

文章编号: 1000-4734(2015)03-0299-10

新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉岩浆-热液 过程: 来自电气石化学组成演化的证据

伍守荣¹, 赵景宇^{2,3}, 张新¹, 张辉^{2*}

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局七总队, 贵州 贵阳 550005;

2. 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 550081;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 新疆阿尔泰可可托海 3 号脉不同结构带及其蚀变围岩中电气石化学组成电子探针 (EMPA) 分析结果显示, 蚀变围岩、外接触带和内接触带中电气石为富钙-铁的镁电气石, 电气石化伟晶岩中电气石为富镁-铁的锂电气石, 伟晶岩早期结构带 (I-IV 带) 中电气石为黑电气石-锂电气石系列, 而伟晶岩晚期结构带 (V-VII 带) 中电气石为锂电气石。蚀变围岩、外接触带和内接触带中电气石以 Y 位中低 Al, 高 Mg、Ca 以及显著低的 Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg) 比值为特征, 主要存在 $R^{3+}+O^{2-}=R^{2+}+OH$ 的置换; 伟晶岩内部结构带 (I-VII 带) 中电气石以 Y 位上极低 Mg、Ca, 高 Fe、Al、Li 以及显著高的 Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg) 比值为特征, 主要存在 $\square+Al^{3+}=Na^{+}+Fe(Mg)^{2+}$ 和 $Li^{+}+Al^{3+}=Fe(Mn)^{2+}+Mg^{2+}$ 的置换。蚀变围岩、外接触带和内接触带中电气石化学组成特征指示存在围岩-流体、围岩-熔体相之间的相互作用。伟晶岩早期结构带 (I-IV 带) 中电气石无明显组成成分带, 为岩浆成因; 晚期结构带 (V-VII 带) 中电气石显示振荡环带, 形成于岩浆-热液过渡阶段体系。随着伟晶岩由外向里固结, 温度逐渐降低, 伟晶岩内部结构带中电气石显示 Y 位上 Al、Li、Mn 及 Fe/(Fe+Mg) 比值逐渐增大的演化趋势; 内部结构带中电气石几乎不含 Mg, 指示 3 号伟晶岩脉岩浆-热液演化是在相对封闭体系中进行的。

关键词: 化学组成; 岩浆-热液演化; 电气石; 可可托海 3 号脉

中图分类号: P581

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2015.03.004

作者简介: 伍守荣, 男, 1964 年生, 高级工程师, 地质矿产勘查专业. E-mail: gzwshr@sina.com

Magmatic-Hydrothermal Evolution of the Koktokay No.3 Pegmatite, Altay, NW China: Evidence from Compositional Variation of Tourmaline

WU Shou-rong¹, ZHAO Jing-yu^{2,3}, ZHANG Xin¹, ZHANG Hui²

(1. General Team No.7 of Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 550005, China;

2. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of

Sciences, Guiyang 550002, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Chemical compositions of tourmalines, determined by electron microprobe, show that tourmalines from the altered country-rock, exo- and internal-contact zones are Ca- and Fe-rich dravite, from the tourmalized pegmatite are Mg- and Fe-rich elbaite, from the early formed textural zones (I-IV) are schorl-elbaite solid solution series, and from the late formed textural zones (V-VII) are elbaite. Tourmalines from the altered country-rock, exo- and internal- contact zones are characterized by low Al, high Mg and Ca in Y site, and very low ratios of Al/(Al+Fe) and Fe/(Fe+Mg), represented by substitution of $R^{3+}+O^{2-}=R^{2+}+OH$, indicating that the origin of tourmalines were associated with interactions between country-rock and exsolved magmatic fluid, and/or between country-rock and pegmatite-forming melt.

收稿日期: 2014-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41372104); 新疆有色金属工业(集团)有限责任公司科研项目 (批准号: 2011YSKY-02)

Tourmalines from the internal textural zones (I–VII) of pegmatite are featured by very low Mg and Ca, high Fe, Al and Li in Y site, and very high ratios of Al/(Al+Fe) and Fe/(Fe+Mg), represented by substitution of $\square + \text{Al}^{3+} = \text{Na}^{+} + \text{Fe}(\text{Mg})^{2+}$ and $\text{Li}^{+} + \text{Al}^{3+} = \text{Fe}(\text{Mn})^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, respectively. Tourmalines from the early formed textural zones (I–IV) of pegmatite are magmatic in origin, showing no zonation in chemical compositions, but tourmalines from the late formed textural zones (V–VII) of pegmatite were magmatic-hydrothermal in origin, featured by oscillatory zonation. As solidification of pegmatite from the outer to the inner, it shows that Al, Li and Mn in Y site and Fe/(Fe+Mg) ratio of tourmalines increase with decreasing temperature gradually. As no Mg in Y site of tourmalines from the internal textural zones, it indicates that the magmatic-hydrothermal evolution of Koktokay No.3 pegmatite proceeded in a relatively closed system.

Keywords: chemical composition; magmatic-hydrothermal evolution; tourmaline; Koktokay No.3 pegmatite

电气石广泛分布于岩浆岩、沉积岩、变质岩和热液矿床中。电气石矿物具有极其复杂的组成和晶体结构，自然界存在的电气石通常处于两端元电气石间的中间产物，即黑电气石-镁电气石连续固溶体系列、黑电气石-锂电气石连续固溶体系列以及存在镁电气石与锂电气石之间的部分混溶。因此，电气石结构中存在广泛的类质同象置换^[1-6]。由于电气石在很宽的压力-温度范围内稳定存在，可稳定存留直到变质深熔作用的发生，并具有很强的抗风化能力，因此，电气石中的微量元素组成可真实记录其形成环境的 $p-t-x-f_{\text{O}_2}$ 条件、岩浆-热液体系的演化过程及其 Cu、Mo、Au、W、Sn 的成矿作用过程^[4, 7-20]。

电气石是可可托海 3 号伟晶岩脉中普遍存在的副矿物，在岩钟体部分的 I~VII 结构带、蚀变围岩及内、外接触带中均有产出。尽管 Zhang et al.^[19-20] 开展了对可可托海 3 号脉蚀变围岩、接触带和伟晶岩内部结构带中电气石化学组成及其红外光谱、穆斯堡尔谱的研究，对其岩浆-热液演化过程取得了重要的认识，但他们的研究未能包括 3 号脉糖粒状钠长石带 (II 带)、白云母-薄片状钠长石带 (VII 带) 以及内接触带、电气石化伟晶岩中电气石。本次我们系统采集了与可可托海 3 号脉岩钟体部分相关的蚀变围岩、外接触带、内接触带、电气石化伟晶岩以及伟晶岩内部结构带 (I~VII) 中电气石，通过对不同产状电气石化学组成特征研究，系统、全面地揭示 3 号伟晶岩脉岩浆-热液的演化过程。

1 矿区地质特征

可可托海矿床位于可可托海花岗伟晶岩田西南边缘的突出部位，面积约 9 km²，含矿花岗伟晶岩脉集中于变辉长岩体中。矿区出露地层主要为一套含十字石的黑云母斜长石-石英片岩、含红柱石的黑云母-石英片岩和石英-黑云母片岩等变质岩块 (哈巴河群)。基性岩体集中分布于区内的中西部，东部

