

新疆卡鲁安矿区 807 号伟晶岩脉近脉围岩蚀变中成矿元素扩散模型及其影响因素

陈 阳^{1,2}, 张 辉^{1*}, 赵景宇^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过对新疆卡鲁安矿区 807 号伟晶岩脉体蚀变围岩样品的研究, 发现主元素 Fe₂O₃、Al₂O₃、K₂O、TiO₂, 微量元素 Li、Rb、Cs、Be 等的含量在距接触带 0.5 m 处出现极大值, 向围岩方向元素含量逐渐减少, 主元素 SiO₂ 含量则表现出相反的变化情况; 同时蚀变围岩中发育白云母化和电气石化蚀变, 结合矿相学及探针数据分析, 认为围岩中可能发生 $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{K}^+ = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}^+ + 6\text{SiO}_2$ 和 $2\text{KFe}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + 5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{Na}^+ + 6\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{NaFe}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$ 等反应。对蚀变围岩中组分含量变化率和距接触带的距离的关系进行拟合, 结果表明蚀变围岩中组分的迁移方式以扩散为主, 组分含量变化率是影响扩散距离的主要因素, 有效扩散系数和扩散时间起次要作用, 同时组分的扩散时间和扩散距离呈正比。从 807 号脉蚀变围岩 Isocon 图解可看出 Li、Rb、Cs 等元素具有较高的迁入率, 与前人研究的 Li、Rb、Cs 具有较高的活动性的结论相一致。

关键词: 稀有金属; 扩散模型; 围岩蚀变; 伟晶岩; 阿尔泰

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2016)03-0268-13

Altered country rocks of No. 807 pegmatite vein in the Kalu'an ore area, Xinjiang: Ore-forming element diffusion model and its influencing factors

CHEN Yang^{1,2}, ZHANG Hui^{1*} and ZHAO Jing-yu^{1,2}

1. Laboratory for High Temperature and High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Based on our studies on altered country rock samples from No.807 pegmatite vein in Kalu'an ore area in Xinjiang, it is found that major element oxides such as Fe₂O₃, Al₂O₃, K₂O, TiO₂ and trace elements such as Li, Rb, Cs, Be reach their maximum contents at approximately 0.5m away from the contact zone between the pegmatite vein and the country rocks, and tend to decrease in the direction from the contact zone to the country rocks, while the content of SiO₂ shows an opposite tendency of variation. On the basis of the available mineralogical and electron probe analytical data, the occurrence of muscovite and tourmaline in the altered rocks probably indicates the following reactions, e.g., $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{K}^+ = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{Na}^+ + 6\text{SiO}_2$ and $2\text{KFe}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 + 5\text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2\text{Na}^+ + 6\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{NaFe}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$. By employing the data fitting of variation rates of component contents and the corresponding distance away from the contact zone, it is suggested that the component migration patterns are controlled mainly by diffusion. Among the factors that influence the diffusion distance, the variation rate for component contents is the primary factor, while both effective diffusion coefficient and diffusion time are the secondary factors. Meanwhile, we found have that the diffusion time is proportional to the diffusion distance. The Isocon diagram for the altered country rocks of No.807 pegmatite vein shows that elements such as Li, Rb and Cs exhibit higher migration rates, which is consistent with the results of the previous study that Li, Rb and Cs exhibit much higher mobility.

Key words: rare metal; diffusion model; country rock alteration; pegmatite; Altai

收稿日期(Received): 2015-03-19; 改回日期(Revised): 2015-06-10; 接受日期(Accepted): 2015-07-28

基金项目: 国家自然科学基金(41372104); 新疆有色金属工业集团地质科研项目(YSKY2011-02)

作者简介: 陈阳(1989-), 男, 硕士研究生, 岩石地球化学研究方向。E-mail: desesile@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): ZHANG Hui, E-mail: zhanghui@vip.gyig.ac.cn; Tel: +86-851-85891454

0 引言

新疆阿尔泰山地区是我国乃至世界上最重要的伟晶岩产地之一,在38个伟晶岩田中,分布着十万余条伟晶岩脉,是我国稀有金属Li、Be、Rb、Cs等的重要产地^[1]。由于长期开采,阿尔泰山地区已有的稀有金属矿床均面临枯竭。近年来,在哈龙-青河稀有金属成矿带上发现了潜在的大型-超大型卡鲁安锂矿床,预示在阿尔泰山地区依然存在着良好的稀有金属矿床找矿前景。

由于伟晶岩型稀有金属矿床无磁性、无导电性以及与伟晶岩造岩矿物之间无明显的密度差,对电、磁、重力等地球物理方法无响应^[2],高精度1:50000遥感区测也无法揭露隐伏的伟晶岩盲脉。因此,寻找隐伏的伟晶岩型稀有金属矿体一直是难中之难,在世界范围内均未取得实质性突破。

稀有金属伟晶岩侵入到变火山岩或变沉积岩围岩中,由岩浆分异出的富含稀有元素的流体相与围岩发生水-岩相互作用,形成分散晕,并以富集高度活动的碱质元素(Li、Rb、Cs)、挥发组分(H₂O、B、F)为特征。在稀有金属伟晶岩周围的蚀变围岩中,通常发育有锂闪石化、富Li-Rb-Cs黑云母化、白云母化以及电气石化蚀变,其中锂闪石化的出现可很好地指示稀有金属伟晶岩隐伏深度不会超过10 m^[3]。

显然,利用交代蚀变围岩的全岩化学组成特征是预测伟晶岩盲脉含矿性的有效工具。但截至目前,尚不清楚与伟晶岩侵入相关的围岩蚀变过程中稀有金属元素迁移方式。在我国阿尔泰山,开展与稀有金属找矿相关的围岩蚀变研究工作非常薄弱,稀有金属元素扩散定量建立模型方面还是空白。为此,本研究拟以新疆阿尔泰山卡鲁安锂矿区稀有金属矿化伟晶岩807号脉的围岩蚀变为研究对象,在查明围岩蚀变的类型、矿物学及地球化学特征的基础上,建立岩浆流体相与围岩发生水-岩相互作用中稀有金属元素的扩散模型,揭示扩散模型的影响因素。

1 地质背景

1.1 区域地质

新疆阿尔泰山造山带位于西伯利亚板块西南缘与准噶尔-哈萨克斯坦板块结合部位,南以额尔齐斯大断裂为界与准噶尔板块相接,北为西伯利亚板块,

向南东延伸至蒙古的戈壁阿尔泰山,向北延伸至哈萨克斯坦的矿区阿尔泰山和俄罗斯的山区阿尔泰山。该区域主要由变质变形的沉积岩、火山岩和花岗岩侵入体组成,根据新疆阿尔泰山造山带的地层、岩浆岩、变质岩及构造,该区域被划分成北西-南东走向的4个地块,自北向南依次为北阿尔泰山、中阿尔泰山、琼库尔和额尔齐斯构造单元(图1a)^[4]。

北阿尔泰山构造单元主要出露上泥盆统库马苏组和下石炭统红山嘴组碎屑沉积岩、角闪岩相至绿片岩相变质岩以及少量的黑云母花岗岩深成体;中阿尔泰山构造单元出露低变质程度的奥陶系哈巴河群砂岩、砂泥岩、泥岩和志留系库鲁姆提群碎屑沉积岩、片岩等,以及大面积出露的花岗岩。哈巴河群碎屑锆石²⁰⁶Pb/²³⁸U年龄为540~460 Ma, $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 值主要为正值,指示了早古生代,活动大陆边缘的环境^[5-6];琼库尔构造单元主要由康布铁堡和阿尔泰山建造组成。前者主要含泥盆系弧火山岩^[7-8],后者则主要由浊积岩系列和少量枕状玄武岩、硅质火山岩组成。该地块也出现了一些含不常见组分的火成岩如埃达克岩、镁铁质杂岩、高镁安山岩和玻古安山岩等^[9-13],指示了活动陆缘的环境^[14,15];额尔齐斯构造单元分布在琼库尔构造单元和额尔齐斯断裂之间,发育高级片麻岩和片岩,其上覆盖泥盆系含化石沉积岩和石炭系火山碎屑岩^[7,16],花岗岩分布规模小且分散。

