

新疆阿尔泰库吉尔特伟晶岩海蓝宝石矿物化学研究

丁志丹¹, 邹 好², 王 蝶¹

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 城市学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 海蓝宝石属绿柱石族矿物, 产出于花岗伟晶岩中, 其结晶过程可贯穿于伟晶质岩浆演化的不同阶段, 同时也是岩浆熔体和流体包裹体的重要宿主矿物。库吉尔特伟晶岩是新疆阿尔泰可可托海地区众多伟晶岩脉中产出高质量海蓝宝石的LCT型伟晶岩。本文对库吉尔特伟晶岩中产出的海蓝宝石进行了主、微量元素和流体包裹体研究。流体包裹体岩相学显示, 在海蓝宝石中熔体/熔体-流体包裹体(MI/M-FI)和流体包裹体(FI)分布呈现一定的规律, MI/M-FI主要集中在晶体的根部至中部, 而FI则富集在边缘区域, 说明该海蓝宝石的结晶过程经历了较为完整的伟晶岩浆演化阶段。测温结果显示, M-FI的均一温度>550°C, FI的均一温度范围为220~400°C, 盐度介于0~14%之间, 密度为0.6~0.9 g/cm³, 流体属于中-高温、中-低盐度的H₂O-NaCl-CO₂体系。在结晶学和流体包裹体岩相学基础上确定出海蓝宝石晶体代表岩浆-热液过渡阶段和岩浆期后热液阶段的部位, 进行电子探针(EPMA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析(LA-ICP-MS), 结果显示海蓝宝石为Fe元素主导致色, 在海蓝宝石生长过程中Fe²⁺以Na⁺+Fe²⁺→Al³⁺的通道-八面体替代模式进入矿物晶格使其呈现蓝色。在伟晶岩演化早-中期, 海蓝宝石中碱金属(Li、Na、K、Cs)与过渡族金属元素(Fe、Mg、Mn)含量变化稳定, 进入晚期这些金属元素含量陡增。结合该地区板块运动长期处于挤压俯冲环境, 推测库吉尔特伟晶岩岩浆演化过程处于非封闭的状态, 晚期仍然有深部岩浆房富集Fe、Mg、Mn的流体呈脉动式注入, 导致原始热液流体成分发生波动。

关键词: 新疆库吉尔特伟晶岩; 海蓝宝石; LA-ICP-MS; 流体包裹体; 岩浆-流体演化

中图分类号: P578.953; P574.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0575-17

Mineral chemistry of aquamarine from Kujierte pegmatite in Altay, Xinjiang

DING Zhi-dan¹, ZOU Yu² and WANG Die¹

(1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. City College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Aquamarine belongs to the beryl group minerals and is produced in granite pegmatites. Its crystallization process can run through different stages of the evolution of pegmatitic magma, and it is also an important host mineral for magma melts and fluid inclusions. Kujierte pegmatite is an LCT type pegmatite that can produce high-quality aquamarine among numerous pegmatite veins in the Koktokay area of Altay, Xinjiang. This article investigates the main, trace elements, and fluid inclusions of aquamarine produced in Kujierte pegmatite. Fluid inclusion petrology shows that the distribution of melt/melt fluid inclusions (MI/M-FI) and fluid inclusions (FI) in aquamarine exhibits a certain pattern: MI/M-FIs are mainly concentrated from the root to the middle of the crystal, while FIs are enriched in the edge region, indicating that the crystallization process of the aquamarine has undergone a relatively complete stage of pegmatite magmatic evolution. The temperature measurement results show that the homoge-

收稿日期: 2024-01-24; 接受日期: 2024-03-15; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金(41963003); 云南省“兴滇人才”项目

作者简介: 丁志丹(1996-), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: dzd16638136250@163.com; 通讯作者: 王蝶(1984-), 女, 副教授, 研究方向为岩浆演化与金属成矿作用, E-mail: wangdie@kust.edu.cn。

nization temperature of M-FIs is $>550^{\circ}\text{C}$, and the homogenization temperature range of FIs is $220\sim400^{\circ}\text{C}$, with salinity ranging from 0 to 14% and density ranging from 0.6 to 0.9 g/cm^3 . The fluid belongs to $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ system with the medium high temperature and medium low salinity. Based on the orientation of crystal crystallization and the distribution of fluid inclusions, the magma hydrothermal transition stage and post magmatic hydrothermal stage were divided. Electron probe analysis (EPMA) and laser ablation plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) analysis results showed that Fe element dominated the coloration of aquamarine. During the growth process of aquamarine, Fe^{2+} entered the mineral lattice in a channel octahedral substitution mode of $\text{Na}^++\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Al}^{3+}$, resulting in a light blue coloration. In the early to middle stages of the evolution of pegmatites, the content of alkali metals (Li, Na, K, Cs) and transition metal (Fe, Mg, Mn) elements in aquamarine remained stable, and in the late stage, the content of these metal elements increased sharply. Combined with the long-term compression and subduction of plate in the region, which has led to the overflow of deep material in the earth, and the evolution of pegmatite magma in an unclosed system, it is believed that the fluid enriched with Fe, Mg, and Mn in the deep magma chamber was injected in a pulsating manner in the late stage, resulting in a fluctuating change in the composition of the original hydrothermal fluid.

Key words: Kuijerte pegmatite in Xinjiang; aquamarine; LA-ICP-MS; fluid inclusion; magma-fluid evolution

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41963003); Yunnan Province Special Project for Young Scholars

海蓝宝石作为极具经济价值的绿柱石矿物,常见于富稀有金属花岗伟晶岩中,其科学研究不仅对理解地球内部物质循环和岩浆作用机制具有重要意义,而且对宝石学、矿物学和地质学等多个领域的发展都有着重要的推动作用(李建康等,2017,2021;张辉等,2019;余晓艳等,2020;李文昌等,2022)。绿柱石独特的晶体结构使得其组成元素之间常发生类质同象替代,从而导致颜色发生变化,如因Fe、Mg、Mn、Cr和V等元素的控制,分别能形成海蓝宝石、金绿柱石、摩根石、祖母绿等(Viana *et al.*, 2002)。以往有关绿柱石的研究工作主要集中在矿物成分、晶体形态特征以及其中的流体/固体包裹体特征等方面(王贤觉等,1981;邹天人,1996;Uher and Benko, 1997;卢焕章等,2004)。近年来得益于原位微区分析技术的日益成熟,单矿物原位微区微量元素组成在反演矿物结晶时的物理化学环境、元素迁移、矿床类型等方面被广泛应用,绿柱石的微量元素组成也逐渐被用来反演其结晶时的物质组成、岩浆演化、矿床成因等(Sardi and Heimann, 2014; Carl *et al.*, 2016;余晓艳等,2022; Jiang *et al.*, 2023)。

绿柱石是流体包裹体重要宿主,新疆阿尔泰地区众多伟晶岩脉中产出的绿柱石多数同时捕获了熔体包裹体或熔体-流体包裹体和流体包裹体(卢焕章等,1996; Li *et al.*, 1999; 刘斌等,2000; 林龙华

等,2012; 丁欣等,2015),说明绿柱石结晶同时经历了岩浆阶段和岩浆期后热液阶段,是可以用来反演整个岩浆-流体演化过程的重要矿物(Thomas *et al.*, 2009)。中国新疆阿尔泰造山带可可托海矿区的库吉尔特Li-Be-Nb-Ta矿床中能够产出高品质的海蓝宝石和玫瑰色碧玺(任宝琴等,2011; 魏贤峰等,2020),前人仅对库吉尔特伟晶岩中碧玺宝石进行了矿物学研究(刘国斌等,1985),但对该伟晶岩中海蓝宝石的矿物化学研究并不完善。为补充库吉尔特伟晶岩中海蓝宝石矿物化学研究的空缺,本研究在以海蓝宝石晶体形态和流体包裹体发育类型所反映出的矿物结晶早晚基础上,利用EPMA和LA-ICP-MS原位定量测试主、微量元素组成,试图分析不同结晶阶段的物质组成、结晶温度以及海蓝宝石致色因素,并示踪伟晶岩岩浆演化过程。

1 区域地质背景

1.1 构造背景

研究区大地构造位置属西伯利亚板块和哈萨克斯坦-准噶尔板块之间的阿尔泰造山带,地理上跨越蒙古、中国、哈萨克斯坦和俄罗斯,被划分成蒙古、中国和俄罗斯阿尔泰造山带。中国境内的阿尔泰造山带在构造上属于阿尔泰古生代活动大陆边缘,位于西伯利亚板块的西南部分(周起凤等,2013),由于

寒武纪到泥盆纪持续俯冲过程形成增生岛弧、海岛、海山、增生楔、海洋高原和微大陆 (Tian et al., 2016),于古生代经历长期俯冲和增生事件的复杂演化,到中石炭世形成基本的构造格局,阿尔泰地区进入相对稳定的大陆发育阶段 (Zhao et al., 2017),而后经历二叠纪弧-弧碰撞后增生造山阶段和三叠纪

后造山伸展阶段,形成大量稀有金属花岗伟晶岩 (张辉等, 2019)。依据阿尔泰地区断裂带将阿尔泰划分了6个不同的地体,从北到南依次是西北阿尔泰地体、北阿尔泰山地体、中阿尔泰山地体、琼库尔-阿巴宫地体、额尔齐斯地体和布尔津-二台地体(图1)(秦克章等, 2021; 白应雄等, 2021)。中国新疆阿尔