以斜长角闪岩为主，西部以变辉长岩为主。片麻状黑云母花岗岩在区内广泛分布，在片麻状黑云母花岗岩边缘和内部零星分布有花岗闪长岩 (图 1)。阿尔泰 3 号伟晶岩脉位于新疆富蕴县城北东约 35 km 处的可可托海镇 (故又称可可托海 3 号伟晶岩脉)，北依额尔齐斯河，东离蒙古边境约 60 km，地理坐标 N47°12'29.8"、E89°48'59.5"。可可托海 3 号伟晶岩脉侵入于变辉长岩中 (图 1)，而变辉长岩又位于片麻状黑云母花岗岩中^[21-22]。与一般呈透镜状产出伟晶岩脉不同，可可托海 3 号伟晶岩脉形态复杂，整个伟晶岩脉形似一项实心草帽，主要由上部陡倾斜的筒状岩钟体和下部缓倾斜两部分组成。岩钟呈椭圆柱状，从地表向下，深度大于 250 m。在地表平面图上，呈椭圆形，走向 NW335°，长约 250 m，宽约 250 m，倾向 NE，上盘倾角 40°~60°，下盘倾角 80°~90°，即自上而下有逐渐变大的趋势。缓倾斜脉状体见于地下 200~500 m 处，走向 NW310°，倾向 SW，沿走向长 2160 m，沿倾向延伸 1660 m，厚 20~60 m，平均 40 m，倾角 10°~25°^[23]。

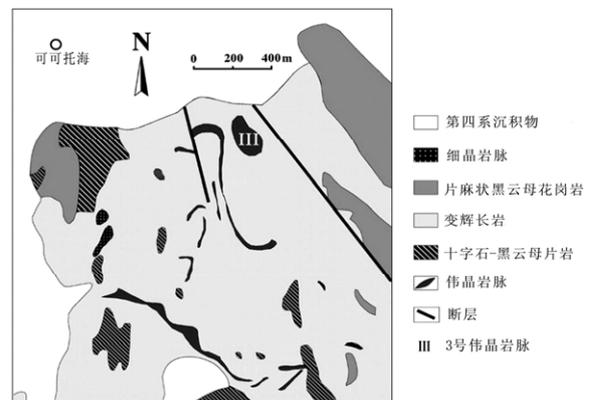


图 1 可可托海矿区平面地质图 (据文献[23]修改)

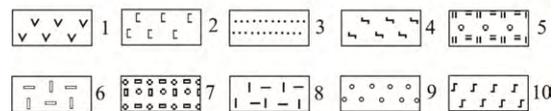
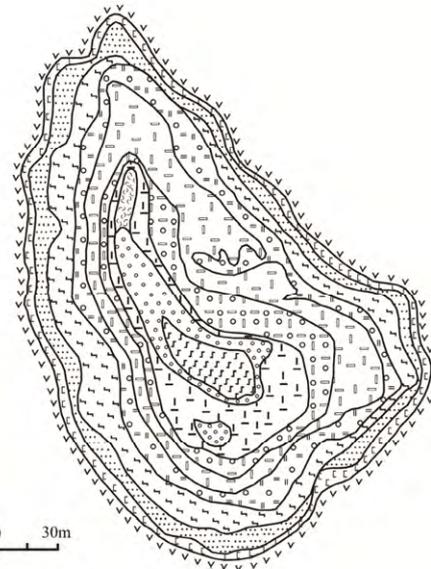
Fig. 1. Geological map of Koktokay Mining Area.

3 号伟晶岩脉是我国乃至世界范围内分异最完善的 LCT 型伟晶岩，根据岩石结构特征和特定的矿物共生组合，从脉体边部到核部带可把伟晶岩脉划

分出九个结构带（不包括伟晶岩脉的冷凝边带和梳状结构带），构成近同心环带状构造（图2）。从外向里依次为：文象变文象伟晶岩带（I带）、糖粒状钠长石带（II带）、块体微斜长石带（III带）、白云母-石英带（IV带）、叶钠长石-锂辉石带（V带）、石英-锂辉石带（VI带）、白云母-薄片状钠长石带（VII带）、锂云母-薄片状钠长石带（VIII带）、核部块体微斜长石带和石英带（IX₁和IX₂）。缓倾斜部分矿物共生组合相对比较简单，由顶部的文象变文象伟晶岩带、中部的糖粒状钠长石带和底部的细粒伟晶岩带组成，各个结构带在脉的上盘和下盘呈不对称形式排列。在脉体膨大部分可划分出七个结构带，分别为：文象变文象伟晶岩带（I带）、块体微斜长石带（II带）、白云母-石英带（III带）、糖粒状钠长石带（IV带）、叶钠长石-石英-锂辉石带（V带）、钠长石-锂云母带（VI带）和细粒伟晶岩带（VII带）。

2 样品采集与分析

本次研究系统采集了伟晶岩内部结构带（I~VII带）、内接触带（由冷凝边带向内的梳状结构带）、外接触带（冷凝边带）和蚀变围岩中的电气石矿物以及出露于脉体西侧，局部分布于冷凝边带内侧的电气石化伟晶岩中的电气石。表1中列出了研究样品的地质产状及相应的矿物共生组合。



1-围岩斜长角闪岩; 2-文象变文象伟晶岩带; 3-糖粒状钠长石带; 4-块体微斜长石带; 5-石英-白云母带; 6-叶钠长石-锂辉石带; 7-石英-锂辉石带; 8-白云母-薄片钠长石带; 9-块体石英核; 10-块体微斜长石核

图2 可可托海3号伟晶岩脉1186 m水平内部分带平面图（据文献[24]）

Fig. 2. Cross-section of the internal textural zonation of Koktokay No.3 pegmatite, Altay at an elevation of 1186 m.

表1 可可托海3号伟晶岩脉不同结构带中电气石产状及矿物共生组合

Table 1. Occurrence and paragenesis of tourmalines from different zones of Koktokay No.3 pegmatite

结构带	样品号	颜色	单晶大小 (mm×mm)	形态	矿物共生组合
蚀变围岩	Kp03-431, DQS11-60, DQS-11-61, DQS11-63	黑色	1~3×5~10	柱状	角闪石、斜长石
外接触带	Kp03-432	黑色	0.5~0.6×1~3	柱状	角闪石、斜长石
内接触带	Kp03-424	黑色	0.5~0.8×2~3	柱状	石英、微斜长石、白云母
电气石化伟晶岩	Kp03-307	黑色	1~2×2~4	短柱状或粒状	钠长石、白云母、石英
I带	Kp03-147, Kp03-412, Kp03-413, Kp03-430	黑色	0.5~2×5~10	柱状	微斜长石
II带	Kp03-16	黑色	0.5~1×5~6	柱状	糖粒状钠长石、白云母、绿柱石
III带	Kp03-414, Kp03-415	黑色	0.5~1×4~5	柱状	微斜长石
IV带	Kp03-15, Kp03-16, Kp03-155, Kp03-200, Kp03-416, Kp03-417	黑色	10~20×30~60	柱状	石英、白云母、钠长石、绿柱石
V带	Kp03-167, Kp03-168, Kp03-418, Kp03-419	玫瑰红色	5~6×30~40	柱状	叶钠长石、石英、白云母
VI带	Kp03-101, Kp03-165, Kp03-420, Kp03-421, Kp03-422	粉红色或淡蓝色	3~4×20~25	柱状	石英、叶钠长石、白云母
VII带	Kp03-87	淡蓝色或浅绿色	1~2×2~3	短柱状或粒状	薄片状钠长石、含锂白云母

