡新三号锂矿脉矿石;b.甲基卡新三号锂矿脉接触带矿石;c.甲基卡新三号锂矿脉上矿层矿石;d.甲基卡新三号锂矿脉下矿层矿石;e.甲基卡新三号锂矿脉围岩;f.甲基卡矿区各类岩石对比

系的稀土含量相近(233.74×10^{-6}),同样也符合国内外各地浅海相泥砂质碎屑沉积建造的稀土变化特点.此外,围岩的 Sm/Nd 值为 0.180~0.223,平均值为 0.209,同样与南平伟晶岩矿田的变质岩系相似(0.174~0.222),小于地球的初始比值(0.308),也小于大洋玄武岩(0.234~0.425),类似于壳层花岗岩和各类沉积岩(<0.3).

4.2 新三号矿脉矿石稀土元素分布特征

甲基卡新三号锂矿脉稀土元素地球化学特点可概括为:

(1) 含量低. 总体稀土含量极低 ($\sum REE$ 为 $0.180 \times 10^{-6} \sim 8.613 \times 10^{-6}$, 平均值为 2.543×10^{-6}), 低于福建南平伟晶岩同类型伟晶岩脉

(5.900×10^{-6}), 也略低于新疆的可可托海三号伟晶岩脉(表 3). 以上稀有金属矿化伟晶岩脉稀土元素含量都很低, 说明富集稀有金属的伟晶岩脉实际上是显著亏损稀土元素的.

(2) 稀土含量变化不大, 轻稀土相对富集. 新三号锂矿脉中矿石的稀土元素含量变化范围不大(图 4), 且总体上同类型者保持相同的变化趋势, 配分模式呈右倾斜型, 富集轻稀土, 且轻稀土分馏较明显. 上、下两矿层中矿石的配分曲线差异不大, 均存在较为显著的铈负异常, Ce 亏损性不明显(图 5a~5d). 正常围岩稀土配分曲线总体呈右倾平滑趋势(图 5e), 富集轻稀土, Eu 呈亏损状态, 重稀土中的 Ho 略亏损, Er 略富集.

(3)矿脉与围岩的接触带矿石出现正铕异常。ZK1101 揭示的上、下两层矿脉的稀土元素含量差别不大,但是接触带的矿石却显示出一定的特殊性。接触带矿石的 ΣREE 为 $2.629 \times 10^{-6} \sim 6.831 \times 10^{-6}$, 平均值为 5.302×10^{-6} ; LREE/HREE 比值为 $4.634 \sim 7.189$, 平均值为 5.638 ; δEu 为 $1.745 \sim 5.506$, 平均值为 3.509 , 呈显著的正铕异常。将其余远离接触带的矿石作为一个整体来研究,其 ΣREE 为 $0.180 \times 10^{-6} \sim 8.613 \times 10^{-6}$, 平均值为 1.991×10^{-6} ; LREE/HREE 比值为 $3.564 \sim 13.098$, 平均值为 6.659 。内部矿石仅一件样品的 δEu 为 1.427 , 具微弱正铕异常,其余一般为 $0 \sim 0.757$, 平均为 0.221 , 呈显著的负铕异常。相对而言,矿脉内部的矿石比接触带的矿石稀土含量还低,且更相对地富集轻稀土。

将甲基卡新三号锂矿脉与新疆可可托海三号伟晶岩脉对比(图 6),可见:两者总体上均呈右倾趋势, Eu 负异常,轻稀土的分馏特征相似,但中稀土和重稀土却表现出明显的差异,甲基卡稀土相对富集,配分曲线相对上凸,而可可托海相对富集重稀土,配分曲线在右侧相对上凸。

将甲基卡新三号伟晶岩脉(以锂为主)、福建南平 31 号伟晶岩脉(以锂、铌钽为主)、新疆可可托海三号伟晶岩脉(以铍、锂为主)以及青海沙柳泉铌钽矿床伟晶岩脉(以铌钽为主)进行对比(图 6),仍可见:其变化趋势基本相似,说明不同稀有金属矿化的伟晶岩,稀土元素的配分特征基本相同,但甲基卡新三号伟晶岩脉的稀土总量最低。

4.3 铕的异常

一般来说,与成矿有关的花岗岩及其衍生产物包括矿脉,以 Eu 的亏损为特点(陈德潜和陈刚, 1990)。但本文通过系统的采样控制,发现甲基卡新三号锂矿脉中的 Eu 非常特殊,尤其是 4 件接触带矿石的 δEu 变化范围为 $1.745 \sim 5.506$, 平均值为