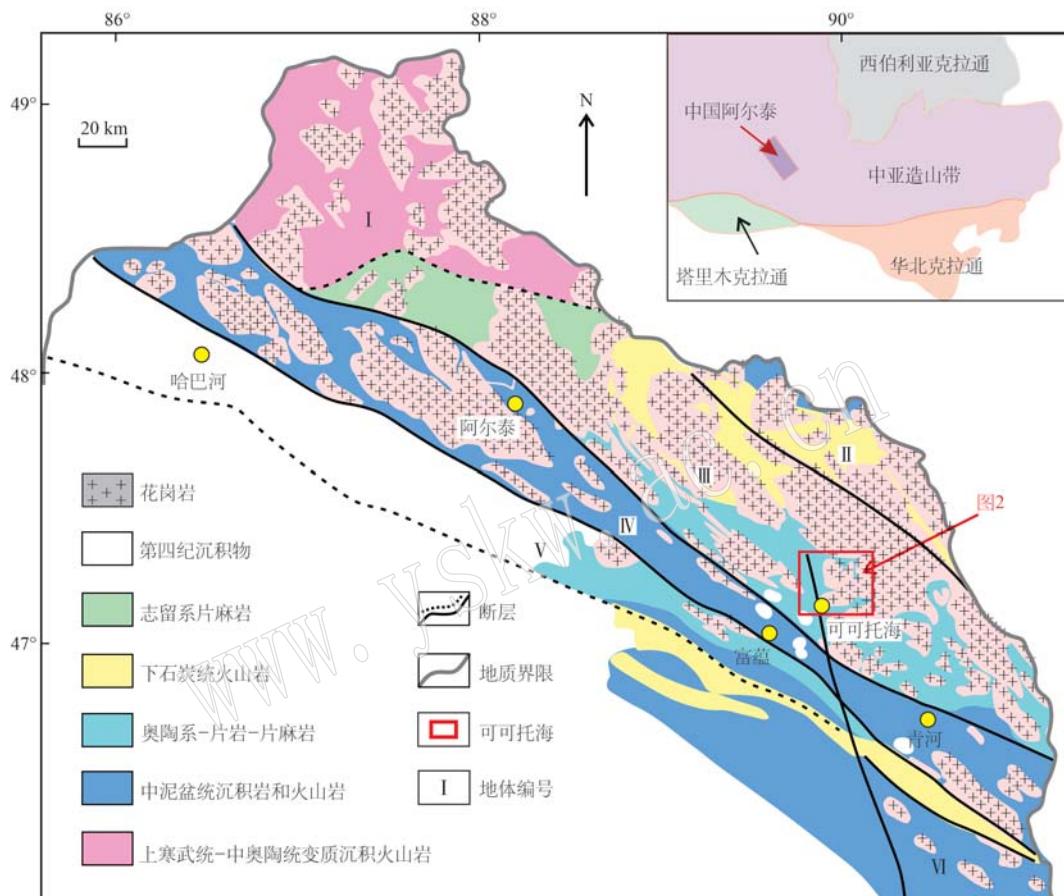


图1 中国阿尔泰区域地质简图[据秦克章等(2021)修改]

Fig. 1 Geological map of Altay Region, China(modified after Qin Kezhang et al., 2021)

I—西北阿尔泰地体; II—北阿尔泰山地体; III—中阿尔泰山地体; IV—琼库尔-阿巴宫地体; V—额尔齐斯地体; VI—布尔津-二台地体

I—NW Altay terrane; II—Northeast Altay terrane; III—Central Altay terrane; IV—Qiongkuer-Abagong terrane; V—Erqis terrane; VI—Perkin Ertai terrane

泰造山带中部的可可托海矿集区内矿床类型丰富,有可可托海1号脉Li-Be-Ta-Nd矿床、可可托海3号脉超大型Be-Li-Ta-Nb-Cs-Rb-Hf矿床、小虎斯特91号脉Li-Be-Ta-Nb矿床和库吉尔特Li-Be-Nb-Ta矿(邹天人等, 2006; 张辉等, 2019)。库吉尔特Li-Be-Nb-Ta矿区位于阿尔泰地区富蕴县可可托海镇西北方向3 km处,距离著名的可可托海3号脉约5~10 km,地理坐标N47°12'51.9", E89°51'46"(图2)(任宝琴等, 2011)。

1.2 区域地质背景

库吉尔特矿区出露的地层为震旦系库卫群,岩性以十字石-黑云母-石英片岩和红柱石-黑云母片岩为主,与变质岩体直接侵入接触的是基性侵入岩,侵入震旦纪地层,酸性侵入岩主要是花岗岩类(图2)。区域内花岗伟晶岩脉发育,其成分通常为过铝质,是一种富Li-Cs-Ta的伟晶岩(LCT型伟晶岩)(Černý, 1991; 张辉等, 2021),母岩为S型和I型的花岗岩。脉体分布范围广,形成规模最大,其中矿

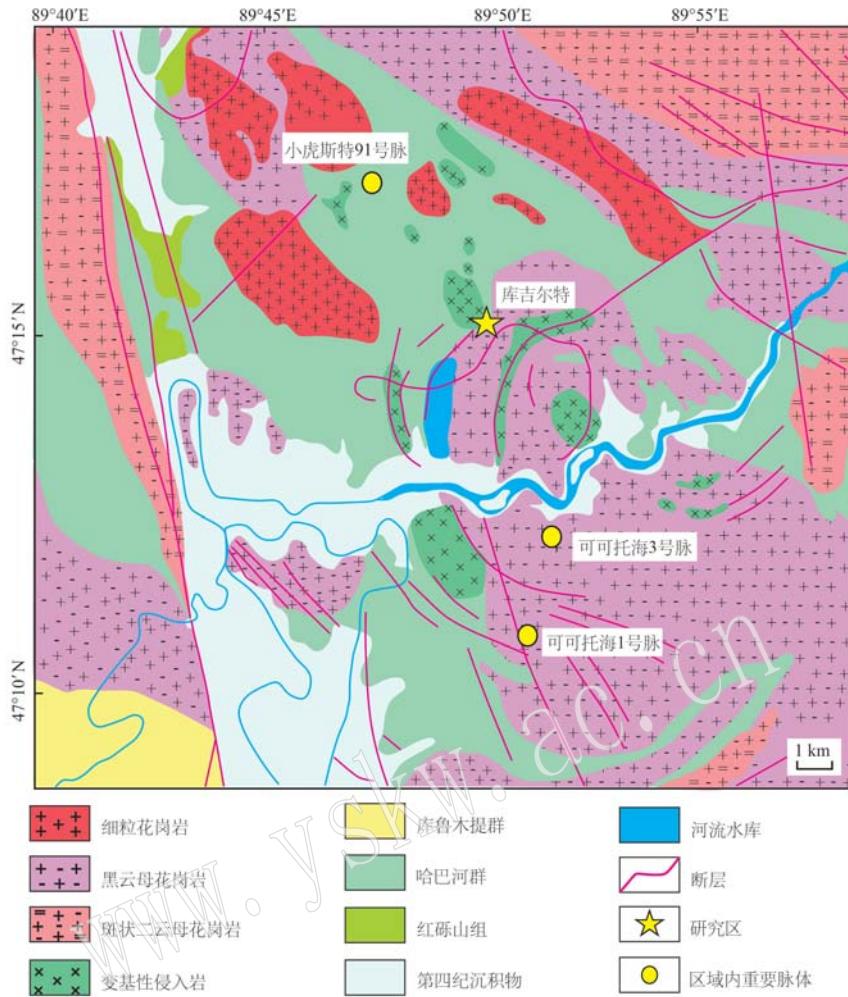


图2 新疆阿尔泰可可托海地区区域地质图[据徐遥辰等(2019)、田润等(2021)修改]

Fig. 2 Regional geological map of Koktokay area, Altay, Xinjiang(modified after Xu Yaochen *et al.*, 2019; Tian Run *et al.*, 2021)

产资源和宝石资源集中在伟晶岩脉体内部，局部有细晶岩和石英脉分布。库吉尔特伟晶岩脉可划分为6个圈层，由外带到内带依次是：I石英-白云母边缘带、II长英质细粒伟晶岩带、III文象伟晶岩带、IV中粒伟晶岩带、V钠长石化小块体伟晶岩带以及VI细粒钠长石带，主要由微斜长石、石英、钠长石、白云母组成，另有少量锂辉石、铯榴石、铌钽铁矿、绿柱石、电气石等，是Li-Be-Nb-Ta矿化的伟晶岩(魏贤峰等, 2020)，其中宝石矿物为透明淡蓝色的海蓝宝石、半透明的红色碧玺以及半透明双色西瓜碧玺。前人对库吉尔特地区花岗伟晶岩体成矿年龄锆石U-Pb测定显示约为 180.7 ± 0.5 Ma(任宝琴等, 2011)，伟晶岩脉体的围岩为变辉长岩，其锆石U-Pb年龄为 409 ± 4 Ma(Cai *et al.*, 2011)。

2 样品描述及测试方法

本次研究海蓝宝石样品皆为自形-半自形、淡蓝色晶体，半透明玻璃光泽，断面油脂光泽(图3)，沿海蓝宝石晶体平行或垂直c轴(生长轴)方向切割，制成光薄片和包裹体片。

2.1 EPMA与LA-ICP-MS分析

海蓝宝石的电子探针测试(EPMA)和激光剥蚀等离子质谱分析(LA-ICP-MS)均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进行。主量元素测试使用型号JXA-8530F的电子探针，加速电压25 kV，加速电流10 nA，光束光斑直径10 μm。实验所用标准样品：普通角闪石(Na、Mn、Al、Ti、Fe)、

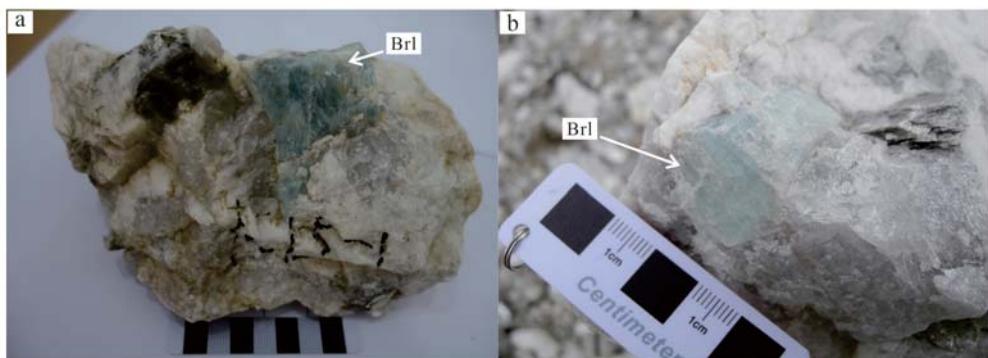


图3 库吉尔特 LCT型伟晶岩中的海蓝宝石

Fig. 3 Aquamarine from Kujierte LCT-type pegmatite

a—伟晶岩体中自形-半自形蓝色海蓝宝石晶体;b—伟晶岩体中六方柱状淡蓝色海蓝宝石晶体;Brl—绿柱石

a—hedral-subhedral blue aquamarine crystals in pegmatites; b—hexagonal short columnar light blue aquamarine crystals in pegmatites; Brl—beryl

钠长石(Si)、正长石(K)、镁橄榄石(Mg)、磷灰石(Ca)。所有元素的计数时间为20 s。

微量元素测试使用 RESolution S-155 型 193nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7700x 作为连用的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)。剥蚀时间 45 s, 剥蚀频率 5 Hz, 能量密度 50 mJ, 束斑大小 38 μm。本次实验采用 NIST 610、NIST 612、BIR-1G(冰岛玄武岩)、BHVO-2G(夏威夷玄武岩)以及 BCR-2G(玄武岩)作为标样, NIST 610 和 NIST 612 进行监控。实验过程中每分析 15 次海蓝宝石样品分析 1 次 NIST 610 和 NIST 612。对分析数据的离线处理(包括对样品信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素含量计算)采用软件 ICPMSDataCal (Liu et al., 2008) 完成, 测试结果准确度优于±10%, 元素含量计算采用多外标(归一化法), 选择²⁸Si 作为归一化元素消除激光剥蚀量变化对灵敏度漂移的影响, 具体原理及计算公式详见参考文献(刘勇胜等, 2013)。

