文章编号: 1000-4734(2017) 03-0247-11

新疆柯鲁木特伟晶岩脉中石榴子石组成 对岩浆-热液过程及 Li 矿化的制约

吕正航¹,张辉^{1*},赵景宇¹²

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室,贵州 贵阳 550081; 2. 宿州学院,安徽 宿州 234000)

摘 要:利用 EMPA 研究新疆阿尔泰柯鲁木特 112 号伟晶岩脉中 5 个结构带内的石榴子石化学组成。结果表 明,112 号脉中石榴子石属于铁铝榴石-锰铝榴石系列,主要为锰铝榴石。相同结构内不同石榴子石具有相近 的化学组成,不同结构带中的石榴子石的化学组成显著差异:相比早期结构带中的石榴子石,晚期结构中的石 榴子石 Fe 含量增加,Mn 含量降低。结合铌钽族矿物中相似的 Mn-Fe 演化趋势,我们提出岩浆-热液过程中富 F 流体相出溶可能是晚期结构带中石榴子石显示高 Fe、低 Mn 组成的机理。112 号脉中锰铝榴石比例较高,变 化于 64%~90%范围,集中在稀有金属花岗伟晶岩中的锰铝榴石组成范围,由此我们认为伟晶岩中高 MnO 含 量的锰铝榴石是伟晶岩内部 Li 矿化的矿物学标志。

关键词:石榴子石;岩浆-热液演化;Li矿化;伟晶岩;新疆 中图分类号:P574.2;P595 文献标识码:A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2017.03.001 作者简介:吕正航,男,1984年生,助理研究员,博士,地球化学专业.E-mail:lvzhenghang@vip.gyig.ac.cn

Magmatic-Hydrothermal Evolution and Li Mineralization in Pegmatite: Constraints from Composition of Garnet from Kelumute No. 112 Pegmatite , Xinjiang Autonomous Region , China

LÜ Zheng-hang¹, ZHANG Hui^{1*}, ZHAO Jing-yu¹²

(1. Key Laboratory of High-temoerature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Suzhou University, Suzhou 234000, China)

Abstract: The Kelumute No. 112 pegmatite hosts a complex Li-Be-Nb-Ta ore deposits which ranges in the secondary scale in Altay, Xinjiang Autonomous Region, China. Compositions of garnet from its five mineral assemblage zones have been determinated by electron probe microanalysis (EPMA) in this work. Results reveal that all garnet from No. 112 pegmatite belongs to almandite-spessartite series with high proportion of spessartite. Composition of garnet shows similarity in the same zone and discrepancies in different zones with an increasing trend of Fe and a decreasing trend of Mn from early to late formation. Combined with the similar variation trend of Fe and Mn in apatite and columbite-tantalite, exsolution of the F-rich fluid phase from the evolved silicate melt during the magmatic-hydrothermal stage inducing variation in composition of garnet was identified in No. 112 pegmatite-forming melt. Garnets from the five zones of No. 112 pegmatite show a high spessartite proportion of $64\% \sim 90\%$, which is consistent with compositions of spessartites from super large and large scale

收稿日期: 2016-09-24

基金项目:国家自然科学基金(编号:41403016;41372104);贵州省科技项目(编号:2015GZ77802)

[']通讯作者 E-mail: zhanghui@vip.gyig.ac.cn

worldwidely pegmatitic Li ore deposits, we thus to conclude that spessartite with high MnO content could be an effective mineral indicator for exploring pegmatitic Li ore deposits.

Keywords: garnet; magmatic-hydrothermal evolution; Li mineralization; pegmatite; Xinjiang

石榴子石化学通式为 A_3B_2 [SiO₄], A 位置通 常由 Fe²⁺、Mn²⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺占据, B 位则由 Al³⁺、 Fe³⁺、Mn³⁺、Ti³⁺和 Cr³⁺占据。B 位阳离子半径相 近,易形成类质同象替代,而A位阳离子中Ca²⁺ 半径较其它离子大,难与 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Mg^{2+} 等发 生置换,因此通常形成铁铝榴石和钙铁榴石2个 系列^[1]。前者包括铁铝榴石(Fe₃Al₂Si₃O₁₂)、镁 铝 榴 石 (Mg2Al2Si3O12) 和 锰 铝 榴 石 (Mn₃Al₂Si₃O₁₂),后者则包括钙铝榴石 (Ca₃Al₂Si₃O₁₂)、钙铁榴石(Ca₃Fe₂Si₃O₁₂) 和钙 铬榴石 ($Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$)^[2]。已有研究表明固溶体 端元组分的相对质量分数受控于其形成体系中组 分和自身晶体结构^[3]。石榴子石可显著富集 REE (Y)、Zr、Hf、Sc 和 V 等微量元素,这些元素的富 集特征可指示伟晶岩岩浆的形成环境^[4],而且石 榴子石组分可灵敏指示温度和压力的变化^[5,6]。 Stone 等^[7] 研究了不同花岗岩类中的石榴子石, 提出石榴子石形成的3种机制,包括泥质岩类与 岩浆的同化混染、深部高压环境形成后作为斑晶 或捕掳体随岩浆高侵位迁移和低压环境下从过铝 质组分中沉淀。石榴子石不同的端元组分可反映 花岗质岩浆的化学演化和成因^[8]。花岗伟晶岩是 伟晶岩中最具经济和研究价值的类型,其分异演 化程度强烈制约稀有金属矿化类型。伟晶岩具内 部结构分带,因此难以获得可靠的全岩地球化学 信息。造岩矿物和副矿物中特定的元素及比值常 用于指示伟晶岩分异演化及成矿作用,如钾长石 中的 K/Rb、白云母中的 Rb/Cs、锆石中的 Zr/Hf、 铌钽矿中的 Nb/Ta 和石榴子石中的 Mn/Fe 比值 等。石榴子石是花岗伟晶岩中典型的副矿物之 一,被广泛用于岩浆演化或成矿示踪。Baldwin 和 Knorring^[9]研究了石榴子石组分与 Li 矿化的关 系,指出接触带上的石榴子石以铁铝榴石为主, 内部结构带中石榴子石的 Mn 质量分数增加、Fe 质量分数减少。Černý 等^[10]研究花岗岩、伟晶花 岗岩和伟晶岩中石榴子石组成时发现,随着岩浆 演化,从母岩花岗岩到高度分异的伟晶岩,其中 石榴子石的 Mn/(Mn+Fe+Mg) 值显著增加。与之 相似, Tanco 和 Little three 伟晶岩从外带至内带, 石榴子石显示相同的演化趋势^[11]。Arredondo 等^[12]对伟晶岩中石榴子石的红外和拉曼光谱研 究时发现,边缘带向中间带石榴子石的氢氧化合 物含量逐渐增加,反映了伟晶岩浆结晶分异过程 中H₂0活度从外向内增加的趋势。