3.509 , 呈显著的正铕异常(图 5b)。这在一般的花岗岩、伟晶岩、细晶岩中都是罕见的。虽然在矿石中局部可能由于稀土矿物的影响而出现高值,但是在该钻孔的接触带(确切的说是伟晶岩与围岩接触的岩性变化的界面位置)伟晶岩部分均都呈现正铕异常值,偶然性较小,由此可推测边界部位确实存在某种特殊性。另外,下矿层测试样品中最靠近接触带位置的矿石样品(与接触界线距离 0.6 m)的 δEu 值转换为较弱的负异常值,可见伟晶岩脉边部或者说是岩脉与围岩接触界面的边部铕正异常的范围还是比较窄的。对比新疆可可托海三号伟晶岩脉(图 6),其冷凝边的 Eu 虽然有亏损,但亏损程度比伟晶岩脉中其他部位要弱得多,基本上是无亏损。由此进一步加深了铕在岩脉边部富集这一特殊性的认识。

为了进一步探讨 Eu 在矿脉中的分布特征,以矿脉与围岩的接触带为界线,鉴于上矿层中有一层 40 cm 的夹石($12.37 \sim 12.77\text{ m}$),将上矿层再分为两层,即上矿层 1($0.8 \sim 12.37\text{ m}$)和上矿层 2($12.77 \sim 42.97\text{ m}$),连同下矿层($69.8 \sim 80\text{ m}$),以每一矿层为研究对象进行分类讨论。以每一矿层的中心点为起始,虽然随着该层内矿石与该矿层中心点距离的加大,矿石的 δEu 值与距离之间并没有表现正相关性,但至少表明了伟晶岩脉边部、距离中心点最远的位置处, δEu 凸显为正异常值这一显著特点(图 7)。

由此推测,在成岩成矿过程中,随着熔体的贯入, Eu 可能趋向于在边部富集,致使伟晶岩脉边部呈显著的正铕异常。随着伟晶熔体从边部向中心的结晶分异, Eu 可能赋存于接触带的矿物中,致使伟晶岩脉内部的残余熔体显示 Eu 的负异常。至于伟晶岩脉体边部为什么会呈现如此显著特殊的正铕异常,以及铕的赋存状态为何,尚待进一步的研究。其中,演化还原条件的急剧变化可能是原因之一,即围岩属于还原条件,而伟晶岩脉属于氧化条件,在氧化还原条件急剧变化的过渡带, Eu 也因为价态的变化而易于迁移,从而导致与其他不发生价态变化的稀土元素的行为区别。

4.4 稀土元素地球化学对锂找矿的指示意义

甲基卡矿田具有一定规模的伟晶岩脉有 500 多条,但目前探明有稀有金属尤其是锂矿资源储量的伟晶岩脉只有十几条。那么,什么样的伟晶岩脉才是勘探锂矿的目标呢?

