

doi: 10.12029/gc20220412

梁斌,付小方,黎诗宏,唐屹,潘蒙,郝雪峰. 2022. 四川甲基卡 X03 号脉接触变质岩中 Cs 等稀有元素赋存状态及其综合利用建议[J]. 中国地质, 49(4): 1214-1223.

Liang Bin, Fu Xiaofang, Li Shihong, Tang Yi, Pan Meng, Hao Xuefeng. 2022. Distribution and occurrence of Cs and other rare elements in contact metamorphic rocks of X03 supergiant deposit in Jiajika, Sichuan and its comprehensive utilization suggestion[J]. Geology in China, 49(4): 1214-1223(in Chinese with English abstract).

四川甲基卡 X03 号脉接触变质岩中 Cs 等稀有元素赋存状态及其综合利用建议

梁斌^{1,2}, 付小方², 黎诗宏¹, 唐屹², 潘蒙², 郝雪峰²

(1. 西南科技大学环境与资源学院, 四川 绵阳 621000; 2. 四川省地质调查院, 四川 成都 610081)

摘要:【研究目的】甲基卡稀有金属矿区是中国规模最大的花岗伟晶岩型稀有金属矿床富集区, X03 号脉是近年来该矿区发现的以锂为主的超大型稀有金属矿床, 在其围岩中发育电气石、堇青石化接触变质带, 形成的蚀变岩具有 Li、Rb、Cs 等稀有金属矿化。Cs 是重要的稀有金属元素之一, 寻找更多可利用的铯资源成为当务之急。【研究方法】对钻孑岩芯中电气石角岩、堇青石化片岩等接触变质岩样品进行了稀有元素含量分析, 并采用 LA-ICP-MS 对电气石、堇青石、黑云母、白云母等变质矿物进行了单矿物微区分析。【研究结果】接触变质岩中 Li、Rb、Cs 具有较高的含量, 其平均值分别为 0.296%、0.067%、0.052%, 均达到综合利用的边界品位或最低工业品位, 其特征与蚀变岩型铯云母矿床极其相似。Cs 元素主要以类质同象的形式赋存于黑云母之中, 是引起接触变质岩石 Cs 元素富集的主要原因。【结论】在 X03 号脉的进一步勘查中, 应对接触变质岩石中稀有金属资源, 特别是 Cs 资源进行评价, 并对其进行综合利用。

关键词:接触变质岩; 稀有金属矿床; 赋存状态; 矿产勘查工程; 甲基卡; 甘孜; 四川

创新点:分析了 X03 号脉接触变质岩中 Cs 等稀有元素的含量, 指出了 Cs 元素主要以类质同象的形式赋存于黑云母之中, 应对其进行综合利用。

中图分类号: P618.84 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2022)04-1214-10

Distribution and occurrence of Cs and other rare elements in contact metamorphic rocks of X03 supergiant deposit in Jiajika, Sichuan and its comprehensive utilization suggestion

LIANG Bin^{1,2}, FU Xiaofang², LI Shihong¹, TANG Yi², PAN Meng², HAO Xuefeng²

(1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, Sichuan, China;

2. Geological Survey of Sichuan Province, Chengdu 610081, Sichuan, China)

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

收稿日期: 2020-06-15; 改回日期: 2022-07-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0602700)、中国地质调查局项目(12120112208014)及四川科技厅重点研发项目(2018SZ0276)联合资助。

作者简介: 梁斌, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 主要从事区域地质、矿产地质研究工作; E-mail: earliuh@163.com。

[Objective]The Jiajika rare metal mining area is the largest granite pegmatite-type rare metal deposit in China. The recently discovered Vein X03 is an supergiant rare metal deposit dominated by lithium. The tourmaline and cordierite contact metamorphic zones have been developed in the surrounding rocks of Vein X03, and mineralization of rare metals such as Li, Rb, and Cs occurs in the altered rocks. Cs is one of the important rare metal elements, and it is imperative to find more available cesium resources. **[Methods]**In this research, the content of rare elements in the contact metamorphic rock samples in drilled cores, such as tourmaline cornerstone and cordierite schist, was analyzed. The monomineral microanalysis of tourmaline, cordierite, biotite and white mica was conducted using LA-ICP-MS. **[Results]**High contents of Li, Rb, and Cs in the contact metamorphic rocks were observed, and the average values were 0.296%, 0.067%, and 0.052%, respectively. The contents of these elements reach the boundary grade or the lowest industrial grade for comprehensive utilization, and its characteristics are very similar to those of altered rock cesium mica deposits. Cs element mainly occurs in biotite in the form of isomorphism, which is the main reason for the enrichment of Cs in the contact metamorphic rocks. **[Conclusions]**In the further exploration of Vein X03, the rare metal resources, especially Cs resources, in the contact metamorphic rocks should be evaluated and comprehensively utilized.

Key words: contact metamorphic rock; rare metal deposit; occurrence status; geological survey engineering; Jiajika area; Ganzi; Sichuan Province

Highlights: The contents of rare elements, such as Cs, in the contact metamorphic rocks of Vein X03 was analyzed. Cs element mainly occurs in biotite in the form of isomorphism, which should be comprehensively utilized.

About the first author: LIANG Bin, male, born in 1967, professor, doctor, mainly engaged in the study of regional geological and mineral deposits; E-mail: earliuh@163.com.

Fund support: Supported by the National Key R&D Program of China (No.2017YFC0602700) and the project of China Geological Survey(No.12120112208014), Science and Technology Department of Sichuan Province(No.2018SZ0276).

1 引言

位于川西高原的甘孜甲基卡稀有金属矿区,是中国规模最大的硬岩型锂矿最集中的产地之一(付小方等,2014,2015,2017;王登红等,2019), Li_2O 的资源总量已达188.77万t(付小方等,2017)。在甲基卡稀有金属矿区中,伴随着花岗伟晶岩脉的侵位及稀有金属矿床的形成,在其围岩中发生近脉接触变质作用,形成规模不等的接触变质蚀变带。因气-热、流体交代等变质作用而富集稀有金属元素,在多数伟晶岩围岩中形成Li、Be、Rb、Cs等稀有元素异常。这些地质地球化学标志不仅具有重要的找矿意义,而且某些大型稀有金属矿体(如134号脉)周围的蚀变岩石中 Cs_2O 的平均含量已达到工业品位,其特征与蚀变岩型铯云母岩矿床极其相似,而且在一些规模较大的伟晶岩接触变质带中,还可能存在着具有工业意义的Cs资源(唐国凡等,1984)。稀有金属资源是支撑新兴产业及高科技发展的重要矿产之一(王登红等,2013;王瑞江等,2015),花岗伟晶岩型稀有金属矿床是稀有金属的重要来源之一,矿化伟晶岩及围岩中伴生资源的综合利用同样重要。