2.2 流体包裹体显微测温分析

海蓝宝石晶体的流体包裹体测温分析在昆明理工大学国土资源工程学院显微镜与流体包裹体实验室进行, 使用 Carl Zeiss 显微镜联用 LinKam THMSG-600 冷热台, 对 0.8 mm 厚度的流体包裹体片显微测温, 测试温度范围为 -190~600°C, 在 -190~25°C 和 26~600°C 时的精度分别为 ±0.2°C 和 ±2°C。实验开始时, 先将流体包裹体冷冻降温至 -100°C, 以 0~15°C/min 的速率逐渐升温, 均一温度附近控制在 1°C/min, 其他相变附近控制在 0.2°C/min。流体包裹体盐度计算依据包裹体冰点、CO₂ 笼合物温度和子矿物消失温度(Bodnar, 1993; 卢焕章等, 2004)。

3 结果

3.1 主、微量元素分析结果

EPMA 分析结果见表 1。海蓝宝石主要组成含量为: SiO₂ 66.35%~67.56%、Al₂O₃ 16.82%~17.92%、FeO 0.71%~1.13%、Cr₂O₃ 0~0.04%、V₂O₃ 0~0.02% 和 MgO 0.27%~0.44%。部分电子探针无法检测的元素含量通过计算获得, 如 Li₂O 0.78%~1.83%、BeO 10.70%~11.30% 和 H₂O 1.62%~2.10%。其中 Li 含量采取 Li = Na⁺ K + Rb + Cs 来估算, Be 含量依据 O=18、Be=3-Li 计算, H₂O 含量采用经验公式 H₂O = 0.540 1 ln Na₂O + 2.186 7 计算 (Wang et al., 2009; Bai et al., 2019; Gaston et al., 2019)。

LA-ICP-MS 分析及数据处理结果显示, 海蓝宝石的 SiO₂、Al₂O₃、FeO 和 MgO 成分含量分别 65.4%~67.1%、16.4%~18.9%、0.45%~0.82% 和 0.07%~0.19%; 其中微量元素 Li 和 Be 的含量分别为 1.130×10⁻⁶~1.449×10⁻⁶ 和 46.820×10⁻⁶~55.947×10⁻⁶, 与上述计算结果较为接近; 致色元素 Cr(0~4.30×10⁻⁶)、V(0.22×10⁻⁶~15.0×10⁻⁶)、Mn(200.85×10⁻⁶~926.01×10⁻⁶) 含量较低, 稀土元素含量极低, 大多低于检测限, 详细微量元素含量如表 2 所示。

3.2 海蓝宝石流体包裹体测温结果

库尔吉特海蓝宝石包裹体片在偏光显微镜下观察到 4 种不同类型的包裹体: ① 熔体-流体包裹体; ② 含子晶流体多相流体包裹体; ③ 气液两相流体包裹体; ④ 含 CO₂ 三相流体包裹体(图 4)。熔体-流

表 1 海蓝宝石晶体 EPMA 测试结果
Table 1 The EPMA test results of the aquamarine crystal

Table 1 The EPMA test results of the aquamarine crystal

续表 1

Continued Table 1

	Mid9-2	Mid9-3	Lat7-1	Lat7-2	Lat10-1	Lat10-2	Lat10-3	Lat11-1	Lat11-2	Lat12-1	Lat12-2	Lat13-3	Lat13-4	Lat13-5	Lat13-1	Lat13-3	Lat13-4	Lat13-2
Li ₂ O*	0.84	0.91	0.89	0.86	0.80	1.14	0.91	0.92	0.99	1.15	1.29	1.20	0.92	0.78	1.18	0.87		
BeO*	11.15	11.17	11.18	11.30	11.29	11.05	11.19	11.20	11.17	10.70	10.97	11.04	11.18	11.23	11.03	11.13		
K ₂ O	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	
SiO ₂	66.57	66.95	66.74	67.48	67.40	66.88	66.95	67.12	67.04	66.35	66.48	66.70	66.86	67.06	67.01	66.86	66.65	
Al ₂ O ₃	17.66	17.52	17.80	17.86	17.74	17.07	17.69	17.62	17.71	17.00	16.82	17.11	17.20	17.46	17.51	17.14	17.28	
Na ₂ O	0.39	0.42	0.42	0.41	0.37	0.50	0.42	0.43	0.47	0.86	0.51	0.59	0.54	0.42	0.35	0.53	0.38	
MgO	0.29	0.29	0.30	0.32	0.30	0.50	0.25	0.30	0.30	0.42	0.50	0.50	0.45	0.34	0.27	0.44	0.35	
Cs ₂ O	0.16	0.18	0.15	0.14	0.16	0.34	0.18	0.19	0.14	0.30	0.28	0.30	0.29	0.20	0.17	0.30	0.22	
MnO	0.02	0.02	0.02	0.01	—	—	0.03	—	—	0.03	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	
FeO	0.73	0.89	0.72	0.76	0.74	1.13	0.85	0.87	0.73	1.05	1.11	1.13	1.08	0.91	0.86	1.03	0.93	
Sc ₂ O ₃	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.01	—	—	0.01	—	0.01	
V ₂ O ₃	—	—	0.02	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	0.01	—	
Rb ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
H ₂ O*	1.68	1.72	1.72	1.70	1.65	1.81	1.72	1.73	1.77	2.10	1.83	1.90	1.85	1.72	1.62	1.84	1.67	
Total	99.51	100.08	99.95	100.85	100.48	100.45	100.20	100.39	100.36	100.69	99.68	100.54	100.58	100.25	99.83	100.40	99.52	
O=18, Be=3-Li (apfu)																		
Li	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09	0.12	0.10	0.10	0.11	0.20	0.13	0.14	0.13	0.10	0.08	0.13	0.09	
Be	2.91	2.90	2.91	2.91	2.88	2.90	2.90	2.89	2.89	2.80	2.87	2.86	2.87	2.90	2.92	2.87	2.91	
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Si	7.22	7.24	7.22	7.23	7.24	7.24	7.23	7.23	7.23	7.23	7.25	7.25	7.24	7.24	7.24	7.24	7.24	
Al	2.26	2.23	2.27	2.25	2.25	2.18	2.25	2.24	2.25	2.25	2.18	2.16	2.19	2.19	2.22	2.23	2.21	
Na	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.11	0.09	0.09	0.10	0.18	0.11	0.12	0.11	0.09	0.08	0.11	0.08	
Mg	0.07	0.08	0.06	0.07	0.07	0.01	0.08	0.08	0.07	0.07	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.08	0.08	
Cs	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe	0.07	0.08	0.06	0.07	0.07	0.10	0.08	0.08	0.07	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.08	0.08	
Sc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Rb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

* Li₂O 和 BeO 的计算依据 Li = Na⁺ K+Rb+Cs、Be=3-Li 以及 H₂O 计算的经验公式: H₂O = 0.540 1 ln Na₂O + 2.186 7 (Wang et al., 2009; Bai et al., 2019; Gaston et al., 2019)。

表2 海蓝宝石晶体的主量元素($w_B/\%$)和微量元素($w_B/10^{-6}$) LA-ICP-MS 测试结果Table 2 The LA-ICP-MS test results of major ($w_B/\%$) and trace ($w_B/10^{-6}$) elements in the aquamarine crystal

	Mid-1	Mid-2	Mid-3	Mid-4	Mid-1	Mid-2	Mid-3	Mid-4	Mid-5	Mid-6	Mid-7	Mid-8	Lat-1	Lat-2	Lat-3	Lat-4	Lat-5	Lat-6
Li	1 315	1 207	1 341	1 297	1 353	1 307	1 376	1 373	1 320	1 449	1 130	1 133	1 302	1 273	1 424	1 438	1 331	1 365
Be	46 999	48 168	49 025	48 933	55 168	55 524	55 471	55 947	55 786	55 241	48 760	47 800	47 481	47 900	55 823	56 011	46 820	47 378
B	8.32	7.84	5.24	4.99	5.86	2.27	4.21	5.23	4.90	6.29	5.18	6.17	3.79	9.02	5.58	4.59	8.25	7.15
Na ₂ O	0.69	0.64	0.67	0.67	0.70	0.69	0.78	0.74	0.71	0.75	0.67	0.71	0.70	0.70	0.75	0.75	0.81	0.79
MgO	0.08	0.09	0.10	0.09	0.07	0.07	0.09	0.08	0.09	0.09	0.15	0.16	0.13	0.13	0.10	0.09	0.19	0.17
Al ₂ O ₃	18.39	18.33	18.76	18.91	16.79	16.68	16.73	16.74	16.72	16.42	17.99	17.82	18.26	18.17	16.73	16.85	17.15	17.67
SiO ₂	66.78	66.52	65.78	65.71	66.10	66.16	65.83	65.85	65.79	66.20	66.78	67.10	66.42	66.41	65.55	65.39	67.61	67.00
K ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CaO	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04
Sc	1.81	1.81	1.74	1.76	1.25	1.15	1.19	1.10	1.19	1.07	2.98	2.99	2.12	2.20	1.22	1.36	2.92	2.44
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
V	0.18	0.22	0.66	0.69	1.54	1.55	1.36	1.26	1.62	1.66	14.69	14.08	0.67	0.64	1.73	1.67	15.00	11.64
Cr	0.19	—	1.00	—	1.88	0.84	—	—	—	0.33	2.59	4.30	0.79	0.75	0.54	0.25	3.36	2.98
MnO	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—
FeO	0.55	0.62	0.63	0.59	0.55	0.53	0.67	0.58	0.73	0.67	0.45	0.49	0.81	0.80	0.82	0.80	0.67	0.63
Co	0.08	0.10	0.10	0.18	0.11	0.22	0.23	0.18	0.16	0.15	0.47	0.52	0.11	0.09	0.10	0.06	0.53	0.57
Ni	—	—	0.02	0.19	—	—	0.12	—	—	—	0.23	0.47	0.30	0.19	—	—	0.16	0.36
Cu	0.03	0.09	0.05	0.07	0.11	0.01	0.13	0.17	0.14	—	0.12	0.09	0.06	—	—	0.08	0.00	0.09
Zn	499	424	419	391	360	271	415	330	376	429	306	332	436	429	482	490	353	330
Ga	18.55	21.35	20.93	20.89	19.81	20.38	21.24	19.49	21.93	21.01	17.89	17.03	23.25	22.92	22.49	22.33	16.92	18.02
Ge	0.46	1.35	—	0.34	1.59	1.34	0.82	1.27	0.91	0.26	0.55	0.87	0.78	2.27	1.43	0.97	0.59	0.92
As	2.10	2.32	2.51	1.42	1.03	2.25	1.19	1.78	1.55	0.58	2.60	2.68	2.43	2.92	2.09	2.40	2.76	2.53
Rb	81.21	75.78	72.09	66.77	63.97	57.71	66.48	59.03	69.46	68.79	54.42	55.39	91.14	91.58	68.77	67.06	74.12	73.43
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	—	0.01	0.01	—	—
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—
Zr	0.02	0.01	—	0.01	0.01	—	0.06	—	0.01	—	0.01	—	—	0.01	0.01	0.01	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	0.01
Cd	—	0.44	—	—	0.04	0.03	—	—	0.22	0.14	0.04	0.00	0.12	—	0.10	0.32	0.03	0.11
Sn	0.50	0.49	0.26	0.49	0.32	0.29	0.29	0.24	0.31	0.16	0.37	0.26	0.39	0.63	0.22	0.24	0.36	0.47
Cs	369	338	338	376	590	596	654	578	556	652	586	591	736	732	910	934	1450	1444
Ba	—	0.06	0.02	—	—	0.02	—	0.04	0.03	—	—	—	—	0.05	—	—	0.02	—
La	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	0.01	—
Ce	—	—	—	—	0.01	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—
Pr	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—
Nd	0.08	—	0.08	0.04	0.01	—	—	0.05	0.02	0.02	0.09	0.01	—	—	0.02	—	0.04	0.09
Sm	—	—	0.01	0.02	0.01	0.03	—	0.04	—	0.04	0.06	0.02	0.03	0.02	0.01	0.04	—	—
Eu	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	0.01	—	0.01	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Gd	0.01	—	0.04	0.07	0.04	—	0.08	—	0.01	—	0.03	—	0.06	—	—	0.04	—	—
Tb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	0.00	0.01	—	0.01	0.01
Dy	—	—	—	—	0.01	0.02	0.03	—	0.05	0.06	—	—	0.01	0.01	—	—	—	0.03
Ho	—	—	0.02	—	—	—	—	0.01	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—
Er	0.04	0.01	—	—	0.02	0.01	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	0.03	—	0.01
Tm	—	0.01	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01	—	0.01	—
Yb	—	—	—	0.04	0.01	—	0.01	—	—	0.02	0.03	—	—	0.11	0.04	—	0.04	—
Lu	0.01	—	—	—	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.01	—
Hf	—	—	0.05	—	—	0.03	0.03	0.04	0.01	—	0.03	—	0.03	—	—	0.08	0.01	—
W	—	—	—	0.09	—	—	—	—	0.05	0.04	0.01	—	0.02	0.07	—	0.03	0.02	0.01
Pb	0.02	—	—	0.02	—	0.01	0.02	—	0.03	0.01	—	0.02	—	—	0.05	0.04	0.01	0.02
Th	—	—	—	0.01	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—
U	—	—	—	—	0.01	0.01	—	—	0.01	—	—	0.02	0.01	0.01	—	0.02	0.01	0.01