本文选取新疆阿尔泰柯鲁木特 112 号伟晶岩 中 5 个结构带内石榴子石矿物,利用电子探针 (EPMA)分析石榴子石成分,以期揭示该伟晶岩 岩浆-热液演化及 Li 的成矿作用过程。

1 地质背景

柯鲁木特 112 号伟晶岩位于阿尔泰 38 个伟 晶岩田之一的柯鲁木特一吉得克伟晶岩田。矿区 整体位于红山嘴一诺尔特断裂以南和阿巴宫一巴 寨断裂以北,中阿尔泰中部北缘(图 1b)。区内少 量出露地层为奥陶统哈巴河群上亚群,由云母片 岩、石英片岩、石英岩、变质砂岩及少量粉砂岩、 石英砂岩组成。酸性岩浆岩出露广泛,主要为花 岗闪长岩、黑云母花岗岩和片麻状二云母花岗岩 (图 1a),已有研究表明这些花岗岩侵入时代为晚 奥陶纪至早泥盆纪^[13]。

矿区面积约 7.5 km²,据统计,约有 70 余条 花岗伟晶岩脉分布于片麻状二云母二长花岗岩的 内外接触带。112 号脉侵位于晚奥陶纪片麻状二 云母二长花岗岩裂隙内,全长约 1 380 m,在走 向、延深方向上具有舒缓波状、分支、分支复合 现象。脉体厚度 3~12 m 不等,最大水平厚度可 达 18 m。全脉被 2 条破碎带切割为西段、中段和 东段,从脉体厚度、稳定程度矿化程度上来看, 中段最好,东段次之,西段最差(图 2)。根据矿 物组合分带,全脉由 6 个结构带组成。

I带为钠化中细-中粗粒结构带,呈较连续的 带状沿顶、底盘发育,长度一般为10~15m,局 部可达60m,厚度0.3~2m,局部达5m(图2)。 该带占全脉比例20%,主要矿物包括石英 (30%),微斜长石(28%),钠长石(37%)和白 云母(2%~3%),副矿物主要为锰铝榴石、氟磷 灰石、泡铋矿和锆石等。矿石矿物以薄片状铌钽 铁矿为主,有少量的绿柱石和锂辉石。



1-花岗闪长岩; 2-斑状; 3-片麻状二云母花岗岩; 4-二云母花岗岩; 5-库鲁木提群下亚群; 6-哈巴河群上亚群; 7-红山嘴组第二 亚组; 8-红山嘴组第三亚组; 9-伟晶岩脉; 10-库热克特大断裂; 11-压扭性断裂; 12-剪切断裂; 13-不明断裂; 14-河流; 15-柯 鲁木特-吉得克矿区; 16-112 号脉位置

图 1 柯鲁木特-吉得克伟晶岩矿区区域地质图 (a) 和新疆阿尔泰地质简图 (b) Fig.1. Regional geological map of Kelumute-Jideke pegmatitic mine area(a) and generalized geological map of Altay Xinjiang(b).

II带为钠化小块体带,呈巢带或巢带状产出 于顶盘—近顶盘部位,长度5~10m,局部可达 60m,厚度1~3m,局部5m(图2)。该带占全 脉比例较小,仅5%,主要矿物为石英(25%)、 微斜长石(40%~60%)、钠长石(10%~15%)和 白云母(1%~2%)。副矿物主要为锰铝榴石、锆 石和泡铋矿等,矿石矿物为板状、薄板状钽铌铁 矿和粗晶绿柱石。

Ⅲ带为石英-钠长石-锂辉石带,呈较连续的 带状沿近顶底盘和中部产出,长度 20~50 m,厚 度 3~5 m,局部占据全脉(图 2)。该带为 112 号 脉主体,占全脉比例 60%。主要矿物为石英 (30%)、钠长石(35%)、锂辉石(25%~30%)、 微斜长石(5%)和白云母(3%),副矿物以锰铝 榴石、氟磷灰石、锆石和泡铋矿为主。矿石矿物 以板状、厚板状锂辉石为主,少量绿柱石和钽铌 铁矿。该带矿物晶体很大,最长锂辉石可达数 米,有相互穿插、多期次现象。

Ⅳ带为钠长石-石英-白云母巢体带,呈小巢 状、脉状零星分布于 I、II 和III带中,长 5~10 m, 局部脉体达 50 m,厚几十厘米,局部达 5 m(图 2)。该带为全脉最小结构带,仅占比例 2%。主 要矿物为石英(30%)、钠长石(25%)、白云母 (20%)和微斜长石(15%~20%),副矿物以锰 铝-钙铝榴石、氟磷灰石、泡铋矿和偏锰酸矿等。 矿石矿物有钽铌铁矿和绿柱石,绿柱石较为富 集,具交代穿插现象。

V带为糖晶状钠长石带,呈单一、集群状或 巢带状产出,长3~8m,局部达20m,宽0.5~ 2m,局部占据全脉(图2)。该带占据全脉比例 13%。主要矿物有钠长石(86%)、石英(10%) 和白云母(2%),副矿物包括氟磷灰石、富铪锆 石、铀细晶石和铋细晶石等。矿石矿物以薄片状 或集合体钽铌铁矿为主,矿化程度较高。