X03号脉(矿床)是近年来在甲基卡矿区中发现

的以锂为主的稀有金属矿脉,新增 Li_2O 氧化锂资源量88.55万t,规模已达超大型,共伴生的Be、Nb、Ta、Rb、Sn等均可综合回收利用(付小方等,2014,2015,2017)。在X03号矿体三叠系十字石红柱石二云母片岩的围岩中,发育近脉接触变质作用,形成的蚀变岩具有Li、Rb、Cs等稀有金属矿化。本文对X03号脉主要钻孔中接触变质岩石以及变质矿物中的Li、Rb、Cs等稀有元素进行了分析,介绍了接触变质岩石及矿物中稀有元素的含量特征,重点分析讨论了Cs元素的赋存状态以及综合利用、找矿方向等问题,为稀有金属的综合开发利用提供依据。

2 矿区地质概况

甲基卡伟晶岩型稀有金属矿区位于青藏高原东缘的四川甘孜州康定市境内,属于特提斯成矿域东北部的巴颜喀拉—松潘成矿省,北巴颜喀拉—马尔康Au-Ni-PGE-Fe-Mn-Pb-Li-Be-白云母成矿带,金川—丹巴Li-Be-Pb-Zn-Au-白云母成矿亚带(徐志刚等,2008),是中国规模最大的固体锂矿床富集区,矿床具有规模大、品位富、矿种多的特点,形成了完整的Li-Be-Nb-Ta成矿系列(唐国凡等,1984;付小方等,2017;王登红等,2019)。

矿区主要的控矿构造是以二云母花岗岩为中心的甲基卡岩浆穹隆,侵入体周围为上三叠统西康群砂板岩经动热变质形成的云母片岩,自中心向外依次形成十字石带、红柱石十字石带、红柱石带、黑云母带等。围绕花岗岩侵入体分布有千余条花岗伟晶岩脉,规模较大的伟晶岩脉509条,其中工业矿体和矿化伟晶岩119条,锂矿总资源达到215万t(付

小方等,2017)。以花岗岩侵入体为中心,微斜长石型、微斜长石-钠长石型、钠长石型、钠长石-锂辉石型和钠长石-锂(白)云母型伟晶岩脉呈环带分布(唐国凡等,1984)(图1)。

3 X03号脉围岩接触变质特征

X03号稀有金属矿床位于甲基卡矿区北东部,

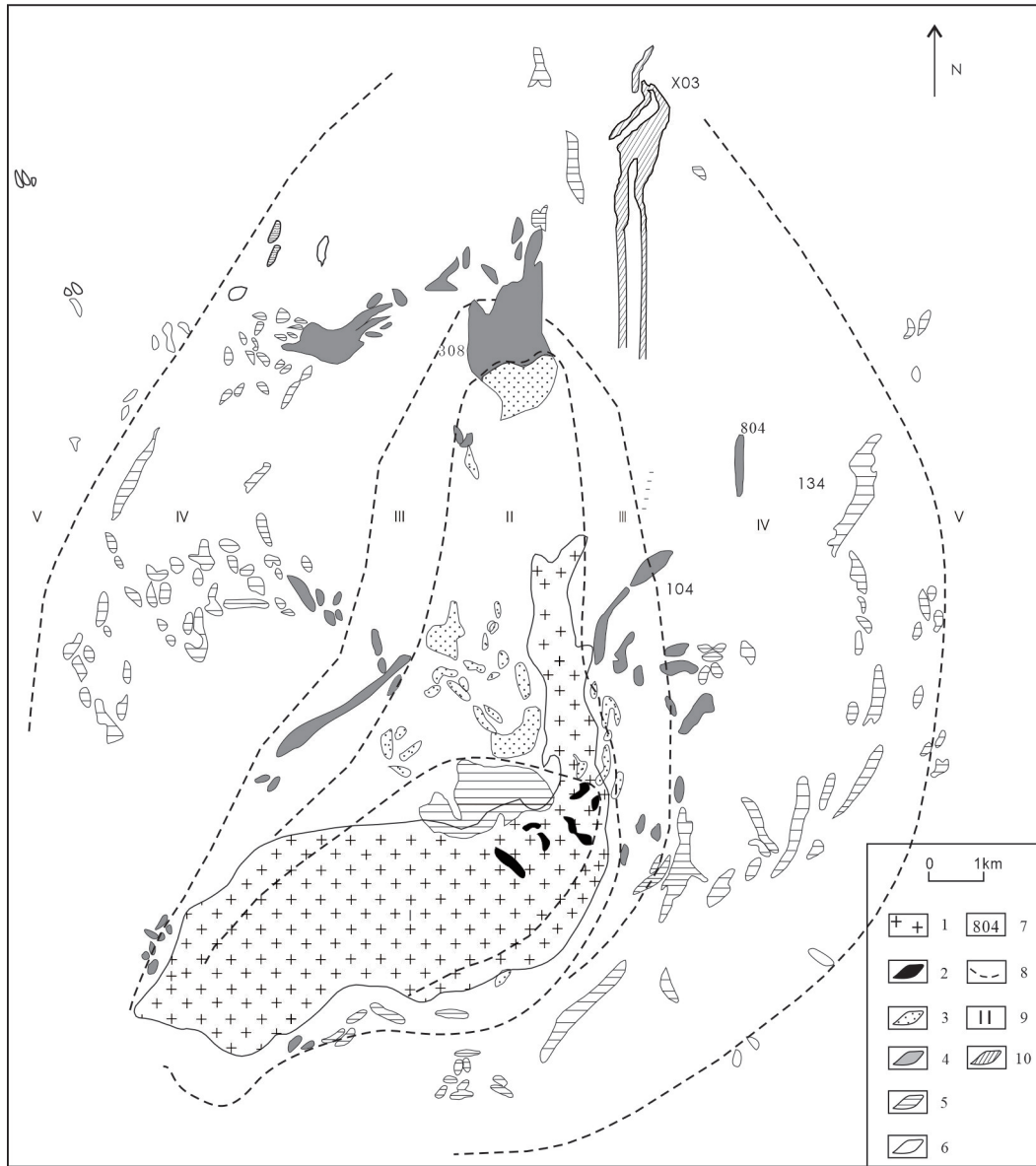


图1 甲基卡稀有金属矿区地质简图

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—伟晶岩脉编号;8—类型分带线;9—类型分带编号;10—研究的矿体; I —微斜长石伟晶岩带; II —微斜长石钠长石带; III —钠长石带; IV —锂辉石带; V —锂(白)云母带

Fig.1 Simplified geological map of Jiajika rare metal deposit

1—Two-mica granite;2—Microcline pegmatite;3—Microcline-albite pegmatite; 4—Albite pegmatite; 5—Albite-spodumene pegmatite; 6—Albite lepidolite pegmatite; 7—Serial number of pegmatite dike; 8—Boundary between different types; 9—Serial number of different zones;10—Studied orebody; I —Microcline pegmatite zone; II —Microcline-albite zone; III —Albite zone; IV —Spodumene zone; V —Lepido-lite (muscovite) zone

构造上位于甲基卡构造-岩浆穹隆北东缘,距马颈子二云母花岗岩平距约2 km,其围岩为三叠系西康群砂泥岩经构造-岩浆穹隆作用形成的十字石红柱石二云母片岩(付小方等,2015)。到2014年底,经11个钻孔的钻探验证,X03脉在平面上形似佛手分支状,深部复合为一条巨大的似层状、透镜体状矿脉。矿体走向近南北,倾向西,倾角25°~35°,已控制的矿体长度为1050 m,平均厚度66.4 m,最厚达110.17 m,控制延伸300 m(图2)。X03号脉全脉矿化,Li₂O平均品位1.5%,共伴生的Be、Nb、Ta、Rb、Sn等均达综合利用的工业要求,此外Cs₂O平均为0.015%,最高到0.038%(付小方等,2015)。