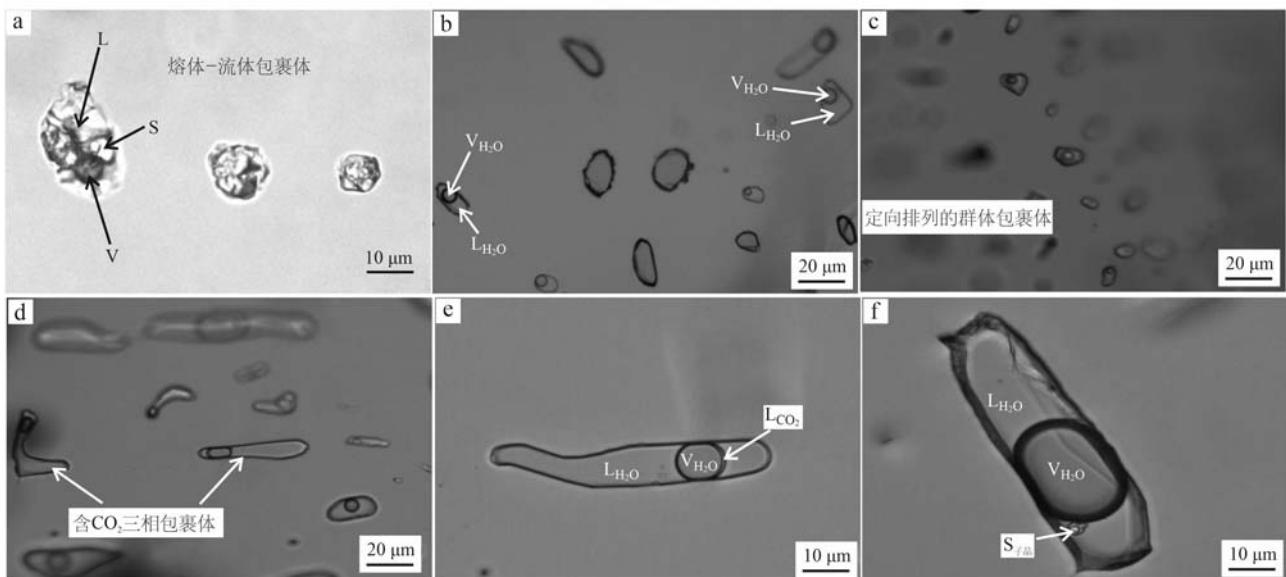


图 4 海蓝宝石中包裹体类型

Fig. 4 Types of inclusions in aquamarine

a—熔融-流体包裹体; b—气液两相包裹体; c—定向排列的流体包裹体群; d—含 CO_2 三相包裹体; e—含 CO_2 三相流体包裹体;
f—含盐类子晶包裹体; L—液相; V—气相; S—子矿物

a—melt-fluid inclusions; b—gas-liquid two-phase inclusions; c—a group of orientally-arranged fluid inclusions; d—three-phase fluid inclusions containing CO_2 ; e—three phase fluid inclusion containing CO_2 ; f—saline-bearing daughter inclusion; L—liquid phase; V—gaseous phase; S—daughter mineral

体包裹体大小约为 $10\sim18\ \mu\text{m}$, 方形-不规则形状, 由压缩的气泡、结晶质硅酸盐子矿物和流体相组成(图 4a)。含子晶流体多相流体包裹体为长条状, $20\sim30\ \mu\text{m}$, 含气液两相和极小透明的子矿物(图 4f)。气液两相包裹体大小为 $5\sim30\ \mu\text{m}$ 不等, 大部分呈椭圆形, 由气相和液相组成(图 4b、4c)。含 CO_2 三相流体包裹体为长条管状, 可达 $50\sim60\ \mu\text{m}$, 由 H_2O 、气相和液相 CO_2 组成(图 4d、4e)。

对 80 个不同类型包裹体进行了测温, 含子晶多相流体包裹体均一温度为 $295.81\%\sim347.28^\circ\text{C}$, 盐度为 $2.41\%\sim11.22\%$; 气液两相包裹体均一温度为 $220.56\sim400.21^\circ\text{C}$, 盐度为 $0.53\%\sim13.83\%$; 含 CO_2 三相包裹体均一温度为 $228.56\sim379.26^\circ\text{C}$, 盐度为 $2.41\%\sim13.18\%$; 熔体-流体包裹体加热至 550°C 仍然未能均一, 估计均一温度 $>550^\circ\text{C}$ 。

4 讨论

4.1 海蓝宝石熔-流体阶段的结晶条件

海蓝宝石结晶时捕获了熔体-流体(M-FI)和流体包裹体(FI), 这些包裹体分别集中在晶体不同的

位置: ① 熔体-流体包裹体在根部-中间部位富集, 代表伟晶岩演化早-中期(岩浆阶段或岩浆-热液的过渡阶段)结晶阶段; ② 流体包裹体主要在中部-边部富集, 为伟晶岩演化晚期(岩浆期后热液阶段)结晶阶段(图 5)。以上包裹体主要呈孤立存在或者呈群存在, 但不在矿物裂隙中发育, 大部分能够代表原生包裹体。也有部分流体包裹体呈串珠状存在于海蓝宝石裂隙中, 为次生流体包裹体, 但也能够代表热

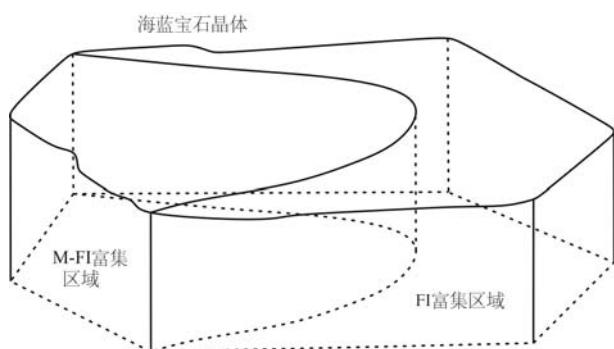


图 5 不同类型包裹体在海蓝宝石晶体中分布示意图

Fig. 5 Distribution of different types of inclusions in aquamarine crystals

液阶段。集合前人对库吉尔特伟晶岩分带规律,研究所用海蓝宝石样品可能产出于伟晶岩的IV(中粒伟晶岩带)或V(钠长石化小块体伟晶岩带)带中。对海蓝宝石中不同阶段捕获的流体包裹体测温,早-中期捕获的熔融包裹体和熔-流体包裹体均一温度>550℃;捕获的流体包裹体均一温度220~400℃、盐度0~14%,密度0.6~0.9 g/cm³(图6),热液流体属

于中-高温、中-低盐度的H₂O-NaCl-CO₂体系。温度盐度变化特征说明伟晶岩岩浆演化过程中盐度变化不大,但温度变化较大,海蓝宝石的结晶主要受控于温度下降引起。本次对库吉尔特伟晶岩中海蓝宝石流体包裹体的特征与前人对可可托海地区3号脉伟晶岩体中绿柱石中流体包裹体的发育特征较为一致(卢焕章等,1996,2004)。

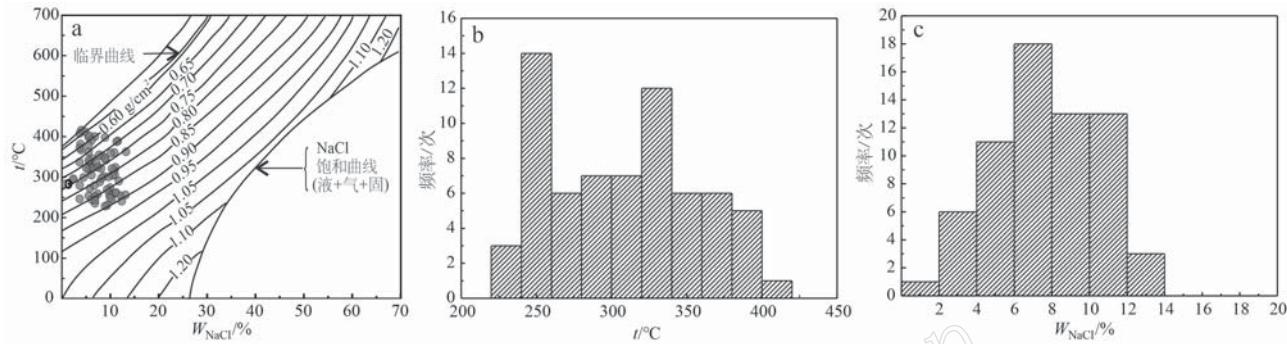


图6 海蓝宝石中流体包裹体T-W-ρ相图(a)及温度(b)、盐度(c)直方图(据Bodnar, 1983)

