

广西大厂地区黑云母花岗岩中电气石的化学组成及其对岩浆热液演化的指示^{*}

郭佳^{1,2} 严海波^{1,2} 凌明星^{1**} 章荣清³

GUO Jia^{1,2}, YAN HaiBo^{1,2}, LING MingXing^{1**} and ZHANG RongQing³

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 地球科学与工程学院, 南京 210023

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

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

3. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

2019-04-26 收稿, 2019-09-01 改回.

Guo J, Yan HB, Ling MX and Zhang RQ. 2020. Chemical composition of tourmaline in the biotite granite, the Dachang district: Insights into magmatic-hydrothermal evolution. *Acta Petrologica Sinica*, 36(1):171–183, doi:10.18654/1000-0569/2020.01.16

Abstract Tin-dominant polymetallic mineralization in the Dachang district is tempo-spatially related to the Late Cretaceous Longxianggai granitic pluton. Three types of tourmaline in the Longxianggai granitic pluton have been identified in this study: 1) subhedral disseminated tourmaline in the granite matrix (DT-type); 2) subhedral to anhedral tourmaline in the quartz-tourmaline nodule (NT-type); and 3) tourmaline aggregates in the quartz vein (VT-type). We performed major and trace element analysis by electron microprobe (EPMA) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) on these tourmaline crystals. Compositionally, these tourmalines are characterized by high Fe/(Fe + Mg) and Na/(Na + Ca) ratios, and belong to the alkali group and schorl-dravite solid solution series. The DT-type tourmaline is interstitial between grains of plagioclase, K-feldspar, quartz and biotite, formed during the late stage of granite consolidation. With fractionation of granitic magma, DT-type tourmaline is progressively enriched in Li, F, Fe and Sn. The early-stage NT-1 tourmaline has lower Fe/(Fe + Mg) ratios but higher concentrations of V, Co and Sr compared to those of DT-type tourmalin, which could be attributed to tourmaline replacement of early biotite and feldspar. By contrast, the late-stage NT-2 tourmaline is characterized by variable compositions (e.g., Li, F, Mg, Al, V, Fe and Zn), consistent with the speculation of hydrothermal origin. The VT-type tourmaline has relatively high Fe/(Fe + Mg) and Na/(Na + Ca) ratios, and similar trace element compositions to those of NT-type tourmaline. Almost all of analyzed tourmalines have comparable Sn concentrations to those of tourmalines from other Sn-bearing granites. However, the absence of further Sn enrichment in VT-type tourmaline in the Dachang district possibly implies the restricted partition of ore-forming elements into early hydrothermal fluids which contribute to tourmaline-quartz veins.

Key words Tourmaline; Longxianggai biotite granitic pluton; Dachang Sn district

摘要 广西大厂地区笼箱盖黑云母花岗岩与区内晚白垩世锡多金属成矿作用在时空上密切相关。岩相学特征表明, 笼箱盖黑云母花岗岩中的电气石可以分为三类: 1) 浸染状电气石; 2) 石英-电气石囊; 3) 电气石-石英脉。本文利用电子探针和激光剥蚀等离子体质谱系统测定三种不同产状电气石的化学组成。分析结果显示, 三种产状的电气石均具有高的 Fe/(Fe + Mg) 和 Na/(Na + Ca) 比值, 主体属于碱基亚类铁电气石。浸染状电气石为岩浆晚期结晶, 其 Fe/(Fe + Mg) 比值变化于 0.85 ~ 0.94, 随着岩浆分异, 电气石逐渐富集 Li、F、Fe 和 Sn 等元素。与浸染状电气石相比, 石英-电气石囊中早阶段电气石具有低的

* 本文受国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600408)和国家自然科学基金项目(41702092)联合资助。

第一作者简介: 郭佳, 女, 1991年生, 博士生, 地球化学专业, E-mail: guojia_6060@163.com

** 通讯作者: 凌明星, 男, 1981年生, 研究员, 元素与同位素地球化学专业, E-mail: mxling@gig.ac.cn

Fe/(Fe + Mg)比值,高的V、Co和Sr含量,可能反映了岩浆演化晚期出现的不混溶富硼熔/流体对早期黑云母和长石的交代作用,从而使囊中早阶段电气石继承部分被交代矿物的化学组成特征;石英-电气石囊中晚阶段电气石的化学组成变化较大(如Li、F、Mg、Al、V、Fe和Zn),与热液成因电气石的推论一致。与浸染状和囊状电气石相比,石英脉中的电气石具有高的Fe/(Fe + Mg)和Na/(Na + Ca)比值;微量元素组成与囊状电气石相似。就成矿元素锡而言,三种产状的电气石均具有相对高的锡含量,与其他地区锡成矿花岗岩中电气石的成分特征相似。但是,从岩浆晚期到热液阶段,大厂地区电气石的锡含量并没有显著升高,可能反映了早期岩浆热液流体对熔体锡有限的萃取作用。

关键词 电气石成分;笼箱盖黑云母花岗岩;大厂锡矿区

中图法分类号 P679.953; P588.121

电气石是一种分子结构和化学成分复杂的硼硅酸盐矿物,广泛分布于火成岩、沉积岩、变质岩和热液矿床中,如花岗岩岩浆热液型Sn-W矿床、沉积岩容矿的沉积喷流(SEDEX)型Pb-Zn-Ag矿床、与火山岩相关的块状硫化物(VMS)型Cu-Zn-Pb-Ag-Au矿床、斑岩型Cu ± Mo矿床、角砾岩筒Cu ± Au矿床和铁氧铜金(IOCG)矿床等(Griffin *et al.*, 1996; Jiang *et al.*, 1999; Marschall *et al.*, 2009; Slack and Trumbull, 2011; Baksheev *et al.*, 2012; Gupta *et al.*, 2014)。电气石的物理化学性质稳定,其结晶后能在极宽的压力-温度(P-T)范围内稳定存在,如温度低于150℃的地表环境和温度高于850℃、压力在0.1~0.5GPa之间的高级变质或岩浆环境(Robbins and Yoder, 1962; Manning and Pichavant, 1983)。实验岩石学表明,在800℃和7.5kbar条件下,绝大多数微量元素在电气石和硅酸盐熔体之间的分配系数接近于1(van Hinsberg, 2011)。此外,由于电气石结构内主量和微量元素的扩散作用在温度低于600℃几乎可以忽略不计(van Hinsberg *et al.*, 2011),因此电气石能够记录和保存其形成时体系的主量和微量元素特征。Marks *et al.* (2013)通过对德国Schwarzwald地区电气石化学组成的研究,发现电气石的某些微量元素(如Sr、Co、Zn和REE等)与MgO和Na₂O含量存在相关性,从而认为电气石中某些微量元素的变化受矿物晶格中主量元素占位影响,而不完全记录的是体系的微量元素特征。随后,Yang *et al.* (2015)通过对华南骑田岭花岗岩体中电气石主量和微量元素的相关性研究,指出微量变化可能并不受晶体化学的影响,更可能是由于主量和微量元素在热液体系的协同变化引起。考虑到电气石主量和微量元素之间的相关性并不总是存在,越来越多的研究认为电气石的微量元素能够记录热液流体的特征,而几乎不受晶体化学的影响(Drivenes *et al.*, 2015; Duchoslav *et al.*, 2017)。目前,电气石已经在俯冲带过程、地壳变质、地壳深熔、岩浆演化和热液矿化等研究中得到广泛应用(Marschall and Jiang, 2011; Slack and Trumbull, 2011)。

电气石是富硼花岗岩和锡钨多金属矿床的常见矿物之一,多呈浸染状或集合体产于花岗岩,花岗岩与围岩的接触变质带以及相关的热液脉中。近年来,电气石的成分及同位素组成已被广泛用于示踪与锡钨矿化相关的岩浆-热液演化过程(Marks *et al.*, 2013; Drivenes *et al.*, 2015; Duchoslav *et al.*, 2017)。大厂超大型锡多金属矿区位于我国广西壮族自

治区南丹县境内,已探明Sn金属储量约110万吨,伴生Cu、Zn、Pb、Sb、As和In等金属(Cai *et al.*, 2007)。根据矿体的形态和产状,可将锡多金属矿体分为两种类型:层状-似层状/块状锡石硫化物矿体(主)和锡石英脉。长久以来,由于缺乏可靠的年代学证据,不同学者对大厂锡多金属矿床,尤其是层状-似层状/块状锡石硫化物矿体的成因,存在多种认识,主要包括:1)燕山晚期花岗岩岩浆期后热液成因;2)海西早期海底热液喷流沉积为主,燕山晚期花岗岩岩浆期后热液叠加改造的成因认识(Fu *et al.*, 1991; 陈毓川等, 1993; 韩发等, 1997; Jiang *et al.*, 1999)。Guo *et al.* (2018)对大厂矿区不同产状锡矿体的锡石进行LA-ICP-MS U-Pb定年,揭示大厂锡多金属矿床形成于95.4~90.3Ma,在时空上与笼箱盖黑云母花岗岩(96.6~93.9Ma;梁婷等, 2011)密切相关。在大厂地区,电气石在笼箱盖黑云母花岗岩和层状/似层状锡多金属矿体中均有发育,其中前者以铁电气石为主,后者则主要为镁电气石。王登红和陈毓川(1996)认为花岗岩体中富铁电气石和锡矿体中富镁电气石的形成均与晚白垩世花岗岩体相关,矿体电气石富镁的特征是多种因素综合作用的结果。随后,通过对电气石主微量元素和Sr-Nd同位素的研究,Jiang *et al.* (1999)则认为层状矿体中的富镁电气石形成于泥盆纪海底热液循环作用,而花岗岩附近的电气石石英脉形成于与燕山期花岗岩相关的热液环境。不难发现,前人研究主要集中在富铁和富镁电气石的成因问题上,但是对与锡矿化密切相关的黑云母花岗岩中不同产状的电气石并未进行系统研究。本文拟通过对笼箱盖黑云母花岗岩中三类电气石系统的岩相学和化学组成研究,初步厘定不同产状电气石的成因,并探讨其化学组成对岩浆热液演化的指示意义。

1 地质背景

1.1 区域地质背景

大厂锡多金属矿区地处江南古陆南西缘、右江再生地槽边缘的丹池(南丹-河池)断裂褶皱带中部,属古特提斯构造域与太平洋构造域的复合部位(图1)。区内出露的地层为一套泥盆至三叠纪海相碳酸盐-硅质岩-碎屑岩组合,厚度约4325~7851m,其中以中晚泥盆世碳酸盐-碎屑岩分布最为广泛,是锡多金属矿体主要的赋存层位。区内构造以NW向线