接触变质带围绕X03号脉呈环带状分布,从内到外形成电气石化带和堇青石化带。电气石化带,紧靠脉体分布,形成了电气化角岩,带宽0.5~2 m。岩石重结晶明显,交代作用强烈,以电气石为主,次有黑云母等,红柱石、十字石等矿物可被交代改造

而消失。电气石多为黑色长柱状、针状自形晶体,长1~4 mm,个别达10 mm,直径0.1~0.2 mm,岩石中含量变化大,为20%~60%。

堇青石化带,分布于电气石化带外侧,形成堇青石化十字石红柱石二云母片岩,该带宽10~28 m,与电气石化带界线较清晰。重结晶作用不如电气石化带明显,交代作用主要为堇青石化、黑云母化、白云母化等。堇青石一般为浅黄褐至灰绿色变斑晶,形态以束状、连晶状、竹叶状、斜方六边形等变斑晶为主,个体较大,一般长1~5 cm,含量为5%~10%,后期常为绿泥石、白云母,少数为滑石、绢云母等片状矿物所交代,并形成鳞片状集合体。

在电气石化带、堇青石化带中均分布有受接触变质作用影响发生重结晶和交代作用颗粒变粗的新生黑云母和白云母。黑云母呈叶片状、厚板状、个体大,多为0.3~1 mm,晶体一般较新鲜,可切割片理分布,含量为10%~25%;白云母大小在0.1~0.5

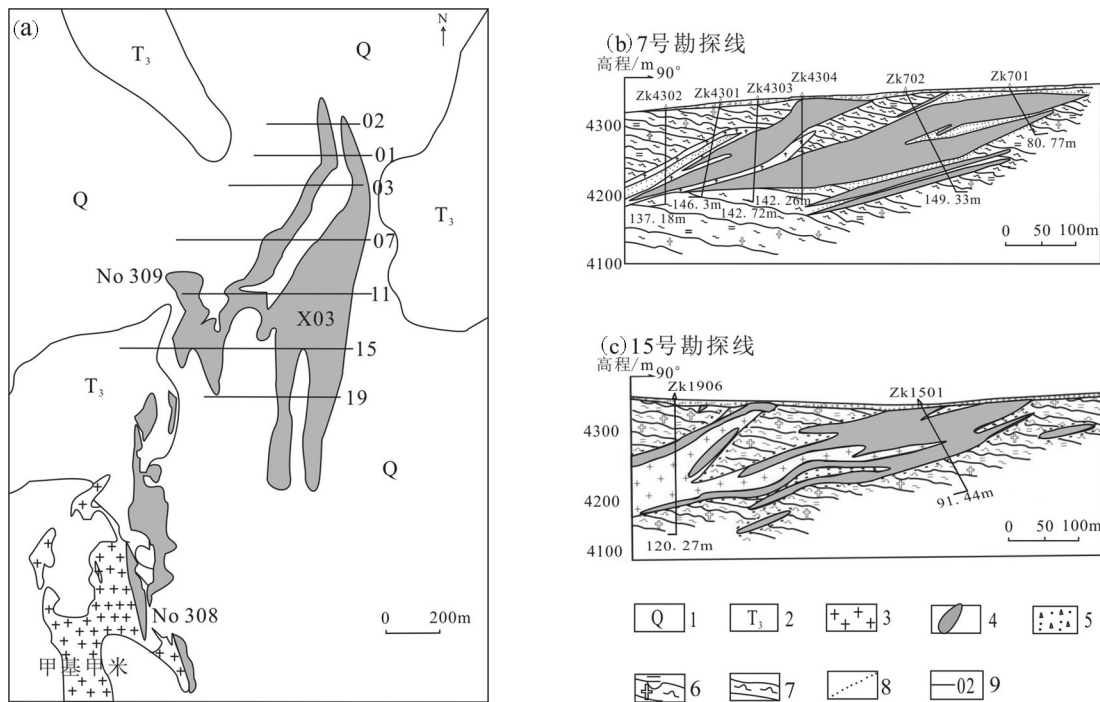


图2 甲基卡X03号脉地质图(a)和勘探线剖面图(b,c)(据付小方等,2019)

1—第四系;2—上三叠统十字石红柱石二云母片岩;3—二云母花岗岩;4—伟晶岩矿脉及编号;5—第四系残积物;6—十字石红柱石二云母片岩;7—堇青石化十字石红柱石二云母片岩;8—电气石角岩;9—勘探线及编号

Fig.2 Geological map(a) and profile(b,c) of X03 vein in Jiajika(after Fu Xiaofang et al., 2019)

1—Quaternary;2—Upper Triassic staurolite andalusite two mica schist;3— Two mica granite;4— Pegmatite vein and its number;5—Quaternary remnant;6— Staurolite andalusite two mica schist;7— Cordierite staurolite andalusite two mica schist;8—Tourmaline hornfels;9—Exploration line and its serial number

mm, 含量<5%。

4 接触变质带稀有元素分布特征

在X03号脉已施工的11个钻孔中,采集了60件接触变质岩石样品进行分析,以确定近脉围岩接触变质带中稀有元素的含量及分布特征。样品在中国地质科学院国家地质实验测试中心采用ICP-MS方法测试完成。

4.1 稀有金属含量特征

X03号脉接触变质岩石的稀有元素分析结果见表1,不同岩石类型中稀有元素含量统计结果见表2。

分析结果(表1,表2)表明,X03号脉接触变质岩石样品的 Li_2O 总体含量较高,为0.065%~1.068%,平均0.296%,均大于 Li_2O 综合利用(伴生 Li_2O 的边界品位: $\text{Li}_2\text{O}=0.05\%$)的标准。 Cs_2O 含量也较高,为0.008%~0.212%,平均值为0.052%,达到了伴生 Cs_2O 综合利用最低工业品位0.05%,在全部60件样品中,有20件样品 $\text{Cs}_2\text{O}>0.05\%$ 。 Rb_2O 含量为0.014%~0.422%,平均值达0.067%,达到了伴生 Rb_2O 边界品位工业品位0.04%~0.06%,在全部60件样品中,有41件样品的 $\text{Rb}_2\text{O}>0.04\%$,8件样品 $\text{Rb}_2\text{O}>0.1\%$,达到了最低工业品位。

矿区中未受接触变质影响的十字石红柱石二云母片岩 Li_2O 、 Cs_2O 、 Rb_2O 的含量分别为0.046%、0.0037%、0.022%(唐国凡等,1984),这表明X03号脉的围岩受接触变质的影响,相应元素显著富集。

从电气石化角岩→堇青石化十字石红柱石二云母片岩, Li 、 Be 、 Rb 、 Cs 等稀有金属含量呈现一定规律性的变化,总体表现出从靠近伟晶岩矿体的电气石化带→堇青石化带有逐渐降低的趋势(表2)。这表明在伟晶岩接触变质带中,蚀变岩石中的稀有元素含量显著地受到伟晶岩侵位过程中气液作用的影响。

