

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

含褐鉭鈮矿花崗岩中鉀长石化 与成矿作用的关系

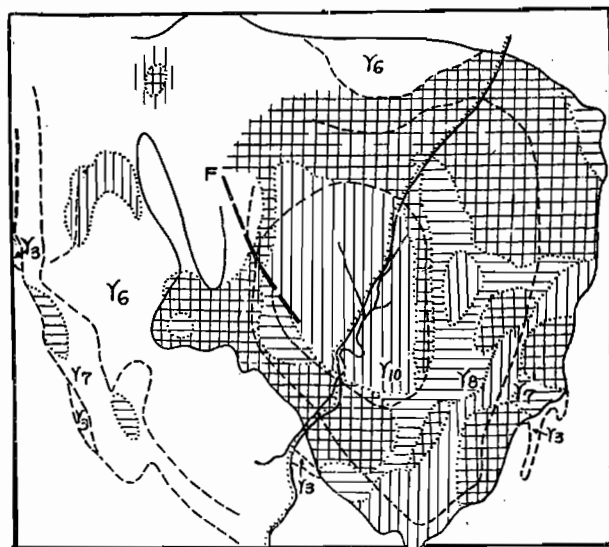
Ferguson

孔 慶 先

褐鉭鈮矿在花崗岩中富集成成为一种新的具有工业远景的矿床,給花崗岩带来了新的面貌,因此引起了广大地質工作者的注意。对于褐鉭鈮矿矿床成因类型,以往多认为属于与交代作用无关的岩浆矿床;但是根据几年来野外和室内大量資料研究的结果,发现这类花崗岩中普遍发育着造岩矿物的自交代作用,在岩体的边缘相及过渡相尤为强烈,而岩体的中心相发育程度相对减弱。因此,通过这些事实使我们不得不对含褐鉭鈮矿花崗岩中的成矿作用进行必要的探讨。

一、地質岩石矿物特征

含褐鉭鈮矿花崗岩为侵入于泥盆紀灰岩与砂岩中之黑云母花崗岩。绝对年龄测定结果约为 9,000 万年,属燕山期侵入体,同一侵入时期的侵入体形成了不同的侵入阶段(即一、二、三期花崗岩)(图 1)。



第一期	Y6	細粒斑狀黑云母花崗岩	鉀長石化強
第二期	Y7	中粒黑云母花崗岩	鉀長石化中等
	Y8	粗粒黑云母花崗岩	鉀長石化弱
	Y10	中粒斑狀角閃黑云母花崗岩	
第三期	Y3	細粒黑云母花崗岩	

图 1 某含褐鉭鈮矿花崗岩岩相分带及鉀长石化强度分布平面示意图

第一期花崗岩(γ_6)为細粒斑状花崗岩,斑晶为石英、鉀长石、斜长石构成。被第二期花崗岩切穿,并在其中呈較大的殘留体,两者无相变关系。褐鉭鈮矿含量很低。分布于岩体西部,約占岩体出露面积的 1/4。

第三期花崗岩(γ_3)为細粒花崗岩,呈小的侵入体或岩株岩脉状产出,主要分布于岩体西部,在边部尤为常見。侵入到第一期花崗岩中,在第二期花崗岩中常見其呈岩脉侵入。付矿物除鋁英石、鈦鉄矿外,褐鉭鈮矿含量很低。此外,继第三期花崗岩活动之后,并形成了不发育的伟晶岩和細晶岩脉。

第二期花崗岩(γ_7 — γ_{10})为岩体主要組成部分,約占岩体出露面积的 3/4,为岩相分带明显的中粒(边

緣相)、粗粒(过渡相)、中粒斑状(中心相)黑云母花岗岩,主要为钾长石(微斜条紋长石、条紋长石)、斜长石(An_{12-25})、石英、黑云母組成的岩石。角閃石仅在岩体的中心相見到。由岩体中部向边部钾长石及石英含量逐渐增加,而奥长石及黑云母含量逐渐减少(表1)。岩石化学特征,按查氏分类属二类三科的硅酸过饱和过碱性岩石。造岩元素 K、Na、Si 向边部逐渐增加, Ca、Al、Fe、Mg 則逐渐减少(图2表2)。

