

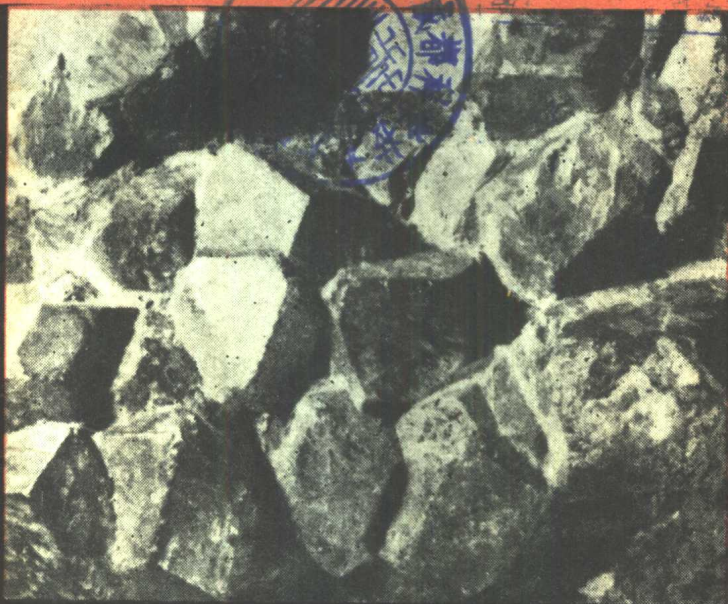
3511

5/0024

688947

成因矿物学概论

[苏] А. И. Гинзбург 主编



地质出版社

11

0024

成因矿物学概论

〔苏〕 А.И.Гинзбург 主编

徐海江 译
王剑锋

地质出版社

内 容 简 介

本书阐述了成因矿物学的基本问题：矿物的标型特征、矿物共生组合、矿物个体发育史及实验研究成果。书中论文以具体矿床的矿物学详细资料为基础，较深入地研究了上述的问题。研究方法具有现代水平，采用了电子显微镜、电子探针、红外光谱、衍射仪和射频法等。

书中所提到的矿物学研究的新资料和新问题，对于研究矿床成因理论和普查矿物学，以及提供矿物找矿信息均有实际意义。

本书适用于地质人员、岩矿人员及有关专业师生参考。

ОЧЕРКИ ПО ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Главный редактор: А.И. Гинзбург

Издательство «НАУКА».

МОСКВА 1976

成因矿物学概论

[苏] А.И. Гинзбург 主编

徐海江 译

王剑锋

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑 王 曙

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：850×1168¹/₃₂ 印张：4³/₈ 字数：111,000

1982年4月北京第一版·1982年4月北京第一次印刷

印数：1-4,708册·定价0.80元

统一书号：15038·新804

序 言

成因矿物学的发展与В.И.Вернадский的名字紧密相连。按他的概念，成因矿物学包括矿物及矿物共生组合的产生、存在、破坏等各个方面。成因矿物学研究引起矿物发生的各种自然作用，以及不同矿物组合与单个矿物的形成条件。因此，成因矿物学是矿床成因学说的理论基础，物理化学、岩理学和成矿作用的地球化学在很大程度上是以成因矿物学为根据的。但是，随着科学的发展和人们知识的不断丰富，成因矿物学必定以最初发展阶段的矿物形成条件的一般概念转向定量评述这些条件，和解释决定矿物存在范围的物理化学参数。在现阶段，最重要的是获得关于成矿过程中所存在的一切条件（温度间隔、压力条件、介质的酸碱度、氧化电位、挥发分等），关于成矿介质的成分和相态（熔融体、溶液、气体），以及物质来源等等的客观资料。不了解这些资料，就不可能恰当地解释矿床成因。

矿物本身形成方式的解释就有较大意义。继Г.Г.Леммлейн和Д.П.Григорьев著作之后，在成因矿物学中形成了一个新的方向——矿物个体发育史，它研究矿物个体和集合体的成因，以及它们的发生、生长和后生变化。详细分析这些现象，可以阐明矿物是通过结晶作用形成的，还是经过交代作用或重结晶作用形成的，以及经受了什么样的后生改造作用。