相关性分析表明, Li 、 Rb 、 Cs 之间具有极显著的正相关性(Li 与 Cs 相关系数为0.732、 Li 与 Rb 相关系数为0.820、 Rb 与 Cs 相关系数为0.629)($p<0.01$, $n=60$),这表明这3个稀有元素可能主要是以类质同象的形式赋存于相同的矿物之中。

4.2 稀有金属的空间变化

从不同钻孔中接触变质岩的 Li 、 Cs 、 Rb 含量散点图(图3)可以看出, Cs 的高含量样品($\text{Cs}>470\times 10^{-6}$, $\text{Cs}_2\text{O}>0.05\%$)分布在已进行勘探的X03号脉中

北部(01~07号勘探线)(图2)的钻孔之中; Li 的高含量样品($\text{Li}>1000\times 10^{-6}$, $\text{Li}_2\text{O}>0.214\%$)在所有钻孔中均有出现; Rb 的高含量样品($\text{Rb}>914\times 10^{-6}$, $\text{Rb}_2\text{O}>0.1\%$)分布在矿体的北部(1~2号勘探线)以及中南部(7~15号勘探线)(图2)。

在不同钻孔中,随着深度的变化,除 Cs 元素在深度上呈现多峰式变化特点外,其余的 Li 、 Be 、 Rb 、 Nb 、 Ta 等元素的含量相对变化不大。与矿化的伟晶岩相比, Li 、 Be 、 Rb 、 Nb 、 Ta 等元素在围岩中的含量显著低于伟晶岩中的含量; Cs 元素的含量变化大,总体上含量高于伟晶岩中的含量(图4)。 Cs 元素化学性质极为活泼,含矿伟晶岩侵位时与围岩发生交代作用, Cs 元素大量进入黑云母等新生变质矿物中,从而使接触变质岩中的含量总体上高于伟晶岩。

5 接触变质带矿物中 Cs 元素含量及赋存状态

X03号脉接触蚀变岩石中, Cs_2O 平均值达到了伴生 Cs_2O 综合利用最低工业品位。接触变质岩中的 Cs 元素含量远高于未经接触变质的十字石红柱石片岩中 Cs 元素的含量,显然这主要是因为接触变质过程中形成的新生矿物中具有很高的 Cs 含量。因此,本次研究对接触变质岩中电气石、堇青石以及黑云母、白云母等主要的接触变质矿物,采用微区LA-ICP-MS方法对 Cs 等稀有元素含量进行了分析,以确定引起接触变质岩中 Cs 等稀有元素富集的原因及其赋存状态,为其综合评价和利用提供依据。

LA-ICP-MS测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成,分析用激光剥蚀系统为GeoLas Pro,等离子体质谱仪为Agilent 7700,激光能量80 mJ,频率5 Hz,激光束斑直径44 μm 。微量元素校正标准样品为NIST 610、BHVO-2G、BIR-1G、BCR-2G,推荐依据GeoRem (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。

X03号脉接触变质岩中主要新生变质矿物中的稀有元素分析结果见表3。

电气石中稀有元素分析结果(表3)显示:电气石中 Cs 含量很低,为 bdl (低于检出限)~ 0.036×10^{-6} ; Li 含量相对较高 577×10^{-6} ~ 1170×10^{-6} ,平均值为 839×10^{-6} (Li_2O 为0.180%),远高于福建南平花岗岩伟晶岩围岩中镁铁电气石中 Li_2O 的含量(0.027%~

表1 X03号脉接触变质岩稀有元素分析结果

Table 1 Contents of rare metals of contact metamorphic rock from X03 vein in Jiajika