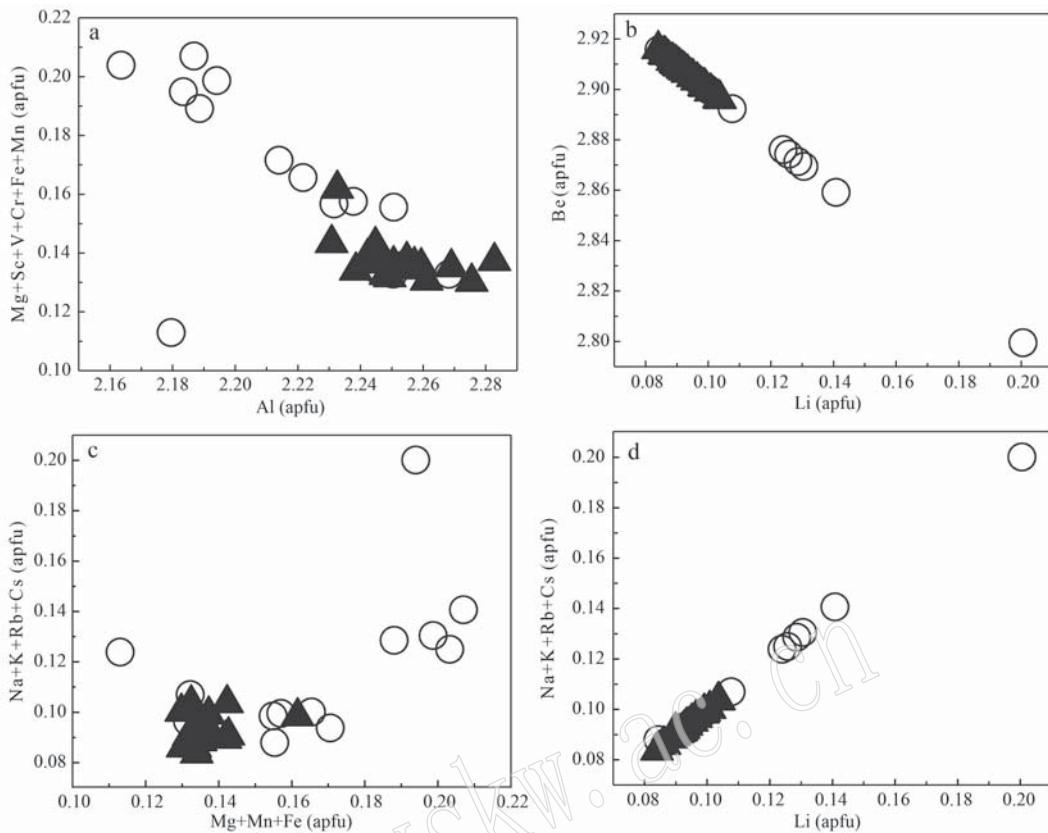
Fig. 6 T-W-ρ phase diagram (a) and temperature (b), salinity (c) histograms of fluid inclusions in aquamarine (modified after Bodnar, 1983)

包裹体的分布特征以及温度盐度分析证明了库吉尔特海蓝宝石结晶始于伟晶岩演化的早-中期(岩浆/岩浆-流体过渡阶段),于晚期(岩浆期后热液阶段)完全形成,历经伟晶岩较为完整的演化过程。因此,本次研究海蓝宝石的原位主、微量元素,同时结合了结晶学和流体包裹体发育的特征;在海蓝宝石根部且熔体-流体包裹体发育部分进行测试,代表早-中阶段的成分特点;在海蓝宝石中段和边部且流体包裹体发育部分的区域测试,代表了热液阶段的成分特点。

4.2 海蓝宝石的晶体化学和元素替代

海蓝宝石属绿柱石族矿物,其理论矿物化学式为Be₃Al₂[Si₆O₁₈],是具有环状硅氧骨干的铍铝硅酸盐矿物,由[SiO₄]四面体组合而成的六方环[Si₆O₁₈]垂直于绿柱石晶体c轴排列,六方环成层堆叠又形成了与晶体c轴平行的中心通道,层与层之间由分布在六方环外侧的[AlO₆]八面体和[BeO₄]四面体连接,这种结构使得矿物中可以发生多种类质同象替代(Uher et al., 2010),替代公式写作:^{CH}(K,Li,Na,Rb,Cs,H₂O,He,Ar)^{T(2)}(Be,Li)₃⁰(Al,Sc,Cr,V,Fe,Mg,Mn)₂^{T(1)}(Si₆O₁₈) (Franz and Morteani, 2002)。根据替代公式可以划分3种不同的替代模式:第1种T(2)位四面体型替代,Li⁺主要替代

[BeO₄]四面体中的Be;第2种O位八面体替代,Fe³⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Cr³⁺、V³⁺、Ga³⁺、Ti²⁺、Mg²⁺主要占据[AlO₆]八面体的位置;第3种CH位的中心通道替代,由H₂O、CO₂和一些惰性气体以及K⁺、Na⁺、Cs⁺、Rb⁺等离子主要作为电价补偿占据通道(Aurisicchio et al., 1988; Černý, 2002; Wang et al., 2009; Uher et al., 2010)。常见替代公式如下:① Na⁺+(Fe²⁺/Mg²⁺)→Al³⁺,Ca²⁺+2(Fe²⁺/Mg²⁺)→2 Al³⁺,为通道-八面体替代;② (Na⁺/Cs⁺)+Li⁺→Be²⁺,(Na⁺/Cs⁺)+Al³⁺→Si⁴⁺为通道-四面体替代;③ Cs⁺→Na⁺为通道中碱金属阳离子的置换。利用元素含量变化分析库吉尔特地区海蓝宝石晶体内部的替代机制(Gaston et al., 2019),对比各元素间的相关性发现,Al与过渡族金属元素(R²⁺+R³⁺)负相关性较好(图7a),说明在海蓝宝石晶体中过渡族元素(Fe、Mg、Mn、Cr、V、Sc)以替代Al³⁺的方式进入矿物晶格中;图7c中过渡族金属元素(R²⁺+R³⁺)与碱金属元素(R⁺)间正相关性明显,这是由于替代发生时,碱金属元素作为补偿进入矿物中心通道保持电荷平衡,该现象说明绿柱石矿物晶格内发生了通道-八面体替代。在Li-Be四面体替代机制中,岩浆/岩浆-热液阶段Li和Be之间存在负相关关系(图7b),

图 7 海蓝宝石晶体内部替代模式(Uher *et al.*, 2010; Gaston *et al.*, 2019)Fig. 7 Internal substitution pattern of aquamarine crystals(Uher *et al.*, 2010; Gaston *et al.*, 2019)

a—Al 八面体位置的替代机制; b—Li 四面体位置的替代机制; c—过渡金属与碱金属之间的补偿关系; d—Li 与碱金属间的补偿关系
 a—Al octahedral position substitution; b—Li tetrahedral position substitution; c—compensation relationship between transition metals and alkali metals; d—compensation relationship between Li and alkali metals

且 Li 与碱金属元素间呈正相关(图 7d),说明在海蓝宝石结晶过程中亦有通道-四面体替代发生,且晚期流体中碱金属大量富集,Li 取代程度加强,Be 含量减少(Gaston *et al.*, 2019)。海蓝宝石矿物在岩浆-热液、岩浆期后热液阶段替代关系的差异是受到地球化学环境差异引起的,通常体现在伟晶岩演化程度、热液相组成以及矿物生长过程的物理化学条件等发生变化(Černý, 2002; London and Evensen, 2002; Sardi and Heimann, 2014),而本文所研究海蓝宝石的此种变化很可能与海蓝宝石的形成环境有关。

绿柱石呈现的颜色是由矿物晶体内部的微量元素组合决定的,通常 Fe、Mg、Cr 和 V 元素含量会影响绿柱石的颜色(Gaston *et al.*, 2019),其中 Fe^{2+} 导致绿柱石呈淡蓝色, Fe^{3+} 影响绿柱石呈现黄绿色,Mg²⁺含量越高绿柱石颜色越深, Cr³⁺ 和 V³⁺ 在绿柱石矿物晶格所占比例和其余元素叠加导致绿柱石呈现出翠

绿色、蓝绿色和黄绿色(Vianna *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2019; 吴晓等, 2023)。库吉尔特产出海蓝宝石,其微量元素中过渡族元素 Cr、V 的含量很低,而 Fe 含量高(图 8),说明 Fe^{2+} 是导致库吉尔特绿柱石矿物呈现淡蓝色的主要原因, $\text{Fe}^{2+} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 为 Fe 进入绿柱石矿物晶格的方式。

前人研究认为,高度演化伟晶岩中结晶的绿柱石碱金属含量较高而过渡族金属元素含量低,致使绿柱石形成蓝色、粉色、无色;变质成因的绿柱石则含有更高的 Cr 与 V,导致颜色更为翠绿(Barton and Young, 2002; 董京娱等, 2023)。库吉尔特地区海蓝宝石微量元素中,过渡族金属元素含量变化范围 $\text{Fe}(800 \times 10^{-6} \sim 6500 \times 10^{-6})$ 、 $\text{Mg}(450 \times 10^{-6} \sim 3000 \times 10^{-6})$ 、 $\text{Mn}(0 \sim 1000 \times 10^{-6})$ (图 9a~9c),碱金属元素含量变化范围 $\text{Li}(500 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6})$ 、 $\text{Na}(500 \times 10^{-6} \sim 4000 \times 10^{-6})$ 、 $\text{K}(50 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6})$ 、 $\text{Cs}(450 \times 10^{-6} \sim 3500 \times 10^{-6})$ (图 9d~9f),其碱金属含量高于

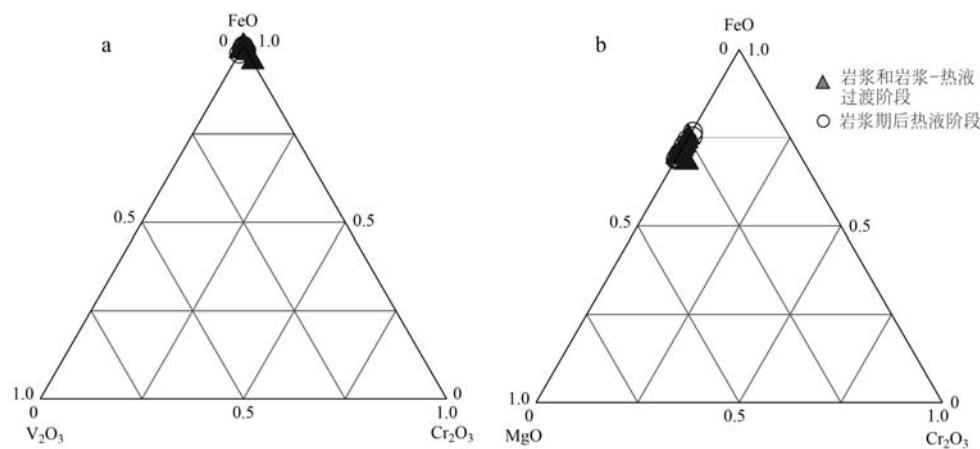


图8 海蓝宝石致色因素分析三元图解(Gaston *et al.*, 2019)
Fig. 8 Trichromatic diagram of aquamarine color factors analysis (Gaston *et al.*, 2019)