电气石化学成分测定是在南京大学成矿作用国家重点实验室 JXA8800M 型电子探针仪上完成的, 采用波长色散 X 射线光谱法 (WDS)。选择工作条件为: 加速电压 15 kV, 电流 10 nA, 束径 5 μm 。以 Durango apatite ($w(\text{Cl})=0.41\%$, $w(\text{F})=3.53\%$) 为标样测定电气石中 F、Cl 质量分数, 以钙长石玻璃 (Anorthite glass, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=36.65\%$) 为标样测定电气石中 Al_2O_3 , ZnO 、 Cs_2O 分别采用 Willemite ($w(\text{ZnO})=73.05\%$) 和合成的 CsReCl_6 ($w(\text{Cs}_2\text{O})=39.99\%$) 化合物标样进行测定, 其它氧化物 SiO_2 、 FeO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 BaO 、 SrO 和 MnO 等的测定分别选用角闪石 (Hornblende Kakanui)、钾长石、铈酸锶钡和铁橄榄石基质 (Fayalite Rockport Mass) 作为标样。挥发分 F、Cl 质量分数和 Cs_2O 、 SrO 特征峰的测定时间设定为 20 s, 其它

元素氧化物特征峰的测定时间设定为 10 s, 相应的所有氧化物背景测定时间设定为 5 s。所有的分析结果进行 ZAF 修正^[25]。

电气石结构式为 $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{W}_4$, 假定电气石单位结构式中 $n(\text{B})=3$, $n(\text{OH}+\text{F}+\text{Cl})=4.00$ 和 $n(\text{Li})=3-\sum\text{Y}$ ($\sum\text{Y}$: Y 位阳离子数总和), 基于 31 阴离子数 (O, OH, F) 进行电气石结构式计算。本次研究对采自 3 号伟晶岩脉及蚀变围岩中的 30 个电气石样品进行大量电子探针测试 (测点数共计 188 个), 表 2 列出不同结构带中电气石样品的化学组成变化范围以及基于单位结构中 31 个氧进行电气石结构式计算结果。由于分析结果显示, $w(\text{Cl})<0.02\%$ 、 $w(\text{Cs}_2\text{O})<0.01\%$ 、 $w(\text{SrO})<0.01\%$ 、 $w(\text{BaO})<0.2\%$, 因此这几项未参与电气石结构式的计算。

表 2 可可托海 3 号脉不同结构带中电气石化学组成及计算的矿物结构式

Table 2. Chemical composition and calculated structural formula of tourmalines from different textural zones of Koktokay No.3 pegmatite

结构带		蚀变围岩 ($n=16$)	外接触带 ($n=8$) ⁵	内接触带 ($n=5$)	电气石化伟晶岩 ($n=12$)	I 带 ($n=26$)
	SiO_2	35.21~37.10	35.33~35.96	34.98~36.08	34.77~36.13	33.76~35.98
	TiO_2	0.00~1.52	0.00~0.03	0.18~0.24	0.00~0.10	0.00~0.16
	Al_2O_3	30.77~33.35	29.69~32.53	32.48~33.44	34.70~36.60	34.04~37.77
	FeO^1	4.22~8.23	4.57~6.57	6.18~6.92	7.26~9.09	5.77~13.32
	MnO	0.00~0.11	0.00~0.09	0.01~0.05	0.34~0.59	0.41~1.20
	MgO	6.98~9.82	9.42~10.90	7.97~8.37	1.42~1.79	0.11~1.62
	ZnO	0.00~0.19	0.00~0.22	0.00~0.05	0.30~0.86	0.15~0.94
	Na_2O	1.60~2.12	1.46~1.75	1.37~1.48	2.11~2.60	1.54~2.64
	K_2O	0.00~0.04	0.00~0.02	0.0~0.02	0.02~0.04	0.00~0.06
	CaO	0.77~1.83	1.24~2.08	1.06~1.40	0.08~0.15	0.01~0.29
	F	0.00~0.97	0.00~1.33	0.00~0.50	0.57~1.34	0.04~1.46
	B_2O_3^2	10.50~10.88	10.44~10.66	10.65~10.74	10.39~10.70	10.19~10.65
	Li_2O^2	0.22~0.25	0.00	0.00	0.57~0.93	0.00~1.17
	H_2O^2	3.25~3.75	3.01~3.67	3.44~3.67	2.96~3.36	2.93~3.49
	-O=F	-0.41~0.00	-0.56~0.00	-0.21~0.00	-0.57~-0.24	-0.62~-0.02
	总量	99.10~102.48	98.30~100.61	100.65~101.07	98.20~100.93	98.68~101.92
T 位	Si	5.83~5.95	5.81~5.94	5.70~5.87	5.75~5.93	5.74~5.93
	Al	0.05~0.16	0.06~0.19	0.13~0.30	0.07~0.25	0.07~0.26
Z 位	Al	5.78~6.00	5.60~6.00	6.00	6.00	6.00
	Fe	0.00~0.22	0.00~0.40	0.00	0.00	0.00
	Al	0.00~0.26	0.00~0.18	0.11~0.21	0.74~0.87	0.56~1.13
Y 位	Ti	0.00~0.19	0.00	0.02~0.03	0.00~0.01	0.00~0.02
	Fe	0.56~0.95	0.49~0.70	0.84~0.94	1.01~1.27	0.79~1.89
	Mn	0.00~0.01	0.00~0.01	0.00~0.01	0.05~0.08	0.06~0.17
	Mg	1.69~2.42	2.29~2.50	1.94~2.03	0.35~0.44	0.03~0.40
	Zn	0.00~0.02	0.00~0.03	0.00~0.01	0.04~0.11	0.02~0.11
	Li	0.14~0.23	0.00	0.00	0.38~0.61	0.00~0.78
	Na	0.57~0.66	0.47~0.56	0.43~0.47	0.69~0.82	0.51~0.84
X 位	Ca	0.13~0.32	0.22~0.37	0.18~0.24	0.01~0.03	0.00~0.05
	\square^3	0.08~0.23	0.13~0.30	0.29~0.38	0.16~0.29	0.14~0.48
W 位	OH	3.52~4.00	3.31~4.00	3.74~4.00	3.29~3.70	3.23~3.97
	F	0.00~0.48	0.00~0.69	0.00~0.26	0.30~0.71	0.02~0.76
	$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})^4$	0.00~0.31	0.00~0.20	0.11~0.20	0.37~0.47	0.23~0.58
	$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})^4$	0.21~0.40	0.20~0.25	0.30~0.33	0.73~0.77	0.82~0.98