表1 含褐钇钇矿花岗岩造岩矿物特征

岩 相	岩 石 名 称	造 岩 矿 物		主要稀有元素矿物
		名 称	含 量 %	
边 緣 相	中 粒 黑 云 母 花 崗 岩	微斜条紋长石	43—50	褐釷鈾矿 独居石 鉍英石
		条紋长石		
		微斜长石	15—20	
		斜长石(An10—15)		
		石英	30—40	
黑云母	3—7			
过 渡 相	粗 粒 黑 云 母 花 崗 岩	微斜条紋长石	45—50	褐釷鈾矿 独居石 鉍英石 鈦鉄矿
		条紋长石		
		微斜长石	18—25	
		正长石		
		斜长石(An10—25)	25—35	
石英	5—7			
黑云母				
中 心 相	中 粒 斑 状 角 閃 石 黑 云 母 花 崗 岩	条紋长石	42—45	鈦鉄矿 鉍英石 褐帘石 榍石
		微斜条紋长石		
		斜长石(An10—28)	20—30	
		石英	20—25	
		黑云母	7—10	
角閃石	3±			

本期花岗岩以富含褐钇钇矿为其主要特征,与褐钇钇矿伴生的付矿物有鈦鉄矿、独居石、Th-鋇石、鋇英石、褐帘石、榍石、鈦石、磷钇矿、铌鉄矿。褐钇钇矿的富集与鈦鉄矿、褐帘石、榍石呈反比的消长关系。根据稀有元素矿物共生組合由岩体外部向內相应分为:①褐钇钇矿带;②褐钇钇矿、独居石带;③鈦鉄矿、褐帘石带。虽然如此,褐钇钇矿的富集部位并不完全与岩相带吻合,而与各岩相带中钾长石交代作用的发育程度有关。

二、钾长石交代作用及其分布

含褐钇钇矿花岗岩結晶作用后期,交代作用所形成的钾长石,在所交代的花岗岩中占钾长石总量的絕大部分,并且分布較广;而原生的钾长石(微斜长石和少量的微斜条紋长石)含量較少。钾长石交代作用并非对所有的造岩矿物进行交代,而是具有一定的选择性,它主要是交代斜长石(奥长石)而发育,表现了选择交代的特点。在交代过程中K的带入和Na、Ca的带出,导致钾长石交代作用往往不是单独发生,而是繼钾长石交代作用之后,常相应地产生鈉长石析出交代作用。

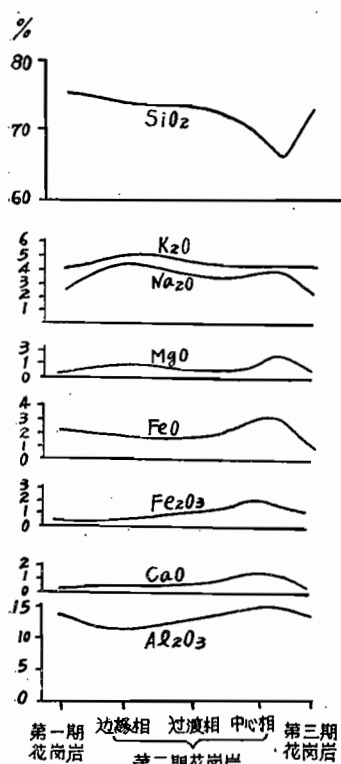


图2 含褐釷鈣矿花崗岩
岩石化学成分变化曲线图

表 2

侵入阶段及岩相 重量(%) 氧化物	第一期花崗岩	第二期花崗岩			第三期花崗岩
		边缘相	过渡相	中心相	
		中粗 黑云母 花崗岩	粗粒 黑云母 花崗岩	中粒 斑状 黑云母 花崗岩	
SiO ₂	75.40	73.91	73.26	66.36	75.51
TiO ₂	0.44	0.09	0.19	0.54	0.32
Al ₂ O ₃	13.31	11.74	12.47	14.56	12.89
Fe ₂ O ₃	0.33	0.40	0.92	1.65	0.84
FeO	2.22	1.74	1.67	3.33	0.82
MnO	0.13	0.14	0.11	0.18	0.02
MgO	0.39	0.81	0.62	1.93	0.08
CaO	0.57	0.81	0.99	1.78	0.28
Na ₂ O	2.56	4.54	4.22	4.40	1.94
K ₂ O	4.18	4.98	4.90	4.65	4.50
P ₂ O ₅	0.25	0.03	0.04	0.32	0.04
烧失		1.02	0.42	0.39	
总量	99.78	100.21	99.81	100.09	97.24