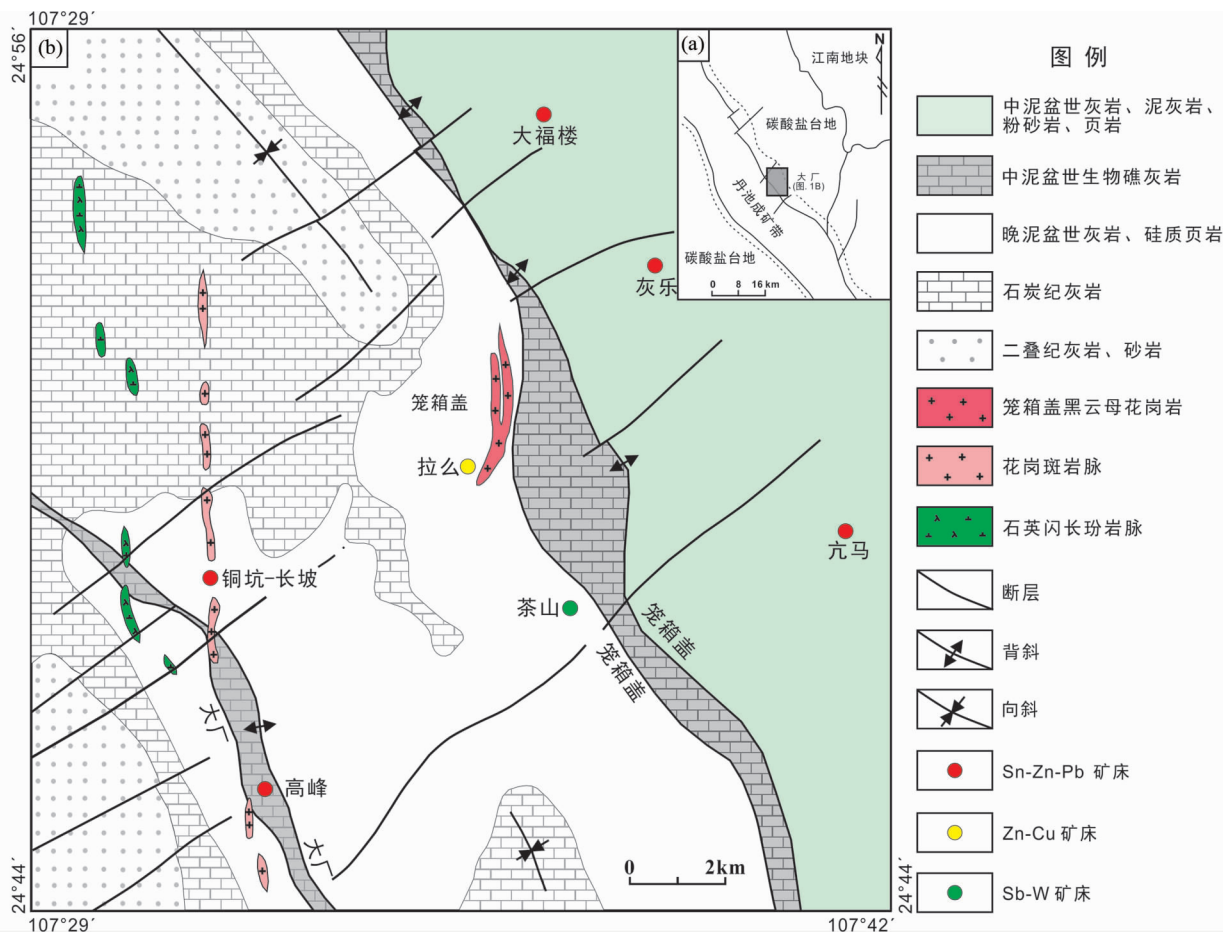


图1 大厂锡矿地质简图(据 Zhao and Jiang, 2007 修改)

Fig.1 Geological map of the Dachang tin-dominant polymetallic district (modified after Zhao and Jiang, 2007)

型褶皱断裂为主体,后期被 NE、SW、EW 和 SN 向构造叠加改造。背斜构造总体向 NW 倾伏,主要表现为 NE 翼平缓、SW 翼陡立的不对称褶皱;NW 向的断裂构造倾向 NE,产状上陡下缓,具有“犁式”逆冲断裂特征(李晓峰等, 2010)。大厂地区岩浆活动较为强烈,以燕山期中酸性侵入岩为主,地表出露面积小,仅在矿区中部拉么和西部铜坑-长坡地区以岩床、岩枝、岩墙及岩脉产出。岩石类型主要包括黑云母花岗岩(笼箱盖复式岩体)、花岗斑岩(含暗色包体)、(石英)闪长玢岩和白岗岩等(陈毓川等, 1993)。

笼箱盖复式岩体是区内规模最大的岩体,侵入到泥盆纪碳酸盐-碎屑岩中,主体隐伏产出,仅在矿区中部拉么附近呈近南北向的岩脉和岩枝产出(出露面积 0.5 km^2)。钻孔和重力资料表明,这些岩脉和岩枝向深部过渡为巨大的岩基,且西陡东缓,向下一直延伸至西部铜坑-长坡矿床的深部,已有钻孔工程控制的面积约为 $21\text{ km}^2</math>(陈毓川等, 1993)。笼箱盖复式岩体主要由似斑状黑云母花岗岩和等粒状黑云母花岗岩组成,二者呈渐变过渡接触,无明显穿插关系和冷凝边结构(梁婷等, 2011)。岩体顶部和边缘发育宽约 $15\sim 40\text{ cm}</math> 的似伟晶岩。岩体与碳酸盐岩接触部位发育矽卡岩化及相$$

关的铜、锌矿化,与泥质岩接触部位发生强烈的角岩化(陈毓川等, 1993)。梁婷等(2011)和蔡明海等(2006)分别利用 LA-MC-ICPMS 和 SHRIMP 对黑云母花岗岩的锆石进行 U-Pb 定年,获得岩体主体的侵位年龄为 $96.6\sim 93.9\text{ Ma}</math>。全岩地球化学和同位素地球化学研究表明笼箱盖黑云母花岗岩为高分异 S 型花岗岩,成岩物质主要来自区内新元古代四堡群变沉积岩基底的部分熔融,可能有少量地幔物质贡献(陈毓川等, 1993)。花岗斑岩脉和(石英)闪长玢岩脉在矿区西部铜坑-长坡附近沿 SN 向张扭性断裂侵入于泥盆系-二叠系中,形成规模较大的岩墙,分别称之为“东岩墙”和“西岩墙”。在铜坑井下,花岗斑岩脉和(石英)闪长玢岩脉均穿切锡多金属矿体,其中在花岗斑岩脉中可见暗色包体,在(石英)闪长玢岩脉中可见黑云母花岗岩和花岗斑岩的捕虏体。蔡明海等(2006)利用 SHRIMP 锆石 U-Pb 法获得花岗斑岩脉和(石英)闪长玢岩脉的形成年龄为 $91\pm 1\text{ Ma}</math>;李政林等(2017)利用 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 法获得岩脉的形成年龄为 $110.1\sim 101.1\text{ Ma}</math>,并将 $92\sim 85\text{ Ma}</math> 解释为成矿热液改造的结果。近期,我们对花岗斑岩脉及其中暗色包体的锆石进行 LA-ICP-MS U-Pb 定年,揭示花岗斑岩脉和暗色包体近乎同时$$$$

形成,其 U-Pb 年龄分别为 $86.1 \pm 0.7\text{Ma}$ 和 $85.8 \pm 1.3\text{Ma}$ 。该成岩年龄与野外地质现象相符合,即花岗斑岩脉为成矿后侵入。

1.2 电气石产状

笼箱盖黑云母花岗岩样品采自大厂中部拉么钻孔(ZK3-1)和东部大福楼钻孔(ZK10-1)。黑云母花岗岩一般呈灰白色,发育等粒状(粗粒到中细粒)和似斑状两种结构,主要由石英($\sim 35\%$)、钾长石($\sim 38\%$)、斜长石($\sim 22\%$)和黑云母($\sim 5\%$)组成,副矿物为锆石、磷灰石、独居石、钛铁矿、黄玉和电气石等。黑云母主要为铁叶云母,发生弱的绿泥石化和白云母化蚀变,常包含锆石、独居石和晶质铀矿等放射性矿物。斜长石主要为钠-奥长石($An=0\sim 28$),发生弱的绢云母化蚀变(陈毓川等,1993)。根据电气石产出形态和共生矿物组合,可分为三种类型:

1) 浸染状电气石:主要分布于中细粒黑云母花岗岩中,似斑状和粗粒黑云母花岗岩中少见。在显微镜下,电气石主体呈半自形浸染分布于石英、斜长石和钾长石等造岩矿物之间,偶尔可见其呈他形交代早期造岩矿物。电气石粒径通常较小(约 $0.2\sim 0.8\text{mm}$),具有黄棕到浅黄色多色性,无明显环带(DT)(图 2c, d);

2) 石英-电气石囊:主要分布于中细粒黑云母花岗岩中,呈近似球粒状,个别形态不规则,直径在 $2\sim 5\text{cm}$ 之间(图 2a)。除了石英和电气石,石英-电气石囊也含有少量的钾长石、斜长石和白云母等。电气石呈半自形-自形柱状与石英共生,交代早期钾长石、斜长石和黑云母等。在显微镜下,可将电气石划分为两种类型:1) 早阶段电气石(NT-1)自形程度较好,粒径较大($0.5\sim 2.0\text{mm}$),具有棕黄到浅黄色多色性,环带结构不发育,构成囊状电气石的主体,在其内部可见交代残余的钾长石和斜长石等(图 2e, f);2) 晚阶段电气石(NT-2)自形程度较差,粒径小($0.02\sim 0.10\text{mm}$),发育深蓝到浅蓝色多色性,沿早阶段电气石的边缘或裂隙分布(图 2e, f)。

3) 电气石-石英脉:呈网脉状和细脉状分布于似斑状和等粒状黑云母花岗岩中(图 2b)。显微镜下,电气石呈半自形/自形柱状或形成放射状集合体与石英(局部可见黄玉)共生,粒径通常较大($0.50\sim 2.0\text{mm}$),具有棕黄到蓝绿色多色性,其三角截面通常发育环带结构,包括蓝色的核部(VT-核)和棕色的边部(VT-边)(图 2g, h)。