Ⅵ带为石英核带,呈巢状或小脉体零星分布 于脉体中部,规模很小,占全脉比例不足1%。主 要矿物为石英、白云母和钠长石,副矿物可见锆 石、氟磷灰石和褐铁矿等。无矿化,仅有少量薄 片状钽铌铁矿^[13]。

2 样品采集和分析方法

所有样品根据矿物组合特征系统采集。通常 伟晶岩中的石榴子石粒径较大,因此磨制光薄片 前,通过手标本观察标记出石榴子石,以便打磨。





在 I 至 V 带的手标本样品中皆发现了石榴子石, 早期结构带中石榴子石呈棕色,自形,四角三八 面体,单晶或集合体出现。晚期结构带中石榴子 石呈棕黄色,自形-半自形,主要呈集合体形式存 在,所有石榴子石粒径从几百微米至几厘米。石 英核带(VI)的手标本和薄片中未发现石榴子 石。因此,测试主要针对I至V带中石榴子石进 行分析测试。石榴子石电子探针成分分析在中国 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。首先将样品磨制成光薄片,表面喷制 导电碳质薄膜,分析仪器为日本岛津公司生产的 EPMA-1600型电子探针。实验条件为加速电压 25 kV, 束流 10 nA, 分析束斑直径为1 μm。以镁 铝石榴子石 (Mg₃Al₂Si₃O₁₂ , 其中 , w(MgO) = 11.66%, $w(Al_2O_3) = 11.28\%$, $w(SiO_2) =$ 19.38%, $w(\text{TiO}_2) = 0.70\%$, $w(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3) =$ 8.67%), 蔷薇辉石(MnSiO₃, 其中, w(MnO₂) = 29.15%),透辉石 (MgCaSi₂O₆,其中,w(CaO)= 18.39%), 钾长石 ((K, Na) Si₃O₈, 其中, $w(\mathrm{K_2O})=10.05\%$, $w(\mathrm{Na_2O})=2.23\%)$,氟磷灰 石 (Ca₅(PO₄) ₃F , 其中 , w(P₂O₅) = 18.42%) 为 标样对石榴子石中 MgO、Al,O,、SiO,、TiO,、FeO*、 MnO₂、CaO、K₂O、Na₂O 和 P₂O₅ 进行标定。所有分 析结果都进行了 ZAF 修正。

3 结 果

背散射图像显示各结构带内石榴子石组成较

均一,无环带结构,矿物包体从早期至晚期逐渐 增加,裂隙较发育。单晶呈四角三八面体,集合 体则呈半自形,富含大量钠长石、钾长石和石英 矿物包体。选取每个结构带中代表性的石榴子石 单晶或集合体进行 Si、P、Ti、Mn 和 Fe 等元素的线 性扫描分析,发现除了受矿物包体(如长石和石 英)影响元素质量分数变化外,同一石榴子石内 元素组成非常一致,几乎不显示元素质量分数差 异(图 3)。各结构带石榴子石原位定量分析结果 显示, I 带内石榴子石 w(SiO₂) = 34.92% ~ $36.84\% \ \mu(\text{MnO}) = 37.06\% \sim 39.27\% \ \mu(\text{FeO}^*) =$ 4. 44% ~ 5. 95% , $w(Al_2O_3) = 19.76\% ~ 20.27\%$, $w(\text{CaO}) = 0.21\% \sim 0.55\%$, $w(\text{TiO}_2) = 0.05\% \sim$ 0.30%,其它氧化物 MgO、Na2O、K2O 和 P2O5 质 量分数皆低于 0.2%,大多数低于检测限,12个 测点总量变化于 98.80%~100.82% 范围(表 1)。 Ⅱ带内石榴子石w(SiO₂) = 34.00% ~ 36.59%, $w(MnO) = 38.32\% \sim 39.69\% \ \mu (FeO^*) = 4.27\% \sim$ 4. 57% $w(Al_2O_3) = 19.44\% \sim 20.44\%$ w(CaO) = $0.19\% \sim 0.3\%$, w(TiO₂) = $0.02\% \sim 0.25\%$, w(P205) = 0.04%~0.24%(除测点14低于检测 限外),其余氧化物 MgO、Na,O(除测点 8 为 0.59%外) 和 K₂O 质量分数皆低于 0.1%, 大多 数低于检测限,15个测点的总量变化于 98.12%~101.18%范围(表 1)。Ⅲ带内石榴子石 w(SiO₂) = 34.87% ~ 36.72%, MnO 较为 I 和 II 带



a-钠化中细中粗粒结构带(Ⅰ);b-钠化小块体带(Ⅱ);c-石英钠长石锂辉石带(Ⅲ); d-石英钠长石白云母带(Ⅳ);e-糖晶状钠长石带(V).图中比例尺为 200 μm

图 3 112 号脉 I 至 V 带中单颗粒石榴子石元素变化线性扫描图 Fig.3. Linear scanning map for composition variation of single garnet from zone I to V of No. 112 pegmatite.

中石榴子石低, w(MnO) = 32.10% ~ 34.80%, FeO^{*} 明显升高, $w(FeO^*) = 8.18\% ~ 10.70\%$, $w(Al_2O_3) = 19.16\% ~ 20.15\% ~ w(CaO) = 0.21\% ~$ $0.76\% ~ w(TiO_2) = 0.04\% ~ 0.41\%$, $P_2O_5 \approx 18$ 个 测点中 5 个低于检测限,其余 $w(P_2O_5) = 0.01\% ~$ 0.21%, w(MnO) < 0.1%, Na_2O 和 K_2O 几乎都低 于检测限, 18 个测点的总量变化于 97.94% ~ 100.69%范围(表 1)。 IV带内石榴子石 $w(SiO_2) =$ 34.57% ~ 36.29%, w(MnO) = 32.52% ~ 33.92%, FeO^{*} 较Ⅲ带稍高, $w(FeO^*) = 10.71\% ~ 13.49\%$, $w(Al_2O_3) = 19.05\% ~ 20.08\% ~ w(CaO) = 0.09\% ~$ 0.34%, $w(TiO_2) = 0.02\% ~ 0.18\%$, P_2O_5 稍有升 高, $w(P_2O_5) = 0.05\% \sim 0.41\%$ (除测点 8 和 16 低 于检测限外),其它氧化物 MgO、Na₂O 和 K₂O 质 量分数皆在 0.1%以下,大多低于检测限,16 个 测点的总量变化于 98.83% ~ 101.07% 范围(表 1)。V带内石榴子石w(SiO₂) = 34.89% ~ 36.63%, $w(MnO) = 27.10\% \sim 32.54\%$, $w(FeO^*) =$ 11.07% ~ 14.66% $w(Al_2O_3) = 18.41\% \sim 20.97\%$, CaO 较其它结构带中稍高, $w(CaO) = 0.16\% \sim$ 1.25% $w(TiO_2) = 0.02\% \sim 0.30\%$, $w(P_2O_5)$ 大多 低于 0.3%,部分测点低于检测限,w(MgO) 较其 它结构带中的稍高,除少数点低于检测限外,其 余为 0.01% ~ 0.21%, $w(Na_2O)$ (除 3 个测点为