续表 2

结构带		II带(n=6)	III带(n=16)	IV带(n=19)	V带(n=31)	VI带(n=28)	VII带(n=21)
SiO ₂		36.06~37.09	34.68~35.86	35.56~36.97	35.71~38.00	34.61~38.31	36.89~38.87
TiO ₂		0.00~0.01	0.06~0.18	0.00~0.16	0.00~0.12	0.00~0.08	0.01~0.05
Al ₂ O ₃		38.82~39.70	34.98~36.67	34.60~39.67	36.37~42.38	35.95~42.00	37.83~39.76
FeO ¹		2.46~3.18	7.74~10.92	3.33~10.12	0.21~6.55	1.00~8.99	1.02~3.03
MnO		2.38~2.75	0.23~0.44	0.19~1.47	0.53~1.91	0.39~1.81	1.80~2.59
MgO		0.00	0.30~0.43	0.00~0.45	0.00~0.05	0.00~0.23	0.00~0.03
ZnO		0.03~0.46	0.00~0.73	0.05~1.13	0.00~0.79	0.00~0.62	0.08~1.07
Na ₂ O		2.05~2.38	2.15~2.53	2.14~2.72	1.71~2.67	1.65~2.62	2.07~2.63
K ₂ O		0.00~0.03	0.00~0.04	0.01~0.06	0.00~0.05	0.00~0.04	0.00~0.04
CaO		0.48~0.61	0.03~0.12	0.05~0.27	0.10~0.58	0.02~0.64	0.15~0.33
F		0.79~1.34	0.58~1.49	0.44~1.73	0.51~1.44	0.45~1.63	0.08~0.27
B ₂ O ₃ ²		10.74~10.99	10.31~10.64	10.35~10.91	10.51~11.14	10.41~11.09	10.73~11.06
Li ₂ O ²		1.44~1.59	0.70~1.08	0.81~1.51	1.25~1.92	0.95~2.13	1.61~1.88
H ₂ O ²		3.13~3.38	2.94~3.36	2.83~3.48	2.97~3.53	2.82~3.50	3.63~3.75
-O=F		-0.56~-0.33	-0.63~-0.24	-0.73~-0.18	-0.61~-0.22	-0.69~-0.19	-0.11~-0.03
总量		99.59~101.80	98.30~101.66	98.28~101.74	98.41~101.50	97.95~101.42	99.18~101.01
T位	Si	5.83~5.92	5.77~5.94	5.82~5.99	5.77~6.00	5.71~6.00	5.94~6.00
	Al	0.08~0.17	0.06~0.23	0.01~0.18	0.00~0.23	0.00~0.29	0.00~0.06
Z位	Al	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y位	Al	1.22~1.25	0.80~0.99	0.81~1.27	0.98~1.69	0.94~1.67	1.09~1.39
	Ti	0.00	0.01~0.02	0.00~0.02	0.00~0.01	0.00~0.01	0.00
	Fe	0.33~0.43	1.08~1.49	0.44~1.40	0.03~0.88	0.00~1.22	0.13~0.40
	Mn	0.32~0.37	0.03~0.06	0.03~0.20	0.07~0.27	0.05~0.25	0.24~0.35
	Mg	0.00	0.07~0.11	0.00~0.11	0.00~0.01	0.00~0.06	0.00~0.01
	Zn	0.00~0.06	0.00~0.09	0.01~0.13	0.00~0.09	0.00~0.07	0.01~0.13
	Li	0.94~1.02	0.47~0.72	0.55~0.97	0.81~1.24	0.62~1.34	1.04~1.19
X位	Na	0.64~0.74	0.70~0.82	0.70~0.86	0.52~0.84	0.50~0.84	0.64~0.81
	Ca	0.08~0.10	0.00~0.02	0.01~0.05	0.02~0.10	0.00~0.11	0.03~0.06
	□ ³	0.16~0.25	0.17~0.27	0.08~0.28	0.12~0.40	0.14~0.40	0.14~0.31
W位	OH	3.33~3.60	3.22~3.70	3.10~3.78	3.28~3.74	3.14~3.76	3.86~3.96
	F	0.40~0.67	0.30~0.77	0.22~0.90	0.26~0.72	0.23~0.86	0.04~0.14
	Al/(Al+Fe) ⁴	0.74~0.79	0.36~0.48	0.37~0.74	0.53~0.98	0.43~1.00	0.74~0.91
	Fe/(Fe+Mg) ⁴	1.00	0.92~0.94	0.89~1.00	0.80~1.00	0.95~1.00	0.98~1.00

注: 1-总铁; 2-B₂O₃; Li₂O, H₂O 质量分数是根据 31 阴离子数进行电气石结构式计算获得, 假定 n(B)=3, Li=3-ΣY, n(OH+F+Cl)=4; 3-空穴; 4-Y 位上 Al, Fe, Mg; 5-括号中为测点。

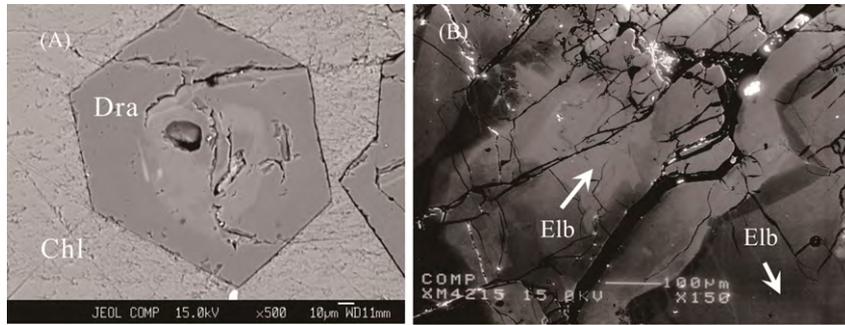
3 电气石化学组成、类型及主要置换反应

电气石是一种复杂的硼硅酸盐矿物, 其结构式 XY₃Z₆(BO₃)₃Si₆O₁₈W₄ 或 (R1)(R2)₃(R3)₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH,F)₄。在电气石结构中, X 位较大且是 9 配位的, 通常由离子半径较大的 Na 或 Ca 占据, 即 X (R1)=Na、Ca、(K)或□ (空位); 存在 2 个 6 配位的八面体位 Y 和 Z, 其中 Y 位倾向于接纳较大的 2 价阳离子, 即 Y (R2)=Fe²⁺、Mg、Mn²⁺、Fe³⁺、Al 或 Li; 而 Z 位则倾向接纳离子半径较小的 3 价阳离子, 即 Z (R3)=Al、Fe³⁺、Mg 或 Ti^{4+[1-2, 6]}。

3.1 电气石化学组成、类型

(1) 蚀变围岩、外接触带中电气石: 蚀变围岩中电气石显示简单分带, 在 BSE 成图中包含相对暗

色的幔与浅色核 (图 3a)。在电气石单位结构的 Fe-Mg 图解中 (图 4), 应为镁电气石。来自蚀变围岩、外接触带的电气石在 Y 位上含有较高质量分数的 Mg (1.69~2.50)、中等程度的 Fe (0.49~0.95)、低的 Al (0.00~0.26), 在 X 位上含有较高的 Ca (0.13%~0.37%), W 位上含有较低的 F (0.00~0.69%) 为特征, 并显示很低的 Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg) 比值 (变化于 0.00~0.31、0.21~0.40 范围) (表 2), 因此, 在成分上应是富钙-铁的镁电气石。蚀变围岩中电气石在 Y 位上含有一定量的 Li (0.14~0.23 apfu) 而区别于外接触带中电气石中不含 Li (表 2)。在 Al-Fe(tot)-Mg 三角图解中, 蚀变围岩和外接触带中的电气石主要投在富 Fe³⁺ 石英-电气石岩区 (图 5)。在 Na/(Na+□)-Al/(Al+Fe) 图解中, 外接触带的电气石投在黑电气石区域 (图 6), 未见碱严重不足的 foitite (福伊特石)。



Dra-镁电气石; Elb-锂电气石; Chl-绿泥石

图3 电气石 BSE 成像 (A) 蚀变围岩中镁电气石, (B) V带中锂电气石

Fig. 3. Backscattered electron images for (A) dravite from the altered country rock, and (B) elbaite from zone V.