2 分析方法

电气石主量元素分析在浙江大学地球科学学院完成,所用仪器为日本岛津公司生产的 1720H 型电子探针仪(EPMA-1720H)。仪器工作条件:加速电压 15kV ,加速电流 20nA ,束斑直径 $5\mu\text{m}$ 。电子探针分析的元素包括 Si、Al、Na、Ca、K、Fe、Mn、Mg、Ti、Sn、F 和 Cl。实验所用标样:钠长石(Si)、正长石

(K)、普通角闪石(Na、Mn、Al、Ti 和 Fe)、镁橄榄石(Mg)、锡石(Sn)、磷灰石(F 和 Ca)和硅铝酸钠石(Cl)。F 和 Cl 特征峰测试时间为 20s ,其他元素特征峰测试时间为 10s ,背景测试时间均为 5s 。所有测试数据均进行了 ZAF3 处理。

电气石微量元素原位分析在中山大学广东省海洋资源与近岸工程重点实验室利用激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)完成。分析所用的仪器为 Agilent 7700X 等离子体质谱仪及与之相连的 GeolasPro 激光剥蚀系统。激光剥蚀的条件为:束斑直径 $33\mu\text{m}$,剥蚀频率 5Hz ,能量密度 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 。样品测试采用激光单点剥蚀,气体信号背景采集 20s ,样品信号采集 45s 。实验中采用每 8 个样品点插入 2 个标准样品(NIST SRM 610 和 612),每 10 个样品点插入 1 个监控样(GHVO-2)的测试流程。NIST SRM 612 玻璃为微量元素分析的外部标样,电子探针获得的 Si 为内部标样,共同校正电气石的微量元素含量。实验数据校正使用 ICPMSDataCal 10.1 软件(Liu *et al.*, 2010; Lin *et al.*, 2016)。大部分微量元素(除 Er)的分析精度小于 5% (付宇等, 2013)。

3 电气石化学组成

3.1 主量元素

电气石晶体化学的理想分子式为 $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})$ (BO_3) $_3\text{V}_3\text{W}$,其中 X 位置上主要为 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和空位;Y 位置为 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Li^+ 、 Fe^{3+} 和 Cr^{3+} ;Z 位置为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Cr^{3+} ;T 位置上为 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 B^{3+} ;B 位置为 B^{3+} ;V 位置为 OH^- 和 O^{2-} ;W 位置为 F^- 、 OH^- 和 O^{2-} (Henry *et al.*, 2011)。本文电气石结构分子式是基于 $T+Z+Y=15$ (阳离子数)计算获得(Henry and Dutrow, 1996), B_2O_3^* 和 H_2O^* 含量分别是基于分子式中 $B=3$ 和 $\text{OH}+F+\text{Cl}=4$ 计算获得。电气石主量元素的测试结果及计算之后的结构分子式列于表 1。

笼箱盖黑云母花岗岩中不同产状电气石的 FeO^T 、 Al_2O_3 和 MgO 含量变化较大,分别为 $8.44\%\sim 18.05\%$ 、 $31.33\%\sim 36.34\%$ 和 $b. d. 1\sim 4.34\%$; TiO_2 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 含量变化较小,分别为 $\leq 0.84\%$ 、 $0.02\%\sim 0.46\%$ 、 $0.93\%\sim 2.41\%$ 和 $\leq 0.09\%$ 。电气石的 F 含量整体较低,低于 0.69% 。根据电气石 X 位置阳离子的占位情况(Henry *et al.*, 2011),除个别 NT-2 型电气石落在碱缺位电气石区域内,绝大多数电气石都落于碱基电气石范围内(图 3)。在 Henry 和 Guidotti (1985)提出的 Al-Fe-Mg 三元图解中,三种产状的电气石均落于 2 区,指示其形成于贫锂的花岗岩/伟晶岩环境(图 4)。在 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})-\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ 图解中(图 5a),三种产状电气石均显示富铁的特征,但 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 比值有微弱变化,其中 VT 型电气石的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ 比值较高,NT-2 和 DT 型电气石的相对较低(NT-2 型电气石变化范围大),而 NT-1 型电气石的最低。

如图 5b 所示,Fe 与 Mg 较好的负相关性说明黑云母花

表 1 笼箱盖黑云母花岗岩中电气石主量元素分析结果 (wt%)

Table 1 Summary of major elements (wt%) of tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton

类型	DT (n=30)			NT-1 (n=20)			NT-2 (n=22)			VT-core (n=10)			VT-rim (n=6)		
	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD
SiO ₂	29.84~34.49	33.07	1.03	32.57~36.34	34.32	0.86	30.93~36.56	34.70	1.33	33.09~35.35	34.26	0.74	32.79~34.64	33.50	0.75
TiO ₂	0.11~0.84	0.42	0.15	0.14~0.71	0.44	0.14	b. d. 1~0.21	0.05	0.05	b. d. 1~0.32	0.09	0.10	0.01~0.63	0.37	0.17
Al ₂ O ₃	33.04~35.87	34.77	0.68	33.25~36.13	34.62	0.83	31.33~36.34	34.90	1.28	33.79~34.83	34.43	0.40	31.63~33.21	32.23	0.60
FeO ^T	13.24~15.94	14.19	0.56	8.44~13.35	12.25	0.98	8.58~15.72	13.76	1.78	14.83~16.07	15.44	0.40	14.91~18.05	16.38	1.13
MnO	0.15~0.29	0.22	0.04	0.03~0.13	0.10	0.03	b. d. 1~0.15	0.07	0.04	0.06~0.12	0.08	0.02	0.08~0.12	0.09	0.02
MgO	0.49~1.37	0.82	0.31	1.60~4.34	2.34	0.55	0.05~4.11	1.07	1.10	b. d. 1~0.63	0.12	0.19	0.10~0.87	0.55	0.26
CaO	0.04~0.24	0.14	0.06	0.04~0.32	0.18	0.07	0.02~0.46	0.13	0.11	0.02~0.11	0.05	0.03	0.04~0.10	0.08	0.02
Na ₂ O	1.59~2.41	2.01	0.18	1.61~2.23	2.00	0.14	0.93~2.28	1.58	0.34	1.59~1.97	1.73	0.12	1.98~2.37	2.15	0.15
K ₂ O	b. d. 1~0.06	0.03	0.02	b. d. 1~0.09	0.03	0.02	b. d. 1~0.06	0.02	0.02	0.02~0.06	0.04	0.01	0.03~0.05	0.04	0.01
F	0.11~0.69	0.48	0.10	0.01~0.47	0.32	0.13	b. d. 1~0.58	0.14	0.16	0.09~0.41	0.18	0.10	0.42~0.63	0.54	0.07
Cl	b. d. 1~0.02	b. d. 1	-	b. d. 1~0.01	b. d. 1	-	b. d. 1~0.01	b. d. 1	-	b. d. 1~0.02	b. d. 1	-	b. d. 1	b. d. 1	-
SnO ₂	b. d. 1~0.03	0.01	0.01	b. d. 1~0.03	b. d. 1	-	b. d. 1~0.04	0.01	0.01	b. d. 1~0.01	b. d. 1	-	b. d. 1	b. d. 1	-
B ₂ O ₃ *	9.78~10.44	10.15	0.14	10.16~10.58	10.34	0.11	9.81~10.64	10.32	0.19	10.02~10.33	10.20	0.10	9.91~10.17	10.01	0.09
H ₂ O*	3.10~3.60	3.28	0.08	3.30~3.65	3.42	0.09	3.27~3.64	3.49	0.11	3.31~3.50	3.43	0.06	3.12~3.26	3.19	0.05
Total	95.56~101.41	99.59	1.28	98.79~101.34	100.36	0.81	95.29~101.98	100.24	1.59	98.17~101.06	100.05	0.96	97.74~100.19	99.15	0.98
B	3.00	3.00	0.00	3.00	3.00	0.00	3.00	3.00	0.00	3.00	3.00	0.00	3.00	3.00	0.00
T-site															
Si	5.30~5.81	5.66	0.12	5.52~5.97	5.77	0.10	5.41~6.02	5.84	0.14	5.74~6.00	5.84	0.08	5.73~5.92	5.82	0.08
Al	0.19~0.70	0.34	0.12	0.03~0.48	0.23	0.10	0.00~0.59	0.16	0.14	0.00~0.26	0.16	0.08	0.08~0.27	0.18	0.08
Y-site															
Al	0.50~0.84	0.67	0.08	0.44~0.85	0.62	0.11	0.32~0.98	0.78	0.18	0.63~0.86	0.75	0.08	0.30~0.58	0.42	0.11
Ti	0.01~0.11	0.05	0.02	0.02~0.09	0.06	0.02	b. d. 1~0.03	0.01	0.01	0.00~0.04	0.01	0.01	0.01~0.08	0.05	0.02
Fe	1.89~2.29	2.03	0.09	1.16~1.87	1.72	0.15	1.17~2.27	1.94	0.26	2.10~2.29	2.20	0.06	2.18~2.63	2.38	0.17
Mn	0.02~0.04	0.03	0.01	b. d. 1~0.02	0.01	0.00	b. d. 1~0.02	0.01	0.01	0.01~0.02	0.01	0.00	0.01~0.02	0.01	0.00
Mg	0.12~0.36	0.21	0.08	0.40~1.06	0.59	0.13	0.01~1.00	0.27	0.27	0.00~0.16	0.03	0.05	0.02~0.22	0.14	0.07
Z-site															
Al	6.00	6.00	0.00	6.00	6.00	0.00	6.00	6.00	0.00	6.00	6.00	0.00	6.00	6.00	0.00
X-site															
Ca	0.01~0.04	0.02	0.01	0.01~0.06	0.03	0.01	b. d. 1~0.09	0.02	0.02	b. d. 1~0.02	0.01	0.01	0.01~0.02	0.01	0.00
Na	0.52~0.81	0.67	0.06	0.51~0.73	0.65	0.05	0.30~0.75	0.52	0.11	0.52~0.65	0.57	0.04	0.66~0.79	0.72	0.05
K	b. d. 1~0.01	0.01	0.00	b. d. 1~0.02	0.01	0.00	b. d. 1~0.01	0.01	0.00	b. d. 1~0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Xvac	0.18~0.42	0.30	0.06	0.21~0.47	0.31	0.06	0.22~0.68	0.45	0.12	0.33~0.47	0.41	0.05	0.18~0.32	0.25	0.05
V + W-site															
OH	3.62~3.94	3.74	0.06	3.75~4.00	3.83	0.07	3.69~4.00	3.92	0.09	3.78~3.95	3.90	0.05	3.65~3.77	3.70	0.04
F	0.06~0.38	0.26	0.06	0.00~0.25	0.17	0.07	0.00~0.31	0.08	0.09	0.05~0.22	0.10	0.05	0.23~0.35	0.30	0.04
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe/(Fe + Mg)	0.85~0.94	0.91	0.03	0.52~0.82	0.75	0.06	0.54~0.99	0.88	0.12	0.93~1.00	0.99	0.02	0.91~0.99	0.94	0.03
Na/(Na + Ca)	0.93~0.99	0.96	0.02	0.91~0.99	0.95	0.02	0.86~0.99	0.96	0.03	0.97~0.99	0.98	0.01	0.98~0.99	0.98	0.01