(一) 鉀长石选择交代作用

研究了含褐釷鈣矿花崗岩中交代作用各阶段之后, 确认鉀长石选择交代作用为该类型花崗岩结晶作用后期交代作用的原始阶段。由于选择交代作用的强度不同, 其表现形式也不一样:

同一个斜长石晶体遭到鉀长石交代作用并不是均一的, 因此在斜长石晶体中正长石、微斜长石(格状)三者呈渐变关系(照片1—2)。这种现象虽然少见, 却反映了鉀长石选择交代作用初期交代作用强度的典型特征。当鉀长石交代作用继续发育, 则生成微斜长石(照片3)。

条纹长石交代作用, 无论是垂直或平行斜长石的双晶进行交代时, 都可能产生由斜长石残留体在正长石中组成条纹连晶(照片4—8)形成条纹长石(正长条纹长石); 其中条纹连晶与被交代的斜长石断续相连(照片7、8)且光性基本一致, 但两者Ca、Na长石分子的含量略有不同。条纹连晶富含Na长石分子贫于Ca长石分子, 利用弗氏台测定结果, 两者An相差2—5±。显然由斜长石残留体组成的条纹连晶, 在成因上不同于这类花崗岩中固溶体状态生成的鈉长石条纹; 后者是条纹长石交代作用较强的情况下形成的。

微斜条纹长石交代作用表现了交代作用强烈发育, 因此在交代过程中已经消耗了大量的斜长石, 所以在微斜条纹长石中少见斜长石残留体, 但在其附近的斜长石明显遭到鉀交代作用。交代过程使Na、Ca、Al大量转入熔液, 与K在饱和状态时形成微斜条纹长

石。

上述几种钾长石在成因上都是交代作用生成的, 而不同种类的钾长石却反映了不同强度的钾长石交代作用。

(二) 斜长石脱钙作用

斜长石脱钙作用的实质, 是由于钾长石交代作用使斜长石析出钙离子; 因此斜长石脱钙作用的程度, 主要取决于钾长石交代作用的强度。强烈的微斜条纹长石、条纹长石交代作用, 常使斜长石被完全交代, 或产出次生钠长石。这种钠长石是斜长石未被彻底交代, 仅在成分上和形态上起了很大的变化, 显然它不是由微斜条纹长石、条纹长石固溶体形成的; 而是强烈的钾长石交代作用时, 固相与液相之间的交代反应产物(照片 9)。

斜长石与微斜条纹长石、条纹长石接触, 或在其中呈残留体, 其边部常具有钠长石(An6—12) 外带, 向内则表现出渐进的脱钙作用, 因而产生了钠长石次变边, 甚至形成明显的次生环带构造(照片 10)。无论哪一代石英、早期钾长石和黑云母与微斜条纹长石、条纹长石接触, 都不产生这种现象, 因此表明钾长石选择交代与斜长石脱钙作用的一致性。

斜长石脱钙作用释放出的 Ca、Al 等, 在碱性元素(特别是 K) 饱和以及富含挥发性组分(F^- 、 Cl^- 、 H_2O) 的情况下, 易形成绢云母; 因此在斜长石大晶体中往往被许多绢云母所复盖。同时在微斜条纹长石、条纹长石与早期造岩矿物的间隙生成萤石。

以上所述表明, 交代作用的强度不同而相应地形成了不同种类的钾长石。交代作用由弱到强的交代过程为: ① 正长石交代作用 → ② 正长石和微斜长石(格状) 混晶交代作用 → ③ 微斜长石交代作用 → ④ 条纹长石(正长条纹长石) 交代作用 → ⑤ 微斜条纹长石交代作用。这些不同强度的交代作用, 以第④⑤两种特征较普遍, 第①②③三种特征少见, 因此说明了含褐钨钼矿花岗岩中钾长石交代作用较强。它们是在造岩矿物基本固结时, 富含 K_2O 的残余熔体, 沿着早期造岩矿物(斜长石、早期钾长石、黑云母、石英 I) 的间隙进行选择交代, 并在花岗岩结晶作用后期表现得最强烈, 突出地表现了奥长石被微斜条纹长石、条纹长石交代后, 有的晶体几乎完全分解或变成次生钠长石。