上述甲基卡新三号脉与新疆可可托海三号脉及青海沙柳泉伟晶岩的对比结果,粗略给人以下印象:沙柳泉伟晶岩的稀土元素含量最高,锂的含矿性最

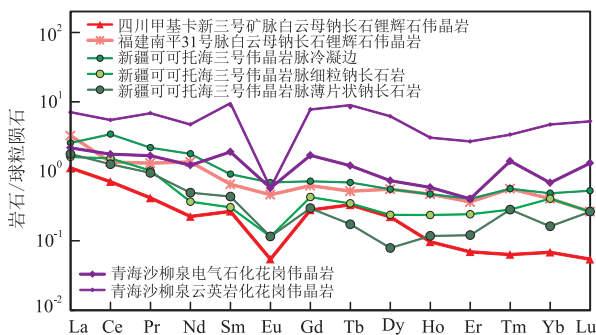


图 6 伟晶岩脉稀土元素配分对比

Fig.6 REE distribution of different pegmatite veins

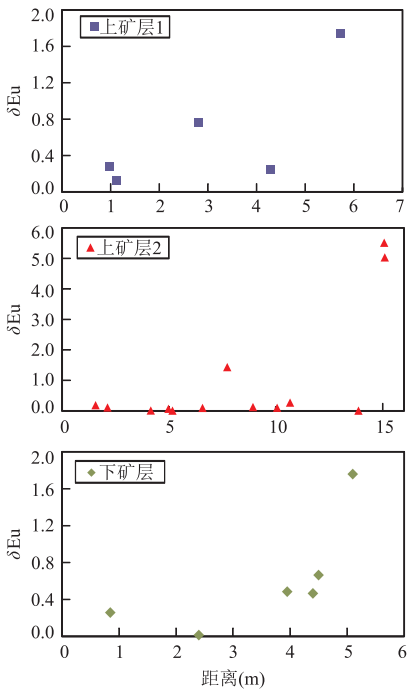


图 7 新三号锂矿脉中矿石的 δEu 值与其距离矿层中心点位置的相关性图解

Fig.7 Relativity diagram of δEu and distance of ores to the center of each ore layer from ZK1101, X03 Li-bearing vein, Jiajika pegmatite ore field

差;甲基卡新三号脉稀土元素含量最低,锂的资源储量最大(64×10^4 t);可可托海三号脉稀土含量居中,锂的资源储量也居中(约 15×10^4 t)。以上表明锂的成矿强度与稀土含量之间可能存在一定的反相关性。从甲基卡新三号锂矿脉矿石的稀土参数与锂含量的相关性图解(图 8)也可见, ΣREE 与 Li 基本上呈负相关,而 δCe 与 Li 呈略正相关,其他稀土参数与 Li 的相关性较差。

前文述及,从围岩→二云母花岗岩→新三号锂矿脉,稀土总量越来越低。锂和稀土元素都是不相容元素,但锂的不相容性强于稀土元素,这可能是导致成岩成矿过程中锂和稀土元素走向两个极端的原因之一。虽然其具体的分异机制尚不清楚,而且积累的资料也十分有限,但这种锂与稀土元素的负相关性的特点还是可以帮助找矿的,即稀土元素含量低的伟晶岩脉,反而可能是富集锂的。

需要指出的是,稀土元素被当作一组稳定的元素而共同应用于地质过程包括成矿过程的研究,并被认为是良好的示踪剂。本文初步却细致的分类采样工作给出了新的线索,即对于强烈矿化的锂辉石伟晶岩脉,稀土元素的含量很低,其中某些特殊的个别元素(主要指 Eu)还可能存在着异常的地球化学行为,需

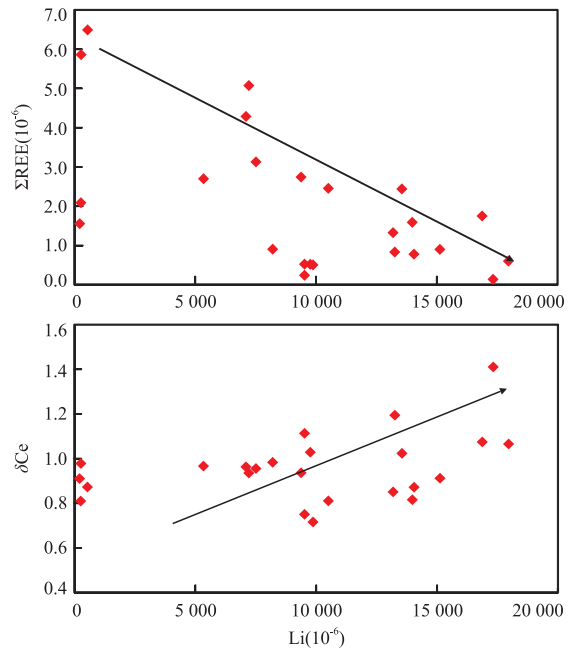


图 8 甲基卡新三号锂矿脉 Li 与稀土参数相关性图解

Fig.8 Relativity diagram of REE parameter and Li content from ZK1101, X03 Vein, Jiajika

要进一步研究,并值得运用于指导找矿。

5 结论

(1)甲基卡新三号锂矿脉具有极低的稀土总量(平均值为 2.543×10^{-6}),元素配分曲线呈右倾斜型,相对富集轻稀土,总体表现铈负异常,是目前已知伟晶岩中含量最低而单条矿脉锂成矿强度最大、锂的资源储量最多的伟晶岩脉。

(2)甲基卡新三号脉围岩的稀土含量为 230.718×10^{-6} ,稀土配分曲线总体呈右倾平滑趋势, Eu 为负异常,富集轻稀土。接触带围岩具有相同的变化趋势且基本一致,围岩在蚀变过程中并不影响其含量及配分特点。

(3)铈的空间分布具有特殊性,在伟晶岩脉的边部, Eu 具有显著的正异常,不过应用尺度较窄。

(4)甲基卡新三号脉 ΣREE 与 Li 呈负相关, δCe 与 Li 呈略正相关,而且锂矿化越好的伟晶岩脉稀土总量就越低。极低稀土含量的特点有助于评价伟晶岩脉是否具有锂的找矿前景。

致谢:三位匿名审稿专家对本文提出了宝贵的意见和建议,再次表示衷心感谢!