注：b. d. 1表示低于检测限，表2同；基于 T + Z + Y = 15 计算的离子数

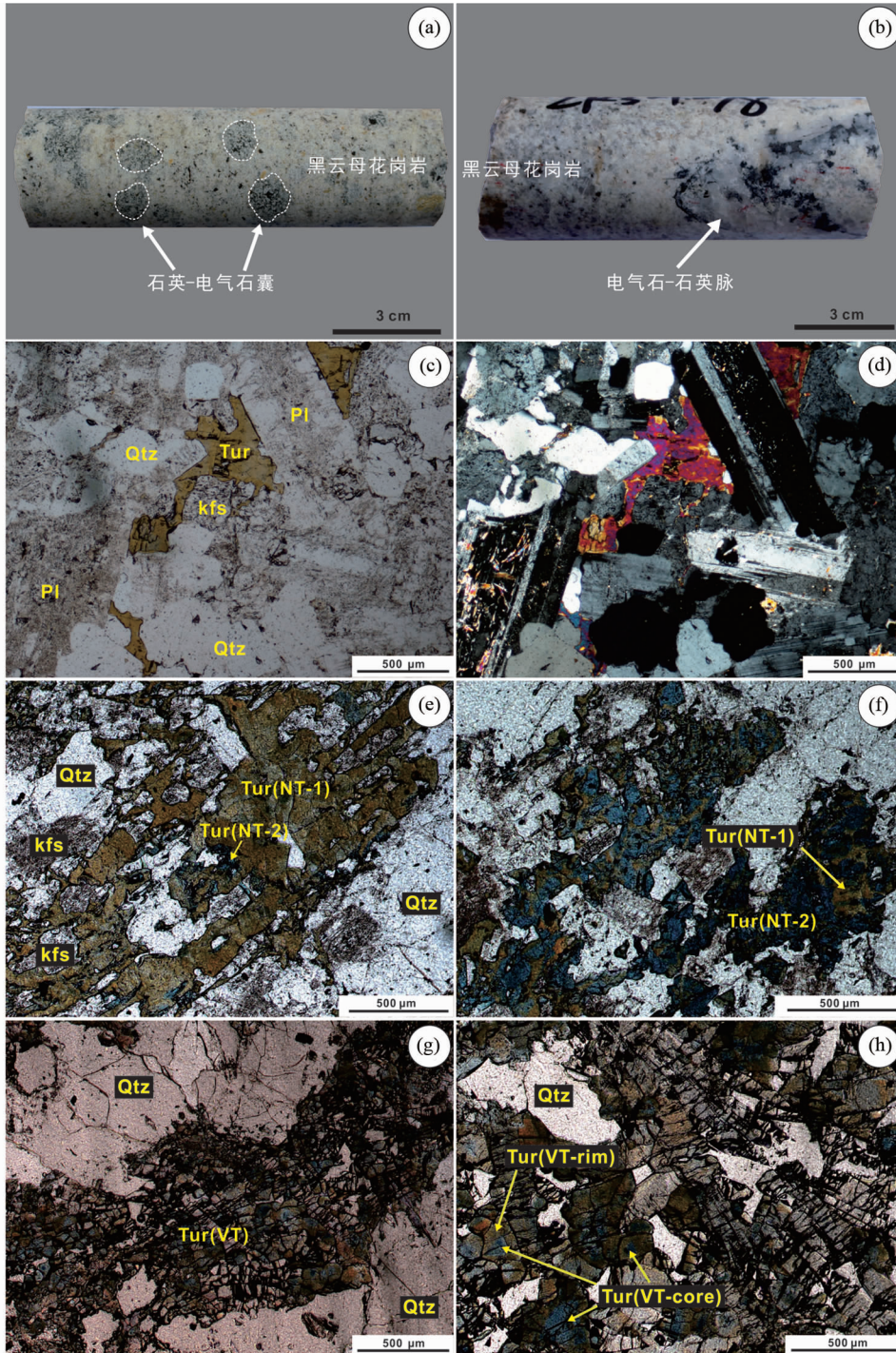


图2 笼箱盖黑云母花岗岩手标本(a、b)及电气石显微照片(c-h)

(a) 黑云母花岗岩中的石英-电气石囊; (b) 黑云母花岗岩中的电气石-石英脉; (c、d) 半自形电气石呈浸染状分布于斜长石、钾长石和石英之间(单偏光和正交偏光); (e、f) 石英-电气石囊早阶段棕色电气石交代造岩矿物, 晚阶段蓝色电气石改造早阶段电气石(单偏光); (g、h) 石英脉中电气石三角截面发育(蓝)核(棕)边结构(单偏光). Kfs-钾长石; Pl-斜长石; Qtz-石英; Tur-电气石

Fig. 2 Hand specimens (a, b) and photomicrographs of tourmaline (c-h) from the Longxianggai biotite granitic pluton

(a) and (b) hand specimens of nodule (NT-type) and vein (VT-type) tourmaline in the Longxianggai biotite granitic pluton; (c, d) photomicrographs of subhedral disseminated tourmaline, which is brown in color and typically interstitial between grains of plagioclase, K-feldspar and quartz; (e, f) photomicrographs of nodule tourmaline, with early tourmaline (NT-1, brown in color) replacing K-feldspar, plagioclase and biotite, and late tourmaline (NT-2, blue in color) replacing early tourmaline; (g, h) photomicrographs of tourmaline in the tourmaline-quartz vein, showing radially grown aggregates and core-rim textures. Kfs-K-feldspar; Pl-plagioclase; Qtz-quartz; Tur-tourmaline

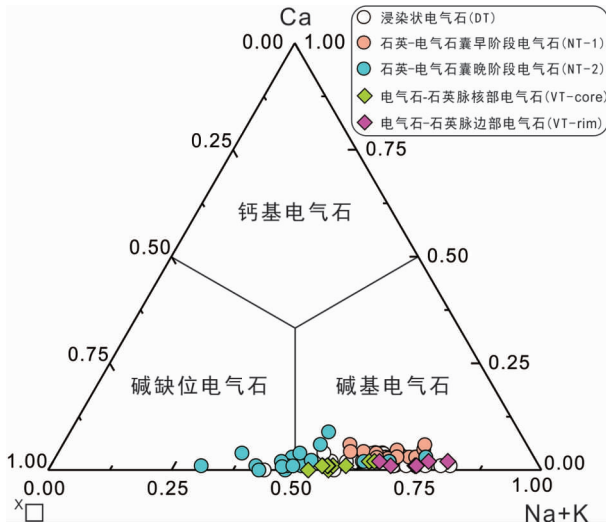


图3 笼箱盖黑云母花岗岩中电气石基于X位置阳离子占位情况的分类图解(据 Henry *et al.*, 2011)

Fig. 3 Classification diagram of analyzed tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton based on X-site occupancy (after Henry *et al.*, 2011)

岗岩中电气石均属于铁-镁电气石固溶体系列。鉴于三种产状电气石均具有低的Li和Mn($\leq 0.04\text{apfu}$),且 $(\text{Fe} + \text{Mg})$ 原子数之和均小于3($2.00 \sim 2.66\text{apfu}$),说明在电气石的Y位置上有少量的Al($0.30 \sim 0.98\text{apfu}$),这与计算的分子式中Al原子数大于6的结果相符合(表1)。在图5c, d中,NT和VT型电气石Y位置上的Al原子数分别与X空位和F原子数呈明显的相关性,表明Al主要通过 $\text{X}\square\text{Al}(\text{NaR}^{2+})_{-1}$ 和 $\text{X}\square\text{Al}_2\text{O}\{(\text{NaR}_2^{2+})(\text{OH}, \text{F})\}_{-1}$ 置换进入Y位置;而DT型电气石缺乏相似的相关性,说明DT型电气石Y位置的Al可能是通过 $\text{AlO}\{\text{R}^{2+}(\text{OH})\}_{-1}$ 置换进入(其中 $\text{R}^{2+} = \text{Y}(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn})$)。此外,少量的Al也可通过 $\text{R}^{2+}\text{SiAl}_{-1}$ 置换进入电气石T位置(图5f)。总的来说,笼箱盖黑云母花岗岩中电气石主要元素的变化主要受控于不同离子之间的类质同象作用:1) FeMg_{-1} ; 2) $\text{X}\square\text{Al}(\text{NaR}^{2+})_{-1}$; 3) $\text{X}\square\text{Al}_2\text{O}\{(\text{NaR}_2^{2+})(\text{OH}, \text{F})\}_{-1}$; 4) $\text{AlO}\{\text{R}^{2+}(\text{OH}, \text{F})\}_{-1}$ 和5) $\text{R}^{2+}\text{SiAl}_{-2}$ 。

3.2 微量元素

电气石 LA-ICP-MS 微量元素的分析结果列于表2。整体上,电气石具有低的Cu($\leq 4.47 \times 10^{-6}$)、Pb($\leq 3.62 \times 10^{-6}$)、Rb($\leq 5.96 \times 10^{-6}$)、Zr($\leq 5.91 \times 10^{-6}$)、Hf($\leq 5.88 \times 10^{-6}$)、REE($\leq 12.9 \times 10^{-6}$)、W($\leq 5.32 \times 10^{-6}$)、Th($\leq 0.93 \times 10^{-6}$)和U($\leq 4.02 \times 10^{-6}$)含量。其他元素,如Li、Be、V、Sc和Sn,含量变化较大,分别为 $18.5 \times 10^{-6} \sim 741 \times 10^{-6}$ 、 $b. d. 1 \sim 83.7 \times 10^{-6}$ 、 $b. d. 1 \sim 108 \times 10^{-6}$ 、 $b. d. 1 \sim 53.9 \times 10^{-6}$ 和 $4.72 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$ 。如图6所示,DT型电气石具有低的Co和Sr,中等的Zn和V,高的Li含量。NT-1型电气石与DT型电气石具有相似的Sn含量,但前者具有较高的V、