钾长石交代作用与花岗岩结晶作用之间, 在时间上没有明显的间断, 在空间分布上多趋向花岗岩的边部(或顶部)(图 1)。

(三) 石英的发育世代

含褐钨钼矿花岗岩中 SiO_2 含量很高, 它除了组成铝硅酸盐类矿物以外, 并形成了不同世代的石英, 根据石英的结晶习性不同可分为下列几种:

石英 I 在斜长石中或斜长石与钾长石之间生成, 一端具有锥体, 它常被钾长石溶蚀(照片 11、12), 偶而可見到锥体的生长纹。

石英 II 数量较多, 分布很广, 为石英颗粒组成的链状、球状, 常溶蚀斜长石、黑云母等矿物。与造岩矿物之间的结构关系表明, 它明显地晚于黑云母和斜长石生成, 如挤开或挤弯黑云母片而生长, 也常见它沿着黑云母、钾长石、斜长石的间隙生成, 相当于钾长石交代作用阶段的产物。

石英 III 在斜长石的边部成蠕虫状、乳滴状,在鉀长石中成小顆粒状分布,为鉀长石交代作用形成的,較少見。

三、含褐鉭鈮矿花崗岩結晶作用后期交代作用阶段

花崗岩結晶作用由早期到后期,矿物开始晶出发展到大量晶出时,已經消耗了大部分的能量,因而一部分元素成矿物晶出必定和熔体的元素发生分异,按质量作用定律,残余熔体的成分及浓度也要因元素的析出而发生变化。已晶出的矿物与熔体中的元素发生反应,因而产生了不同元素和矿物組合在不同時間和空間的分异活动。因此在这类花崗岩中斜长石、黑云母、角閃石、早期鉀长石和早世代石英的晶出,以及花崗岩結晶作用后期鉀长石交代作用強烈发育,表示了不同碱性強度的地球化学阶段,同时花崗岩中副矿物的形成也反映了不同阶段的碱性浓度。

在早期阶段角閃石、黑云母、鈦鉄矿、磷灰石、褐帘石、楣石的出現,不利于鋯鉬酸盐类矿物富集,因为 Nb、Ta、TR 在能量上有利于成类质同象的形式分散在这些矿物之中,如:角閃石、黑云母、 $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + 2\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$, $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Si}^{4+}$, 鈦鉄矿 $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Ti}^{4+}$, 磷灰石 $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{TR}^{3+} \rightarrow 4\text{Ca}^{2+}$, 褐帘石 $\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$, 楣石 $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + \text{TR}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + 2\text{Ca}^{2+}$, 这些矿物量与花崗岩中其他造岩矿物量相比虽然不多,但总量之大却成为影响 Nb、Ta、TR 富集不可忽视的因素,因为褐鉭鈮矿的富集,往往与这些矿物成反比的消长关系。

含褐鉭鈮矿花崗岩結晶作用后期,自交代作用的发展过程可分为鉀长石交代作用阶段和鈉长石析出交代作用阶段。

(一) 鉀长石交代作用阶段

这是含褐鉭鈮矿花崗岩結晶作用后期造岩矿物自交代作用的发育阶段,它区别于花崗岩早期結晶作用阶段和期后交代作用阶段:① 熔体中富含較高的碱性元素(主要是鉀),其次是揮发性組分(F^- , Cl^- ...)相对增高;② 富含 Nb、Ta、 ΣY 等稀有元素及其矿物;③ 晚期鉀长石(微斜条紋长石、条紋长石)及晚期石英发育;④ 造岩矿物自交代作用明显。

鉀的浓度增高一方面是 Ca、Na 的析出形成了斜长石,另一方面由于碱性元素的化合物(氟化物等)可以引起熔体内的液相增加,因此元素的結晶能力减小,活性增强,使 K 有可能在花崗岩結晶作用后期浓度增高。由于早期結晶作用已經消耗了大量的 Al,至后期在鉀的浓度增高的情况下,缺乏足够的絡阴离子与这些碱性元素相結合,因此可能主要通过其中具有两性特征的高价阳离子(Nb、Ta 等)与氧結合成絡离子,但在氟普遍存在的情况下,首先与氟結合,形成可溶性的絡合物达到熔体内电价平衡。