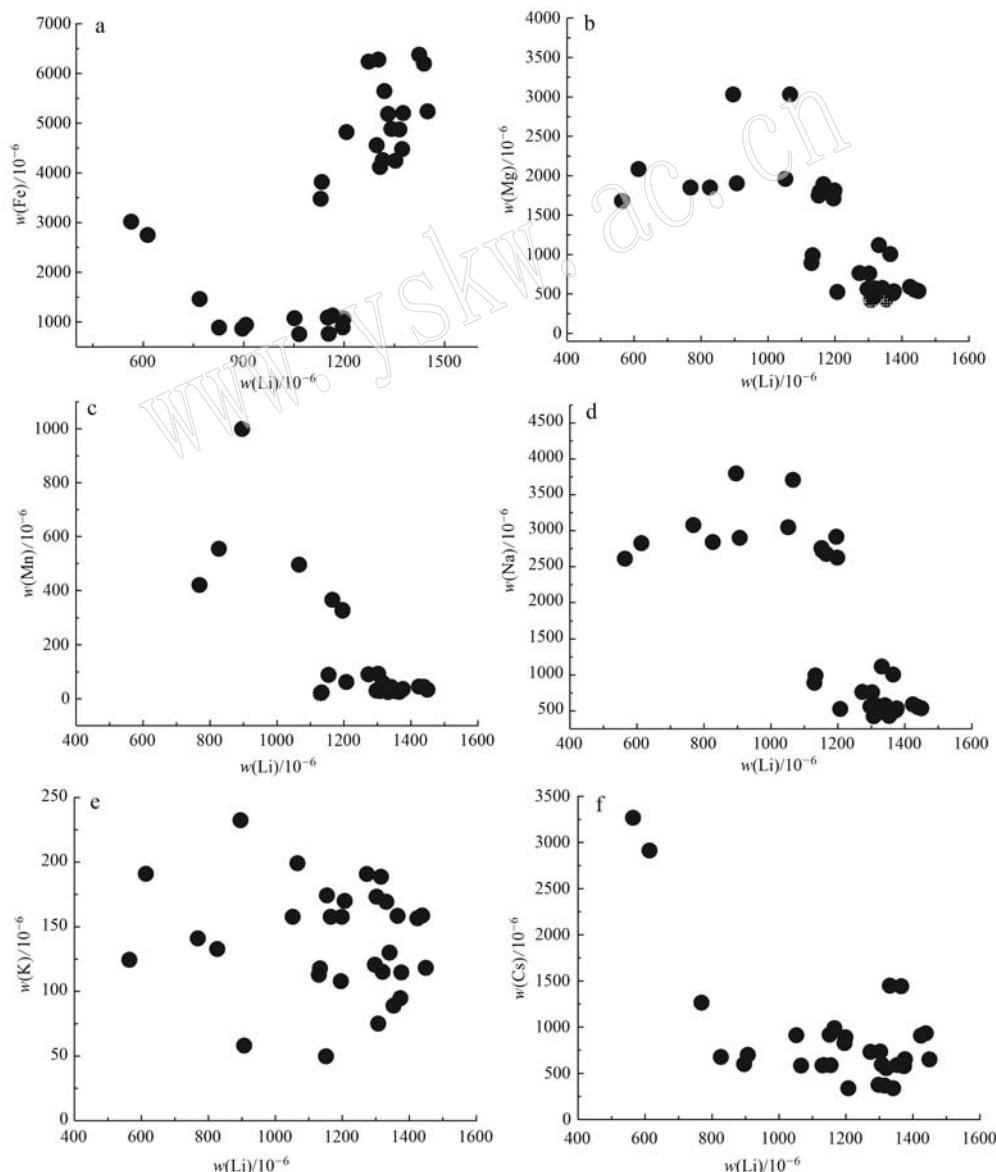


图9 库吉尔特海蓝宝石晶体中微量元素散点图变化
Fig. 9 Change of alkali metal and transition metal trace elements in aquamarine crystals

变质岩中的绿柱石(Groat *et al.*, 2008; Aurisicchio *et al.*, 2018),微量元素组成更接近可可托海3号脉伟晶岩体中的绿柱石(Wang *et al.*, 2009)。

4.3 海蓝宝石元素含量变化对伟晶岩演化过程转变的指示

根据前述位置定位出海蓝宝石的早/中阶段和晚期热液阶段(图5),得到的成分测试结果显示,碱金属元素Fe、Mg、Mn含量和过渡族金属元素Li、Na、Cs、K含量从岩浆期到热液期均呈增长的趋势(图10)。矿物内微量元素的含量通常取决于矿物的结构和结晶时所处的地球化学环境(Bačík *et al.*, 2021)。伟晶岩岩浆演化是碱金属(Li、Na、K、Cs等)逐渐富集而过渡金属(Fe、Mg、Mn等)逐渐降低的过程(王贤觉, 1980; Černý, 1991; 朱金初等, 2000; 王汝成等, 2019),因此,通过绿柱石矿物中Li、Na、Cs、Fe和Mg的含量的变化可以用来指示矿物和主岩的分馏和演化程度(Uher *et al.*, 2010)。其中,Li是典型的亲石元素,在岩浆过程中表现为中度不相

容元素,在岩浆演化过程中Li倾向富集于晚期流体中,通常伴随着挥发分的富集而增加,因此在晚期结晶的伟晶岩矿物中会具有较高含量的Li(Barnes *et al.*, 2012; 章荣清等, 2016; 张辉等, 2021; 薛颖瑜等, 2021),研究区海蓝宝石也整体表现出从早期至晚期Li含量的增加。FeO、MgO和MnO含量变化可以用来指示伴生矿物(如铌钽矿物、含铁黑电气石)成矿,亦可以用来指示岩浆分异演化程度(周起凤等, 2019)。伴随岩浆演化过程中含Fe黑电气石和铌钽矿物先结晶,体系中Fe、Mg和Mn含量降低,在晚阶段结晶的绿柱石中过渡族金属元素应低于早期岩浆阶段结晶的绿柱石,研究区海蓝宝石过渡族金属元素变化与之相反。此外,在封闭的伟晶岩岩浆中结晶出的绿柱石,其Cs/Na和Mg/Fe值应呈负相关的变化趋势(Uher *et al.*, 2010; 陶湘媛等, 2020; 罗丽萍等, 2021),且随岩浆演化程度增加Cs/Na值降低,而Mg/Fe值升高。但库吉尔特海蓝宝石在伟晶岩演化的不同阶段Cs/Na和Mg/Fe值的负相关性

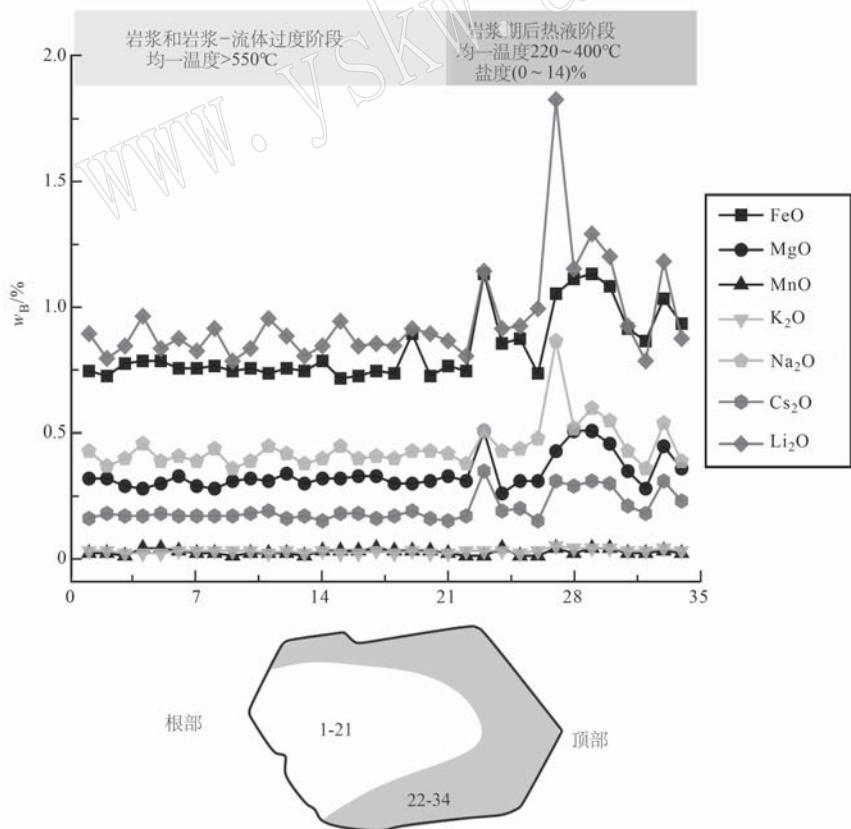


图10 海蓝宝石晶体结晶阶段的元素含量变化

Fig. 10 The change of element content in different crystallization stages of aquamarine crystals

白色区域—岩浆-热液过渡阶段结晶;浅灰色区域—岩浆期后热液阶段结晶

white area—magma-hydrothermal transition phase crystallization; light gray area—post-magmatic hydrothermal phase crystallization

并不明显(图11),这说明该伟晶岩演化环境并非封闭体系。

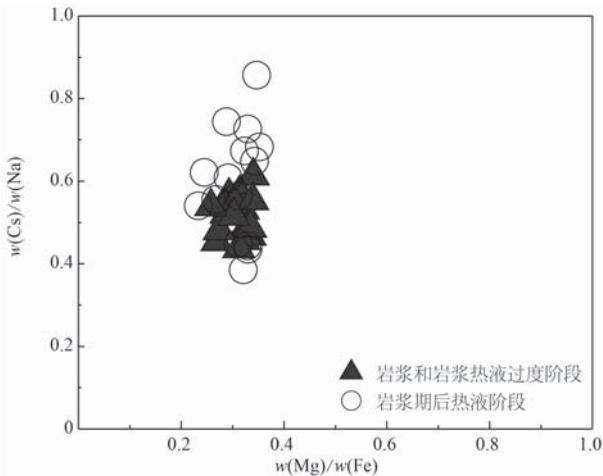


图11 海蓝宝石晶体(Cs/Na)-(Mg/Fe)相关性图解
(Uher et al., 2010; 罗丽萍等, 2021)