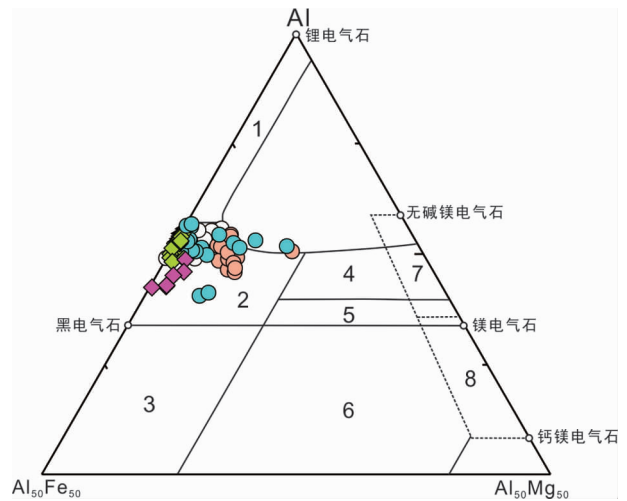


图4 笼箱盖黑云母花岗岩中电气石的Al-Fe-Mg三元图解(据 Henry and Guidotti, 1985)

1和2区分别代表富Li和贫Li的花岗岩、伟晶岩和细晶岩;3区代表富 Fe^{3+} 的石英-电气石岩(热液蚀变花岗岩);4和5区分别代表含Al饱和矿物与不含Al饱和矿物的变泥质岩;6区代表富 Fe^{3+} 的石英-电气石岩、钙硅酸岩和变沉积岩;7区代表贫Ca的超镁铁质变质岩和富Cr和V的变沉积岩;8区代表变质碳酸盐岩和变质辉石岩

Fig. 4 Ternary Al-Fe-Mg diagram showing compositions of tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton (after Henry and Guidotti, 1985)

Area 1: Li-rich granitoids and associated pegmatites and aplites; area 2: Li-poor granitoids and associated pegmatites and aplites; area 3: Fe^{3+} -rich quartz-tourmaline rocks (hydrothermally altered granites); area 4: metapelites and metapsammities coexisting with an Al-saturating phase; area 5: metapelites and metapsammities not coexisting with an Al-saturating phase; area 6: Fe^{3+} -rich quartz-tourmaline rocks, calc silicate rocks, and metapelites; area 7: low Ca metaultramafics and Cr, V-rich metasediments; area 8: metacarbonates and metapyroxenites

Co、Zn、Sr和低的Li含量。与NT-1型电气石相比,NT-2型电气石的Co、V和Cr含量通常变化较大,且具有低的Zn、V和Li含量。石英脉中电气石普遍具有高的Co、Sr和低的Sc含量。与电气石边部(VT-边)相比,电气石核部(VT-核)具有低的V、Li含量,和高的Nb、Ta、Sn含量。

4 讨论

4.1 电气石成因

笼箱盖黑云母花岗岩中DT型电气石不发育环带结构,呈自形到半自形短柱状,浸染分布于石英、钾长石、斜长石和黑云母等造岩矿物间,偶尔可见电气石呈他形交代早期斜长石、钾长石和石英(图2c, d),显示岩浆晚期电气石的结构特征。对于封闭的岩浆体系而言,由于体系的温度、压力以及化学组成等比较稳定,因此其结晶出的电气石的化学组成通

表 2 笼箱盖黑云母花岗岩中电气石微量元素分析结果 ($\times 10^{-6}$)Table 2 Summary of trace elements ($\times 10^{-6}$) of tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton

类型	DT (n=22)				NT-1 (n=19)				NT-2 (n=18)				VT-core (n=13)				VT-rim (n=9)			
	Range	Mean	SD		Range	Mean	SD		Range	Mean	SD		Range	Mean	SD		Range	Mean	SD	
Li	101 ~ 741	353	239		76.6 ~ 139	111	14.2		20.3 ~ 133	70.0	32.3		18.5 ~ 175	85.6	50.9		110 ~ 225	158	35.7	
Be	2.42 ~ 70.1	16.6	20.7		3.41 ~ 83.7	23.9	27.7		b. d. 1 ~ 25.7	6.60	6.17		0.87 ~ 46.6	16.5	13.6		1.88 ~ 37.5	9.91	11.2	
V	1.83 ~ 31.8	9.53	9.01		11.9 ~ 108	59.0	28.9		b. d. 1 ~ 58.7	9.14	15.6		b. d. 1 ~ 13.7	2.99	3.90		2.62 ~ 35.0	20.5	11.7	
Sc	0.53 ~ 53.9	18.5	15.7		4.64 ~ 40.0	20.0	11.0		b. d. 1 ~ 24.1	5.79	5.88		b. d. 1 ~ 4.48	1.72	1.44		1.18 ~ 9.51	5.29	2.89	
Co	b. d. 1 ~ 16.2	9.32	4.08		11.7 ~ 20.0	16.1	2.81		4.93 ~ 20.3	12.7	5.05		18.7 ~ 26.0	20.9	1.9		18.2 ~ 23.8	21.5	1.82	
Zn	280 ~ 506	360	54.4		381 ~ 595	485	50.5		85.6 ~ 616	272	172		283 ~ 388	332	31.7		236 ~ 395	294	51.1	
Ni	b. d. 1 ~ 16.3	3.74	4.16		b. d. 1 ~ 24.0	13.3	6.55		b. d. 1 ~ 23.9	5.58	6.65		b. d. 1 ~ 28.5	5.43	7.37		b. d. 1 ~ 9.75	4.00	3.73	
Cu	b. d. 1 ~ 3.50	0.84	0.95		b. d. 1 ~ 2.39	0.67	0.88		b. d. 1 ~ 2.61	0.86	0.95		b. d. 1 ~ 4.47	0.58	1.23		b. d. 1 ~ 1.64	0.28	0.55	
Ga	80.1 ~ 252	150	60.0		66.9 ~ 127	92.0	15.0		62.4 ~ 170	102	27.4		48.8 ~ 84.6	73.2	10.7		56.8 ~ 104	84.0	17.3	
Rb	b. d. 1 ~ 5.96	0.53	1.25		b. d. 1 ~ 1.92	0.53	0.60		b. d. 1 ~ 4.32	0.75	1.06		b. d. 1 ~ 5.71	0.72	1.52		b. d. 1 ~ 0.79	0.21	0.30	
Sr	0.06 ~ 3.29	0.84	0.73		3.60 ~ 26.8	14.7	8.21		2.82 ~ 56.7	18.9	14.8		7.46 ~ 22.4	17.0	4.0		12.6 ~ 37.2	17.4	7.6	
Y	b. d. 1 ~ 0.14	0.04	0.05		b. d. 1 ~ 0.16	0.05	0.06		b. d. 1 ~ 1.05	0.21	0.26		b. d. 1 ~ 0.20	0.06	0.07		b. d. 1 ~ 0.24	0.06	0.08	
Nb	0.44 ~ 6.20	2.98	2.14		1.06 ~ 81.9	9.03	18.9		0.17 ~ 7.79	3.17	2.22		0.79 ~ 7.25	3.29	1.91		0.82 ~ 2.11	1.37	0.40	
Ta	0.31 ~ 12.7	4.55	3.99		0.43 ~ 12.3	2.47	3.53		0.16 ~ 6.51	1.12	1.44		0.36 ~ 15.5	5.36	4.40		0.57 ~ 1.52	0.87	0.29	
Zr	b. d. 1 ~ 0.56	0.19	0.17		b. d. 1 ~ 5.91	0.70	1.48		b. d. 1 ~ 0.73	0.39	0.23		b. d. 1 ~ 2.78	0.88	0.98		b. d. 1 ~ 0.25	0.03	0.08	
Hf	b. d. 1 ~ 5.88	0.31	1.24		b. d. 1 ~ 0.54	0.10	0.16		b. d. 1 ~ 0.11	0.03	0.03		b. d. 1 ~ 0.23	0.08	0.08		b. d. 1 ~ 0.03	0.00	0.01	
Sn	4.72 ~ 185	40.8	49.5		12.7 ~ 226	46.1	50.3		22.0 ~ 123	53.3	34.7		21.1 ~ 169	78.6	44.8		12.8 ~ 37.1	27.8	7.70	
W	b. d. 1 ~ 5.32	0.27	1.13		b. d. 1 ~ 3.84	0.38	0.91		b. d. 1 ~ 0.86	0.16	0.21		b. d. 1 ~ 1.59	0.19	0.43		b. d. 1 ~ 0.16	0.05	0.06	
Pb	0.70 ~ 2.88	1.42	0.52		1.08 ~ 3.62	2.06	0.61		b. d. 1 ~ 2.48	0.61	0.71		0.06 ~ 2.47	0.58	0.60		0.22 ~ 0.70	0.49	0.15	
Th	b. d. 1 ~ 0.12	0.02	0.03		b. d. 1 ~ 0.93	0.12	0.24		b. d. 1 ~ 0.14	0.04	0.03		b. d. 1 ~ 0.21	0.04	0.06		b. d. 1 ~ 0.09	0.02	0.03	
U	b. d. 1 ~ 0.17	0.02	0.04		b. d. 1 ~ 0.25	0.03	0.08		b. d. 1 ~ 0.12	0.02	0.03		b. d. 1 ~ 4.02	0.33	1.11		b. d. 1 ~ 0.02	0.01	0.01	
REE	0.29 ~ 4.03	1.58	0.96		1.15 ~ 12.2	4.78	2.40		0.20 ~ 8.15	2.11	1.79		0.55 ~ 12.9	3.44	3.87		0.83 ~ 2.88	2.04	0.59	