褐鉭鈮矿广泛分布于微斜条紋长石、条紋长石和石英 II 中、边部、或顆粒之間(照片 13)也常見大晶体的褐鉭鈮矿主要部分产于微斜条紋长石、条紋长石中,則尖端部分与斜长石呈縫合接触。据統計上述产状的褐鉭鈮矿約占 80% 以上。并且偶而在斜长石和黑云母中見到小晶体的褐鉭鈮矿,但矿化很弱,因此褐鉭鈮矿主要是富集在微斜条紋长石、条紋长石交代作用阶段。強烈的鉀长石交代作用,在做为褐鉭鈮矿形成与富集的宏观标

志前提下,相应取决下列两个方面:

1. 花岗岩中碱性强度与稀有元素矿化有关 含褐钇钇矿花岗岩 Ca、Mg、Fe 均比一般酸性花岗岩克拉克值低, K、Na 均比一般酸性花岗岩克拉克值高, 钠的含量有时偏低, 在含矿富的地段克拉克值高, 钾始终高于钠, 因此说明了该类花岗岩碱性较强。在 $\frac{Ca + Mg + Fe}{K + Na} < 0.5$ 的前提下,

① 斜长石含量 $>10\% < 20\%$ 时, K、Na 含量较高。

$\frac{K + Na}{Al} \geq 1$, 褐钇钇矿矿化强; $\frac{K + Na}{Al} > 0.8 < 1$, 褐钇钇矿矿化弱。

② 斜长石含量 $\geq 20\% < 28\%$ 时, K、Na 含量仍可能较高, 但须考虑 Ca 的作用, 因此:

$\frac{K + Na + 2Ca}{Al} \geq 1 < 1.3$, 褐钇钇矿矿化强; $\frac{K + Na + 2Ca}{Al} < 1$, 褐钇钇矿矿化弱。

2. 与稀有元素之间的浓度有关 这类花岗岩体由内向外, 随着 KNa 含量的增高, Nb、Ta、TR 也相应增高。根据含褐钇钇矿花岗岩结晶作用早期晶出的副矿物类(褐帘石、独居石等)表明, 在花岗岩结晶作用后期 ΣCe 与 PO_4 的浓度较低, 而 ΣY 与 Nb、Ta 在钾长石交代过程中浓度相对增高, 有利形成褐钇钇矿矿化, 因此:

① $\frac{Y}{Nb + Ta + Ti} > 0.1 \leq 0.5$, 主要形成褐钇钇矿, 并形成少量稀土磷酸盐类矿物(磷钇矿、独居石)。

② $\frac{Y}{Nb + Ta + Ti} > 0.02 < 0.1$, 除了形成少量褐钇钇矿之外, 主要形成稀土硅酸盐类矿物(褐帘石)和钽矿物(钽铁矿、榍石)。

(二) 钠长石析出交代作用阶段

在本阶段之前奥长石和钾长石的晶出, 减弱了钠长石在本阶段的发育, 它仅是随着微斜条纹长石、条纹长石交代作用的发育而生成, 因为钾长石选择交代过程中, 含钾长石分子为主与钠长石分子呈混熔状态的残余熔液又混入了过量的钠长石分子, 当温度继续下降, 微斜条纹长石或条纹长石开始形成, 高于混熔限度的钠长石分子呈固溶体状态分离出来, 沿着晶体的裂隙形成钠长石条纹, 并在微斜条纹长石、条纹长石的周围形成钠长石(照片 14)。有时沿着早期钾长石(非格状微斜长石)的解理或裂隙充填交代, 构成次生钠长石条纹, 但这种现象少见。因此这一阶段只有交代作用的成因意义, 没有成矿关系上的意义。

四、钾长石交代作用与褐钇钇矿的矿化

在这一类型花岗岩中, 钾长石交代作用不仅是相应温度压力的变化而改变了化学性质, 并且更重要的引起某些成分的转变, 熔体中化学成分的转变表现在主要方面是 K 的带入和 Ca、Na 的带出, 同时在这类矿床中, 与交代作用有关的矿物共生是讨论矿床成因不可忽视的一个方面, 如萤石的普遍分布, 不但表示了氟的存在增加了含钾熔液的活动性, 同时可能以离子形态 F^- 形成配位化合物, 并且它所形成的配位键是属于离子型的。根