样品号	采样位置/m	岩性	Li	Be	Rb	Cs	Nb	Ta	Li ₂ O	Cs ₂ O	Rb ₂ O
ZK101-H1	4.57-5.57	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	918	14	280	247	14.8	2.08	0.198	0.026	0.031
ZK101-H17	33.65-35.05	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1844	12	548	1148	17	2.02	0.397	0.123	0.06
ZK101-H23	72.44-73.44	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1706	24.1	798	1113	16.7	6.98	0.367	0.118	0.087
ZK102-H1	4.22-5.22	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1715	25.4	511	329	18.4	3.03	0.369	0.035	0.056
ZK102-H24	65.48-66.48	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1290	22.2	838	1524	16.8	2.09	0.278	0.162	0.092
ZK102-H26	94.86-95.86	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1254	21.2	355	261	15.1	2.43	0.270	0.028	0.039
ZK102-H32	109.35-110.35	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	960	15.5	276	290	21.7	9.74	0.207	0.031	0.030
ZK102-H33	136.36-137.36	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1213	6.24	271	208	14.7	1.69	0.261	0.022	0.030
ZK102-H36	142.93-143.93	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1391	13.8	971	436	17.5	4.63	0.299	0.046	0.106
ZK105-H1	53.19-54.19	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	835	5.27	250	96.1	15.8	2.12	0.180	0.010	0.027
ZK105-H31	135.64-136.64	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	4964	27.9	3863	2004	18.2	3.46	1.068	0.212	0.422
ZK105-H32	143.53-144.53	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1418	4.67	512	398	15.2	1.62	0.305	0.042	0.056
ZK105-H36	152.97-153.97	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	937	24	245	165	17.8	3.22	0.202	0.018	0.027
ZK201-H1	3.05-4.21	电气石化角岩	1407	19.4	337	188	22.3	10.8	0.303	0.020	0.037
ZK201-H3	6.84-7.92	电气石化角岩	2060	16	925	1381	15	1.79	0.443	0.146	0.101
ZK201-H4	10.80-12.19	电气石化角岩	724	12.2	333	211	15.6	7.84	0.156	0.022	0.036
ZK201-H7	15.13-16.17	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	796	10.7	186	242	19.3	12.5	0.171	0.026	0.020
ZK201-H8	27.42-28.49	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	300	9.11	128	79.7	16	11	0.065	0.008	0.014
ZK201-H10	31.04-32.00	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1692	24.8	620	555	14.9	4.96	0.364	0.059	0.068
ZK201-H11	37.87-38.91	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1494	22.9	472	1142	17.8	4.43	0.322	0.121	0.052
ZK201-H14	42.97-44.20	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1956	39.9	320	649	13.5	4.7	0.421	0.069	0.035
ZK201-H15	48.70-49.84	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1615	13.2	410	1172	15	2.31	0.348	0.124	0.045
ZK201-H18	53.71-54.86	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	948	28.2	174	332	15.3	4.42	0.204	0.035	0.019
ZK203-H27	59.14-60.14	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1408	24	154	264	21.3	3.45	0.303	0.028	0.017
ZK302-H1	12.72-13.72	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1592	21.9	271	656	16.3	2.91	0.343	0.070	0.030
ZK302-H25	58.70-59.70	电气石化角岩	1785	102	773	310	24.7	24	0.384	0.033	0.084
ZK303H7	35.86-36.86	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1455	18.8	612	145	24.3	9.7	0.313	0.015	0.067
ZK303H8	63.75-64.75	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1382	20.2	787	419	25.4	20	0.298	0.044	0.086
ZK303H31	125.44-126.44	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1262	8.13	331	338	16.9	2.68	0.272	0.036	0.036
ZK303H32	141.97-142.97	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1282	9.75	432	291	16.7	3.24	0.276	0.031	0.047
ZK303H37-1	153.82-154.82	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1710	13.7	738	681	24	13.1	0.368	0.072	0.081
ZK303H37-2	157.2-158.2	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1731	7.16	680	675	17	2.63	0.373	0.072	0.074
ZK303H39	160.62-161.62	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1469	14.3	551	434	16.3	1.95	0.316	0.046	0.060
ZK303H40	166.22-167.22	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1190	4.54	341	332	15.9	1.81	0.256	0.035	0.037
ZK303H47	183.86-184.86	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1103	7.91	420	237	16.4	3.95	0.237	0.025	0.046
ZK701-H1	9.42-10.42	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	815	28.2	597	309	24.8	6.13	0.175	0.033	0.065
ZK701-H9	34.25-35.27	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1921	17.2	865	827	17	2.12	0.414	0.088	0.095
ZK701-H13	44.31-46.72	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1086	18.2	563	494	11.4	1.94	0.234	0.052	0.062
ZK701-H16	51.72-52.72	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1077	28.7	521	344	18.3	4	0.232	0.036	0.057
ZK702-H1	15.04-16.04	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	995	4.27	250	106	15.6	1.35	0.214	0.011	0.027
ZK702-H4	20.98-23.24	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1454	64.8	607	461	19.9	4.72	0.313	0.049	0.066
ZK702-H14	48.62-50.40	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1565	9.54	537	286	17.5	1.9	0.337	0.030	0.059
ZK702-H19	60.44-61.44	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	790	16.8	247	110	15.9	2.55	0.170	0.012	0.027
ZK702-H20	63.25-64.25	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1332	21.9	1061	502	17.9	4.42	0.287	0.053	0.116
ZK702-H22	67.37-68.37	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1107	13.1	425	340	16.5	1.71	0.238	0.036	0.046
ZK702-H23	77.25-78.25	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1491	16.8	948	640	19.3	1.93	0.321	0.068	0.104
ZK702-H35	110.00-111.00	电气石化角岩	1564	20	785	665	17.5	2.41	0.337	0.070	0.086
ZK702-H36	115.75-116.75	电气石化角岩	1091	19.6	928	465	10.8	4.62	0.235	0.049	0.102
ZK702-H40	123.80-124.80	电气石化角岩	1342	23	543	625	21.5	8.06	0.289	0.066	0.059
ZK702-H41	127.54-128.54	电气石化角岩	1601	23	778	897	19	4.08	0.345	0.095	0.085
ZK702-H45	136.50-137.50	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1080	15.2	504	302	21.8	7.65	0.232	0.032	0.055
ZK1101-H16	42.97-43.97	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1312	29.5	718	209	22.4	4.23	0.282	0.022	0.078
ZK1101-H17	68.90-69.90	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1087	10.2	521	250	16.5	1.48	0.234	0.026	0.057
ZK1101-H22	80.00-81.00	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	899	6.95	435	207	15.6	1.88	0.194	0.022	0.048
ZK1501-H3	9.94-10.94	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1029	11.4	361	232	19.1	5.55	0.222	0.025	0.040
ZK1501-H4	14.24-15.24	堇青石化十字石红柱石二云母片岩	1362	9.84	312	218	17.9	2.09	0.293	0.023	0.034
ZK1501-H7	20.63-21.72	电气石化角岩	1697	20.9	732	329	20.5	3.11	0.365	0.035	0.080
ZK1501-H20	56.29-58.96	电气石化角岩	2070	31	1615	677	23.1	4.87	0.446	0.072	0.177
ZK1501-H27	75.06-77.95	电气石化角岩	1179	27.4	1523	370	33.2	21.1	0.254	0.039	0.167
ZK1501-H29	79.62-80.62	电气石化角岩	851	23.2	672	313	20.4	5.78	0.183	0.033	0.074
	最小值		300	4.27	128	79.7	10.8	1.35	0.065	0.008	0.014
	最大值		4964	102	3863	2004	33.2	24	1.068	0.212	0.422
	平均值		1377	19.6	613	486	18.2	5.15	0.296	0.052	0.067

注:稀有元素的含量单位为 10^{-6} ,氧化物的含量单位为%,由Li、Rb和Cs含量换算求出。对于Li₂O综合利用(伴生Li₂O)的一般标准是,边界品位:Li₂O=0.05%,块段平均品位:Li₂O=0.08%。伴生Cs₂O最低工业品位0.05%~0.06%,伴生Rb₂O边界品位0.04%~0.06%,最低工业品位0.1%~0.2%(含锂云母矿的碱性长石花岗岩类与花岗伟晶岩类矿床伴生铷铯综合回收参考性工业指标)。

表2 X03号脉不同类型接触变质岩石中稀有元素含量

Table2 Contents of rare metals of different types of contact metamorphic rocks from X03 vein in Jiajika

岩性	电气石化角岩(n=12)		堇青石化十字石红柱石二云母片岩(n=48)	
	范围	平均值	范围	平均值
Li(Li ₂ O)	724~2070(0.156~0.446)	1478(0.318)	300~4964(0.064~1.068)	1359(0.292)
Be	12.2~102	28.1	4.27~64.8	17.5
Rb(Rb ₂ O)	333~1615(0.036~0.177)	829(0.091)	128~3863(0.014~0.423)	559(0.066)
Cs(Cs ₂ O)	188~1381(0.02~0.146)	536(0.057)	79.7~2004(0.008~0.212)	473(0.050)
Nb	10.8~33.2	20.3	11.4~25.4	17.7
Ta	1.79~24	8.20	1.35~20.0	4.4

注:稀有元素的含量单位为 10^{-6} ,氧化物的含量单位为%。

0.067%,平均为0.055%)(杨岳清等,2010),低于接触变质岩中Li₂O的平均含量;Rb含量也很低,为 $bd1\sim 0.150\times 10^{-6}$ 。

堇青石中Cs含量 $202\times 10^{-6}\sim 394\times 10^{-6}$,平均为 261×10^{-6} (Cs₂O为0.028%);Li含量 $346\times 10^{-6}\sim 701\times 10^{-6}$,平均为 518×10^{-6} (Li₂O为0.11%);Rb含量 $202\times 10^{-6}\sim 394\times 10^{-6}$,平均为 261×10^{-6} (Rb₂O为0.029%)(表3)。Li、Rb、Cs等元素含量显著低于接触变质岩石中的平均含量。

按白云母的化学组成,在Tischendorf et al.(1997)提出的云母分类图解上属多硅白云母(黎诗宏,2017),其中Cs含量变化较大(表3),为 $350\times 10^{-6}\sim 1654\times 10^{-6}$,平均 911×10^{-6} (Cs₂O为0.097%);Li含量 $6175\times 10^{-6}\sim 6526\times 10^{-6}$,平均 6406×10^{-6} (Li₂O为1.38%);Rb含量 $2117\times 10^{-6}\sim 4250\times 10^{-6}$,平均 3155.33×10^{-6} (Rb₂O为0.34%)。这些元素在白云母中的含量远高于接触变质岩中的平均含量。