1.2 矿区地质

福海县卡鲁安稀有金属伟晶岩矿区处于新疆阿尔泰山中段,卡拉额尔齐斯河上游地区,大地构造单元属于阿尔泰山褶皱系,喀纳斯-可可托海地槽褶皱带,可可托海复背斜的西北段(图1b)。研究区内出露的地层主要为中上志留统库鲁姆提群,含有两个亚群:下亚群主要以云母片岩、石英片岩和石英岩为主,上亚群主要以变质砂岩及少量粉砂岩、石英砂岩为主并含海绵化石。该群与下伏哈巴河群呈断层接触,与上覆康布铁堡组呈整合接触关系。

卡鲁安807号脉位于哈龙河西,在2010年1:10000地质草测时发现伟晶岩露头,长约10 m,厚1.5~2.7 m,并在山坡处发现了近东西向的石英-钠长石-锂辉石伟晶岩转石,经探槽及钻孔揭露伟晶岩脉体长约650 m,目前已控制矿脉长480 m,向下延伸较稳定,脉体呈波状弯曲,走向近东西,倾角60°~80°(图2)。自上而下,807号脉由锂云母-石英-钠长石型伟晶岩过渡到石英-钠长石-锂辉石型伟晶

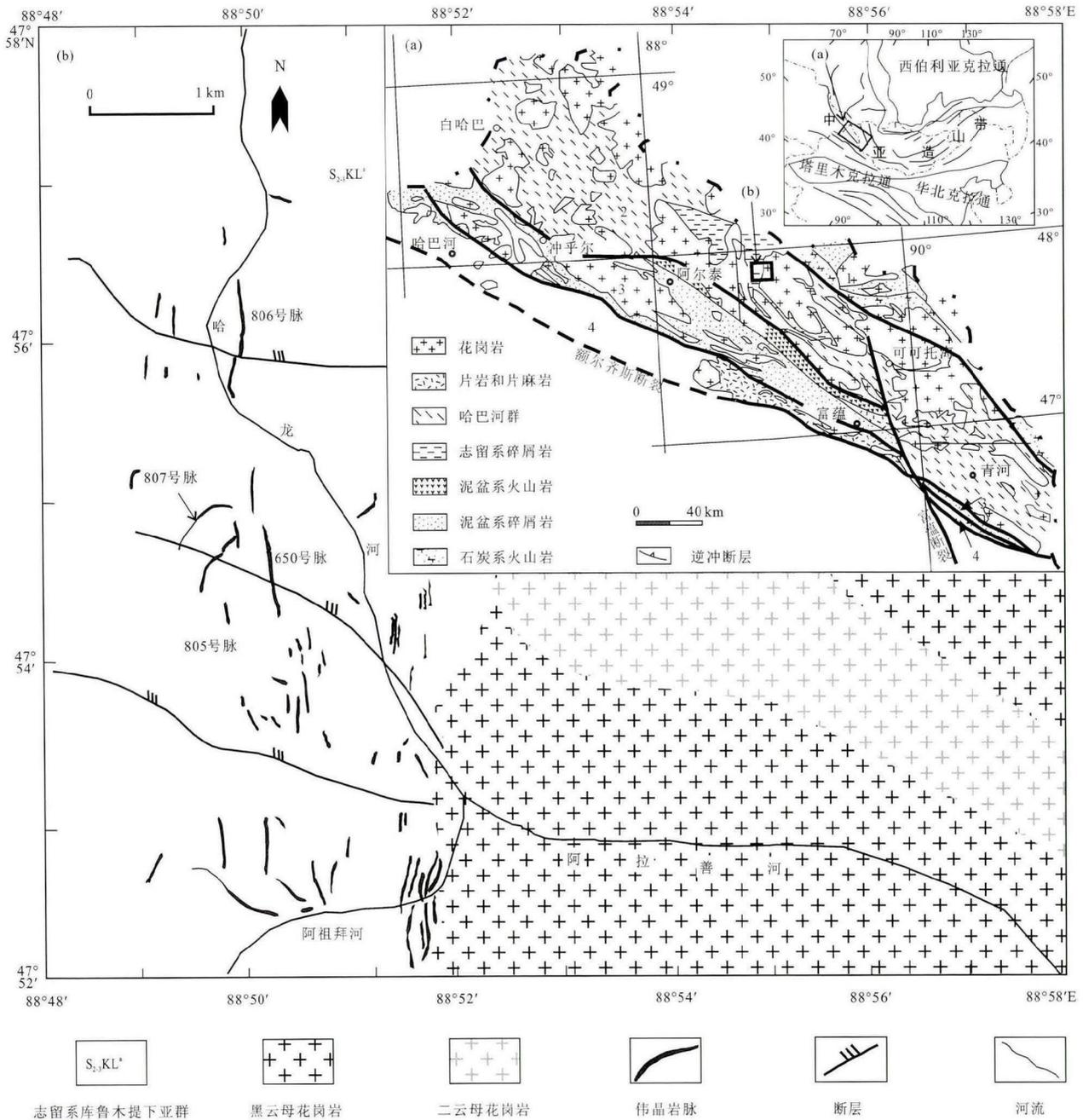


图1 新疆阿尔泰造山带

Fig.1 Geological sketch map of the Altai Orogen in Xinjiang

(a)卡鲁安矿区, (b)地质简图。数字1-4分别代表北阿尔泰、中阿尔泰、琼库尔和额尔齐斯构造单元

(a) Kalu'an ore area; (b) the geological sketch map of the Kalu'an ore area. Numbers 1-4 represent the North Altai, Central Altai, Qiongkuer and Erqis structural units, respectively

岩, 过渡界线在 2400 m 标高左右, 上部含锂云母-石英-钠长石伟晶岩呈中粗粒结构, 由石英、钠长石、少量白云母和锂云母组成, 锂云母多数为玫瑰色、少数浅红色, 呈鳞片状, 偶见小巢状; 下部石英-钠长石-锂辉石伟晶岩为中细粒结构, 块状构造, 主要由石英、钠长石、锂辉石组成, 脉体中未见绿柱石。围岩以黑云母-石英片岩为主, 部分围

岩中含红柱石。与卡鲁安 807 号脉侵入相关的围岩普遍发育白云母化和电气石化(图 3), 其中白云母化蚀变分布广泛, 在距接触带 2.0 m 范围内均有分布, 在距接触带 0.5 m 附近发育较好, 随距接触带距离增加发育程度逐渐降低; 电气石化主要发育在距接触带约 0.5 m 范围, 随距接触带距离增加发育程度降低, 在距接触带 2.0 m 处几乎不可见。