当然，就会发生这样一个问题，通过矿物本身的研究，能否再造同原来完全一样的形成环境呢？毫无疑问，假如矿物是不含混入物或包裹体的化学纯化合物，并且其结构也是完整无缺（“理想的”）的话，则这个问题似乎难以解决，更确切地说是多解的，因为同一种化合物可能由各种不同的自然作用产生。但是，在具体矿床中所见到的天然矿物，其特点是本身的成分与理想的

化合物总是多少有点差别。由于成分和热力学参数的变化，矿物晶体结构的完整程度也会发生变化。

矿物产生时的介质和物理化学环境都要在矿物上留下它们自己的痕迹。因此，在每一个矿物中都包含着反映其形成条件的一定的成因信息。矿物学家的任务也就在于会解释这种信息。现代研究方法（电子显微镜、电子探针、红外光谱、衍射仪和射频法等）的成就，从固体物理学和结晶化学的观点研究矿物结构，以热力学定律为基础的矿物共生分析，以及实验研究（其中包括矿物合成），所有这些都有助于解决矿物成因问题，甚至可以考虑为什么在自然界会广泛出现趋同的现象，即同样的或极为相似的矿物组合可以在不同作用中产生。

随着成因矿物学问题的复杂化，研究矿物成因的新方法不断建立和完善，扩大了成因信息的来源。在这方面，最重要的、能通过各种不同途径解决成因矿物学问题的分支是：有关矿物标型特征的学说、矿物组合的共生分析、实验研究和个体发育史分析。

与此相应，本书收集了上述四方面的著作。书中叙述了矿物标型特征、共生组合、实验研究结果等新资料，有关不同成因的矿物的形态和个体发育史的资料。当然，本书并未涉及成因矿物学的所有问题。但书中所阐述的那些问题，其中大多数是经作者本人深入研究过的。本书还提供了一些新的资料，这对广大读者将有所裨益。

А.И. Гинзбург, Ю. Дымков

目 录

(一) 矿物的标型特征

- 利用萤石的热发光解决萤石成因的某些问题
..... Н. Н. Василькова, Б. М. Моисеев (1)
- 某些花岗岩岩体中副矿物萤石的标型特征
..... О. А. Кукушкина, М. А. Плескова, Л. И. Симонова (12)
- 钙钠锰锆石—希宾岩体接触带的标型矿物
..... З. В. Шлюкова (27)
- 岩浆型碳酸岩矿床和矽卡岩型矿床中磁铁矿的标型特征
..... Л. В. Чернышева (34)
- 2 M_2 变体二八面体钾云母的成分、结构和地质分布规律
..... О. В. Русинова, В. Л. Русинов (47)

(二) 矿物的共生组合

- 论萤石-硅铍石-羟硅铍石矿床中蜜黄长石、整柱石和硬
羟钙铍石的发育特点..... М. И. Новикова (59)
- 稀有元素矿物共生组合与碱性变片麻状交代岩形成条件
的关系..... В. С. Кудрин, М. А. Кудрина, А. Е. Силаев (67)
- 砷化镍-钴矿床氧化带的发育..... Л. К. Яхонтова (74)

(三) 实验研究

- 硅硼钙石及其与硅灰石的平衡 (实验资料)
..... Л. Д. Куршакова (87)
- 在热处理过程中钛磁铁矿结构的改造
..... О. А. Багатилов, Р. В. Боярская,
О. В. Карпова, Д. М. Печерский, З. В. Шаронова (97)

(四) 矿物个体发育史

纯橄榄岩中铬铁矿-橄榄石共结物的个体发育史

..... А.Г.Жабин, И.Оттеман(113)

论乔鲁赫-戴朗矿床中钙铁榴石晶簇的成因

..... А.М.Губанов, В.ГФекличев(129)