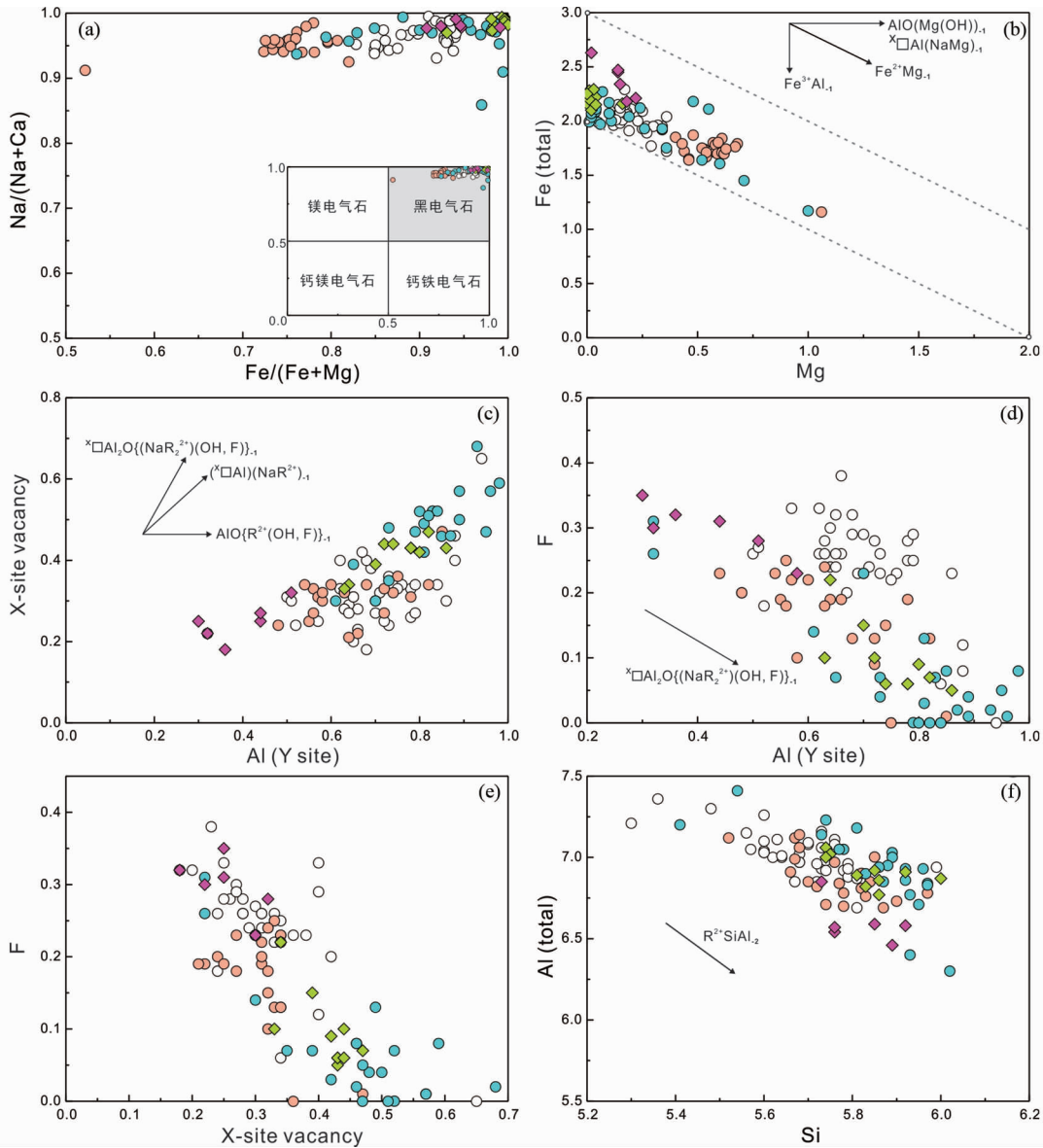


图5 电气石 $Fe/(Fe + Mg)$ - $Na/(Na + Ca)$ 分类命名图解(a, 据 Henry *et al.*, 2011) 和离子占位图解(b-f)

Fig. 5 Tourmaline subtypes based on the classification diagram of $Fe/(Fe + Mg)$ vs. $Na/(Na + Ca)$ (a, after Henry *et al.*, 2011) and plots of ion occupancies of tourmaline (b-f) from the Longxianggai biotite granitic pluton

常较为均一(London and Manning, 1995)。本文分析结果显示DT型电气石主要为铁电气石,具有较为均一的 $Fe/(Fe + Mg)$ 和 $Na/(Na + Ca)$ 比值,符合岩浆电气石的推论(图5、图6)。

关于花岗岩中石英-电气石囊的成因,目前主要有3种认识:1)岩浆期后富硼(氟)流体的交代作用(Rozendaal and Bruwer, 1995);2)岩浆演化晚期,富硼花岗质熔体在局部的聚集作用(Perugini and Poli, 2007);3)岩浆演化晚期,不混溶富硼熔/流体的结晶作用(Samson and Sinclair, 1992; Trumbull *et al.*, 2008; Drivenes *et al.*, 2015)。在第一种成因模型中,石英-电气石囊是在花岗岩呈亚固相状态,由富挥发分(B和F)的热液流体通过微裂隙交代造岩矿物而形成。

在大厂地区,石英-电气石囊多呈次圆状孤立分布于笼箱盖黑云母花岗岩体中,显微镜下其周围的微裂隙并不发育,不具备流体通道的条件。此外,如果存在流体的强烈交代作用,那么发育石英-电气石囊的黑云母花岗岩的蚀变也应该很强烈。但正如前文所描述,笼箱盖黑云母花岗岩仅发育弱的绿泥石化和白云母化蚀变。分析结果显示囊状电气石与岩浆期电气石的主量元素特征十分相似(表1),仅 FeO^T 和 MgO 有略微的差异,并没有 CaO 和 MgO 的明显富集,说明在石英-电气石囊的形成过程中几乎没有泥盆纪碳酸盐岩-碎屑岩的加入,排除了外来富硼流体的可能性。在第二种成因模型中,由于富硼花岗质熔体有限的扩散作用,导致熔体在局部聚集,电气石从囊体中心逐步向边缘呈树枝状/放射状生

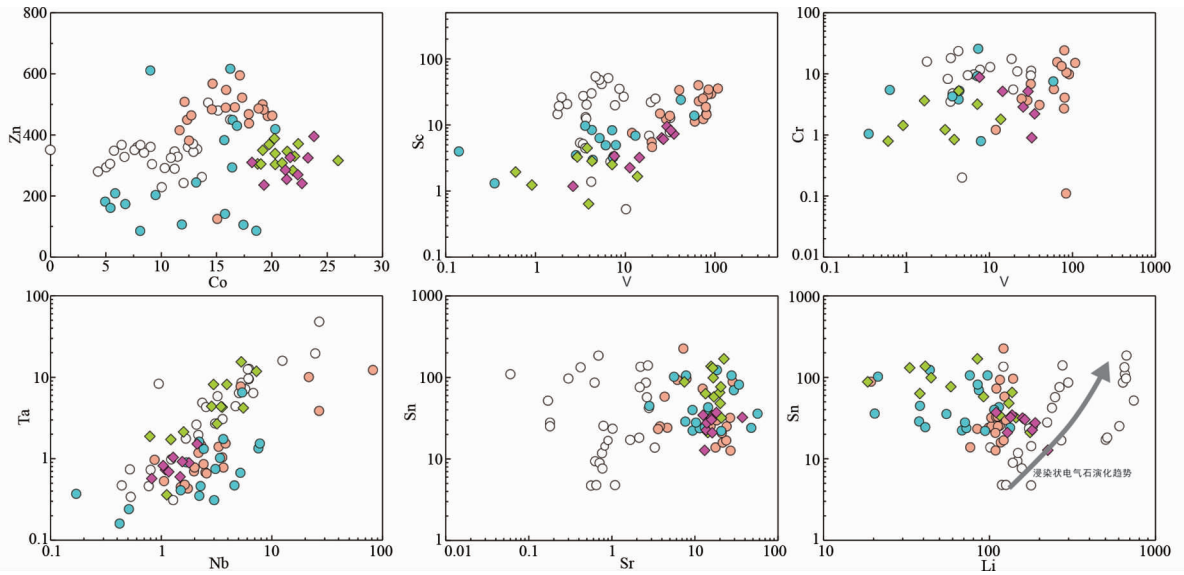


图6 笼箱盖黑云母花岗岩中电气石微量元素 ($\times 10^{-6}$) 变化图解

Fig.6 Trace element ($\times 10^{-6}$) variation diagrams for tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton

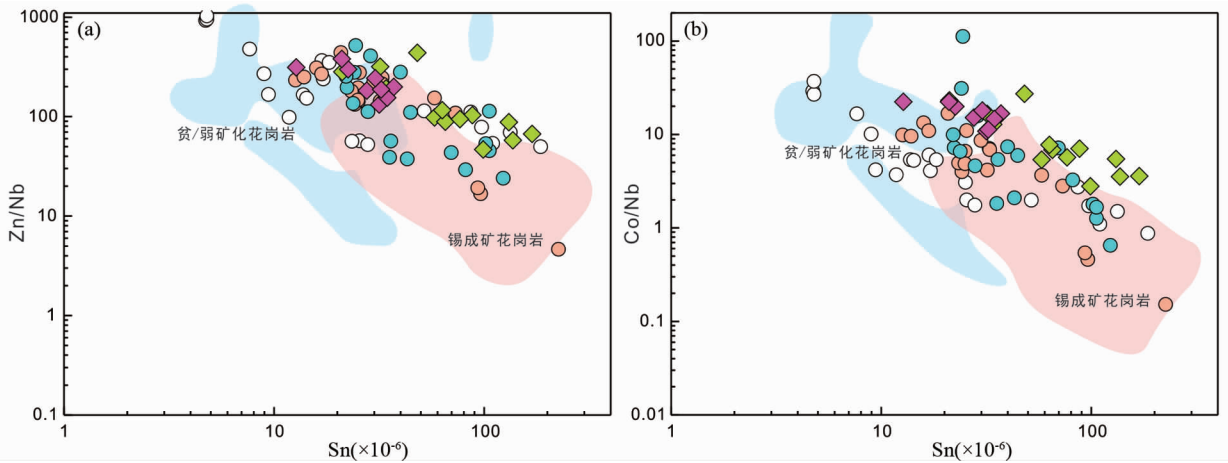


图7 笼箱盖黑云母花岗岩中不同产状电气石 Sn-Zn/Nb (a) 和 Sn-Co/Nb (b) 图解 (底图据 Hong *et al.*, 2017)

Fig.7 Plots of Sn vs. Zn/Nb (a) and Sn vs. Co/Nb (b) for tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton (base map after Hong *et al.*, 2017)

长,最终形成石英-电气石囊。在手标本尺度上,笼箱盖黑云母花岗岩中囊状电气石的树枝状/放射状结构并不发育(图2a);显微镜下,电气石多交代早期钾长石、斜长石和黑云母,局部呈长石假晶,且电气石的柱状延长方向通常受控于被交代矿物。基于以上证据,本文认为第三种模式解释黑云母花岗岩中石英-电气石囊的形成更为合适,即在花岗质岩浆的演化晚期,出现了不混溶的富硼熔/流体相。石英-电气石囊直接从富硼的熔/流体中结晶,局部交代早期的造岩矿物,该过程代表了岩浆-热液转换阶段。不同于石英-电气石囊,石英脉中的电气石呈半自形/自形板柱状或形成放射状集合体与石英共生,显示热液成因电气石的结构特征。因此,大厂地区笼箱盖黑云母花岗岩中不同产状电气石的化学组成可