References

- Chen, D. Q., Chen, G., 1990. Practical Rare Earth Element Geochemistry. Metallurgical Industry Press, Beijing (in Chinese).
- Fu, X. F., Yuan, L. P., Wang, D. H., et al., 2015. Mineralization Characteristics and Prospecting Model of Newly Discovered X03 Rare Metal Vein in Jiajika Orefield, Sichuan. *Mineral Deposits*, 24(6): 1172–1186 (in Chinese with English abstract). doi: 10.16111/j.0258–7106.2015.06.006
- Hao, X. F., Fu, X. F., Liang, B., et al., 2015. Formation Ages of Granite and X03 Pegmatite Vein in Jiajika, Western Sichuan, and Their Geological Significance. *Mineral Deposits*, 34(6): 1199–1208. doi: 10.16111/j.0258–7106.2015.06.008
- Lan, X. H., Li, R. H., Mi, B. B., et al., 2016. Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Surface Sediment and Their Provenance Discrimination in the Eastern Bohai and Northern Yellow Seas. *Earth Science*, 41(3): 463–474.
- Leng, C. B., Wang, S. X., Gou, T. Z., et al., 2007. A Review of the Research on the Kokotokay No.3 Granitic Pegmatite Dyke, Altai, Xinjiang. *Geology and Mineral Resources of South China*, 1: 14–20 (in Chinese with English abstract).
- Li, C. N., 1992. Trace Element Petrology of Igneous Rock. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Li, S. P., Zhao S. Z., Jin, T. T., et al., 2016. REE Geochemical Characteristics and Provenance Analysis of the Shaliuquan Niobium Tantalum Pegmatite Ore, Qinghai Province. *Chinese Rare Earths*, 37(1): 39–46 (in Chinese with English abstract).
- Liang, B., Fu, X. F., Tang, Y., et al., 2016. Granite Geochemical Characteristics in Jiajika Rare Metal Deposit, Western Sichuan. *Journal of Guilin University of Technology*, 36(2): 42–49 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1674–9057.2016.01.007
- Liu, L. J., Fu, X. F., Wang, D. H., et al., 2015. Geological Characteristics and Metallogeny of Jiajika-Style Rare Metal Deposits. *Mineral Deposits*, 34(6): 1187–1198 (in Chinese with English abstract). doi: 10.16111/j.0258–7106.2015.06.007
- Liu, L. J., Wang, D. H., Hou, K. J., et al., 2017. Application of Lithium Isotope to Jiajika New No.3 Pegmatite Lithium Polymetallic Vein in Sichuan. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 167–171 (in Chinese with English abstract). doi: 10.13745/j.esf.yx.2017–1–16
- Liu, L. J., Wang, D. H., Yang, Y. Q., et al., 2016. Metallogenic Characteristics of X03 Rare Metal Vein in Jiajika of Sichuan. *Journal of Guilin University of Technology*, 36(2): 42–49 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1674–9057.2016.01.008
- Liu, Y. J., Cao, L. M., Li, Z. L., et al., 1984. Elemental Geochemistry. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Mineralogist, A., Aur-R, R., 1975. Mineralogy and Rare Earth Geochemistry of Apatite and Xenotime from the Gloserheia Granite Pegmatite, Froland, Southern Norway. *American Mineralogist*, 60: 607–620.
- Ren, J. B., He, G. W., Yao, H. Q., et al., 2016. Geochemistry and Significance of REE and PEG of the Cobalt-Rich from West Pacific Ocean Seamounts. *Earth Science*, 41(10): 1745–1757.
- Pan, M., Tang, Y., Xiao, R. Q., et al., 2016. The Discovery of the Superlarge Li Ore Vein X03 in the Jiajika Ore District. *Acta Geologica Sichuan*, 36(3): 422–425, 430 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3969/j.issn.1006–0995.2016.03.016
- Tang, G. F., Wu, S. X., 1984. Geological Research Report on Jiajika Granitic Pegmatite Lithium Deposit in Kangding, Sichuan. Beijing, Geological Publishing House (in Chinese).
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 57–114.
- Taylor, B. E., Slack, J. F., 1984. Tourmalines from Appalachian-Caledonian Massive Sulfide Deposits; Textural, Chemical, and Isotopic Relationships. *Economic Geology*, 79(7): 1703–1726.
- Wang, D. H., Fu, X. F., 2013. Breakthrough of Lithium Prospecting on the Periphery of Jiajika, Sichuan. *Rock and Mineral Analysis*, 32(6): 987–987 (in Chinese). doi: 10.15898/j.cnki.11–2131/td.2013.06.019
- Wang, D. H., Wang, R. J., Fu, X. F., et al., 2016. A Discussion on the Major Problems Related to Geological Investigation and Assessment for Energy Metal Resources Base: A Case Study of the Jiajika Large Lithium Mineral Resource Base. *Acta Geoscientica Sinica*, 37(4): 471–480 (in Chinese with English abstract). doi: 10.3975/cagsb.2016.04.09
- Wang, D. H., Liu, L. J., Hou, J. L., et al., 2017. A Prime Review on Application of “Five Levels + Basement” Model for Jiajika-Style Rare Metal Deposits. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 1–7 (in Chinese with English abstract). doi: 10.13745/j.esf.yx.2017–1–1
- Yang, Y. Q., Guo, Y. Q., Qiu, N. M., et al., 1988. The REE Geochemistry of the Nanping Granitic Pegmatite Ore Field in Fujian Province. Geological Publishing House, Bei-