Fig. 11 Correlation diagram of (Cs/Na)-(Mg/Fe) in aquamarine crystals (Uher et al., 2010; Luo et al., 2021)

库吉尔特伟晶岩体中结晶的海蓝宝石,在伟晶岩演化的岩浆/岩浆-流体过渡阶段碱金属(Li、Na、K、Cs)、过渡族金属(Fe、Mg、Mn)元素的含量变化相对稳定,而进入岩浆期后热液阶段碱金属、过渡族金属元素含量陡增,且呈现波动式的变化(图10)。阿尔泰地区的板块运动在古生代长期处于挤压俯冲增生的过程,可能造成地球深部物质喷发、溢流等强烈的地质活动(牛贺才等, 2006; 张海祥等, 2008),结合上述讨论中该地区伟晶岩演化并非完全封闭的体系,推测岩浆期后热液阶段有深部岩浆房富集Fe、Mg、Mn元素的热液流体呈脉动式的注入,导致伟晶岩岩浆流体原有成分发生改变,从而形成具有该元素含量变化特征的海蓝宝石。

5 结论

(1) 库吉尔特中海蓝宝石经历较为完整的岩浆演化过程,在正岩浆阶段和热液流体出熔阶段捕获的熔体-流体包裹体均一温度>550°C,岩浆期后热液阶段捕获的流体包裹体均一温度220~400°C,盐度0~14%,密度0.6~0.9 g/cm³,热液流体属于中-高温、中-低盐度的H₂O-NaCl-CO₂体系,随岩浆演化过程转变各个阶段捕获的流体包裹体均一温度逐渐降低。

(2) 库吉尔特伟晶岩中的海蓝宝石由Fe元素

主导致色,其形成过程中发生通道-八面体替代[以Fe²⁺替换八面体(O)位置的Al³⁺, Fe²⁺+Na⁺→Al³⁺]是该绿柱石矿物呈现蓝色的主要原因。

(3) 在岩浆和岩浆-热液转化阶段,过渡族金属元素(Fe、Mg、Mn)、碱金属元素(Li、Na、K、Cs)含量低,进入岩浆期后热液阶段这些金属元素含量增加且波动,从而推测,该伟晶岩岩浆的演化过程处于非完全封闭的体系,岩浆期后热液阶段仍然有深部岩浆房热液流体呈脉动式注入。

References

- Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O, et al. 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl[J]. American Mineralogist, 73(7/8): 826~837.
- Aurisicchio C, Aida M C, Laura M, et al. 2018. Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes [J]. Ore Geology Reviews, 94 (2 018): 351~366.
- Bai F, Pan H H and Li X M. 2019. Replacement degree of Al³⁺ and Cr/V ratio in high-V emeralds from Malipo, Yunnan, China [J]. Arabian Journal of Geosciences, 12: 377~385.
- Bai Yingxiong, Shen Ping, Cao Chong, et al. 2021. Geochemical characteristics and significance of apatite from the Koktokay pegmatitic rare-metal deposit, Altay, Xinjiang[J]. Acta Petrologica Sinica, 37(9): 2 843~2 860 (in Chinese with English abstract).
- Bačík P, Fridrichová J, Uher P et al. 2021. Beryl crystal chemistry and trace elements: Indicators of pegmatite development and fractionation (Damara Belt, Namibia)[J]. Lithos, 404~405: 106441.
- Barnes E M, Weis D and Groat L A. 2012. Significant Li isotope fractionation in gechemically evolved rare element-bearing pegmatites from the Little Nahanni Pegmatite Group, NWT, Canada[J]. Lithos, 132~133: 21~36.
- Barton M D and Young S. 2002. Non-pegmatitic deposits of beryllium: Mineralogy, geology, phase equilibria and origin [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 50(1): 591~691.
- Bodnar R J. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters PVTX properties of inclusion fluids [J]. Economic Geology, 78: 535~542.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 57: 683~684.
- Cai K D, Sun M, Yuan C, et al. 2011. Prolonged magmatism, juvenile nature and tectonic evolution of the Chinese Altai, NW China: Evi-

- dence from zircon U-Pb and Hf isotopic study of Paleozoic granitoids [J]. *Journal of Structural Geology*, 42: 949~968.
- Carl A F, Myles F, Alexander U F, et al. 2016. Aquamarine from Stoneham and Vicinity, Oxford County, Maine[J]. *Rocks & Minerals*, 91: 28~33.
- Černý P. 1991. Rare-element granitic pegmatites. Part I : Anatomy and internal evolution of pegmatic deposits[J]. *Geoscience Canada*, 18(2) : 49 ~67.
- Černý P. 2002. Mineralogy of Beryllium in Granitic Pegmatites[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50(1) : 405~444.
- Ding Xin and Li Jiankang. 2015. The characteristics of fluid and melt inclusions in the Asikaerte deposit in Xinjiang Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(supplementary issue) : 573~574 (in Chinese).
- Dong Jingyu, Huang Fan and Wang DENGHONG. 2023. Geochemical characteristics and geological significance of beryl in different types of beryllium deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(7) : 2 153~2 166 (in Chinese).
- Franz G and Morteani G. 2002. Be-minerals: Synthesis, stability, and occurrence in metamorphic rocks[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50(1) : 551~589.
- Gaston G, Lee A G, Dan M, et al. 2019. Emerald deposits: A review and enhanced classification[J]. *Minerals*, 9(105) : 1~63.
- Groat L A, Giuliani G, Marshall D D, et al. 2008. Emerald deposits and occurrences: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 34: 87~112.
- Jiang Y, Li J K, Li P, et al. 2023. Geochemical and spectroscopic features of beryl (Aquamarine) from Renli No. 5 Pegmatite in Hunan, Central China[J]. *Minerals*, 13(336) : 2~21.
- Li Jiankang, Li Peng, Yan Qinggao, et al. 2021. History of granitic pegmatite research in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(10) : 2 996 ~3 016 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiankang, Zou Tianren, Wang DENGHONG, et al. 2017. A review of beryllium metallogenetic regularity in China[J]. *Mineral Deposits*, 36(4) : 951~978 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenchang, Li Jianwei, Xie Guiqing, et al. 2022. Critical minerals in China: Current status, research focus and resource strategic analysis [J]. *Earth Science Frontiers*, 29(1) : 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Li Z L, Zhang W L, Yang R Y, et al. 1999. Analysis of chemical composition of melt inclusion of beryl in pegmatite and discovery of zinc-spinel by electronic probe[J]. *Chinese Science Bulletin*, 44(21) : 2 004~2 010.
- Lin Longhua, Xu Jiuhua, Wei Hao, et al. 2012. SRXRF study of fluid inclusions on beryl from the Koktokay No. 3 pegmatite vein, Altay, Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(4) : 603 ~611 (in Chinese with English abstract).
- Liu Bin and Shen Kun. 2000. Characteristics, formation conditions and distinguishing specialization of inclusions in the aquamarines in Xinjiang[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4) : 633 ~638 (in Chinese with English abstract).
- Liu Guobin and Guo Jiugao. 1985. Growth process and origin of colour-banding tourmaline from Xinjiang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 5(3) : 199~208 (in Chinese).
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemica Geology*, 1~2: 34~43.
- Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Li Ming, et al. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples[J]. *Chinese Science Bulletin*, 58; 3 863~3 878 (in Chinese).
- Lu Huanzhang, Fan Hongrui, Ni Pei, et al. 2004. Fluid Inclusion[M]. Beijing: Science Press, 1~487 (in Chinese).
- Lu Huanzhang, Wang Zhonggang and Li Yuansheng. 1996. Magma/fluid transition and genesis of pegmatite dike No. 3 at Altay, Xinjiang[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 16(1) : 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Luo Liping, Hu Junliang, Tan Hongqi, et al. 2021. Mineralogical characteristics of the pegmatite type beryl in Shangjigong, western Sichuan Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (5) : 113~119 (in Chinese).
- London D and Evensen J M. 2002. Beryllium in Silicic Magmas and the Origin of Beryl-Bearing Pegmatites[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50(1) : 445~486.
- Niu Hecai, Yu Xueyuan, Xu Jifeng, et al. 2006. Late Paleozoic Volcanism and Mineralization in Altai, Xinjiang, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~82 (in Chinese).
- Qin Kechang, Zhou Qifeng, Tang Dongmei, et al. 2021. The emplacement mechanism, melt-fluid evolution, rare-element metallogenesis and puzzles of the Koktokay No. 3 pegmatite rare elemental deposit, Altai[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(10) : 3 039~3 053 (in Chinese).
- Ren Baoqin, Zhang Hui, Tang Yong, et al. 2011. LA-ICPMS U-Pb zircon geochronology of the Altai pegmatites and its geological significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(3) : 587~596 (in Chinese).
- Sardi F G and Heumann A. 2014. Pegmatitic beryl as indicator of melt evolution: Example from the velasco district, pampeana pegmatite province, Argentina, and review of worldwide occurrences[J]. *Canadian Mineralogist*, 52(5) : 1~24.
- Tao Xiangyuan, Xie Lei, Wang Rucheng, et al. 2020. Mineralogical characteristics of beryl: A case study of the beryls from Cuona and Qomolangma district in Himalaya[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Science)*, 56(6) : 815~829 (in Chinese with English abstract).
- Thomas R, Davidson P and Badanina E. 2009. A melt and fluid inclusion assemblage in beryl from pegmatite in the Orlovka amazonite granite,