黑云母中Li、Rb、Cs等稀有元素具有很高的含

量(表3),Li含量 $9347\times 10^{-6}\sim 11036\times 10^{-6}$,平均值为 10135×10^{-6} (Li₂O为2.18%);Rb含量 $6410\times 10^{-6}\sim 7476\times 10^{-6}$,平均值 6906.14×10^{-6} (Rb₂O为0.75%);Cs元素含量为 $3472\times 10^{-6}\sim 5300\times 10^{-6}$,平均值为 4406×10^{-6} (Cs₂O为0.47%)。文献报道的含铯较高的云母类矿物主要有南平石(Cs₂O=25.29%)(杨岳清等,1988)、富铯锂云母(Cs₂O=1.37%)(郑秀中等,1982)、铯黑云母(Cs₂O=5.97%)(Ginzburg et al.,1972)、富铷铯金云母(Cs₂O=6.60%)(Hawthorne et al.,1999),除南平石为独立矿物外,其他均以类质同象形式存在。X03号脉接触变质带中的黑云母,Cs₂O的平均含量为0.47%,Li₂O的平均含量为2.18%,Rb₂O的平均含量为0.75%。黑云母中Cs₂O的含量均低于含铯较高的富铯锂云母、铯黑云母,与可可托海3号脉中锂云母中的含量(8981×10^{-6})接近(周起凤等,2013),但Li₂O、Rb₂O的含量远低于3号脉中锂云母(Li₂O 27046×10^{-6} 、Rb 17272×10^{-6})。其Li、Rb、Cs的含量与锂铷铯云母中的含量接近

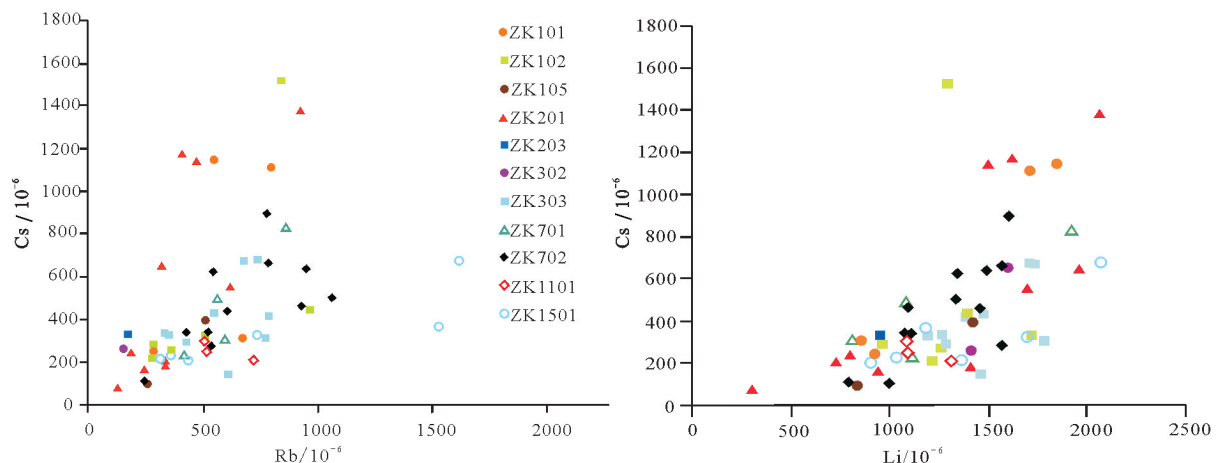


图3 接触蚀变岩石中Li、Cs、Rb含量散点图

Fig.3 Scatter plots of Li, Cs and Rb contents in altered rock

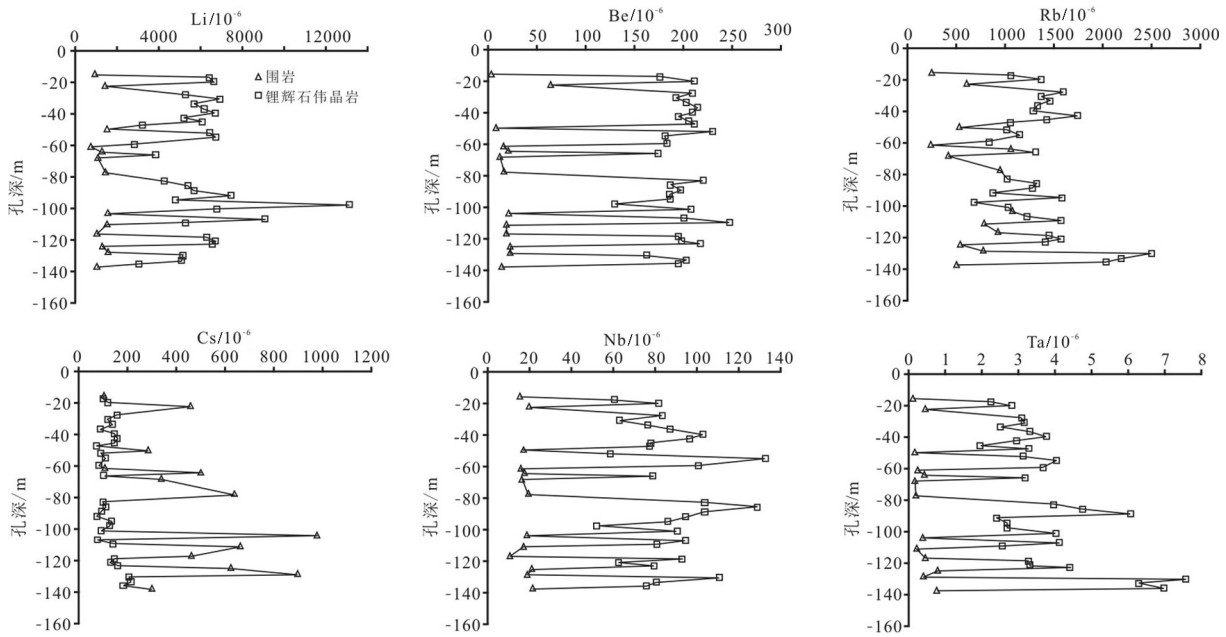


图4 ZK701岩芯稀有元素含量随深度变化图

Fig.4 Rare metal content varies with depth from ZK701

(Li_2O 0.15~4.52%、 Rb_2O 1.50~3.93%、 Cs_2O 0.12~0.79%)(Cerny et al., 1978)。因此,根据其稀有元素含量特征,结合 Tischendorf et al.(1997)的云母分类图解,X03号脉接触变质带中的新生黑云母可定名为富锂铷铯铁叶云母(黎诗宏,2017)。

上述X03号脉接触变质岩中主要接触变质矿物稀有元素含量分析结果表明,Li、Rb、Cs等稀有元素主要以类质同象的形式赋存于黑云母、白云母之中,但鉴于黑云母在蚀变岩石中含量高,因此是引起接触变质岩石Li、Rb、Cs等元素富集的主要原因。