jing, 69—83 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈德潜, 陈刚, 1990. 实用稀土元素地球化学. 北京: 冶金工业出版社.
- 付小方, 袁瀚平, 王登红, 等, 2015. 四川甲基卡矿田新三号稀有金属矿脉的成矿特征与勘查模型. 矿床地质, 24(6): 1172—1186.
- 郝雪峰, 付小方, 梁斌, 等, 2015. 川西甲基卡花岗岩和新三号矿脉的形成时代及意义. 矿床地质, 34(6): 1199—1208.
- 蓝先洪, 李日辉, 密蓓蓓, 等, 2016. 渤海东部和黄海北部表层沉积物稀土元素的分布特征与物源判别. 地球科学, 41(3): 463—474.
- 冷成彪, 王守旭, 苟体忠, 等, 2007. 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉研究. 华南地质与矿产, 1: 14—20.
- 李昌年, 1992. 火成岩微量元素岩石学. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 李善平, 湛守智, 金婷婷, 等, 2016. 青海沙流泉铌钽矿床伟晶岩稀土元素地球化学特征及物源分析. 稀土, 37(1): 39—46.
- 梁斌, 付小方, 唐屹, 等, 2016. 川西甲基卡稀有金属矿区花岗岩岩石地球化学特征. 桂林理工大学学报, 36(2): 42—49.
- 刘丽君, 付小方, 王登红, 等, 2015. 甲基卡式稀有金属矿床的地质特征与成矿规律. 矿床地质, 34(6): 1187—1198.
- 刘丽君, 王登红, 侯可军, 等, 2017. 锂同位素在四川甲基卡新三号矿脉研究中的应用. 地学前缘, 24(5): 167—171.
- 刘丽君, 王登红, 杨岳清, 等, 2016. 四川甲基卡新三号稀有金属矿脉成矿特征的初步研究. 桂林理工大学学报, 36(1): 50—59.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等, 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- 潘蒙, 唐屹, 肖瑞卿, 等, 2016. 甲基卡新 3 号超大型锂矿脉找矿方法. 四川地质学报, 36(3): 422—425, 430.
- 任江波, 何高文, 姚会强, 等, 2016. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义. 地球科学, 41(10): 1745—1757.
- 唐国凡, 吴盛先, 1984. 四川省康定县甲基卡花岗伟晶岩锂矿床地质研究报告. 北京: 地质出版社.
- 王登红, 付小方, 2013. 四川甲基卡外围锂矿找矿取得突破. 岩矿测试, 32(6): 987—987.
- 王登红, 王瑞江, 付小方, 等, 2016. 对能源金属矿产资源基地调查评价基本问题的探讨——以四川甲基卡大型锂矿基地为例. 地球学报, 37(4): 471—480.
- 王登红, 刘丽君, 侯江龙, 等, 2017. 初论甲基卡式稀有金属矿床“五层楼+地下室”勘查模型. 地学前缘, 24(5): 1—7.
- 杨岳清, 郭永泉, 仇年铭, 等, 1988. 福建南平花岗伟晶岩矿田中稀土元素地球化学. 北京: 地质出版社, 69—83.