- East Transbaikalia, Russia: Implications for pegmatite-forming melt systems[J]. *Mineralogy and Petrology*, 96(3/4): 129~140.
- Tian Run, Zhang Hui, Lü Zhenghang, et al. 2021. Mineralogical characteristics of micas in the Xiaohusite No. 91 pegmatite dyke in the Koktokay area, Xinjiang and their geological significances[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(6): 593~609 (in Chinese with English abstract).
- Tian Y, Qin K Z, Zhou Q F, et al. 2016. Structural control on the shape of intrusions in the Koktokay ore district, Chinese Altai, north western China[J]. *Journal of Structural Geology*, 83: 85~102.
- Uher P and Benko P. 1997. Beryl-columbite pegmatite in the Dúbrava deposit, Nízke Mountains[J]. *Nature Carpat*, 38: 181~184.
- Uher P, Chudík P, Bačík P, et al. 2010. Beryl composition and evolution trends: An example from granitic pegmatites of the beryl-columbite subtype, Western Carpathians, Slovakia[J]. *Journal of Geosciences*, 55: 69~80.
- Viana R R, Jordt- Evangelista H, Magela da Costa G, et al. 2002. Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Ferais, Brazil[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(10): 668~679.
- Wang R C, Che X D, Zhang W L, et al. 2009. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na, Cs-rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China)[J]. *European Journal of Mineralogy*, 21(4): 795~809.
- Wang Rucheng, Xie Lei, Zhu Zeying, et al. 2019. Micas: Imprtant indicators of granite-pegmatite-related rare-metal mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 69~75 (in Chinese with English abstract).
- Wang Xianjue. 1980. The evolution of Alkali elements and the division of geochemical stages at certain pegmatic vein No. 3, Xinjiang, China [J]. *Geochimica*, 2: 186~191 (in Chinese).
- Wang Xianjue, Zou Tianren, Xu Jianguo, et al. 1981. Studies on Altai Pegmatite Minerals[M]. Beijing: Science Press, 1~140 (in Chinese).
- Wei Xianfeng and Lü Yaning. 2020. Geological characteristics and prospecting prospect of Kuruerte granite-pegmatitic rare metal deposit[J]. *Metallurgy and Materials*, 40(2): 21~25 (in Chinese).
- Wu Xiao, Han Xiaozhen, Feng Xiqi, et al. 2023. Site occupancy and coloring mechanisms of iron ions in beryl[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 42(4): 577~590 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yaochen, Lu Huan and Rao Can. 2019. Mineralogical behavior of Lithium and its implications from the Xiekusite pegmatite, Altay, Xinjiang[J]. *Geological Journal of China Universities*, 25(3): 321~332 (in Chinese with English abstract).
- Xue Yingyu, Liu Haiyang and Sun Weidong. 2021. The geochemical properties and enrichment mechanism of lithium[J]. *Geotectonica et Metallogenesis*, 45(6): 1 202~1 215 (in Chinese).
- Yu Xiaoyan, Long Zhengyu, Zhang Yi, et al. 2022. In-situ micro-analy-
- sis and application in gemmology based on LA-(MC)-ICP-MS[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 24(5): 134~145 (in Chinese).
- Yu Xiaoyan, Zheng Yuyu, Zhang Tingya, et al. 2020. The genesis of color zonation of emerald from Dayakou, Yunnan Province: Implication for multi-stage mineralization[J]. *Earth Science Frontiers*, 27(5): 116~125 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Haixiang, Niu Hecai, Shen Xiaoming, et al. 2008. Late Paleozoic tectonic evolution and polymetallic ore-forming processes in southern Altay and northern Junggar[J]. *Mineral Deposits*, 27(5): 596~604 (in Chinese).
- Zhang Hui, Lü Zhenghang and Tang Yong. 2019. Metallogeny and prospecting model as well as prospecting direction of oegmatite-type rare metal ore deposits in Altay orogenic belt, Xinjiang[J]. *Mineral Deposits*, 38(4): 792~814 (in Chinese).
- Zhang Hui, Lü Zhenghang and Tang Yong. 2021. A review of LCT pegmatite and its lithium ore genesis[J]. *Acta Geologica Sinica*, 95(10): 2 955~2 970 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Rongqing, Lu Jianjun, Wang Rucheng, et al. 2016. Petrogenesis of W- and Sn-bearing granites and the mechanism of their metallogenic diversity in the Wangxianling area, southern Hunan Province[J]. *Geochimica*, 45(2): 105~132 (in Chinese).
- Zhao J Y, Zhang H, Tang Y, et al. 2017. Ore-forming elements diffusion and distribution in the altered host rock surrounding the Koktokay No. 3 Pegmatite in the Chinese Altay[J]. *Acta Geochimica*, 36(2): 151~165.
- Zheng Y Y, Yu X Y, Guo H S, et al. 2019. Major and trace element geochemistry of Dayakou vanadium-dominant emerald from Malipo (Yunnan, China): Genetic model and geographic origin determination[J]. *Minerals*, 9(777): 1~30.
- Zhou Qifeng, Qin Kezhang, Tang Dongmei, et al. 2013. Mineralogy and significance of micas and feldspars from the Koktokay No. 3 pegmatitic rare-element deposit, Altai[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(9): 3 004~3 022 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Qifeng, Qin Kezhang, Tang Dongmei, et al. 2019. Mineralogical characteristics and significance of beryl from the rare-element pegmatites in the Lushi County, East Qinling, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(7): 1 999~2 012 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Jinchu, Wu Changnian, Liu Changshi, et al. 2000. Magmatic-hydrothermal evolution and genesis of Koktokay No. 3 rare metal pegmatite dyke, Altai, China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(1): 40~52 (in Chinese with English abstract).
- Zou Tianren. 1996. Color formation mechanism and controlling factors of Chinese Aquamarine[J]. *Mineral Deposits*, 15(S): 55~61 (in Chinese with English abstract).
- Zou Tianren and Li Changqing. 2006. Rare and Rare Earth Metal Deposits in Xinjiang, China[M]. Beijing: Geological Publishing House,

1~284 (in Chinese).

593~609.

王汝成, 谢磊, 诸泽颖, 等. 2019. 云母: 花岗岩-伟晶岩稀有金属成矿作用的重要标志矿物 [J]. 岩石学报, 35(1): 69~75.

王贤觉. 1980. 新疆阿尔泰三号伟晶岩脉的演化与地球化学阶段的划分 [J]. 地球化学, 2: 186~191.

王贤觉, 邹天人, 徐建国, 等. 1981. 阿尔泰伟晶岩矿物研究 [M]. 北京: 科学出版社. 1~140.

魏贤峰, 吕亚宁. 2020. 库汝尔特花岗伟晶岩型稀有金属矿地质特征及找矿前景 [J]. 冶金与材料, 40(2): 21~25.

吴晓, 韩孝朕, 冯锡淇, 等. 2023. 绿柱石中铁离子的晶格占位及致色作用 [J]. 岩石矿物学杂志, 42(4): 577~590.

徐遥辰, 卢免, 饶灿. 2019. 新疆阿尔泰协库斯特伟晶岩中锂的矿物化学行为及其启示 [J]. 高校地质学报, 25(3): 321~332.

薛颖瑜, 刘海洋, 孙卫东. 2021. 锂的地球化学性质与富集机理 [J]. 大地构造与成矿学, 45(6): 1202~1215.

余晓艳, 龙政宇, 张艺, 等. 2022. 基于 LA-(MC)-ICP-MS 的宝石原位微区分析技术及其应用 [J]. 宝石和宝石学杂志, 24(5): 134~145.

余晓艳, 郑育宇, 张婷雅, 等. 2020. 云南大丫口祖母绿颜色环带成因对多阶段成矿的指示意义 [J]. 地学前缘, 27(5): 116~125.

张海祥, 牛贺才, 沈晓明, 等. 2008. 阿尔泰造山带南缘和准格尔板块北缘晚古生代构造演化及多金属成矿作用 [J]. 矿床地质, 27(5): 596~604.

张辉, 吕正航, 唐勇. 2019. 新疆阿尔泰造山带中伟晶岩型稀有金属矿床成矿规律、找矿模型及找矿方向 [J]. 矿床地质, 38(4): 792~814.

张辉, 吕正航, 唐勇. 2021. LCT型伟晶岩及其锂矿床成因概述 [J]. 地质学报, 95(10): 2955~2970.

章荣清, 陆建军, 王汝成, 等. 2016. 湘南王仙岭地区中生代含钨与锡花岗岩的岩石成因及其成矿差异机制 [J]. 地球化学, 45(2): 105~132.

周起凤, 秦克章, 唐冬梅, 等. 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.

周起凤, 秦克章, 唐冬梅, 等. 2019. 东秦岭卢氏稀有金属伟晶岩的绿柱石矿物学特征及其指示意义 [J]. 岩石学报, 35(7): 1999~2012.

朱金初, 吴长年, 刘昌实, 等. 2000. 新疆阿尔泰可可托海 3 号脉伟晶岩脉岩浆-热液演化和成因 [J]. 高校地质学报, 6(1): 40~52.

邹天人. 1996. 中国海蓝宝石的成色机理及控制因素 [J]. 矿床地质, 15(增刊): 55~61.

邹天人, 李庆昌. 2006. 中国新疆稀有及稀土金属矿床 [M]. 北京: 地质出版社. 1~284.

附中文参考文献

- 白应雄, 申萍, 曹冲, 等. 2021. 新疆阿尔泰可可托海伟晶岩型稀有金属矿床中磷灰石地球化学特征及意义 [J]. 岩石学报, 37(9): 2843~2860.
- 丁欣, 李建康. 2015. 新疆阿斯喀尔特铍矿床的流体和熔体包裹体特征成矿机制研究 [J]. 矿物学报, 35(增刊): 573~574.
- 董京娱, 黄凡, 王登红. 2023. 不同类型铍矿床中绿柱石的地球化学特征及其地质意义 [J]. 岩石学报, 39(7): 2153~2166.
- 李建康, 李鹏, 严清高, 等. 2021. 中国花岗伟晶岩的研究历史及发展态势 [J]. 地质学报, 95(10): 2996~3016.
- 李建康, 邹天人, 王登红, 等. 2017. 中国铍矿成矿规律 [J]. 矿床地质, 36(4): 951~978.
- 李文昌, 李建威, 谢桂青, 等. 2022. 中国关键矿产现状、研究内容与资源战略分析 [J]. 地学前缘, 29(1): 1~13.
- 林龙华, 徐九华, 魏浩, 等. 2012. 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉绿柱石流体包裹体 SRXRF 研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 34(4): 603~611.
- 刘斌, 沈昆. 2000. 新疆海蓝宝石中包裹体特征、形成条件和鉴别专属性 [J]. 岩石学报, 16(4): 633~638.
- 刘国斌, 郭九皋. 1985. 新疆色带电气石的生长过程及颜色起因研究 [J]. 矿物学报, 5(3): 199~208.
- 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. 2013. LA-ICP-MS 在地质样品元素分析中的应用 [J]. 科学通报, 58(36): 3753~3769.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 2004. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 1~487.
- 卢焕章, 王中刚, 李院生. 1996. 岩浆-流体过渡和阿尔泰三号伟晶岩脉之成因 [J]. 矿物学报, 16(1): 1~7.
- 罗丽萍, 胡军亮, 潘洪旗, 等. 2021. 川西上基伟晶岩型铍矿绿柱石矿物化学特征 [J]. 矿产综合利用, (5): 113~119.
- 牛贺才, 于学元, 许继峰, 等. 2006. 中国新疆阿尔泰晚古生代火山作用及成矿 [M]. 北京: 地质出版社, 1~82.
- 秦克章, 周起凤, 唐冬梅, 等. 2021. 阿尔泰可可托海 3 号脉花岗伟晶岩侵位机制、熔-流体演化、稀有金属富集机理及待解之谜 [J]. 地质学报, 95(10): 3039~3053.
- 任宝琴, 张辉, 唐勇, 等. 2011. 阿尔泰造山带伟晶岩年代学及其地质意义 [J]. 矿物学报, 31(3): 587~596.
- 陶湘媛, 谢磊, 王汝成, 等. 2020. 绿柱石的矿物学特征: 以喜马拉雅错那和珠峰地区绿柱石为例 [J]. 南京大学学报(自然科学), 56(6): 815~829.
- 田润, 张辉, 吕正航, 等. 2021. 新疆可可托海矿区小虎斯特 91 号脉中云母类矿物学特征与地质意义 [J]. 矿物学报, 41(6):