										15		-	,	1									
۸ #	平均 (n=15)	36.56	0.21	20.21	14.02	28.56	0.10	0.42	0.02	0.01	lbdl	100.09	2.85	0.02	2.31	0.91	1.88	0.01	0.04	2.08	68.96	29.05	0.51
	最大	36.53	0.30	20.97	13.41	30.02	$\mathbf{p}\mathbf{d}$	0.53	0.03	\mathbf{P}	$\mathbf{l}\mathbf{p}\mathbf{d}$	101.8	2.79	0.02	2.35	0.85	1.94	00.0	0.04	2.27	64.12	34.13	0.83
	最小	36.59	0.12	19.44	14.62	27.10	0.20	0.31	0.01	0.01	\mathbf{P}	98.39	2.90	0.01	2.26	0.97	1.82	0.02	0.03	1.88	68.35	30.11	0.01
IV 带	平均 (n=16)	35.63	0.12	19.64	12.20	31.88	0.02	0.26	0.02	lbdl	0.18	96.96	2.79	0.01	2.25	0.80	2.11	0.00	0.02	2.68	71.99	27.17	0.09
	最大	36.25	0.11	19.97	13.01	31.31	0.05	0.27	0.01	\mathbf{pdl}	0.09	101.1	2.81	0.01	2.26	0.84	2.05	0.01	0.02	2.44	70.26	28.78	0.20
	最小	35.32	0.13	19.05	13.22	30.69	0.05	0.33	\mathbf{pdl}	\mathbf{pdl}	0.05	98.83	2.81	0.01	2.21	0.87	2.06	0.01	0.03	2.35	69.39	29.47	0.20
日本	平均 (n = 18)	35.76	0.21	19.68	9.55	33.55	0.04	0.35	0.01	lbd	0.06	99.22	2.82	0.01	2.27	0.63	2.23	0.00	0.03	3.59	77.15	21.66	0.16
	最大	36.58	0.15	19.83	9.61	34.11	0.05	0.30	\mathbf{hdl}	\mathbf{bdl}	0.06	100.7	2.84	0.01	2.25	0.62	2.24	0.01	0.02	3.60	77.45	21.51	0.19
	最小	35.11	0.04	20.11	10.09	32.43	0.07	0.33	\mathbf{pdl}	\mathbf{pdl}	\mathbf{pdl}	98.19	2.78	0.00	2.33	0.67	2.17	0.01	0.03	3.26	75.54	23.19	0.29
11 北	平均 (n=15)	35.63	0.12	20.06	4.39	39.12	0.03	0.31	0.07	0.01	0.21	99.95	2.78	0.01	2.29	0.29	2.58	0.00	0.03	9.04	89.11	9.86	0.13
	最大	36.55	0.11	20.29	4.46	39.24	0.03	0.32	0.02	0.01	0.15	101.2	2.82	0.01	2.29	0.29	2.56	0.00	0.03	8.92	89.01	9.98	0.10
	最小	34.00	0.02	20.03	4.57	38.90	0.04	0.26	0.07	\mathbf{bdl}	0.23	98.12	2.70	0.00	2.33	0.30	2.61	0.00	0.02	8.64	88.81	10.28	0.17
1 带	平均 ³ (n=12)	36.01	0.15	19.98	5.17	38.01	0.05	0.38	0.02	lbd	0.04	99.82	2.81	0.01	2.29	0.34	2.51	0.01	0.03	7.55	87.01	11.68	0.20
	最大2	36.79	0.11	20.18	5.95	37.34	0.05	0.21	0.01	bdl^{5}	0.18	100.8	2.85	0.01	2.29	0.38	2.44	0.01	0.02	6.37	85.72	13.46	0.20
	最小「	34.92	0.17	19.77	4.49	38.83	0.11	0.46	0.05	0.01	\mathbf{pdl}	98.8	2.76	0.01	2.28	0.30	2.59	0.01	0.04	8.77	88.16	10.06	0.45
		SiO_2	${\rm TiO}_2$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$^{4}\mathrm{FeO}$ *	MnO	MgO	CaO	Na_2O	$K_2 O$	$\mathbf{P_2O_5}$	Total	si	Τï	Al	Fe	Мп	Mg	Ca	Mn/Fe	${ m Spe}^6$	Alm^7	Pyr^{8}

表 1 摇柯鲁木特 112 号伟晶岩各结构带中石榴子石的电子探针分析 $(w_{
m b}/\%)$

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.18%~0.37%外) 和w(K₂0) 大多低于 0.1%, 大多低于检测限,15 个测点的总量为变化于 98.01%~101.79%之间(表 1)。

以上分析结果表明,相同结构带内的石榴子 石化学组成非常接近,不同石榴子石间的化学组 成差别较小。SiO₂和Al₂O₃在5个结构带内石榴 子石中的质量分数非常接近,而MnO和FeO^{*}在 不同结构带间的变化较为明显,表现在早期结构 带 I和II带内石榴子石含有较高w(MnO)(37.04%~39.69%)和低 $w(FeO^*)$ (4.28%~ 9.59%),与之对比,晚期III、IV和V带内石榴子 石中w(MnO)降低(27.10%~34.80%)和 $w(FeO^*)$ 升高(8.18%~14.66%)。