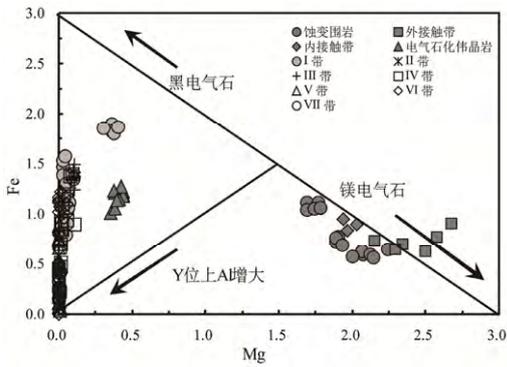


图4 可可托海3号伟晶岩脉不同结构带中电气石的 Fe-Mg 图解

Fig. 4. Fe vs. Mg diagram for tourmalines from different textural zones of the Koktokay No.3 pegmatite.

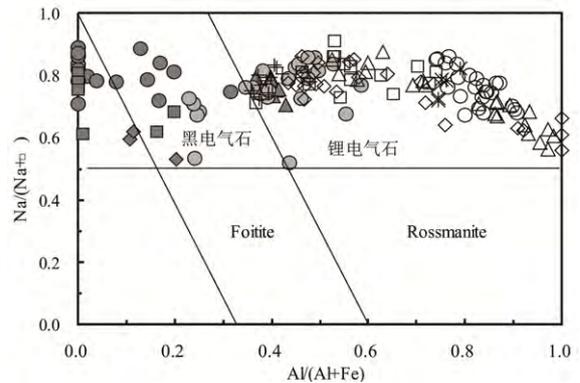
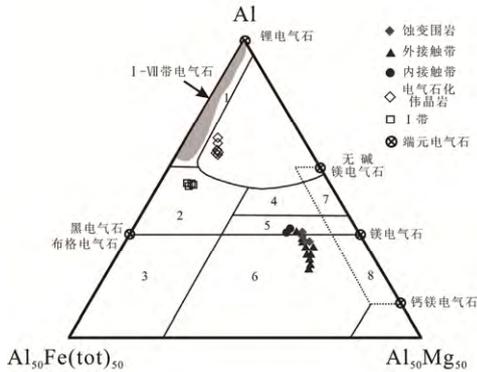


图6 可可托海3号伟晶岩脉不同结构带中电气石的 Al/(Al+Fe)-Na/(Na+□)图解 (符号同图4)

Fig. 6. Al/(Al+Fe) vs. Na/(Na+□) diagram for tourmalines from different textural zones of Koktokay No.3 pegmatite.



图解以电气石单位结构式中 Al, Fe, Mg 原子数比例绘制而成, 其中 Fe(tot)代表总铁; 8个区域: 1-富 Li 的花岗伟晶岩和细晶岩, 2-贫 Li 的花岗岩类以及相关的伟晶岩和细晶岩, 3-富 Fe³⁺的石英-电气石岩石(热液蚀变花岗岩), 4-与 Al 饱和和相共存的变泥质岩和变砂屑岩, 5-不含 Al 饱和相的变泥质岩和变砂屑岩, 6-富 Fe³⁺石英-电气石岩石、钙硅酸盐以及变泥质岩, 7-低 Ca 的变超镁铁质岩以及富 Cr、V 的变沉积岩, 8-变碳酸盐岩和变辉石 (Henry 和 Guidotti, 1985).

图5 可可托海3号伟晶岩脉不同产状电气石的 Al-Fe(tot)-Mg 三角图解

Fig. 5. Al-Fe(tot)-Mg ternary diagram (in molar proportions) for tourmalines from the different textural zones of Koktokay No.3 pegmatite.

(2) 内接触带中电气石: 在电气石单位结构的 Fe-Mg 图解中, 内接触带中电气石投在镁电气石范围(图4)。该带的电气石在 Y 位上含有较高质量分数的 Mg(1.94~2.03)、中等程度的 Fe(0.84~0.94)、低的 Al (0.11~0.21), 在 X 位上含有较高的 Ca (0.18~0.24), 在 W 位上含有低的 F (0.00~0.26) (表 2), 在成分上应是富钙-铁的镁电气石。Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg)比值变化于 0.11~0.20、0.30~0.33 范围, 相似于蚀变围岩、外接触带中电气石, 但因其 Z 位上不含 Fe³⁺、Y 位上不含 Li 而区别于蚀变围岩和外接触带中电气石 (表 2)。在 Al-Fe(tot)-Mg 三角图解中, 内接触带中电气石投在不饱和 Al 相的变泥质岩和变砂屑岩区 (图 5)。

(3) 电气石化伟晶岩中的电气石: 在 Na/(Na+□)-Al/(Al+Fe)图解中, 电气石化伟晶岩中电气石为锂电气石(图6)。电气石显示在 Y 位上含有较低的 Mg (0.35~0.44)、中等程度的 Fe (1.01~1.27) 和 Al(0.74~0.87)以及相对较高的 Li(0.38~0.61), 在 X 位上含有极低的 Ca (0.01~0.03), 在 W 位上

含有较高的 F (0.30~0.71), 其 Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg) 比值变化于 0.37~0.47、0.73~0.77 (表 2), 在成分上应为富镁-铁的锂电气石。电气石化伟晶岩中的电气石化学以低的 Mg、Ca, 相对高的 Fe、Al 和 Li 以及显著高的 Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg) 比值明显不同于蚀变围岩和内接触带中富钙-铁的镁电气石, 而以相对高的 Mg 区分于伟晶岩内部结构带 (I~VII带) 中的黑电气石-锂电气石系列 (表 2); 数据点没有落在 Henry and Guidotti^[8] 提出 Al-Fe(tot)-Mg 三角图解中的目前已知的岩石类型中电气石分类区域 (图 5)。

(4) 伟晶岩早期结构带 (I~IV带) 中电气石: 在 Na/(Na+□)-Al/(Al+Fe) 图解中, 伟晶岩早期结构带中电气石为黑电气石-锂电气石系列 (图 6)。I 带电气石显示其 Y 位上的 Mg、Fe、Mn、Al 和 Li 分别变化于 0.03~0.40、0.79~1.89、0.0~0.17、0.57~1.13 和 0.00~0.78, X 位上 Ca 变化于 0.00~0.05 之间, W 位上 F 变化于 0.02~0.76 之间, 其 Al/(Al+Fe) 和 Fe/(Fe+Mg) 比值变化于 0.23~0.58 和 0.82~0.98, 其中部分电气石具有明显低 Al/(Al+Fe) (<0.30), 为黑电气石; 而明显高 Al/(Al+Fe) (>0.30) 的, 则为锂电气石。III带与IV带中电气石显示相似的化学组成, 其 Y 位上的 Mg、Fe、Mn、Al 和 Li 分别变化于 0.00~0.11、0.44~1.49、0.03~0.20、0.80~1.27 和 0.47~0.97, X 位上 Ca 变化于 0.00~0.05 之间, W 位上 F 变化于 0.22~0.90。Al/(Al+Fe) 和 Fe/(Fe+Mg) 比值变化于 0.36~0.74 和 0.89~1.00, 为富锰-铁的锂电气石 (表 2)。在 Na/(Na+□)-Al/(Al+Fe) 图解中, II带电气石为锂电气石 (图 6), 但值得注意的是, 它以 Y 位上无 Mg, 高的 Mn、Li 质量分数 (Mn, Li 质量分数分别变化于 0.32~0.37 和 0.94~1.02) 以及显著大的 Al/(Al+Fe) 比值 (0.74~0.79)、Fe/(Fe+Mg) 比值 (~1) 为特征而区别于 I 带和 III-IV 带电气石, 而与伟晶岩晚期结构带 (V-VII带) 中电气石化学组成相似。在 Al-Fe(tot)-Mg 三角图解中, II~IV 带电气石和大部分 I 带电气石分布于 1 区, 其组成与富 Li 花岗伟晶岩和细晶岩中电气石组成较一致, 而少量 I 带电气石分布在 2 区, 与来自贫 Li 的花岗岩类及其相关的伟晶岩和细晶岩中的电气石组成接近 (图 5)。