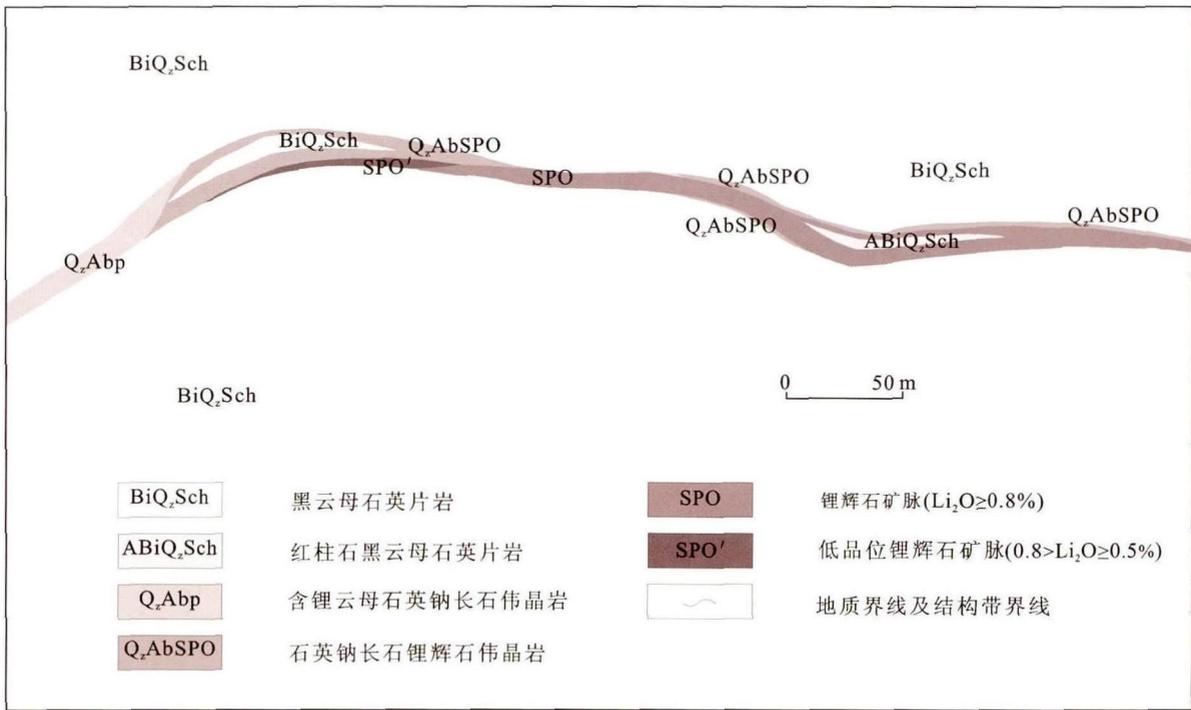


图 2 卡鲁安 807 号脉体地质简图
Fig.2 Geological sketch map of No.807 vein in Kalu'an



图 3 与卡鲁安 807 号脉相关的蚀变围岩中的白云母化、电气石化蚀变(距离伟晶岩-围岩接触带 0.5 m 处)
Fig.3 Specimens showing alteration characterized by muscovitization and tourmalinization in the altered country rocks related to No. 807 pegmatite vein (0.5 m away from the contact zone)

离脉体约 0.5、1.0、2.0 m 处, 而取自距脉 30.0 m 处的样品代表未蚀变的围岩样品。

2.2 分析方法

蚀变岩石的主要化学组成分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成, 所用仪器是 X 荧光光谱仪, 仪器型号是 AXIOS PANalytical。采用熔片法, 取 0.7 g 样品和 7 g 助熔剂 (Li₂B₄O₇), 搅拌均匀倒入铂金坩锅中, 再加少量 LiBr, 在熔样炉中加热至 1100 °C 熔融制片。测试结果的相对标准偏差(RSD)小于 1%, 烧失量(LOI)是将 1 g 样品加热到 1100 °C 持续 1 h 后称量获得。

蚀变岩石的微量元素含量测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。所用仪器是 PerkinElmer ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 采用 HF+HNO₃ 密闭高压溶样, 详细的样品溶解流程和分析过程见 Qi et al.^[15], 分析相对标准偏差(RSD)小于 10%。

蚀变矿物主要化学组成测试在长安大学西部矿产资源与地质工程教育部重点实验室完成, 采用 JXI-8100 型电子探针分析, 加速电压 15 kV, 束电流 1.0×10⁻⁸ A, 束斑直径 1 μm, 分析相对标准偏差(RSD)小于 2%。

2 样品采集及分析方法

2.1 样品采集

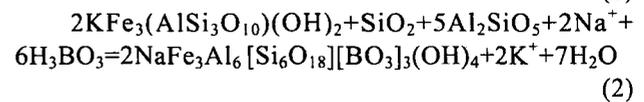
本研究样品产自卡鲁安 807 号伟晶岩脉侵入的围岩中上志留统库鲁姆提群蚀变围岩和未蚀变围岩, 其中蚀变围岩样品分别取自近脉体 0~2 cm 处及距

3 分析结果

3.1 蚀变围岩岩相学特征

图 4 显示黑云母-石英片岩及蚀变岩石背散射 (BSE) 照片, 利用网格法统计获得的黑云母-石英片岩及蚀变岩石中主要矿物相相对含量及其电子探针 (EMPA) 分析结果列于表 1。未蚀变岩石黑云母-石英片岩(样品 807-E)主要由石英、斜长石和黑云母组成, 它们相对体积含量分别约为 55%、25%和 19%, 不含蚀变矿物白云母和电气石, 可据此认为围岩中发育的白云母和电气石均由热液蚀变形成(表 1)。由表 1 可知, 近脉围岩 ($x=0.0$ m, 807-A)和弱蚀变围岩 ($x=2.0$ m, 807-D)具有与黑云母-石英片岩相似的矿物组成及相对含量, 石英变化于 51%~53%(体积, 下同), 斜长石变化于 26%~30%, 黑云母变化于 17%~20%之间, 指示由 807 号伟晶岩脉侵入形成的蚀变带仅发育在小于 2.0 m 范围, 样品 807-A 具有和样品 807-E 相似的矿物组成和相对含量说明围岩具有较好的均一性, 同时我们认为蚀变在 807-A 样品中不发育而在 807-B、807-C 等样品中发育是由于热液出溶时在围岩中的迁移速率和热液组分与围岩组分间反应速率共同作用的结果。 $x=0.5$ m 和 $x=1.0$ m

处蚀变岩石显示与黑云母-石英片岩显著不同的矿物组成, 前者(807-B)以含有显著低的石英(37%, 体积, 下同)、斜长石(21%)、黑云母(15%)、高的白云母(15%)、黑电气石(9%)以及少量钛铁矿(3%)为特征; 后者(807-C)以低的石英(41%)、斜长石(22%)、黑云母(12%)、黑电气石(7%)、钛铁矿(1%)及高的白云母(17%)为特征(表 1)。围岩蚀变前后长石组成未发生显著变化, 为奥长石(根据计算确定 Ab 、 Or 、 An 变化范围 $Ab_{73.1-78.2}Or_{0.3-0.8}An_{21.2-26.4}$), 未见钾长石形成。由此, 围岩蚀变中可能包含斜长石溶解与白云母的形成, 以及黑云母溶解与黑电气石的形成(图 5), 其蚀变反应可分别写成:



根据 Shearer *et al.*^[17] 的研究, 上述反应中 $NaCl$ 和 H_3BO_3 来自伟晶岩分异的热液, Al_2SiO_5 来自于长石分解, 黑云母中的 Mg 、 Fe 等参与形成电气石。