4 讨 论

4.1 石榴子石组成对 Li 矿化指示

前人研究表明伟晶岩中石榴子石通常为铁铝 榴石-锰铝榴石,锰铝榴石端元比例随着岩浆演化 程度增大而增加^[14]。在稀有金属花岗伟晶岩中 已报道的石榴子石固溶体系列中的锰铝榴石组分 可高达 $83\%^{[15]}$ 、 $89\%^{[16]}$ 和 96%以上^[9]。变质成 因石榴子石中 Ca、Fe、Mn 和 Mg 等含量受温度和 压力的变化所控制^[6,17]。理论上,在较高压力和 较低温度下结晶的石榴子石具有较高的 Ca 质量 分数^[17]。然而,控制岩浆成因石榴子石组成的主 要因素是熔体组分^[10]和共生矿物^[18]。在 Mn²⁺和 Fe²⁺共存的岩浆中,Mn²⁺总是被优先结合进入石 榴子石^[19,20]。

实验研究表明,花岗质岩类中以锰铝榴石为 主的石榴子石系列形成于低 p+t 环境。花岗岩中 的铁铝榴石-锰铝榴石固溶体通常具有环带结构, 从核至边缘,Fe 相对 Mn 增加或减少,取决于花 岗岩浆性质和结晶环境^[21]。伟晶岩和细晶岩中 的铁铝榴石-锰铝榴石固溶体组成较稳定且无明 显分带^[22]。Sirbu等^[14]认为对于区域上不出现花 岗质母岩的伟晶岩体,较高的锰铝榴石质量分数 表明伟晶岩成因与高度演化花岗质熔体密切相 关,而非外来或变质成因。表1和图4表明,112 号脉中石榴子石为锰铝-铁铝榴石固溶体系列,镁 铝榴石和钙铝榴石比例非常小(低于2%)。锰 铝-铁铝榴石系列中又以锰铝榴石为主,占64%~ 90%,铁铝榴石比例变化于10%~34%之间。石



253

图 4 112 号伟晶岩中 I 至V带石榴子石 Mn-Fe-Mg+Ca 端元组成 Fig.4. Composition of Mn-Fe-Mg+Ca end numbers of garnet from zone I to V of No. 112 pegmatite.

榴子石组成以锰铝榴石为特征表明 112 号伟晶岩 初始岩浆经历了高度的分异演化。前人研究指 出, 锰铝榴石与 Li 矿化具有一定的相关 性^[9,10,15], 如锰铝榴石出现的伟晶岩中通常锂矿 化程度较高,无锂矿化的伟晶岩中则以铁铝榴石为 主。Baldwin 和 Knorring^[9]研究了石榴子石组成与 Li 矿化的关系,发现接触带上的石榴子石以铁铝 榴石为主,内部结构带中石榴子石中 Mn 质量分数 增加而 Fe 减少。具锂矿化的伟晶岩核部和蚀变带 中石榴子石尤其富集 Mn(MnO 最高达 41.21%) 且 贫 Fe(FeO 最低为 0.8%),而不具 Li 矿化的伟晶 岩核部带和蚀变带石榴子石则相对低 Mn(MnO 最 高达 30.07%) 和高 Fe(FeO 最低为 9.91%), 他们 提出端元的锰铝榴石只可能出现在 Li 矿化伟晶岩 中。目前对锰铝榴石与 Li 矿化相关性的研究较为 缺乏,但已有研究表明LCT型(富集Li、Cs和Ta) 伟晶岩中的 Li 矿化类型通常远离母岩浆侵位,且 形成于中等温度(500~700℃)和压力(200~ 600 MPa) 条件下^[10,23]。富 Mn 石榴子石通常在 富集挥发性组分的岩浆中结晶^[9,22],当压力小于 300 MPa 和正常岩浆温度环境下,铁铝榴石稳定 性差, 锰铝榴石则稳定存在^[5]。因此, 笔者认为, 高度分异的伟晶岩岩浆在较高侵位和中等温度条 件下分离结晶通常有利于锰铝榴石的结晶,也有 利于 Li 的富集和成矿。

柯鲁木特 112 号脉属于 LCT 型中的锂辉石型 伟晶岩,其形成温度和压力分别为 450~600 ℃和 230~360 MPa^[24]。据普查资料显示,该脉的 Li 矿化程度远远高于 Be、Nb 和 Ta 矿化, Li₂O 储量 达 3. 412 7×10⁷ kg。本研究显示, 各结构带中石 榴子石以锰铝榴石为特征, 其w(MnO) 较高, 变 化于 27. 10%~39. 69%之间。世界著名的阿尔泰 可可托海 3 号脉(Li-Be-Nb-Ta-Rb-Cs-Zr-Hf 稀有 金属矿床)内部结构带中普遍出现锰铝榴 石^[2,25]。野外地质实践表明, 潜在的卡鲁安超大 型锂矿床,包括锂辉石矿化的 805、806 和 807 号 脉,以及锂辉石、锂云母矿化的 650 号脉,以伴 生有大量的锰铝榴石为特征^[26], 表明高 Mn 质量 分数的锰铝榴石很可能是伟晶岩中发生 Li 矿化 的矿物学标志。