(5) 伟晶岩晚期结构带 (V~VII带) 中电气石 来自 V 带电气石显示类似振荡环带的分带, 在 BSE 成图中包含有暗色边与浅色核 (图 3b)。V~VII 带中电气石显示其 Y 位上的 Mg、Fe、Mn、Al 和 Li 分别变化于 0.00~0.06、0.00~1.22、0.05~

0.35、0.94~1.69 和 0.62~1.34 之间, X 位上 Ca 变化于 0.00~0.11 之间, W 位上 F 变化于 0.04~0.86, 其 Al/(Al+Fe) 和 Fe/(Fe+Mg) 比值变化于 0.43~1.00、0.80~1.00 之间 (表 2), 以极低 Mg、Ca, 高 Al、Li、Mn 以及显著高的 Al/(Al+Fe) 和 Fe/(Fe+Mg) 比值为特征。在 Na/(Na+□)-Al/(Al+Fe) 图解中, 伟晶岩脉晚期形成的结构带中电气石为锂电气石 (图 6), 未见碱严重不足的 Rossmanite。在 Al-Fe(tot)-Mg 三角图解中, V~VII 带带电气石分布于 1 区, 与富 Li 花岗伟晶岩和细晶岩中电气石组成较一致 (图 5)。

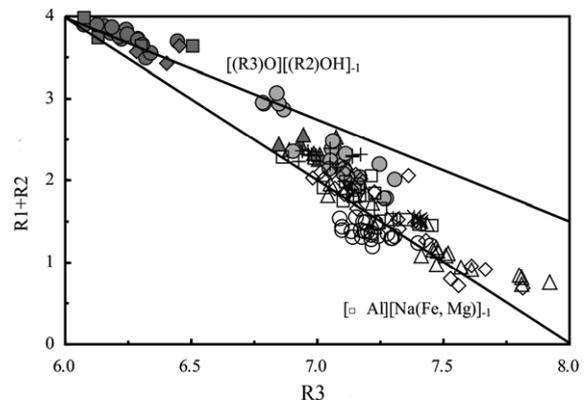
3.2 主要置换反应

在 (R1+R2)-R3 相关性图解中, 蚀变围岩、外接触带、内接触带和部分 I 带中电气石主要存在 $R^{3+}+O^{2-}=R^{2+}+OH^{-}$ 的置换 (图 7), 其交换矢量为 $[(R3)O][(R2)OH]_{-1}$; 电气石化伟晶岩和伟晶岩内部结构带 (I-VII带) 中电气石主要存在 $\square+Al^{3+}=Na^{+}+Fe(Mg)^{2+}$ (图 7) 和 $Li^{+}+Al^{3+}=Fe(Mn)^{2+}+Mg^{2+}$ (图 8) 的置换, 其交换矢量分别为 $[\square Al][Na(Fe, Mg)]_{-1}$ 和 $LiAl(Fe, Mg)_{-2}$ ^[1-2, 4]。

4 讨论

4.1 伟晶岩岩浆-流体演化过程

已有研究表明, 形成 3 号伟晶岩脉的初始阶段岩浆中至少含有 2.5%~3.2% 的 B₂O₃、5.4%~6.8% 的 P₂O₅ 和 0.3%~0.4% 的 F 挥发分^[24]。依据熔体包裹体、熔体-流体包裹体和流体包裹体研究^[23, 26], 3 号伟晶岩脉可划分出岩浆 (I-IV带)、岩浆-热液过渡 (V-VIII带) 和热液 (IX带) 3 个阶段。I-



R1=Na+K+2Ca (apfu); R2=Fe+Mn+Mg (apfu); R3=Al+1.33Ti

图 7 可可托海 3 号伟晶岩脉不同结构带中电气石中 R1+R2 位阳离子数之和与 R3 位阳离子数相关性 (符号同图 4)

Fig. 7. R1+R2 vs. R3 diagram for tourmalines from different textural zones of Koktokay No.3 pegmatite.

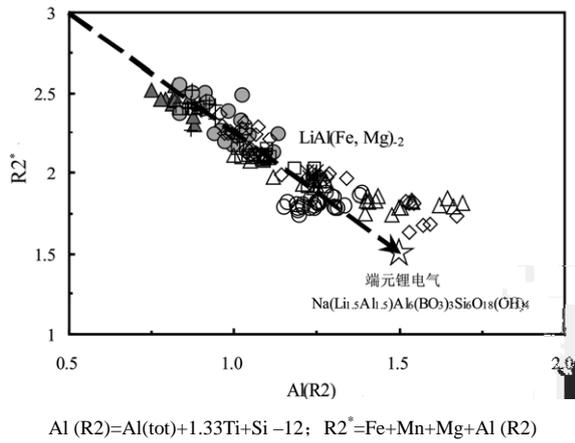


图 8 内部结构带中电气石 R2 位上 Al 与 R2* (Fe+Mn+Mg+Al 阳离子数之和)的相关性图解 (符号同图 4)

Fig. 8. Correlation diagram between Al and R2* (sum of Fe+Mn+Mg+Al) for R2 site of tourmalines from different textural zones of Koktokay No.3 pegmatite.

IV带电气石在背散色电子成像(BSE)中未观察到明显的组成成分带,同一薄片多个测点以及不同电气石颗粒的EMPA分析结果显示化学组成变化于较窄范围,且以高的Fe/(Fe+Mg)比值、F和过剩Al为特征,因此它们均是岩浆成因的;而晚期结构带(V~VII带)的电气石中显示振荡环带(图3b),预示它们形成于富流体介质的环境^[4,17,19],即岩浆-热液过渡阶段体系,这与前人研究结果是一致的^[19-20,27]。从黑电气石到锂电气石是形成伟晶岩的熔体-流体体系组成演化的结果,过剩Al增大的过程是温度的逐渐降低的过程,而电气石中Fe/Mg比值则反应了伟晶岩的演化程度^[4,9,12,16]。可可托海3号伟晶岩内部带电气石中Y位上Al、Al+Li明显存在随伟晶岩分异进行而逐渐增大的演化趋势:过剩Al由早期结构带(I~IV带)中电气石的0.57~1.27增至晚期结构带(V~VII带)中电气石的0.96~1.69;Y位上的Al+Li则由早期结构带(I~IV带)中电气石的0.56~2.26 apfu增至晚期结构带(V~VII带)中的1.56~2.87。伟晶岩早期结构带(I~IV带)中电气石中Fe/(Fe+Mg)变化于0.82~1.00范围,相似于晚期结构带(V~VII带)中电气石的Fe/(Fe+Mg)比值(0.80~1.00);不难看出,两相邻结构带中电气石在过剩Al、Al+Li以及Fe/(Fe+Mg)比值上有较大程度的重叠,表明相邻结构带的演化是渐变的。在Fe/(Fe+Mg)-Al(Y)图解中,除电气石化伟晶岩、部分I带中及部分V带中电气石显示降低的Fe/(Fe+Mg)(在0.73~0.85之间)外(图9),其它内部结构带中电气石单位结构中几乎不含Mg,其Fe/(Fe+Mg)近乎等于1,指示3号伟晶岩脉是在