6 综合利用及找矿方向

对X03号脉接触变质岩中稀有金属的研究表明,该矿体蚀变岩石中Li、Rb、Cs等稀有金属含量较高,全部60件样品平均品位均达到了伴生稀有金属矿综合利用的边界品位或工业品位,并且主要赋存在新生黑云母之中。因此,蚀变岩石中稀有金属的综合利用,对于提高X03号超大型锂矿床的经济价值、资源的高效利用等具有重要的意义,是一个值得重视的问题。

在某些已发现的伟晶岩脉的外接触带中,铯黑云母中的铯有时会超过伟晶岩中铯榴石、锂云母矿床的铯储量(Glover et al., 2012),而且近年来从云母中提取Li、Rb和Cs等稀有元素的技术迅速发展,

用化学工艺方法几乎把全部稀碱金属都提取出来(郭春平等,2015;张永兴等,2016)。目前,对X03号脉仅完成了普查工作,详查工作正在进行之中。在详查及今后的勘探工作中,还应加强对接触变质岩中Li、Rb、Cs等元素的分析,并根据分析结果圈定矿体,计算资源量,为矿体稀有元素的综合利用提供依据。甲基卡稀有金属矿区已进行开采的134号、104号及632号等大中型锂辉石矿体均采用露天开采,从X03号脉的产出状态来看,也将采用露天开采的形式,因此在将来露天开采该矿体时,可顺便开采铯含量高的接触变质岩石。

Cs是重要的稀有金属元素之一,随着高新技术产业的迅猛发展,铯金属及其化合物和合金由于其独特的性质被广泛应用于航空、核能、光纤、电子、催化剂等领域(王瑞江等,2015)。中国固体矿物铯资源主要分布于新疆的可可托海和江西的宜春,其中江西宜春锂云母中铯的储量占中国铯储量的42.5%(王瑞江等,2015),铯资源处于供不应求的状态。在供需矛盾日益突出的情况下,寻找更多的铯矿成为当务之急(王瑞江等,2015)。已有的研究表明(Cerny, 1992; Glover et al., 2012; London, 2016),钠长石或钠长石-锂辉石型矿脉的外接触带也能聚集大量铯黑云母。在甲基卡稀有金属矿区内,具有一定规模的伟晶岩脉有498条,其中钠长石型伟晶

表3 X03号脉接触变质矿物稀有元素分析结果(10⁻⁶)

Table 3 Contents of rare metals of contact metamorphic mineral from X03 vein in Jiajika (10 ⁻⁶)							
矿物	点号	Li	Be	Rb	Cs	Ta	Nb
电气石	ZK204-b18-1	1170	5.10	0.150	—	0.45	0.38
	ZK204-b18-2	625	5.80	0.055	0.036	0.39	0.32
	ZK204-b18-3	577	4.38	—	0.033	0.57	0.40
	ZK204-b18-4	983	3.44	—	—	0.69	0.48
堇青石	2-b1-4-02	691	14.0	242	235	4.83	0.27
	3-b1-2-01	569	25.2	274	309	3.48	0.19
	3-b1-2-02	384	3.56	228	183	7.03	0.38
	3-b1-2-04	701	5.14	394	536	36.6	2.21
	8-b1-2-01	346	0.018	202	115	11.4	0.52
	8-b1-5-01	416	0.69	227	355	13.8	0.64
白云母	ZK105-b4-1-02	6175	14.0	4250	1654	26.2	1.50
	ZK105-b4-3-01	6526	21.0	2117	350	14.4	0.67
	ZK105-b4-3-02	6517	19.7	3099	729	18.2	0.99
黑云母	ZK105-b4-1-04	11036	13.1	7258	4835	48	3.31
	ZK105-b4-1-05	10291	12.4	6843	4238	53.5	4.05
	ZK105-b4-1-06	10382	11.5	7476	5300	53.3	4.16
	ZK105-b4-2-03	10266	13.6	7122	5069	53.1	3.98
	ZK105-b4-2-04	9347	11.3	6410	3865	50.5	4.18
	ZK105-b4-3-03	9945	11	6517	3742	53.5	4.32
	ZK105-b4-3-04	9679	10.7	6717	3793	54.1	4.53

岩脉有144条,占28.9%;钠长石-锂辉石型105条,占21.1%。这些类型的伟晶岩脉集中分布于矿区的东、西部,虽然有些脉体规模不大,但常密集产出,形成了分布面积相对较大、蚀变程度较高的接触变质带,对于这些伟晶岩脉除在地质找矿中注意评价其稀有金属含矿性外,对其接触变质带中蚀变岩石的Cs元素的含量及分布特点也应引起重视,力争发现新的富铯云母岩。

7 结 论

(1)X03号矿床接触变质带由电气石化带和堇青石化带组成,接触变质岩中Li、Rb、Cs等稀有金属元素含量较高,平均值达到了伴生稀有金属综合利用的边界品位或工业品位,其特征与蚀变岩型铯云母岩矿床极其相似,可以进行综合利用。

(2)接触变质岩中,Cs元素主要以类质同象的形式赋存于黑云母之中,可以大致称为锂铷铯云母,是引起接触变质岩石Cs元素富集的主要原因。

(3)在X03号脉的进一步勘查工作中以及今后的开采中,应对接触变质岩石中稀有金属资源,特别是Cs资源进行评价,并对其进行综合利用,同时力争在矿区中发现新的富铯云母岩。

致谢:感谢中国地质科学院矿产资源研究所王登红研究员对研究工作的指导及审稿专家的宝贵意见和建议。

References

- Cerny P, Simpson F M. 1978. The tanco pegmatite at Bernic Lake, Maintiba X.Pollucite [J]. *Canadian Mineralogist*, 16(2):325-333 .
- Cerny P. 1992. Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rareelement granitic pegmatites in the light of current research[J]. *Applied Geochemistry*, 7: 393-416.
- Fu Xiaofang, Yuan Linping, Wang Denghong, Hou Liwei, Pan Meng, Hao Xuefeng, Liang Bin, Tang Yi. 2015. Mineralization characteristics and prospecting model of newly discovered X03 rare metal vein in Jiajika orefield, Sichuan[J]. *Mineral Deposits*, 67 (8): 1172-1186(in Chinese with English Abstract).
- Fu Xiaofang, Wang Chenghong, Yuan Linping, Liang Bin, Hao Xuefeng, Pan Meng. 2014. Achievements in the investigation and evaluation of spodumene resources at Jiajika in Sichuan, China[J]. *Geological Survey of China*, 1(3): 37-43(in Chinese with English Abstract).
- Fu Xiaofang, Hou Liwei, Liang Bin. 2107. Metallogenic Model and Three- dimensional Prospecting Model of Jiajika Granite Pegmatite Type Lithium Deposit[M]. Beijing: Science Press, 1-230(in Chinese).
- Fu Xiaofang, Huangtao, Hao Xuefeng, Zou Fuge, Xiao Ruiqing, Yang Rong, Pan Meng, Tang Yi, Zhang Chen. 2019. Application of comprehensive prospecting model to rare lithium metal exploration in Jiajika concealed ore deposit[J]. *Mineral Deposits*, 38(4): 751-770(in Chinese with English Abstract).
- Glover A S, Rogers, W Z, Barton J E. 2012. Granitic pegmatites: Storehouses of industrial minerals[J]. *Elements*, (8):269-273.
- Ginzburg A I, Lugovskiy G P, Riabenko V E. 1972. Gesiummicas: New type of ore[J]. *Geological Mineral Research*, 8: 3-7.