据絡合物的性状, 酸性阴离子 F^- 与碱性元素 K 对稀有元素可能成 $A_x[BC_y]$ 型的可溶性絡合物进行搬运 (A 为 K 、 Na 等碱性元素, B 为 Nb 、 Ta 、 TR 等形成絡合物的稀有元素, C 为 F^- 、 Cl^- 等酸性阴离子, x 、 y 为已知数)。因此在鉀长石交代作用过程中所形成的絡合物最有可能为: $K_2[NbF_7]$ 、 $K_2[TaF_7]$ 、 $K_2[YF_5]$ 型, 假设熔体中絡合物的生成与解离在化学平衡的反应中是可逆的, 则在鉀长石交代作用过程中 $B + yC \rightleftharpoons [BC_y]$ 和 $xA + [BC_y] \rightleftharpoons A_x[BC_y]$ 趋向右方移动, 则生成常数分别为:

$$k_1 = \frac{[BC_y]}{[B][C]^y} \quad k_2 = \frac{[A_x(BC_y)]}{[A]^x[BC_y]}$$

总生成常数应为連續生成常数的乘积: $K = k_1 \cdot k_2 \cdots$ 。

强烈的鉀长石交代作用改变了熔体内物理化学条件, 因之絡合物的稳定性必然遭到破坏, $A_x + [BC_y] \rightleftharpoons A_x[BC_y]$ 和 $B + yC \rightleftharpoons [BC_y]$ 趋向左方移动, 则絡离子的解离常数分别为:

$$k' = \frac{[A]^x[BC_y]}{[A_x(BC_y)]} \quad k'' = \frac{[B][C]^y}{[BC_y]}$$

总解离常数应为連續解离常数的乘积: $K_1 = k' \cdot k'' \cdots$ 。

这个数值愈大表示絡离子愈不稳定。

从 K 和 K_1 互为倒数关系可知, 在鉀长石交代过程中 $K > K_1$ 时, K 具有最大值, 熔体中的絡合物因而增多。但是在鉀长石强烈交代作用过程中 $K_1 > K$ 时, K_1 具有最大值, 与此同时斜长石因鉀长石交代作用析出 Ca 离子, 所形成的氟合絡离子也将因 Ca^{2+} 的增多而解离 (Ca 离子数与解离常数 K_1 成正比关系), 因为 Ca 离子增多意味着夺取氟合絡离子中的氟而形成螢石的可能性愈大。所以鉀长石选择交代作用促使 Nb 、 Ta 、 TR 等稀有元素由形成絡离子到呈自由离子状态析出, 最后达到它们足以形成褐釷鈮矿、鈮鉭鉄矿的浓度呈固相分离出来。

五、結 論

1. 鉀长石交代作用促使褐釷鈮矿矿化, 尤其鉀长石(微斜条紋长石、条紋长石)强烈交代作用, 在作为褐釷鈮矿形成和富集宏观标志的前提下, 造岩元素的碱度和稀有元素的浓度可能相应增高, 有利稀有元素矿化。

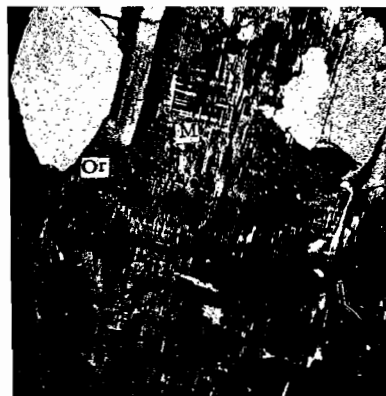
2. 在鉀长石(微斜条紋长石、条紋长石)强烈交代作用之后, 相继形成了輕微的鈉长石析出交代作用, 因此显示了这类花崗岩結晶作用后期自交代作用的繼承性和鈉长石化后期的特点。

参 考 文 献

- [1] 严志弦編著 1960 絡合物化学。
 - [2] Emmons, R. C. and Mann, Virgil 1953 Twin-zone relationship in plagioclase feldspar. Selected petrogenic relationships of plagioclase.
 - [3] Schermerhorn, L. J. G. 1956 The granite of trancoso (portugal): a Study in Microclinization. American Journal of Science. Vol. 254. No. 6 June.
- (部分参考文献从略)