3.2 蚀变围岩主要化学组成特征

未蚀变围岩及蚀变围岩的主要化学组成分析结果列于表 2。由表 2 可见, 未蚀变岩石黑云母石英

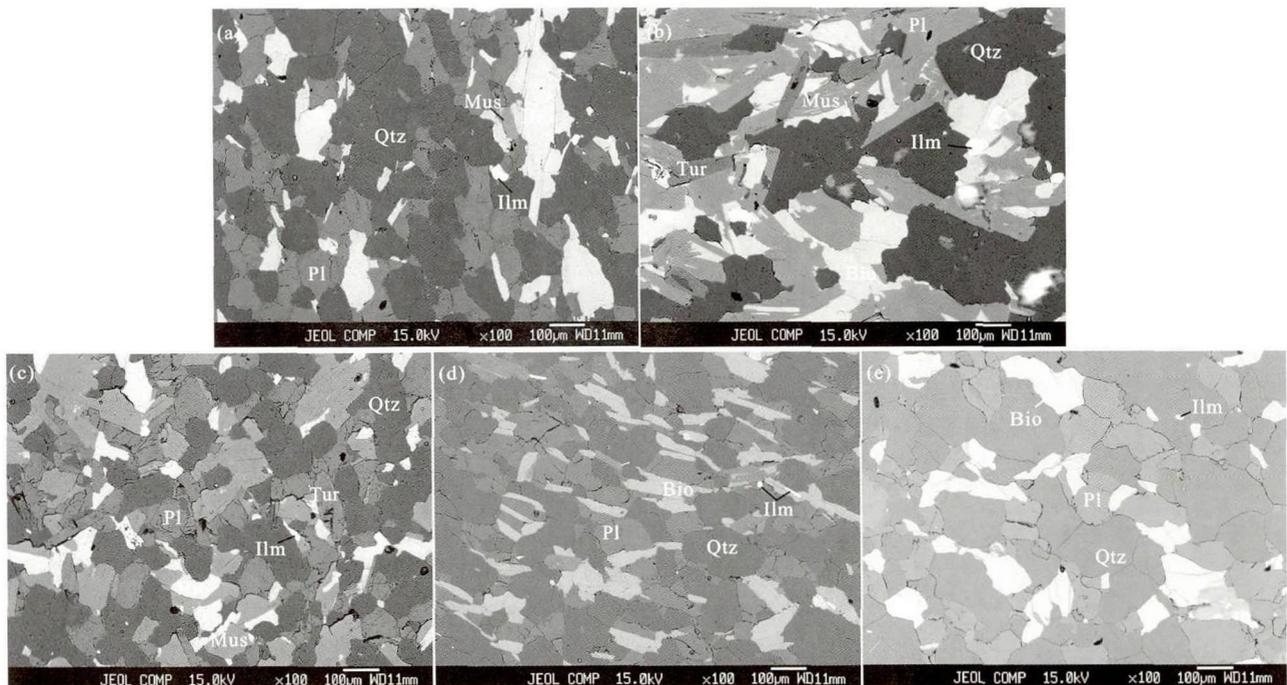


图 4 卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩背散射照片

Fig. 4 Back scattered SEM images of the altered country rock samples from No.807 pegmatite vein in Kalu'an

(a) 807-A, (b) 807-B, (c) 807-C, (d) 807-D, (e) 807-E 矿物缩写见表 1

(a) 807-A, (b) 807-B, (c) 807-C, (d) 807-D, (e) 807-E. Mineral abbreviations are shown in Table 1

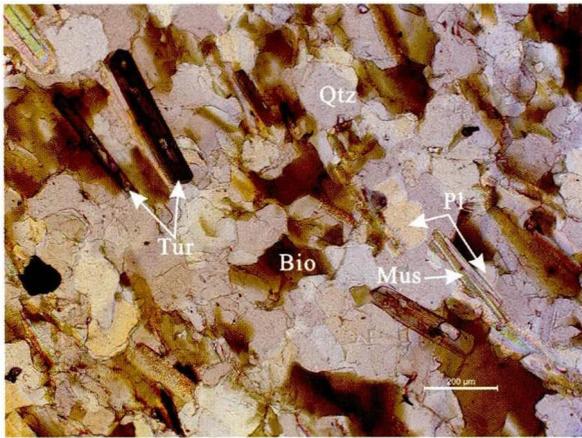


图 5 蚀变矿物交代证据

Fig.5 Photomicrograph showing replacement of altered minerals

表 2 蚀变围岩中不同位置处(x=0、0.5、1.0 和 2.0 m) 主要化学组成分析结果(%)

Table 2 Analytical results for the major elements in altered country rock samples from different locations (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0 m) of the pegmatite vein

样号	807-A	807-B	807-C	807-D	807-E
x (m)	~0	~0.5	~1.0	~2.0	30
SiO ₂	73.17	63.22	67.60	73.10	74.71
TiO ₂	0.44	0.85	0.74	0.58	0.51
Al ₂ O ₃	14.25	15.46	13.45	11.60	10.17
Fe ₂ O ₃	1.97	6.77	5.45	4.28	3.21
MgO	1.01	4.92	3.06	3.21	5.78
CaO	0.73	0.49	1.60	1.62	0.55
Na ₂ O	0.18	0.23	1.62	1.71	0.75
K ₂ O	4.63	5.46	2.96	2.35	2.61
P ₂ O ₅	0.56	0.15	0.19	0.14	0.10
LOI	2.34	2.73	3.32	1.11	1.39
总量	99.48	100.59	100.21	99.89	99.94

注: x 为蚀变围岩采样位置距伟晶岩接触带的距离。LOI 代表烧失量

片岩(807-E)含有 74.71% SiO₂、0.51% TiO₂、10.17% Al₂O₃、3.21% Fe₂O₃、2.61% K₂O。与之对照, x=0.5 m 处蚀变岩石(807-B)具有最低的 SiO₂ 含量(63.22%), 最高的 TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 K₂O 含量(分别为 0.85%、15.46%、6.77%和 5.46%)。近脉蚀变围岩(x=0.0 m, 807-A)中 SiO₂、TiO₂ 含量为 73.17%、0.44%, 与背景值相差不大; Fe₂O₃ 的含量为 1.97%, 略低于背景值; 而 Al₂O₃、K₂O 含量分别为 14.25%、4.63%, 明显高于背景值(图 6)。之后, 随着距离的逐渐增大(x=1.0 m → 30.0 m), 蚀变岩石(807-C、807-D)中 SiO₂ 含量显示递增, 而 Fe₂O₃、Al₂O₃、K₂O 和 TiO₂ 含量显示递减的趋势。

值得注意的是, 上述蚀变围岩中 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、Fe₂O₃ 和 K₂O 含量随距离的变化与基于矿物化

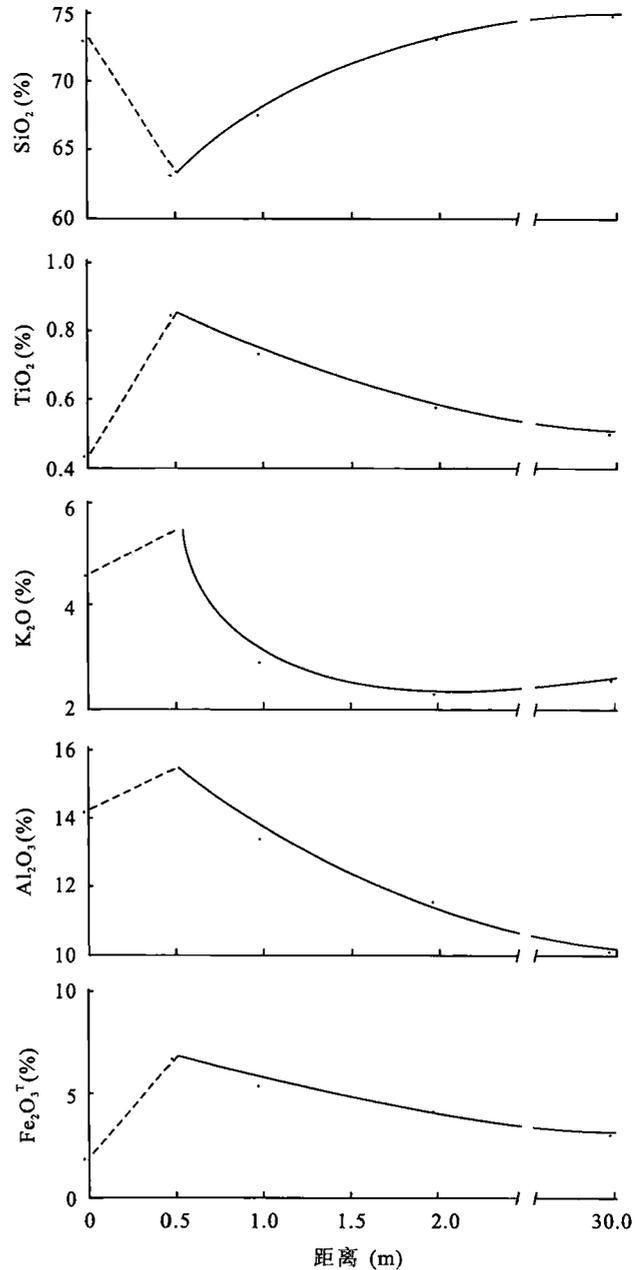


图 6 卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩中部分主元素含量随采样位置变化图

Fig.6 Diagrams showing variations in the contents of part of the major elements with sampling locations in the altered country rocks of No.807 pegmatite vein in Kalu'an

学组成、相对含量计算的蚀变岩石中 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、FeO 和 K₂O 含量(表 1)随距离的变化基本上是吻合的, 表明背散射(BSE)下主要矿物相鉴定及相对含量统计是可靠的。

3.3 蚀变围岩稀有金属元素分布特征

未蚀变围岩及蚀变围岩的主要化学组成分析结果列于表 3。由表 3 可知, 未蚀变岩石黑云母石英片岩(807-E)含有 Li 137 μg/g、Rb 105 μg/g、Cs 30.6 μg/g