能示踪花岗岩岩浆热液体系的演化过程。

4.2 电气石成分记录花岗岩岩浆-热液演化

通常,岩浆热液成因电气石的化学组成与围岩存在密切联系:当围岩为基性火山岩时,电气石通常为镁电气石,但也有铁电气石产出;当围岩为中性岩时,电气石主要为富钠的镁电气石或铁电气石;当围岩为花岗岩时,电气石则主要为铁电气石和福氏电气石,随着岩浆不断分异,电气石逐渐富锂,并出现富锂电气石(如锂电气石、钙锂电气石和罗氏电气石等)(van Hinsberg *et al.*, 2011)。因此,电气石的主量和微量元素特征,例如 Fe、Mg 和 Mn 等,在一定程度上能够揭示其赋存母岩的化学组成。

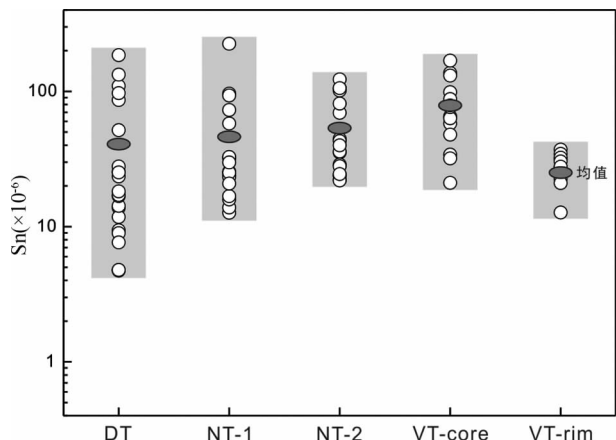


图8 笼箱盖黑云母花岗岩中不同产状电气石锡含量变化图解

Fig. 8 Variation of Sn in tourmaline from the Longxianggai biotite granitic pluton

大厂锡多金属矿区黑云母花岗岩中的DT型电气石具有较高的 $Fe/(Fe + Mg)$ 和 $Na/(Na + Ca)$ 比值,且随着岩浆分异程度的增加,电气石的 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值有升高趋势(0.85~0.94)。黑云母是笼箱盖花岗岩体中最主要的富镁铁矿物,其 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值为0.62~0.89(未发表数据)。在岩浆演化晚期,黑云母的结晶会造成残余熔体具有相对高的 Fe/Mg 值,因此我们推断岩浆晚期电气石 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值的升高可能归因于黑云母的结晶作用。该推论与显微镜下浸染状电气石通常呈半自形/自形镶嵌于早期造岩矿物之间的现象相符合。随着结晶分异的进行,岩浆期电气石的Li、F和Sn含量逐渐升高,这与岩浆结晶分异过程中残余熔体逐渐富集不相容元素的趋势一致。

与DT型电气石相比,石英-电气石囊中的NT-1型电气石具有低的 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值(0.52~0.82),这可能反映了晚期不混溶富硼熔/流体对早期黑云母的交代改造作用,从而造成NT-1型电气石具有相对高的Mg和低的Fe含量。Marks *et al.* (2013)通过对德国Schwarzwald地区与花岗岩相关的电气石微量元素组成的研究,发现热液电气石相对于伟晶岩电气石具有高的V含量和高的V/Sc比值,并提出热液富V是造成热液成因电气石富V和V/Sc解耦的主要原因。基于在岩浆结晶分异过程中,V倾向进入电气石($D_V^{Tur/melt} = 3.09$, van Hinsberg, 2011)的考虑,Drivenes *et al.* (2015)提出电气石V含量的变化可以用来推断电气石形成的相对顺序。事实上,与岩浆期电气石相比,黑云母和钛铁矿通常具有明显高的V含量。例如Drivenes *et al.* (2015)获得Land End's花岗岩中黑云母和钛铁矿的 V_2O_5 含量分别为 $\leq 0.1\%$ 和0.5%。因此,我们推断笼箱盖黑云母花岗岩中NT-1型电气石相对于DT型电气石高的V、Co和Zn含量,反映了晚期不混溶富硼熔/流体对黑云母的交代作用,从而使囊中早阶段电气石继承部分被交代矿物的化学组成特征。在花岗质

岩浆结晶分异过程中,Sr易于进入长石相,从而造成岩浆晚期电气石具有相对低的Sr含量。NT-1型电气石相对于DT型电气石高的Sr含量则反映了晚期富硼熔/流体对长石的交代作用。如图5和图6,相对于NT-1型电气石,NT-2型电气石的化学组成变化较大,表现为后者具有高的 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值和Al含量,低的Li、F、Co、Zn和V,和相似的Sr、Sn、Nb和Ta含量。高的 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值和低的V含量说明NT-2型电气石的形成机制不同于NT-1型电气石,其较大的化学组成变化与岩相学特征推测的热液成因相吻合。Henry and Dutrow (2011)发现如果不考虑流体化学成分的变化,电气石X位置高的空位(X^{\square})和Y位置高的Al含量(Y位置离子电价总和 >6)会阻碍F进入电气石晶格。相对于DT和NT-1型电气石,NT-2型电气石具有高的X空位和Al(Y位)含量,且二者与F存在明显的负相关性(图5d, e),表明NT-2型电气石的F含量可能受到晶体化学的影响。另外,实验岩石学表明F在流体与熔体之间的分配取决于硅酸盐熔体中F含量,即 $D_F = 0.11 \times (C_F^{melt}) + 0.1$ (D_F 为F在流体与熔体之间的分配系数, C_F^{melt} 为硅酸盐熔体F含量;该公式适用于硅酸盐熔体F含量介于1%到8%之间)(Webster and Holloway, 1990)。当硅酸盐熔体发生富水流体相出溶时,F倾向进入熔体相。因此,NT-2型电气石低的F含量可能反映了初始出溶流体相对低的F含量和晶体化学的双重影响。在显微镜下,热液石英脉中电气石的核部(VT-核)通常发育浅蓝到深蓝色多色性,与NT-2型电气石类似。相较于DT和NT型电气石,VT型电气石整体具有高的 $Fe/(Fe + Mg)$ 和 $Na/(Na + Ca)$ 比值(图5a)。考虑到VT型电气石的化学组成与NT型电气石并没有明显差别,我们认为VT型电气石的形成与笼箱盖黑云母花岗岩演化晚期出溶的富硼流体相关。

笼箱盖黑云母花岗岩中不同产状电气石的锡含量变化于 $4.72 \times 10^{-6} \sim 226 \times 10^{-6}$,与其他地区锡成矿花岗岩中电气石的成分特征相似(Marks *et al.*, 2013; Hong *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2019)。Hong *et al.* (2017)通过对澳大利亚塔斯马尼亚锡成矿省花岗岩中电气石化学组成的研究发现,锡成矿花岗岩中的电气石通常具有较高的Sn含量和相对低的Zn/Nb和Co/Nb比值以区别于贫锡花岗岩。在图7上,笼箱盖黑云母花岗岩中不同产状电气石均落在锡成矿花岗岩区域附近,指示笼箱盖黑云母花岗岩具有较大的锡成矿潜力。通常情况下,Sn在热液中主要以 $Sn(II)$ 形式与 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 等配合物形成锡的羟基络合物、氯络合物和氟络合物发生迁移,其中亚锡络合物($Sn^{II}Cl_2$)可能是最有利的迁移形式(Wilson and Eugster, 1990; Heinrich, 1995)。锡在岩浆热液流体与硅酸盐熔体之间的分配系数(D_{Sn})随流体中HCl含量升高而增加,而与F含量关系不大。但是,对于流体中究竟多少HCl的量能让Sn倾向进入流体相还存在争议(Taylor, 1988; Keppler and Wyllie, 1991)。在图8上,热液成因的NT-2和VT型电气石相对于DT和NT-1型电气石,

锡含量并没有明显升高,可能反映了早期岩浆热液流体对熔体锡有限的萃取作用。这也与野外地质现象相符合,即笼箱盖黑云母花岗岩中的石英-电气石囊和电气石-石英脉几乎不发育锡矿化。

5 结论

大厂地区笼箱盖黑云母花岗岩中发育三种产状的电气石:1)岩浆晚期浸染状电气石;2)岩浆热液转换阶段的石英-电气石囊和3)热液阶段的电气石-石英脉。不同产状电气石均具有高的 $Fe/(Fe + Mg)$ 和 $Na/(Na + Ca)$ 比值,属于碱基亚类铁电气石。岩浆晚期电气石化学组成的变化主要受岩浆结晶分异影响,随着分异程度的增加,电气石逐渐富集 Li、F、Fe 和 Sn 等元素。与岩浆晚期电气石相比,石英-电气石囊早阶段电气石具有低的 $Fe/(Fe + Mg)$ 比值,高的 V、Sr、Co 和 Zn 含量,表明其成因可能与晚期不混溶富硼熔/流体对早期造岩矿物的交代作用有关,代表岩浆-热液转换阶段;晚阶段电气石的化学组成变化较大,符合热液成因电气石的推论。热液阶段电气石-石英脉的形成与笼箱盖黑云母花岗岩演化后期出溶的富硼流体有关。从岩浆晚期到热液阶段,大厂地区电气石的锡含量并没有明显升高,可能反映了早期岩浆热液流体对熔体锡有限的萃取作用。

致谢 野外工作得到广西壮族自治区二一五地质队苏亚汝工程师和相关工作人员的大力支持和帮助;室内分析测试工作得到浙江大学地球科学学院饶灿副教授、邱素文老师和中山大学海洋学院刘莹老师的悉心指导;在此一并表示诚挚谢意。

References

Baksheev IA, Yu Prokofev V, Zaraisky GP, Chitalin AF, Yapaskurt VO, Nikolaev YN, Tikhomirov PL, Nagornaya EV, Rogacheva LI, Gorelikova NV and Kononov OV. 2012. Tourmaline as a prospecting guide for the porphyry-style deposits. *European Journal of Mineralogy*, 24(6): 957–979

Cai MH, He LQ, Liu GQ, Wu DC and Huang HM. 2006. SHRIMP zircon U-Pb dating of the intrusive rocks in the Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi and their geological significance. *Geological Review*, 52(3): 409–414 (in Chinese with English abstract)

Cai MH, Mao JW, Liang T, Pirajno F and Huang HL. 2007. The origin of the Tongkeng-Changpo tin deposit, Dachang metal district, Guangxi, China: Clues from fluid inclusions and He isotope systematics. *Mineralium Deposita*, 42(6): 613–626