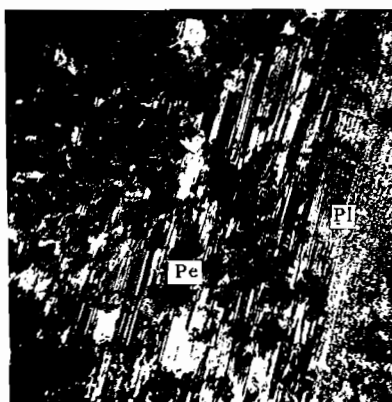
照片 1 正长石 (Or) 交代斜长石 (Pl)
薄片+偏光×10



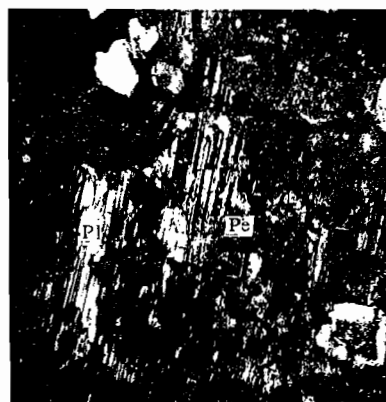
照片 2 微斜长石(M)与正长石(Or)
薄片+偏光×10



照片 3 微斜长石(M)交代斜长石(Pl)
薄片+偏光×10



照片 4 条纹长石(Pe)交代斜长石(Pl)
薄片+偏光×10



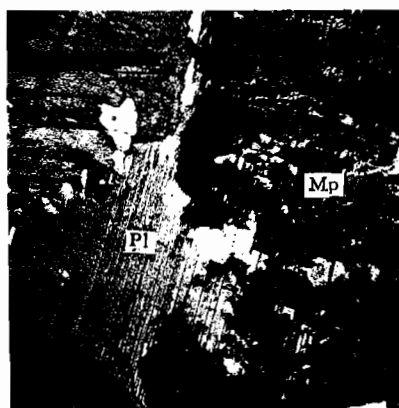
照片 5 条纹长石(Pe)交代斜长石(Pl)
薄片+偏光×10



照片 6 斜长石(Pl)残留体在正长石(Or)中构成条紋連晶初象
薄片+偏光×10



照片 7 条紋长石(Pe)交代斜长石(Pl)
薄片+偏光×10



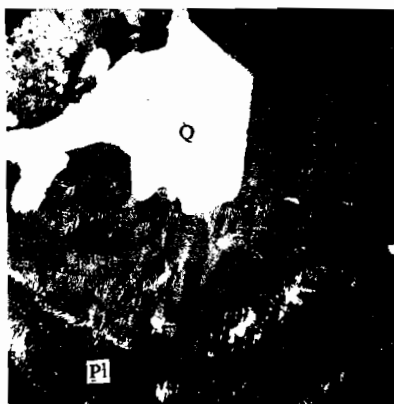
照片 8 微斜条紋长石(Mp)交代斜长石(Pl)
薄片+偏光×10



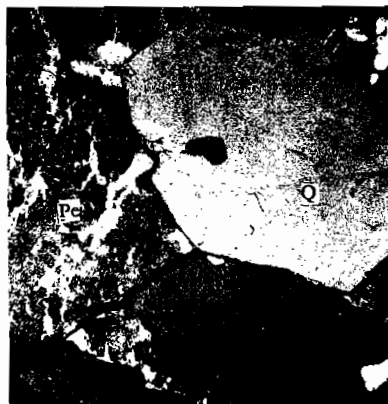
照片 9 斜长石(Pl)被鉀长石(Or)交代后生成次生钠长石(Al)
薄片+偏光×10



照片 10 斜长石(Pl)中的次生环带构造
薄片+偏光×10



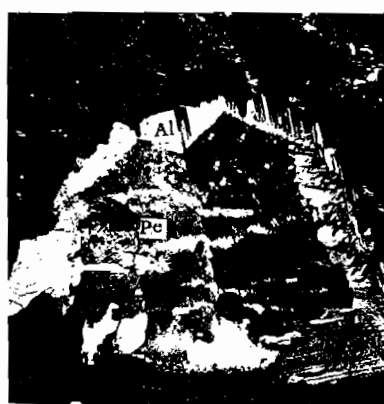
照片 11 条纹长石交代石英
薄片+偏光×10



照片 12 条纹长石(Pe)熔蚀石英(Q)
薄片+偏光×10



照片 13 褐钇钇矿(F)生于条纹长石
(Pe)或石英(Q)裂隙中
薄片+偏光×10



照片 14 在条纹长石(Pe)边部析出
钠长石(Al)
薄片+偏光×10