表 3 蚀变围岩中不同位置处($x=0、0.5、1.0$ 和 2.0 m) 岩石中稀有、稀土元素含量分析结果($\mu\text{g/g}$)

Table 3 Analytical results ($\mu\text{g/g}$) for trace and rare-earth elements in different locations ($x = 0, 0.5, 1.0$ and 2.0 m) of the altered country rocks related to the pegmatite vein

样号	807-A	807-B	807-C	807-D	807-E
Li	313.00	798.00	540.00	412.00	137.00
Be	6.83	61.66	47.72	13.77	2.39
Rb	841.00	981.00	407.00	294.00	105.00
Cs	402.00	536.00	287.00	206.00	30.60
Nb	26.40	13.60	11.90	8.38	8.55
Ta	10.38	3.33	2.60	0.62	0.68
Zr	132.00	147.00	158.00	145.00	214.00
Hf	3.89	4.14	4.32	3.96	5.80
Y	13.90	21.40	21.40	22.30	20.50
La	10.70	11.5	12.6	20.6	29.8
Ce	40.30	33.5	27.1	38.1	61.2
Pr	2.87	2.84	3.00	5.00	6.75
Nd	11.20	10.90	12.00	19.40	25.60
Sm	2.43	2.22	2.52	3.93	4.84
Eu	0.51	0.45	0.63	0.90	0.87
Gd	2.47	2.21	2.56	3.64	4.20
Tb	0.41	0.42	0.46	0.64	0.67
Dy	2.38	3.05	3.15	3.71	3.73
Ho	0.48	0.73	0.72	0.79	0.76
Er	1.35	2.43	2.27	2.28	2.25
Tm	0.20	0.40	0.35	0.33	0.32
Yb	1.19	2.56	2.32	2.20	2.04
Lu	0.19	0.40	0.37	0.32	0.32
$\Sigma\text{REE (Y)}$	90.58	95.01	91.45	124.14	163.85
δEu	0.63	0.61	0.75	0.71	0.57
$(\text{La}/\text{Sm})_N$	2.68	3.15	3.04	3.19	3.75
$(\text{La}/\text{Gd})_N$	3.56	4.28	4.05	4.66	5.84
$(\text{La}/\text{Yb})_N$	5.92	2.96	3.58	6.17	9.62

和 Be $2.4 \mu\text{g/g}$ 。与之对照, $x = 0.5$ m 处蚀变岩石 (807-B) 具有最高含量的 Li、Rb、Cs、Be, 分别为 798、981、536 和 $61.7 \mu\text{g/g}$ 。近脉蚀变围岩 ($x = 0.0$ m, 807-A) 中含有相对低的 Li、Rb、Cs、Be 含量, 分别为 313、841、402 和 $6.8 \mu\text{g/g}$ 。随着 x 逐渐增大 ($x = 1.0$ m \rightarrow 30.0 m), 蚀变岩石 (807-C、807-D) 中 Li、Rb、Cs、Be 元素含量显示逐渐降低的趋势, 这种变化与白云母化和电气石化蚀变在距接触带 0.5 m 处最为发育, 向围岩方向发育程度逐渐降低这一现象相一致, 说明 Li、Rb、Cs 和 Be 等元素含量变化明显受蚀变类型及蚀变强度的影响; 值得注意的是 Nb、Ta 元素含量从接触带向围岩方向持续降低, 未受到蚀变类型及强度的影响(图 7)。

3.4 蚀变围岩 REE 组成特征

由表 3 可知, 未蚀变岩石黑云母石英片岩 (807-E) 以含有 $\Sigma\text{REE (Y)}$ $163.85 \mu\text{g/g}$, 弱的 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}=0.57$) 为特征, 其 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Gd})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 分别为 3.75、5.84 和 9.62, 显示轻-轻稀土之间、轻-中稀土之间和轻-重稀土之间存在较大的分异; 球粒陨石标准化分布模式显示为 LREE 富集的右倾模式(图 8)。由图 8 可见, $x=2.0$ m 处的弱蚀变围岩(807-D) 以及近脉围岩 ($x = 0.0$ m, 807-A) 显示与未蚀变岩石相似的 REE 分布模式; 而与之对照, $x=0.5$ m 和

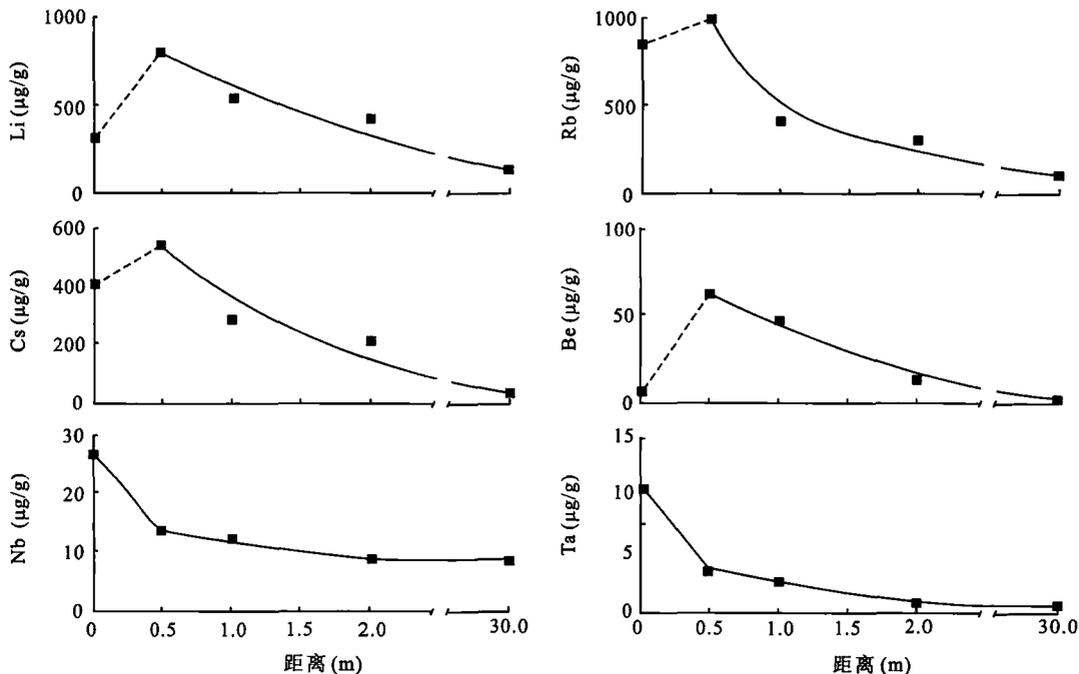


图 7 卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩中部分微量元素含量随采样位置变化图

Fig.7 Diagrams showing variations in the contents of part of the trace elements with sampling locations in the altered country rocks of No.807 pegmatite vein in Kalu'an

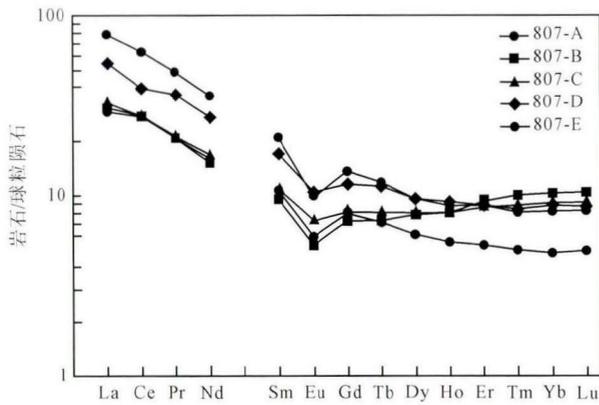


图8 卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩球粒陨石标准化图解
Fig.8 Chondrite-normalized rare-earth element patterns of the altered country rocks of No. 807 pegmatite vein in Kalu'an

1.0 m 处蚀变岩石 (807-B, 807-C) 以显著低的 $(La/Yb)_N$ (分别为 2.96, 3.58) 为特征, 指示岩石经热液蚀变后导致 HREE 相对富集。