4.2 石榴子石 Mn/Fe 对演化分异过程的指示

Černý 等^[10] 研究不同地区的花岗岩和伟晶岩 中的石榴子石组成发现,随着岩浆演化,石榴子 石的 Mn/Fe 增大。挪威南部 Froland 和 Evje-Iveland 伟晶岩田中,从简单伟晶岩到白云母稀有 金属伟晶岩, 其石榴子石中 w(MnO)/ w(MnO+FeO) 值显示增大的趋势^[21]。与之相似, Tanco 和 Little three 伟晶岩,从外带至内带,石榴 子石矿物也显示相似的演化特征^[10,11]。当石榴 子石作为控制熔体中 Fe 和 Mn 的唯一矿物时,熔 体中的 Mn 相对 Fe 逐渐亏损,从而导致石榴子石 组分从富 Mn 向富 Fe 转变^[20,27]。伟晶岩中石榴 子石普遍的演化趋势为 Mn 增加而 Fe 降低,其原 因包括: ①体系中存在较石榴子石对熔体中 Mn、 Fe 质量分数影响更显著的其它矿物^[20]; ②相比 Mn²⁺和 Fe²⁺在熔体中的质量分数,压力对石榴子 石组分的影响更大^[22]。相反的演化趋势亦有报 道^[28,29],主要出现于单颗粒的石榴子石中,被归 因于快速结晶速率和缓慢扩散速率^[28]或者分配 系数的改变^[29]。此外,对于具 Nb、Ta 矿化伟晶 岩,铌铁矿-钽锰矿系列的结晶对体系中 Mn、Fe 质量分数影响较大。对可可托海3号伟晶岩以及 福建南平 31 号脉中铌钽矿物研究表明, 铌铁矿 较钽锰矿显示更低的溶解度,因此稀有金属伟晶 岩岩浆通常朝着富 Mn 和 Ta 的方向演化^[30,31]。

据表 1 和图 5 可看出, 柯鲁木特 112 号脉从早 期结构带至晚期带石榴子石组分呈现 MnO 质量 分数降低(从Ⅱ带平均 39.14%降至 V 带平均 29.67%)和 FeO^{*}质量分数增加(从Ⅱ带平均 4.39%升至 V 带平均 12.77%)的趋势, Mn/Fe 值



图 5 112 号脉 I 至 V 带中石榴子石 Mn/Fe 值 与 FeO^{*} 质量分数相关图.

Fig.5. Correlation diagram of Mn/Fe ratios VS FeO^{*} contents for garnet from the five zones of No. 112 pegmatite.

从早期结构带中石榴子石的 6.37~8.92 降至晚期 结构带中石榴子石的 1.88~3.60。这一特征表明 112 号脉残余岩浆向着富 Fe 演化,与已有的残余 岩浆朝向富 Mn 演化的研究结论截然相反。控制 石榴子石 Mn、Fe 质量分数的因素主要有温度、压 力、熔体组分、共生矿物和氧化-还原电位。已有 研究表明,112 号脉岩浆演化过程伴随着 p+t 的降 低^[24,32],如果石榴子石成分主要受 p-t 控制,那 么晚期结构带中的石榴子石应该富 Mn 贫 Fe,由 此可知温度和压力并非控制 112 号脉中石榴子石 Mn和Fe组成的主要因素。含Mn-Fe副矿物中, 虽然晚期石榴子石比早期的低 Mn,但石榴子石 组成仍以锰铝榴石为主。此外,以富 Mn 为特征 的氟磷灰石在 112 号脉中普遍存在^[33]。112 号脉 各个结构带中均未发现黑云母,而电气石则仅为 痕量,表明岩浆中的 Fe 并未受到这些矿物早期 结晶的影响。Ⅲ和Ⅴ带中极少量的磷锰锂矿和褐 磷锰锂矿,数量上与富 Mn 的石榴子石、铌钽矿 以及磷灰石相比,可以忽略。112 号脉中还发现 少量的偏锰酸矿和褐铁矿,为后期蚀变矿物,因 此不可能影响岩浆结晶分异过程中 Mn 和 Fe 质量 分数变化,晚期石榴子石 BSE 和单颗粒成分特征 也排除了晚期流体淋滤的可能。因此,在112号 脉中,控制熔体中 Mn 和 Fe 质量分数的原生副矿 物主要是铌钽族矿物、石榴子石和氟磷灰石。前 人对 112 号脉中各结构带内的铌钽矿成分研究表 明,从早期结构带钽铌锰矿向晚期结构带铌钽锰 矿演化过渡。早期Ⅰ和Ⅱ带内铌锰矿 MnO 和

FeO^{*} 平均质量分数分别为 15.56%、1.17% 和 16.30%、1.65%, Ⅲ带为14.78%和2.48%, 晚期 Ⅳ和 V 带中钽锰矿中 MnO 和 FeO^{*} 平均质量分数 分别为 15.16%、2.73% 和 14.05%、1.72%。从早 到晚亦呈现出 Fe 增加而 Mn 降低的趋势^[33]。112 号脉中 I 和 V 带内的磷灰石中 FeO^* 质量分数普 遍低于 1% ,MnO 质量分数从早到晚略有增加,变 化范围<3%(未发表数据)。此外,在各结构带中 磷灰石的数量及 MnO 质量分数皆显著低于石榴 子石和铌锰-钽锰矿数量及 MnO 质量分数。因此 可以排除石榴子石中 Mn-Fe 组成变化受控于共生 含 Mn-Fe 矿物的影响。王贤觉等^[2]对阿尔泰伟晶 岩中铌钽族矿物的成分研究确定为铌锰矿一钽锰 矿系列,并提出体系中氧化-还原电位是制约不同 铌钽族矿物类型形成的主要原因。由于 Fe²⁺转变 为 Fe³⁺比 Mn²⁺转变为 Mn³⁺所需的氧化-还原电位 更低,因此当体系中的 Eh 值达到 Fe 价态转变且 低于 Mn 转变值时,有利于含 Mn 矿物的形成。 此外,在一定的 Eh 条件下,温度越低,氧化态离 子浓度越高。112 号脉中普遍出现的少量磁铁矿 反映体系中 Fe³⁺浓度高于 Fe²⁺,指示岩浆体系具 有较高的氧化-还原电位且原生含 Mn-Fe 矿物可 能形成于 Fe³⁺和 Mn²⁺共存的 Eh 范围内。由于不 存在 Fe²⁺和 Mn³⁺的共存区间^[2],因此可以推测氧 化-还原电位变化不可能是制约晚期石榴子石组 成变化的主要原因。仔细观察表1和图5可发现 以下 2 个特征: ①Ⅰ带至Ⅱ带,石榴子石中的 MnO 和 FeO 质量分数分别有所增加(平均值从 38.01% 增至 39.12%) 和降低(平均值从 5.17%) 降至 4.39%),与已有研究指出的组成演化趋势 一致; ②MnO和 FeO 质量分数并不呈连续的降低 和增加,在早期结构带(Ⅰ和Ⅱ)和晚期结构带 (Ⅲ, Ⅳ和V)之间出现了明显的间断, MnO从 II 带平均 39.12%降至Ⅲ带平均 33.55%, FeO 质 量分数从Ⅱ带平均 4.39%升至Ⅲ带平均 9.55%。 以上特征表明,在Ⅲ带形成之前,熔体组成朝着 相对富 Mn 和贫 Fe 的方向演化,而从Ⅲ带开始, 熔体朝着相反的,即相对贫 Mn 和富 Fe 的方向演 化。造成Ⅱ带和Ⅲ带石榴子石 Mn-Fe 组成显著差 异有 2 种可能: ①伟晶岩岩浆演化晚期体系中的 Mn 不足,因此其它富 Mn 矿物的结晶会造成竞争 效应; ②Mn 在富 F 流体相富集并迁移。对于前 者,富Mn矿物磷灰石和铌钽族矿物都显示与石