- Guo Chunping, Zhou Jian, Wen Xiaoqiang, Pu Jian, Wang Yuxiang, Yuan Delin. 2015. Extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite by sulfate process[J]. *Nonferrous Metals (extractive metallurgy)*, 12: 31–33(in Chinese).
- Hawthorne F C, Teertstra D K, Černý P. 1999. Crystal- structure refinement of a rubidian cesian phlogopite[J]. *Am. Mineral.*, 84: 778–781.
- Li Shihong. 2017. The Distributive Features and Occurrence State of Cesium of the Pegmatite Contact Metamorphic Zone in the Jiajika Rare Metal Field[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 44–65(in Chinese with English abstract).
- London D. 2016. Rare-element granitic pegmatites[C]/Verplanck P L, Hitzman M W(eds.). *Rare Earth and Critical Elements in Major Deposit Types, Reviews in Economic Geology*. Society of Economic Geologists, Inc, Littleton, CO, 18: 165–193.
- Tischendorf G, Gottesmann B, Forster H J, Trumbull R B 1997. On Li-bearing micas:Estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation[J]. *Mineralogical Magazine*, 61(409): 809–834.
- Tang Guofan, Wu Shenxian. 1984. Geological Research Report on Jiajika Granite-pegmatite Lithium Deposit in Kangding County, Sichuan Province[R] (in Chinese).
- Wang Denghong, Liu Shanbao, Yu Yang, Wang Chenghui, Sun Yan, Dai Hongzhang, Li Jiakang, Dai Jingjing, Wang Yuxian, Zhao Ting, Ma Shenchao, Liu Lijun. 2019. Exploration progress and development suggestion for the large-scale mining base of strategic critical mineral resources in western Sichuan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1444–1453 (in Chinese with English Abstract).
- Wang Denghong, Wang Ruijiang, Li Jiankang, Zhao Zhi, Yu Yan1, Dai Jingjin1, Chen Zhehui, Li Dexian1, Qu Wenjun, Deng Maochun, Fu Xiaofan4, Sun Yan, Zhen Guodong. 2013. The progress in the strategic research and survey of rare earth, rare metal and rare-scattered elements mineral resources[J]. *Geology in China*, 40(2): 361–370(in Chinese with English Abstract).
- Wang Ruijiang, Wang Denghong, Li Jiankang. 2015. Rare Metal, Rare Earth, Rare- Scattered Elements Mineral Resources And Their Development and Utilization[M]. Beijing: Geological Publishing House, 104–147(in Chinese).
- Xu Zhigang, Chen Yuchuan, Wang Denghong, Chen Zhenhui, Li Houmin. 2008. The Zoning Scheme of China's Metallogenic Belt[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–138(in Chinese).
- Yang Yueqing, Ni Yunxiang, Wang Liben, Wang Wenying, Zhangyaping, Chen Chenghu. 1988. Nanpingite—A new Cesium mineral[J]. *Acta Petrologica Mineralogica*, 7(1): 49–58(in Chinese with English Abstract).
- Zhang Yongxing, Zhang Lizhen, Tan Xiumin, Yi Yuejun, Zhang Xiufen. 2016. Recovery of rubidium and cesium form a polymetallic ore by chloridizing roasting-water leaching process[J]. *Hydrometallurgy of China*, 35 (5): 392–394 (in Chinese with English Abstract).
- Zheng Xiuzhong, Guo Jinrong, Lai Yixiong. 1982. Cesium-rich lithiumite in felite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2(3): 237–238 (in Chinese with English Abstract).
- Zhou Qifeng, Qin Kezhang, Tang Dongmei, Ding Jiangang, Guo Zhenglin. 2013. Mineralogy and significance of micas and feldspars from the Koktokay No. 3 pegmatitic rare-element deposit, Altai[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(9): 3004–3022 (in Chinese with English Abstract).

附中文参考文献

- 付小方, 袁瀚平, 王登红, 侯立玮, 潘蒙, 郝雪峰, 梁斌, 唐屹. 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[J]. *矿床地质*, 67(8): 1172–1186.
- 付小方, 侯立玮, 王登红, 袁瀚平, 梁斌, 郝雪峰, 潘蒙. 2014. 四川甘孜甲基卡锂辉石矿矿产调查评价成果[J]. *中国地质调查*, 1(3): 37–43.
- 付小方, 侯立伟, 梁斌. 2017. 甲基卡式花岗伟晶岩型锂矿床成矿模式与三维勘查找矿模型[M]. 北京: 科学出版社, 1–230.
- 付小方, 黄韬, 郝雪峰, 邹付戈, 肖瑞卿, 杨荣, 潘蒙, 唐屹, 张晨. 2019. 综合找矿模型在甲基卡隐伏区稀有锂金属找矿中的应用[J]. *矿床地质*, 38(4): 751–770.
- 郭春平, 周健, 文小强, 普建, 王玉香, 袁德林. 2015. 锂云母硫酸盐法提取锂铷铯的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 12: 31–33.
- 黎诗宏. 2017. 甲基卡稀有金属矿田伟晶岩接触变质带铷元素分布特征及赋存状态[D]. 绵阳: 西南科技大学, 44–65.
- 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[R].
- 王登红, 刘善宝, 于扬, 王成辉, 孙艳, 代鸿章, 李建康, 代晶晶, 王裕先, 赵汀, 马圣钊, 刘丽君. 2019. 川西大型战略性新兴产业矿产基地勘查进展及其开发利用研究[J]. *地质学报*, 93(6): 1444–1453.
- 王登红, 王瑞江, 李建康, 赵芝, 于扬, 代晶晶, 陈郑辉, 李德先, 屈文俊, 邓茂春, 付小方, 孙艳, 郑国栋. 2013. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述[J]. *中国地质*, 40(2): 361–370.
- 王瑞江, 王登红, 李建康. 2015. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 104–147.
- 徐志刚, 陈毓川, 王登红, 陈郑辉, 李厚明. 2008. 中国成矿区带划分方案[M]. 北京: 地质出版社, 1–138.
- 杨岳清, 倪云祥, 王立本, 王文瑛, 张亚萍, 陈成湖. 1988. 南平石(nanpingite)—一种新的铯矿物[J]. *岩石矿物学杂志*, 7(1): 49–58.
- 张永兴, 张利珍, 谭秀民, 伊跃军, 张秀峰. 2016. 采用焙烧-水浸工艺从某多金属矿石中提取铷铯[J]. *湿法冶金*, 35(5): 392–394.
- 郑秀中, 葛金荣, 赖乙雄. 1982. 霏细岩中的富铯锂云母[J]. *矿物学报*, 2(3): 237–238.
- 周起凤, 秦克章, 唐冬梅, 丁建刚, 郭正林. 2013. 阿尔泰可可托海3号脉伟晶岩型稀有金属矿床云母和长石的矿物学研究及意义[J]. *岩石学报*, 29(9): 3004–3022.