相对封闭体系中演化的,无外来流体的参与。

但II带和V带中电气石单位结构式中具有异常高的过剩Al、Al+Li和Fe/(Fe+Mg)比值,明显偏离上述演化趋势,是什么因素制约II带和V带中电气石化学组成特征?已有的研究揭示,电气石单位结构中过剩Al的大小是熔体中Al活度的外在体现^[4],岩浆中B、F和P组分的增加将增大熔体中Si的活度,引起石英液相稳定场扩大,从而也扩展了含铝相,如云母、电气石或黄玉的液相稳定场^[28]。可可托海3号伟晶岩脉中糖粒状钠长石带(II带)的形成与体系富P引起的岩浆液相不混溶有关^[24],其中Be、Mg、Ca和Fe等优先进入富P熔体^[29],同时,Al-P络合物的存在^[30]使富P熔体中Al的活度降低而不能形成电气石;而大量亲石元素Li、Al、B和F在富Si熔体中的富集,使从富Si熔体中结晶的电气石在Y位上基本不含Mg、Ca,低的Fe和高的Al、Li。

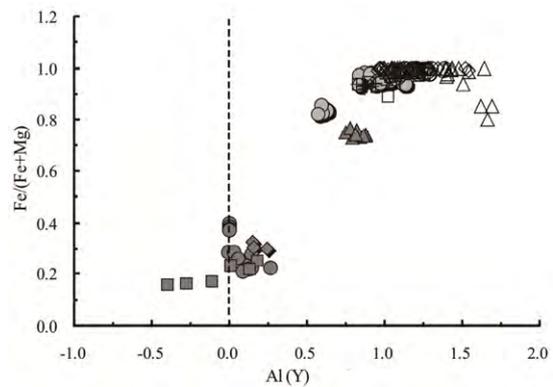


图 9 可可托海 3 号伟晶岩脉不同结构带中电气石中 Y 位上 Al 与 Fe/(Fe+Mg) 比值相关性 (符号同图 4)

Fig. 9. Correlation diagram between Al in Y site and Fe/(Fe+Mg) for tourmalines from different textural zones of Koktokay No.3 pegmatite.

形成 3 号伟晶岩脉的初始岩浆是 H₂O 不饱和的,由于大量无水矿物的结晶,残余岩浆中挥发分逐渐增大,石英-白云母带(IV带)的形成,标志着岩浆经历了约 70%的分离结晶作用,岩浆进入以晶体、熔体、流体 3 相共存为特征的岩浆-热液过渡阶段体系;形成V带的晚期岩浆体系中挥发组分(F、B、P和H₂O)极大富集,促使熔体解聚和过铝质熔体中八面体位减少,变网元素Na、K和Ca逐渐分配到出溶的含水流体相中^[31-32]。与此同时,熔体相中Si、Al、Mn和Li活度增大,一方面导致含锂矿物(锂电气石、锂辉石)、含锰矿物(锰铝榴石和钕锰矿-钼锰矿)饱和结晶;另一方面也促使结晶的电气石单位结构式中含有高的过剩Al、Li和Mn,低的Na、K和Ca,导致电气石中空穴增加。

4.2 流体相出溶后的水-岩相互作用

稀有金属伟晶岩侵入到变火山岩或变沉积岩围岩中, 岩浆演化晚期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, 从而形成蚀变晕或分散晕, 以富集高度活动的碱质元素(Li、Rb和Cs)、挥发组分(H_2O 、B和F)为特征。对于可可托海3号伟晶岩脉, 岩浆流体相出溶发生于V带固结过程中^[19-20, 33-34]。蚀变围岩、接触带中电气石为富钙-铁的镁电气石, 但蚀变围岩中电气石在Y位上含有一定量的Li(0.14~0.23)而区别于不含Li的内、外接触带中电气石, 因此, 蚀变围岩中电气石化学组成特征揭示, 出溶的岩浆流体相扩散进入围岩过程中, 与围岩斜长角闪岩中存在的变质流体或大气降水混合所致^[36-37], 其中变质流体或以大气降水为主的外来流体在向下渗滤过程中携带Mg、Fe和Ca组分, 而岩浆出溶的流体相提供了形成电气石所需的B、F、Al和Li组分。而对于内、外接触带中电气石化学组成特征, 很可能是在可可托海3号伟晶岩脉岩浆侵入围岩斜长角闪岩中, 由于沿着它们的接触带对围岩组分是开放的, 围岩中Mg、Fe和Ca组分或通过围岩中流体扩散或原生流体渗滤方式进入富B贫Fe、Mg和Ca的伟晶岩的熔体中^[4, 11, 37], 其中外接触带比内接触带中电气石单位结构式中更富集Mg、Ca意味着更多围岩组分的加入。

电气石化伟晶岩中的电气石在成分上应为富镁-铁的锂电气石, 以相对低的Mg、Ca, 相对高的Fe、Al和Li以及显著高的Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg)比值明显不同于蚀变围岩、内外接触带中富钙-铁的镁电气石, 与部分I带中Al/(Al+Fe)>0.30的锂电气石化学组成接近。电气石化伟晶岩尽管保留中粗粒花岗岩结构, 但遭受强烈热液蚀变; 电气石化伟晶岩中电气石显示高Li特征指示其成因与伟晶岩演化晚期出溶的岩浆流体对早期固结伟晶岩交代作用有关。

参考文献:

- [1] Rosenberg P E, Foit F F Jr. Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline [J]. *Am Mineral*, 1979, 64: 180-186.
- [2] Burt D M. Vector representation of tourmaline compositions [J]. *Am Mineral*, 1989, 74: 826-839.
- [3] Burns P C, MacDonald D J, Hawthorne F C. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite [J]. *Can Mineral*, 1994, 32: 31-41.
- [4] London D, Manning D A C. Chemical variation and significance of tourmaline from Southwest England [J]. *Econ Geol*, 1995, 90: 495-519.
- [5] Novak M, Selway J B, Cerny P, Hawthorne F C, Ottolini L. Tourmaline of the elbaite-dravite series from an elbaite-subtype pegmatite at Blizna, southern Bohemia, Czech Republic [J]. *Eur J Mineral*, 1999, 11: 557-568.
- [6] Hawthorne F C, Henry D J. Classification of the minerals of the tourmaline group [J]. *Eur J Mineral*, 1999, 11: 201-215.
- [7] Sillitoe R H, Sawkins F J. Geologic, mineralogic and fluid inclusion studies relating to the origin of copper-bearing tourmaline breccia pipes, Chile [J]. *Econ Geol*, 1971, 66: 1028-1041.
- [8] Henry D J, Guidotti C V. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine [J]. *Am Mineral*, 1985, 70: 1-15.
- [9] Jolliff B L, Papike J J, Shearer C K. Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota [J]. *Am*