4 讨论

4.1 元素的扩散-渗滤模式建立的理论依据

4.1.1 线性等温下纯扩散作用

在稳态扩散的条件下, 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质量 (通称扩散通量) 与该截面处的浓度梯度成正比, 这是菲克第一定律。假设扩散沿 x 轴方向进行, 其表达式为:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

J 为扩散通量 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), D 为扩散系数 (m^2/s), dc/dx 为浓度梯度 ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{m}$), “-”表示扩散方向为浓度梯度的反方向, 即扩散由高浓度向低浓度区进行;

在非稳态扩散条件下, 在距离 x 处, 浓度随时间的变化率等于该处的扩散通量随距离变化率的负值 (菲克第二定律), 其表达式为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

根据热力学理论, 认为扩散过程与其他物理化学过程一样, 其发生的根本推动力应该是化学位梯度 (如电场、磁场等)。由此, 在其作用下质点热运动导致的定向迁移称为扩散; 当化学位梯度为零时, 扩散达到平衡。

若岩石的孔隙流体处于静止状态, 体系发生纯扩散作用, 可认为多孔介质中的流体是服从亨利定律的无限稀溶液。纯扩散作用则可用一维扩散作用

菲克第二定律的标准形式来表示, 如式(4)所示。

4.1.2 有效扩散系数推导

在理想溶液中, 离子扩散系数与极限摩尔电导率 (λ_m^∞) 的关系可表达如下:

$$D_0 = \frac{RT\lambda_m^\infty}{Z^2 F^2} \quad (5)$$

R 为气体常数, T 为绝对温度, Z 为离子电价, F 为法拉第常数。

对于在热液中以络合物形式迁移的元素, 根据 Kohlrausch 离子独立移动定律, 其极限摩尔电导率可以认为是组成络合物的离子极限摩尔电导率之和。对于伟晶岩体系而言, 晚期出溶的流体相中挥发分 F、B、P 对于稀有金属的迁移起着重要的作用, 尤其是 F^{18} , 因此本文选取 F 作为主要络合剂, 对形成的 LiF 、 RbF 、 CsF 络合物的迁移状态进行研究。

极限摩尔电导率大小受温度变化影响十分明显, 一般具有以下表达式^[19]:

$$\lambda_{m,T}^\infty = \lambda_{m,298.15K}^\infty [1 + \alpha(T - 298.15K)] \quad (6)$$

$\alpha = 0.02K^{-1}$, 代入之后可以得到极限摩尔电导率随温度变化的计算表达式。

根据 Arrhenius 方程建立有效扩散系数、温度和扩散激活能 (E) 之间的相互关系, 可得到离子或络合物在热液中扩散系数随温度变化的经验公式:

$$D_{aq} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

据 Morgan *et al.*^[20]对 Tanco 伟晶岩、朱金初等^[21]对可可托海 3 号伟晶岩脉的研究, 推测流体相出溶及其随之发生的围岩蚀变反应在 500~550 °C 温度范围, 即 $T = 773 \sim 823$ K。

在地质过程中, 热液在地质体中有效扩散系数主要受到介质孔隙度和曲折因子的影响^[22], 可表述为:

$$D_{eff} = \frac{D_{aq}\varepsilon}{\tau} \quad (8)$$

ε 为岩石的孔隙度, τ 为岩石的曲折因子。由于曲折因子无法直接测量, 扩散率 (D') 常被表示为孔隙度的经验函数^[23]:

$$D' = D_{eff} / D_{aq} = \varepsilon / \tau = \varepsilon^m \quad (9)$$

m 为经验指数, 取值在 2.0~2.5 之间, 考虑到研究区的岩性本文取 $m = 2.0$, 整理后获得有效扩散系数为:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon RT\lambda_{m,T}^\infty}{\tau Z^2 F^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (10)$$

利用该式, 所计算的络合物在岩石中的扩散系

数列于表 4。

表 4 计算的 LiF、RbF 和 CsF 在黑云母-石英片岩中的扩散系数

Table 4 The calculated diffusion coefficients of LiF, RbF and CsF in biotite-quartz schist

参量	LiF	RbF	CsF	数据来源
$\lambda_{m,298.15K}^{\infty}$ ($S \cdot cm^2/mol$)	94.1	133.2	132.6	Coury ^[19]
E (J/mol)	20600	24100	22200	Ejima <i>et al.</i> ^[24]
E		0.093		Marciniszyn ^[25]
T (K)		773~823		朱金初等 ^[21]
$D_{eff} \times 10^{-7}$ (cm^2/s)	2.89±0.50	2.42±0.45	3.20±0.58	本文
$t \times 10^3$ (a)	1.73±0.31	0.80±0.15	0.85±0.15	本文

4.1.3 线性等温下纯渗滤作用

除了在化学位梯度作用下发生扩散外,元素在压力梯度下发生的渗滤作用,渗滤流可用下式表示^[26]:

$$J_1 = v \varepsilon c \quad (11)$$

J_1 为渗滤流, v 为流体质点的平均移动速度, ε 为介质岩石的孔隙度, c 为组分浓度。

4.1.4 扩散和渗滤的共同作用

在实际地质作用过程中,流体的运移往往是扩散和渗滤共同作用以及其他化学反应重叠的结果,若假设孔隙流体是理想溶液,扩散和渗滤作用的数学表达式如下:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \varepsilon v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (12)$$

与边界、初始条件相结合,可组成一维扩散作用的微分方程组:

$$\text{边界条件 } c(0, t) = c_0, \quad (t > 0) \quad (13)$$

$$\text{初始条件 } c(x, 0) = 0, \quad (x > 0) \quad (14)$$

解这个方程组得到:

$$c/c_0 = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{x - \varepsilon v t}{2\sqrt{D_{eff} t}} \right) + \exp \left(\frac{\varepsilon v x}{D_{eff}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \varepsilon v t}{2\sqrt{D_{eff} t}} \right) \right\} \quad (15)$$

c_0 和 c 分别为热液中离子或络合物在扣除背景值后的初始含量及在 x 位置处的实际含量, x 为扩散距离, t 为扩散时间, D_{eff} 为有效扩散系数,并假定其在扩散过程中不发生变化。

在利用野外数据对模型进行验证过程中我们发现式(15)并不满足野外数据,考虑到卡鲁安 807 号脉体围岩的孔隙度约为 0.093,在孔隙度较小时我们可忽略流体的渗滤作用,对式(15)进行简化后得到流体扩散作用的表达式:

$$c/c_0 = \operatorname{erfc}(x/\sqrt{4D_{eff}t}) \quad (16)$$

4.2 与卡鲁安 807 号脉侵入相关的围岩蚀变过程中元素迁移及方式

4.2.1 围岩蚀变中元素迁移方式-扩散模型

由式(16)可知,随扩散进行稀有金属元素浓度(c)变化取决于其初始浓度(c_0)、有效扩散系数(D_{eff})、扩散距离 x 以及扩散时间(t)。假定 D_{eff} 在扩散过程中不发生变化,余补误差函数 erfc 在区间内为减函数,扩散距离 x 与 c 为负相关关系,若随扩散距离 x 增加, c 值减少较慢则扩散较远,即 c 值变化率是影响扩散距离的最重要因素。对于本次研究的围岩蚀变,由于距离伟晶岩接触带 $x = 0$ m 处 Li、Rb、Cs、Be 异常低的分布(图 7),无法获得其准确的初始浓度值(c_0)。但由于 c_0 为定值,因此我们可以获得 c/c_0 是有效扩散系数(D_{eff})、扩散距离(x)以及扩散时间(t)的函数关系。将距卡鲁安 807 号脉与围岩接触带 $x = 0.5$ 、0、2.0 和 30.0 m 处实际测得的全岩中 Li、Rb、Cs 含量及估算的接触带处初始的 Li、Rb、Cs 含量代入式(16),拟合出 c/c_0 与扩散距离(x)的函数关系(图 9)。