Chen YC, Huang MZ, Xu J, Hu YZ, Tang SH, Li YQ and Meng LK. 1993. Tin Deposits of Dachang. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract)

Drivenes K, Larsen RB, Müller A, Sørensen BE, Wiedenbeck M and Raanes MP. 2015. Late-magmatic immiscibility during batholith formation: Assessment of B isotopes and trace elements in tourmaline from the land's end granite, SW England. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169(9): 56

Duchoslav M, Marks MAW, Drost K, McCammon C, Marschall HR, Wenzel T and Markl G. 2017. Changes in tourmaline composition during magmatic and hydrothermal processes leading to tin-ore deposition: The Cornubian Batholith, SW England. *Ore Geology Reviews*, 83: 215–234

Fu M, Changkakoti A, Krouse HR, Gray J and Kwak TAP. 1991. An oxygen, hydrogen, sulfur, and carbon isotope study of carbonate-replacement (skarn) tin deposits of the Dachang tin field, China. *Economic Geology*, 86(8): 1683–1703

Fu Y, Sun XM and Xiong DX. 2013. In-situ determination of rare earth elements in scheelite by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 32(6): 875–882 (in Chinese with English abstract)

Griffin WL, Slack JF, Ramsden AR, Win TT and Ryan CG. 1996. Trace elements in tourmalines from massive sulfides deposits and tourmalinites: Geochemical controls and exploration applications. *Economic Geology*, 91(4): 657–675

Guo J, Zhang RQ, Sun WD, Ling MX, Hu YB, Wu K, Luo M and Zhang LC. 2018. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions. *Ore Geology Reviews*, 95: 863–879

Gupta S, Jayananda M and Fareeduddin. 2014. Tourmaline from the Archean G. R. Halli gold deposit, Chitradurga greenstone belt, Dharwar craton (India): Implications for the gold metallogeny. *Geoscience Frontiers*, 5(6): 877–892

Han F, Zhao RS, Shen JZ, Hutchinson RW, Jiang SY and Chen HD. 1997. Geology and Origin of Ores in the Dachang tin-Polymetallic Ore Field. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)

Heinrich CA. 1995. Geochemical evolution and hydrothermal mineral deposition in Sn (-W-base metal) and other granite-related ore systems: Some conclusions from Australian examples. *Short Course Handbook*, 23: 203–220

Henry DJ and Guidotti CV. 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: An example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American mineralogist*, 70(1–2): 1–15

Henry DJ and Dutrow BL. 1996. Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1): 503–557

Henry DJ and Dutrow BL. 2011. The incorporation of fluorine in tourmaline: Internal crystallographic controls or external environmental influences? *The Canadian Mineralogist*, 49(1): 41–56

Henry DJ, Novák M, Hawthorne FC, Ertl A, Dutrow BL, Uher P and Pezzotta F. 2011. Nomenclature of the tourmaline-supergrain minerals. *American Mineralogist*, 96(5–6): 895–913

Hong W, Cooke DR, Zhang L, Fox N and Thompson J. 2017. Tourmaline-rich features in the Heemskirk and Pieman Heads granites from western Tasmania, Australia: Characteristics, origins, and implications for tin mineralization. *American Mineralogist*, 102(4): 876–899

Jiang SY, Han F, Shen JZ and Palmer MR. 1999. Chemical and Rb-Sr, Sm-Nd isotopic systematics of tourmaline from the Dachang Sn-polymetallic ore deposit, Guangxi Province, P. R. China. *Chemical Geology*, 157(1–2): 49–67

Kepler H and Wyllie PJ. 1991. Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl and haplogranite-H₂O-HF. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109(2): 139–150

Li XF, Yang F, Chen ZY, Bu GJ and Wang YT. 2010. A tentative discussion on geochemistry and genesis of indium in Dachang tin ore district, Guangxi. *Mineral Deposits*, 29(5): 903–914 (in Chinese with English abstract)

Li ZL, Liu XJ, Xu JF, Shi Y, Liao S, Deng FL, Zhang FS, Zhao C, Qin XZ and Zhang ZG. 2017. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of the granite porphyry and diorite porphyry dykes in the Dachang district, Guangxi and their significance. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(Suppl.): 136 (in Chinese)

- Liang T, Wang DH, Hou KJ, Li HQ, Huang HM, Cai MH and Wang DM. 2011. LA-MC-ICP-MS zircon U-Pb dating of Longxianggai pluton in Dachang of Guangxi and its geological significance. *Acta Petrologica Sinica*, 27(6): 1624 – 1636 (in Chinese with English abstract)
- Lin J, Liu YS, Yang YH and Hu ZC. 2016. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, 1(1): 5 – 27
- Liu YS, Gao S, Hu ZC, Gao CG, Zong KQ and Wang DB. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen; U-Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1–2): 537 – 571
- London D and Manning DAC. 1995. Chemical variation and significance of tourmaline from southwest England. *Economic Geology*, 90(3): 495 – 519
- Manning DAC and Pichavant M. 1983. The role of fluorine and boron in the generation of granitic melts. In: Atherton MP and Gribble CD (eds.). *Migmatites, Melting and Metamorphism*. Shiva, Cheshire: 94 – 109
- Marks MAW, Marschall HR, Schühle P, Guth A, Wenzel T, Jacob DE, Barth M and Markl G. 2013. Trace element systematics of tourmaline in pegmatitic and hydrothermal systems from the Variscan Schwarzwald (Germany): The importance of major element composition, sector zoning, and fluid or melt composition. *Chemical Geology*, 344: 73 – 90
- Marschall HR, Korsakov AV, Luvizotto GL, Nasdala L and Ludwig T. 2009. On the occurrence and boron isotopic composition of tourmaline in (ultra) high-pressure metamorphic rocks. *Journal of the Geological Society*, 166(4): 811 – 823
- Marschall HR and Jiang SY. 2011. Tourmaline isotopes; No element left behind. *Elements*, 7(5): 313 – 319
- Perugini D and Poli G. 2007. Tourmaline nodules from Capo Bianco aplite (Elba Island, Italy): An example of diffusion limited aggregation growth in a magmatic system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153(5): 493 – 508
- Robbins CR and Yoder HS Jr. 1962. Stability relations of dravite, a tourmaline. *Carnegie Institution of Washington, Yearbook*, 61: 106 – 108
- Rozendaal A and Bruwer L. 1995. Tourmaline nodules: Indicators of hydrothermal alteration and Sn-Zn-(W) mineralization in the Cape Granite Suite, South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 21(1): 141 – 155
- Samson IM and Sinclair WD. 1992. Magmatic hydrothermal fluids and the origin of quartz-tourmaline orbicules in the Seagull Batholith, Yukon Territory. *Canadian Mineralogist*, 30(3): 937 – 954
- Slack JF and Trumbull RB. 2011. Tourmaline as a recorder of ore-forming processes. *Elements*, 7(5): 321 – 326
- Taylor JRP. 1988. Experimental studies on tin in magmatic-hydrothermal systems. Ph. D. Dissertation. Melbourne, Australia: Monash University
- Trumbull RB, Krienitz MS, Gottesmann B and Wiedenbeck M. 2008. Chemical and boron-isotope variations in tourmalines from an S-type granite and its source rocks: The Erongo granite and tourmalinites in the Damara Belt, Namibia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155(1): 1 – 18
- van Hinsberg VJ. 2011. Preliminary experimental data on trace-element partitioning between tourmaline and silicate melt. *The Canadian Mineralogist*, 49(1): 153 – 163
- van Hinsberg VJ, Henry DJ and Marschall HR. 2011. Tourmaline: An ideal indicator of its host environment. *The Canadian Mineralogist*, 49(1): 1 – 16
- Wang DH and Chen YC. 1996. A preliminary study on the composition and origin of tourmalines in Dachang, Guangxi. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 15(3): 280 – 287 (in Chinese with English abstract)
- Webster JD and Holloway JR. 1990. Partitioning of F and Cl between magmatic hydrothermal fluids and highly evolved granitic magmas. In: Stein HJ and Hannah JL (eds.). *Ore-Bearing Granite Systems: Petrogenesis and Mineralizing Processes*. Geological Society of America, 246: 21 – 34
- Wilson GA and Eugster HP. 1990. Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions. *The Geochemical Society, Special Publication*, 2: 179 – 195
- Yang SY, Jiang SY, Zhao KD, Dai BZ and Yang T. 2015. Tourmaline as a recorder of magmatic-hydrothermal evolution: An in situ major and trace element analysis of tourmaline from the Qitianling batholith, South China. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170(5–6): 42
- Zhao HD, Zhao KD, Palmer MR and Jiang SY. 2019. In-situ elemental and boron isotopic variations of tourmaline from the Sanfang granite, South China: Insights into magmatic-hydrothermal evolution. *Chemical Geology*, 504, 190 – 204
- Zhao KD and Jiang SY. 2007. Rare earth element and yttrium analyses of sulfides from the Dachang Sn-polymetallic ore field, Guangxi Province, China: Implication for ore genesis. *Geochemical Journal*, 41(2): 121 – 134

附中文参考文献

- 蔡明海, 何龙清, 刘国庆, 吴德成, 黄惠民. 2006. 广西大厂锡矿田侵入岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其意义. *地质论评*, 52(3): 409 – 414
- 陈毓川, 黄民智, 徐珏, 胡云中, 唐绍华, 李荫清, 孟令库. 1993. 大厂锡矿地质. 北京: 地质出版社
- 付宇, 孙晓明, 熊德信. 2013. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法对白钨矿中稀土元素的原位测定. *岩矿测试*, 32(6): 875 – 882
- 韩发, 赵汝松, 沈建忠, Hutchinson RW, 蒋少涌, 陈洪德. 1997. 大厂锡多金属矿床地质及成因. 北京: 地质出版社
- 李晓峰, 杨锋, 陈振宇, 卜国基, 王义天. 2010. 广西大厂锡矿钨的地球化学特征及成因机制初探. *矿床地质*, 29(5): 903 – 914
- 李政林, 刘希军, 许继峰, 时毓, 廖帅, 邓发亮, 张付胜, 招传, 覃昱著, 张治国. 2017. 广西大厂东-西岩墙的年代学及其成矿关系. *矿物学报*, 37(增刊): 136
- 梁婷, 王登红, 侯克军, 李华芹, 黄惠民, 蔡明海, 王东明. 2011. 广西大厂笼箱盖复式岩体的 LA-MC-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. *岩石学报*, 27(6): 1624 – 1636
- 王登红, 陈毓川. 1996. 广西大厂电气石的成分与成因初探. *岩石矿物学杂志*, 15(3): 280 – 287