榴子石相似的 Mn-Fe 演化趋势,除非当体系中 Mn 不足且在Ⅲ带中结晶大量的磷灰石和铌钽族 矿物,才有可能造成Ⅱ带和Ⅲ带石榴子石 Mn-Fe 组成的显著差异。而前人研究并无发现大量磷灰 石和铌钽族矿物等富 Mn 矿物在Ⅲ、Ⅳ和 V 带中 结晶^[33]。因此,当体系中 Mn 不足的情况下,由 富 Mn 矿物结晶缓冲熔体中 Mn 造成的石榴子石 Mn 质量分数降低不可能呈现如图 5 所示的突变, 而是缓慢的逐渐降低的趋势。

已有研究表明,高度分异的伟晶岩岩浆在演 化过程中发生液态不混溶。Veskler 等^[34,35]在人 工合成的伟晶岩中发现了铝硅酸盐熔体、富 F 相 和含水流体相三相不混溶的包裹体证据。Thomas 等^[36]通过对花岗岩和伟晶岩中大量的包裹体研 究提出岩浆演化过程中存在贫 H₂0 熔体相、富 H₂O 熔体相和含水流体相三相不混溶。因此,伟 晶岩岩浆演化过程中,可能出现1个含水相把熔 体中的 Mn 选择性萃取出来并运移带出^[10,37,38], 特别是富 F 的超临界流体, Mn 与 F 可形成络合 物从而使得 Mn 能够以极大活性在硅质岩浆中运 移^[10]。112 号脉中普遍出现的富 F 磷灰石、白云 母以及局部出现的黄玉和冰晶石,表明体系中 F 的普遍存在和局部富集。根据 London 等^[22] 实验 研究,连续带状纯化过程中形成了大量富集挥发 组分和助熔组分(如 H₂O₂P₂和 B 等)的边界 层。Ⅲ带锂辉石中大量的熔体→流体包裹体表明 发生了流体相出溶^[24],富H₂O、F、B和P的流体 相出溶过程中, Mn 与 F 形成络合物被迁移带出, 导致共存硅酸盐熔体中 Mn 质量分数降低及晶出 其中的石榴子石等富 Mn 矿物。野外观察到某些 伟晶岩核部热液石英中大量发育磷锰锂矿(如镜 儿泉1号脉)、石榴子石和电气石(库卫伟晶岩) 以及围岩接触带局部发育的电气石化和石榴子石 化(布尔津伟晶岩)等现象支持了 Mn 在流体相 中迁移的可能性。

5 结 论

(1) 柯鲁木特 112 号伟晶岩中 5 个结构带内 的石榴子石为铁铝榴石-锰铝榴石系列,且以锰铝 榴石为主。石榴子石主要成分具有单颗粒均一, 相同结构内组成相近,不同结构带间 Fe-Mn 组成 显著差异,从早期至晚期结构中石榴子石显示 Fe 增加而 Mn 降低的演化趋势。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(2) 112 号脉中锰铝榴石端元比例高达 64%~90%,结合已有锰铝榴石与 Li 矿化相关 性研究以及区域上伟晶岩大型-超大型 Li 矿床中 锰铝榴石的普遍出现,本文认为伟晶岩中高 MnO 质量分数的锰铝榴石是 Li 的矿化的矿物学 标志。

(3) 112 号脉中锰铝榴石呈现早期高 MnO(平均 39. 12%)、低 FeO(平均 4. 39%) 至晚期 MnO 降

低(平均28.65%)而FeO增加(平均14.02%)的 演化趋势,结合铌钽矿物中相似的Mn-Fe变化趋势,本文提出富F流体相萃取熔体中的Mn后迁移 是导致石榴子石Mn-Fe组成变化的机制。

致 谢:感谢矿床地球化学国家重点实验室周国富和郑 文琴老师在实验过程中给予的帮助和指导!感谢编辑在 投稿过程中的帮助以及两位匿名审稿人提出中肯的修改 意见!