如图 9 所示, LiF、RbF、CsF 在卡鲁安 807 号脉周围的蚀变围岩中的浓度变化基本上符合扩散的特征。从图 9 中也可看出 LiF 在蚀变围岩中的迁移距离最远, CsF 和 RbF 次之,对应的迁移时间分别为 $(1.73 \pm 0.31) \times 10^3$ a, $(0.85 \pm 0.15) \times 10^3$ a 和 $(0.80 \pm 0.15) \times 10^3$ a, 迁移时间和迁移距离呈正比同时较好的拟合曲线也说明围岩仅经历了一次热液事件。

4.2.2 围岩蚀变中组分(元素)的迁移

围岩蚀变过程中不仅包含组分带入和带出,而且不可避免涉及蚀变前后体积的变化。Gresens^[27]最初提出了岩石交代蚀变的成分-体积分析法,利用稳定元素的质量计算其他元素质量的迁移。在此基础上, Grant^[28]提出的 Isocon 图解法(或等浓度线法),可不考虑围岩蚀变过程中岩石体积的变化,可直观看出元素迁入与迁出。

通常认为 Al、Ti、Zr、Y、Nb 组分在水-岩相互作用中稳定^[29]。通过对 807 号脉周围蚀变围岩主要化学组成及微量元素组成分析,发现 Y 在蚀变过程中变化很小,选其为不活动元素,并取距接触带 30.0 m 处样品中数据作为横坐标(背景值),距接触带 0.5 m 处样品中数据作为纵坐标,对数据进行一定程度的等比例缩放。作出 $x = 0.5$ m 处的蚀变围岩

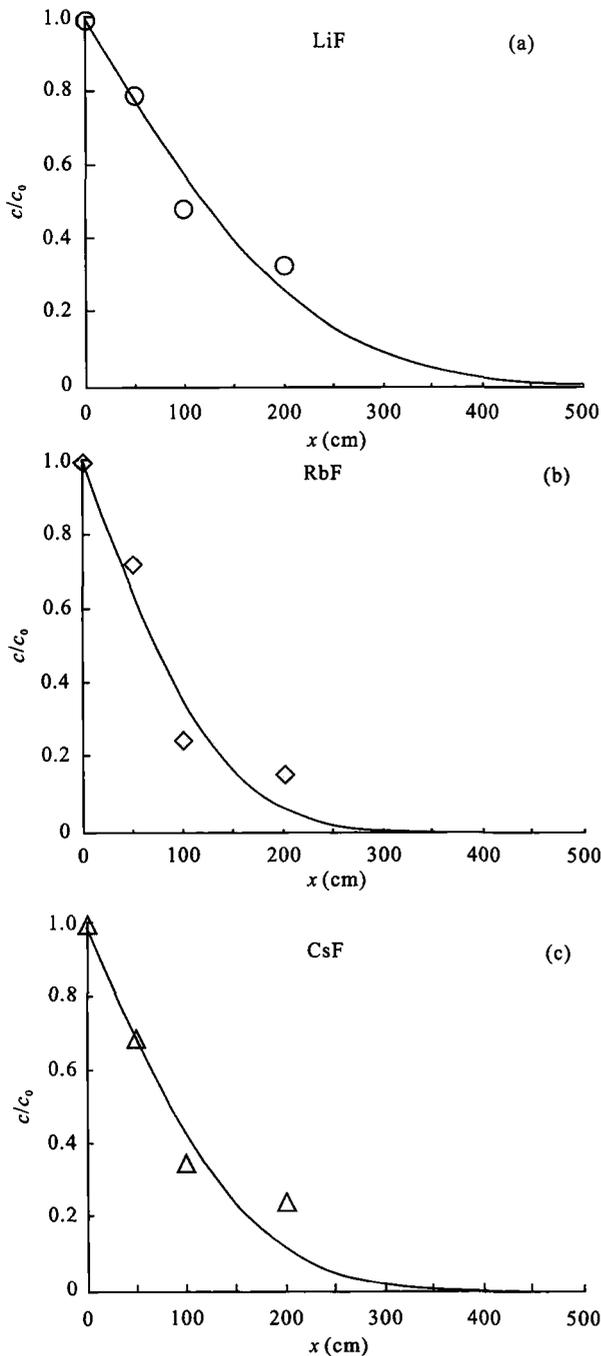


图9 LiF、RbF、CsF在黑云母-石英片岩中的扩散模式
 Fig.9 Diffusion model for LiF, RbF and CsF in biotite-quartz schist
 c/c_0 代表扣除背景值后元素含量与初始值的比值
 c/c_0 represents the ratio of element content after deducting the background content over its primary content

的 Isocon 图解。由图 10 可见，围岩遭受热液蚀变过程中，Li、Rb、Cs、Be、Ta 显示显著的迁入，Na、Zr 显示明显的带出。此外，Al、Fe、K、P、Nb、Ti 显示少量迁入，Si、Mg、Ca 显示少量带入。

显然，蚀变围岩(807-B、807-C)中 Li、Rb、Cs、Be、Ta 含量显著增大，暗示伟晶岩演化晚期出溶的

流体相中含有较高的 Li、Rb、Cs、Be、Ta 含量。这与 Shearer *et al.*^[17]研究 South Dakota 的 Black Hills 附近 3 个伟晶岩体 Etta、Bob Ingersoll No. 1、Peerless 围岩蚀变，发现石英-云母片岩中发育 Li、Rb、Cs、F、B、As、U 等元素的扩散晕 (<30.0 m)以及显示 $Li > Cs \geq Rb$ 活动性是一致的。

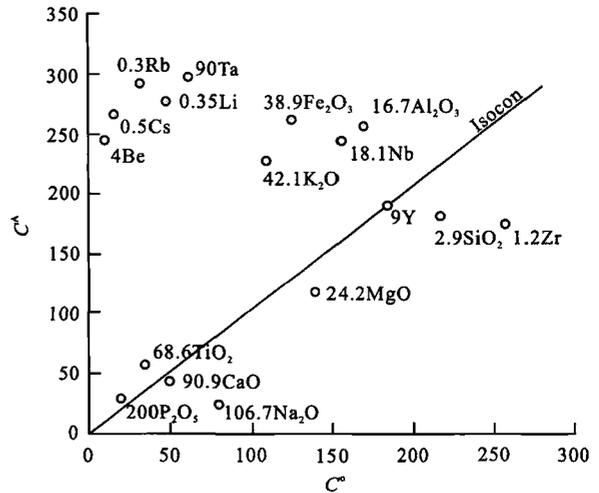


图 10 卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩等浓度线图解法
 Fig.10 Isocon diagram of the altered country rocks of No. 807 pegmatite vein in Kalu'an

C^0 为未蚀变样品或蚀变程度最低样品组分， C^A 为距接触带 0.5 m 内蚀变样品组分。氧化物以质量百分比(%), 元素以浓度($\mu\text{g/g}$)为单位进行投点，图中直线代表由元素 Y 所确定的 Isocon 线，氧化物及元素前的数字代表比例系数

where C^0 represents the compositions of fresh or least altered samples, C^A represents the compositions of the samples collected at 0.5 m away from the contact zone in the country rocks. Oxides are plotted in weight percent and elements are expressed in per million. The straight line indicates the unified Isocon defined by Y; the numbers before the oxide and element symbols represent the scaling coefficients

5 结论

(1) 通过对卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩中所采集样品中矿物及元素含量的分析发现，距离接触带 0.5 m 处样品中发育有较强烈的白云母化、电气石化蚀变伴随着较低的石英、斜长石、黑云母含量，出现主元素 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 TiO_2 含量的极大值， SiO_2 含量的极小值及微量元素 Li、Rb、Cs、Be 含量的极大值，向围岩方向除 SiO_2 外，以上组分的含量持续降低，HREE 在蚀变发育较强烈的样品中相对富集。

(2) 通过对卡鲁安 807 号脉体蚀变围岩中组分迁移模式的分析，发现组分的迁移方式以扩散为主，渗滤作用较小，影响组分扩散距离的主要因素是组分含量变化率，组分的迁移时间和迁移距离呈正比，

同时较好的拟合曲线也说明围岩仅经历了一次热液事件; 根据蚀变围岩中距接触带 0.5 m 处样品中 Li、Rb、Cs 含量及背景值, 从 Isocon 图解中可看出 Li、Rb、Cs 在围岩蚀变过程中具有较高的迁入率, 与前人的研究认为 Li、Rb、Cs 具有较高的活动性的结论相一致。