5 结论

(1) 伟晶岩内部结构带(I~VII带)中电气石为黑电气石-锂电气石固溶体系列, 以Y位上极低Mg、Ca, 高Fe、Al和Li以及显著高的Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg)比值为特征; 蚀变围岩、外接触带和内接触带中电气石为富钙-铁的镁电气石, 以Y位中低Al, 高Mg、Ca以及显著低的Al/(Al+Fe)、Fe/(Fe+Mg)比值为特征。电气石化学组成上的差异反映其物源、物理化学条件上的差异。蚀变围岩、外接触带和内接触带中电气石的成因与围岩-岩浆流体、围岩-伟晶岩熔体之间的相互作用有关; 伟晶岩早期结构带(I-IV带)中电气石为岩浆成因, 而晚期结构带(V-VII带)中电气石形成于岩浆-热液过渡阶段体系。

(2) 随着伟晶岩由外向里固结, 温度逐渐降低, 伟晶岩内部结构带中电气石显示Y位上Al、Li和Mn及Fe/(Fe+Mg)比值逐渐增大的演化趋势; 内部结构带中电气石几乎不含Mg, 指示可可托海3号伟晶岩脉岩浆-热液演化是在相对封闭体系中进行的。

(3) II带和V带中电气石单位结构式中具有异常高的过剩Al、Al+Li和Fe/(Fe+Mg)比值, 明显偏离正常岩浆演化序列; 前者与富磷引起的岩浆液态不混溶有关, 因Be、Mg、Ca和Fe等优先分配进入富P熔体, 而Li、Al、B和F在富Si熔体中的富集, 导致从富Si熔体中结晶的电气石以Y位上以不含Mg、Ca, 低的Fe和高的Al、Li为特征; 后者与岩浆-热液过渡阶段体系有关, 由于挥发组分(F、B、P和 H_2O)极大富集, 促使熔体解聚, 有利于变网元素Na、K和Ca分配到出溶的岩浆流体相中, 熔体相中Si、Al、Mn和Li活度增大, 促使结晶的电气石以Y位上含有高的Al、Li和Mn, X位上低的Na、K和Ca为特征。

- Mineral*, 1986, 71: 472-500.
- [10] Morgan G B, London D. Experimental reactions of amphibolite with boron-bearing aqueous fluids at 200 MPa: implications for tourmaline stability and partial melting in mafic rocks [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1989, 102: 281-297.
- [11] Cavarretta G, Puxeddu M. Schorl-dravite-ferridravite tourmalines deposited by hydrothermal magmatic fluids during early evolution of the Larderello Geothermal Field, Italy [J]. *Econ Geol*, 1990, 85: 1236-1251.
- [12] Roda E, Pesquera A, Velasco F. Tourmaline in granitic pegmatites and their country rocks, Fregeneda area, Salamanca, Spain [J]. *Can Mineral*, 1995, 33: 835-848.
- [13] Federico M, Andreozzi G B, Lucchesi S, Graziani G. Compositional variation of tourmaline in the granitic pegmatite dykes of the Cruzeiro mine, Minas Gerais, Brazil [J]. *Can Mineral*, 1998, 36: 415-431.
- [14] Keller P, Robles E R, Perez A P, Fontan F. Chemistry, paragenesis and significance of tourmaline in pegmatites of the southern Tin Belt, central Namibia [J]. *Chem Geol*, 1999, 158: 203-225.
- [15] London D. Stability of tourmaline in peraluminous granite systems: the boron cycle from anatexis to hydrothermal aureoles [J]. *Eur J Mineral*, 1999, 11: 253-262.
- [16] Selway J B, Novak M, Cerny P, Hawthorne F C. Compositional evolution of tourmaline in lepidolite-subtype pegmatites [J]. *Eur J Mineral*, 1999, 11: 569-584.
- [17] Dutrow B L, Henry D J. Complexly zoned fibrous tourmaline, Cruzeiro mine, Minas Gerais, Brazil: a record of evolving magmatic and hydrothermal fluids [J]. *Can Mineral*, 2000, 38: 131-143.
- [18] Jiang S Y, Palmer M R, Yeats C J. Chemical and boron isotopic compositions of tourmaline from the Archean Big Bell and Mount Gibson gold deposits, Murchison Province, Yilgarn Craton, Western Australia [J]. *Chem Geol*, 2002, 188: 229-247.
- [19] Zhang A C, Wang R C, Jiang S Y, Hu H, Zhang H. Chemical and textural features of tourmaline from the spodume-subtype Koktokay No.3 pegmatite, Altai, Northwestern China: a record of magmatic to hydrothermal evolution [J]. *Can Mineral*, 2008a, 46: 41-58.
- [20] Zhang A C, Wang R C, Li Y L, Hu H, Lu X C, Ji J F, Zhang H. Tourmalines from the Koktokay No.3 pegmatite, Altai, NW China: spectroscopic characterization and relationships with the pegmatite evolution [J]. *Eur J Mineral*, 2008b, 20: 143-154.
- [21] 王贤觉, 邹天人, 徐建国, 于学元, 裘榆卓. 阿尔泰伟晶岩矿物研究[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 1-140.
- [22] Liu C Q, Zhang H. The lanthanide tetrad effect in apatite from Altay No. 3 pegmatite, Xingjiang, China: An intrinsic feature of the pegmatite magma [J]. *Chem Geol*, 2005, 214: 61-77.
- [23] 朱金初, 吴长年, 刘昌实, 等. 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): 40-52.
- [24] 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: 中国科学院博士学位论文, 2001.
- [25] 王汝成, 翟建平, 陈培荣, 等. 地球科学现代测试技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1999: 1-39.
- [26] 卢焕章, 王中刚, 李院生. 岩浆-热液过渡和阿尔泰三号伟晶岩脉之成因[J]. 矿物学报, 1996, 16(1): 1-7.
- [27] 张爱铖, 王汝成, 胡欢, 张辉, 朱金初, 谢磊. 阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉中铈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.
- [28] London D. The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites [J]. *Can Mineral*, 1992, 30: 499-540.
- [29] Webster J D, Thomas R, Rhede D, Forster H J, Seltmann R. Melt inclusions in quartz from an evolved peraluminous pegmatite: Geochemical evidence for story tin enrichment in fluorine-rich and phosphorus-rich residual liquids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 2589-2604.
- [30] Wolf M B. and London D. Apatite dissolution into peraluminous haplogranitic melts: an experimental study of solubilities and mechanisms [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 4127-4145.
- [31] Webster J D, Holloway J R, Hervig R L. Partitioning of trace elements between H₂O and H₂O+CO₂ fluids and topaz rhyolite melt [J]. *Econ Geol*, 1989, 84: 116-134.
- [32] Bai T B, Van Groos A F K. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1117-1131.
- [33] Zhang H, Liu C Q. Sr/Eu ratio in apatites as a recorder of fluid exsolution from pegmatite-forming melt [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(Special Suppl.): A3314.
- [34] Wang R C, Che X D, Zhang W L, Zhang A C, Zhang H. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs-rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China) [J]. *Eur J Mineral*, 2009, 21: 795-809.
- [35] Shearer C K, Papike J J, Simon S B, Laul J C. Pegmatite-wallrock interactions, Black Hills, South Dakota: Interaction between pegmatite-derived fluids and quartz-mica schist wallrock [J]. *Am Mineral*, 1986, 71: 518-539.
- [36] 栾世伟, 毛玉元, 范良明, 巫晓兵, 林金辉. 可可托海地区稀有金属成矿与找矿[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1995: 192-194.
- [37] Morgan G B VI, London D. Alteration of amphibolitic wallrocks around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba [J]. *Am Mineral*, 1987, 72: 1097-1121.