参 考 文 献:

- Kleck W D, Foord E E. The chemistry, mineralogy, and petrology of the George Ashley Block pegmatite body [J]. American Mineralogist, 1999, 84(5-6): 695-707.
- [2] 王贤觉, 邹天人, 徐建国, 等. 阿尔泰伟晶岩矿物研究[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 1-140.
- [3] Blundy J , Wood B.Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli [J]. Nature , 1994 , 372(6505): 452-454.
- [4] Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(3-4): 489-508.
- [5] Green T H.Garnet in silicic liquids and its possible use as a P-T indicator [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1977, 65(1):59– 67.
- [6] Spear F S.Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths [M]. New York: Mineralogical Society of America, 1993: 1– 799.
- [7] Stone M.The significance of almandine garnets in the Lundy and Dartmoor granites [J]. Mineralogical Magazine , 1988, 52(368): 651-658.
- [8] Whitworth M P.Petrogenetic implications of garnets associated with lithium pegmatites from SE Ireland [J]. Mineralogical Magazine , 1992 , 56 (382) : 75-83.
- [9] Baldwin J R, von Knorring O.Compositional range of Mn-garnet in zoned granitic pegmatites [J]. The Canadian Mineralogist, 1983, 21(4): 683-688.
- [10] Černý P , Meintzer R E , Anderson A J.Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: Selected examples of data and mechanisms [J]. The Canadian Mineralogist , 1985 , 23(3): 381–421.
- [11] Morgan G B, London D. Crystallization of the Little Three layered pegmatite-aplite dike, Ramona District, California [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1999, 136(4): 310-330.
- [12] Arredondo E H, Rossman G R, Lumpkin G R. Hydrogen in spessartine-almandine garnets as a tracer of granitic pegmatite evolution [J]. American Mineralogist, 2001, 86(4): 485-490.
- [13] Lv Z H, Zhang H, Tang Y, Guan S J.Petrogenesis and magmatic-hydrothermal evolution time limitation of Kelumute No. 112 pegmatite in Altay, Northwestern China: Evidence from zircon U-Pb and Hf isotopes [J]. Lithos, 2012, 154: 374–391.
- [14] Sîrbu S, Buzgar N, Kasper H U.Geochemistry of selected garnets in pegmatites from R[®]zoare formation(Preluca Mountains, Romania) [R]. Analele Stiintifice Ale Universitatii, Al. I.Cuza IASI.Geologie. Tomul LVI, nr.2. 2010.
- [15] Černý P, Hawthorne F C.Selected peraluminous minerals [A]. Černý P. Granitic Pegmatites in Science and Industry [M]. Mineral Association Canada, 1982, 8: 63–98.
- [16] Frigstad O F.Amazonittpegmatitter i Iveland-Evje[J]. Bergverksmuseets Skrift, 1999, 15: 60-73(in Norwegian).
- [17] Menard T, Spear F S.Metamorphism of calcic pelitic schists, Strafford Dome, Vermont: Compositional zoning and reaction history [J]. Journal of Petrology, 1993, 34(5): 977-1005.
- [18] Chernoff C B, Carlson W D.Trace element zoning as a record of chemical disequilibrium during garnet growth [J]. Geology, 1999, 27(6): 555-558.
- [19] Feenstra A, Engi M. An experimental study of the Fe-Mn exchange between garnet and ilmenite [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1998, 131(4): 379-392.
- [20] London D , Evensen J M , Fritz E A , et al. Enrichment and accommodation of manganese in granite-pegmatite systems [A]. 11th Annual Goldschmidt Conference Abstract 3369 , Lunar Planetary Institute Contribution 1088 [C]. Houston: Lunar Planetary Institute , 2001: 3369.
- [21] Bogoch R, Bourne J, Shirav M, et al. Petrochemistry of a late Precambrian garnetiferous granite, pegmatite and aplite, southern Israel [J].

Mineralogical Magazine , 1997 , 61(1): 111-122.

- [22] London D. Pegmatites [M]. Québec: Canada Mineral, 2008: 1-347.
- [23] Ginsburg A I. The geological condition of the location and the formation of granitic pegmatites [A]. IGCP No 27th IGC Proceedings [C]. IGCP , 1984 , 15: 245-260.
- [24] 吕正航. 新疆柯鲁木特 112 号伟晶岩岩浆-热液演化及成因初探[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所(博士论文), 2013.
- [25] 张辉. 岩浆-热液过渡阶段体系中不相容元素地球化学行为及其机制──以新疆阿尔泰3号伟晶岩脉研究为例[D]. 贵阳: 中国科学 院地球化学研究所(博士论文),2001.
- [26] 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.
- [27] Müller A, Kearsley A, Spratt J, et al. Petrogenetic implications of magmatic garnet in granitic pegmatites from Southern Norway [J]. The Canadian Mineralogist, 2012, 50(4): 1095-1115.
- [28] Manning D A C.Chemical variation in garnets from aplites and pegmatites, peninsular Thailand [J]. Mineralogical Magazine, 1983, 47(344): 353-358.
- [29] Nakano T, Ishikawa Y. Chemical zoning of pegmatite garnets from the Ishikawa and Yamanoo areas, northeastern Japan [J]. Geochemical Journal, 1997, 31(2): 105-118.
- [30] 张爱铖,王汝成,胡欢,等. 阿尔泰可可托海3号伟晶岩脉中铌铁矿族矿物环带构造及其岩石学意义[J]. 地质学报,2004,78(2): 181-189.
- [31] 饶灿. 福建南平 31 号花岗伟晶岩的矿物学研究与岩浆-热液演化示踪[D]. 南京: 南京大学(博士论文), 2009.
- [32] 吴长年,朱金初,刘昌实,等. 阿尔泰伟晶岩锂辉石中包裹体研究[J]. 大地构造与成矿学,1994,18(4):353-362.
- [33] 邹天人,杨岳清,曹惠志,等.新疆一一二伟晶岩脉的物质成份、矿化特征及其成因的研究[R].地科院科研报告,1981.
- [34] Veksler I V, Thomas R, Schmidt C.Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granitic pegmatite [J]. American Mineralogist, 2002, 87(5-6): 775-779.
- [35] Veksler I V.Liquid immiscibility and its role at the magmatic-hydrothermal transition: A summary of experimental studies [J]. Chemical Geology , 2004 , 210(1-4): 7-31.
- [36] Thomas R, Davidson P. Water and melt/melt immiscibility, the essential components in the formation of pegmatites; evidence from melt inclusions [J]. Zeitschrift für Geologische Wissenschaften, 2008, 36(6): 347-364.
- [37] Shawe D R.Geology of the Spor Mountain beryllium district, Utah [A]. Ridge J D.Ore Deposits of the United States, 1933–1967 (Graton-Sales volume) 2. [M]. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1968: 1148–1161.
- [38] Bailey J C.Fluorine in granitic rocks and melts: a review [J]. Chemical Geology, 1977, 19(1-4): 1-42.