参考文献(References):

- [1] 邹天人, 李庆昌. 中国新疆稀有及稀土金属矿床[M]. 北京: 地质出版社, 2006: 1-284.
Zou Tian-ren, Li Qing-chang. Rare and Rare Earth Metal Deposits in Xinjiang, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006: 1-284 (in Chinese).
- [2] Milkereit B. Ore deposits and exploration technology[M]// Galeschuk C, Vanstone P. Exploration Techniques for Rare-Element Pegmatite in the Bird River Greenstone Belt, Southeastern Manitoba. Canada: Proceedings of Exploration 07, 2007: 823-839.
- [3] London D. Holmquistite as a guide to pegmatitic rare metal deposits[J]. Econ Geol, 1986, 81(3): 704-712.
- [4] Cai Keda, Sun Min, Yuan Chao, Xiao Wenjiao, Zhao Guoshun, Long Xiaoping, Wu Fuyuan. Carboniferous mantle-derived felsic intrusion in the Chinese Altai, NW China: Implications for geodynamic change of the accretionary orogenic belt[J]. Gondwana Res, 2012, 22(2): 681-698.
- [5] Long Xiaoping, Sun Min, Yuan Chao, Xiao Wenjiao, Lin Shoufa, Wu Fuyuan, Xia Xiaoping, Cai Keda. Detrital zircon age and Hf isotopic studies for metasedimentary rocks from the Chinese Altai: Implications for the Early Paleozoic tectonic evolution of the Central Asian Orogenic Belt[J]. Tectonics, 2007, 26(5): 1-20.
- [6] Long Xiaoping, Yuan Chao, Sun Min, Xiao Wenjiao, Zhao Guochun, Wang Yujing, Cai Keda, Xia Xiaoping, Xie Liewen. Detrital zircon ages and Hf isotopes of the early Paleozoic flysch sequence in the Chinese Altai, NW China: New constraints on depositional age, provenance and tectonic evolution[J]. Tectonophysics, 2010, 480(1-4): 213-231.
- [7] Windley B F, Kroner A, Guo Jinghui, Qu Guosheng, Li Yingyi, Zhang Chi. Neoproterozoic to Paleozoic geology of the Altai orogen, NW China: New zircon age data and tectonic Evolution[J]. Geology, 2002, 110(6): 719-737.
- [8] Chai Fengmei, Mao Jingwen, Dong Lianhui, Yang Fuquan, Liu Feng, Geng Xinxia, Zhang Zhixin. Geochronology of metarhyolites from the Kangbutiebao Formation in the Kelang basin, Altai Mountains, Xinjiang: Implications for the tectonic evolution and metallogeny[J]. Gondwana Res, 2009, 16(2): 189-200.
- [9] Niu Hecai, Sato H, Zhang Haixiang, Ito J, Yu Xueyuan, Nagao T, Terada K, Zhang Xueyuan. Juxtaposition of adakite, boninite, high-TiO₂ and low-TiO₂ basalts in the Devonian southern Altai, Xinjiang, NW China[J]. J Asian Earth Sci, 2006, 28(4-6): 439-456.
- [10] Niu Hecai, Xu Jifeng, Yu Xueyuan, Chen Fanrong, Zheng Zuoping. Discovery of Mg-rich volcanic rock series in western Altai area, Xinjiang and its geologic significance[J]. Chinese Sci Bull, 1999, 44(18): 1685-1688.
- [11] Xu Jifeng, Castillo P R, Chen Fanrong, Niu Hecai, Yu Xueyuan, Zheng Zuoping. Geochemistry of late paleozoic mafic igneous rocks from the Kuerti area, Xinjiang, northwest China: Implications for backarc mantle evolution[J]. Chem Geol, 2003, 193(1/2): 137-154.
- [12] Cai Keda, Sun Min, Yuan Chao, Zhao Guochun, Xiao Wenjiao, Long Xiaoping, Wu Fuyuan. Geochronological and geochemical study of mafic dykes from the northwest Chinese Altai: Implications for petrogenesis and tectonic evolution[J]. Gondwana Res, 2010, 18(4): 638-652.
- [13] Wong Kenny, Sun Min, Zhao Guochun, Yuan Chao, Xiao Wenjiao. Geochemical and geochronological studies of the Alegeyayi ophiolitic complex and its implication for the evolution of the Chinese Altai[J]. Gondwana Res, 2010, 18(2/3): 438-454.
- [14] Yuan Chao, Sun Min, Xiao Wenjiao, Li Xianhua, Chen Hanlin, Lin Shoufa, Xia Xiaoping, Long Xiaoping. Accretionary orogenesis of the Chinese Altai: Insights from Paleozoic Granitoids[J]. Chem Geol, 2007, 242(1/2): 22-39.
- [15] Qi Liang, Hu Jing, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2000, 51(3): 507-513.
- [16] 曲国胜, 崇美英. 阿尔泰造山带的铅同位素地质及其构造意义[J]. 现代地质, 1991, 5(1): 100-110.
Qu Guo-sheng, Chong Mei-ying. Lead isotope geology and its tectonic implication in Altai, China[J]. Geoscience, 1991, 5(1): 100-110 (in Chinese with English abstract).
- [17] Shearer C K, Papike J J, Simon S B. Pegmatite/wallrock interactions, Black Hills, South Dakota: Progressive boron metasomatism adjacent to the Tip Top pegmatite[J]. Am Mineral, 1986, 48(12): 518-539.
- [18] Linnen R L, van Lichtervelde M, Černý P. Granitic pegmatites as sources of strategic metals[J]. Elements, 2012, 8(4): 275-280.
- [19] Coury L. Conductance measurements Part 1: Theory[J]. Curr Sep, 1999, 18(3): 91-96.
- [20] Morgan G B VI, London D. Alteration of amphibolitic wallrocks around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba[J]. Am Mineral, 1987, 72(11/12): 1097-1121.
- [21] 朱金初, 吴长年, 刘昌实, 李福春, 黄小龙, 周东山. 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉岩浆—热液演化和成因[J]. 高校地质学报, 2000, 6(1): 46-47.
Zhu Jin-chu, Wu Chang-nian, Liu Chang-shi, Li Fu-chun, Huang Xiao-long, Zhou Dong-shan. Magmatic-Hydrothermal evolution and genesis of Kokoitokay No. 3 rare metal pegmatite dyke, Altai, China[J]. Geol J China Univ, 2000, 6(1): 46-47 (in Chinese with English abstract).
- [22] Liu Jianguo, Nie Yongfeng. Fractal scaling of effective diffusion coefficient of solute in porous Media[J]. J Environ

- Sci, 2001, 13(2): 170–172.
- [23] Boving T B, Grathwohl P. Trace diffusion coefficients in sedimentary rocks correlation to porosity and hydraulic conductivity[J]. *J Contam Hydrol*, 2001, 53(1): 85–100.
- [24] Ejima T, Sato Y, Yaegashi S, Kijima T, Takeuchi E, Tamai K. Viscosity of molten alkali fluorides[J]. *J Japan Inst Met*, 1987, 51(4): 328–337.
- [25] Marcinişzyn T. Unusual application of porous matrix made from quartzite schist[J]. *Physicochem Probl Miner Process*, 2013, 49(1): 323–328.
- [26] Fletcher RC, Hojmann A W. Simple models of diffusion and combined diffusion–infiltration metasomatism[M]//Hofmann A W, Giletti B J, Yoder H S Jr, Yund R A. *Geochemical Transport and Kinetics*. Washington: Carnegie Institution of Washington Publication, 1974, 634: 243–259.
- [27] Gresens R L. Composition-volume relationships of metasomatism[J]. *Chem Geol*, 1967, 2(1): 47–65.
- [28] Grant J A. The Isocon Diagram — A simple solution to Gresens' Equation for metasomatic Alteration[J]. *Econ Geol*, 1986, 81(8): 1976–1982.
- [29] Maclean W H, Kranidiotis P. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. *Econ Geol*, 1987, 82(4): 951–962.