(一) 矿物的标型特征

利用萤石的热发光解决萤石 成因的某些问题

Н.Н.Василькова, Б.М.Моисеев

不久前,应用萤石的热发光来解决萤石的成因问题还只限于采用热发光曲线形态和热发光谱线成分变化的经验规律。

在电离辐射及随后的热发光作用下,研究人工晶体中活化离子的物理化学性质,为用真实晶体的现代物理学观点研究天然萤石的热发光性质奠定了基础。虽然离最终解决问题还很远,但在研究的现阶段已经确定了天然晶体中发生的作用与合成晶体中的区别,查明了“主要”杂质离子在形成捕获中心和发光中心时的重要意义,可以根据热发光曲线形态的变化来判断这些离子的地球化学史。

萤石在 γ 射线照射作用下,由于电子脱离结点间的氟离子而产生空穴中心 F^0 (Лукас, Столов, 1970)。自由电子被限定在各种不同的缺陷中。当 TR^{3+} 控制电子时, TR^{3+} 就发生还原:
 $TR^{3+} + e^- \rightarrow TR^{2+}$ 。

在加入TR激活的人工合成萤石热发光曲线上,可以确定:
1)与空穴中心 F^0 电离作用相对应的低温峰值为 $64^\circ C$; 2)与 TR^{2+} 、 Y^{2+} 电子捕获能级有关的峰值(取决于活化剂的成分,峰值分布的温度范围可达 $200^\circ C$); 3)取决于共活化剂(Ce^{3+} 、 Tb^{3+})

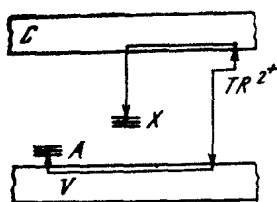


图1 含有共活化剂杂质
(X)的晶体能带略图
(据Батыгов)

C—导带 V—价带 TR^{2+} —电
子捕获能级 A—空穴捕获能
级 X—深层空穴能级

发光作用的高温峰值。这些峰值的温度随着活化剂成分的不同而发生变化。据推测,活化剂和共活化剂峰值与 TR^{2+} 的同一些立方体中心的电离作用有关(Батыгов,1972)。

在晶体能带略图上(图1), TR^{3+} 立方体中心禁带内形成 TR_1 电子捕获能级。在价带附近分布有空穴能级A。X为施主共活化剂杂质(TR_{II})或其它任何一种变价元素Cl、Tb、Mn、Cu等)。电荷移

动方向和辐射与中心的相互作用均用箭头表示。

作用方向决定于电子能级与空穴能级深度的相互关系。对 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy 、 Ho^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Er^{3+} (TR_I 组)离子来说,电子捕获能级深度较大,热发光机理相应地为空穴型(Архангельская В.А,1964)。当 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} (TR_{II} 组)受到激发时,易转变为四价离子,热发光的机理为电子型(Батыгов,1972)。

天然萤石中杂质中心的成分、其激发机理和杂质离子相互作用的研究采用三种方法。第一、热发光曲线法。这种曲线是在自然光下使样品发光,用X射线(35千电子伏特)和 Fe^{55} 同位素(5.9千电子伏特)照射事先已发光的样品之后获得的(样品加热速度为 $20^\circ/\text{分}$; X射线照射时间为30分钟, Fe^{55} 同位素照射时间为10.55昼夜和80昼夜)。第二、热发光光谱法,已获得三个萤石样品(取自伟晶岩、高温和低温热液脉)的热发光谱线。从 25° 到 550°C , 每隔 20° 都作了谱线记录。谱线是由Ю.А.Кузьмин在里加大学物理系实验室的 Витол 型萤光仪上获取的。所获资料经电子计算机处理。第三、 Mn^{2+} 离子的电子顺磁共振谱,此法是将天然样品煅烧到 400°C , 并用X射线照射两小时,再测定样品中的 Mn^{2+} 的浓度,摄取某些中心成分内 Mn^{2+} 的顺磁共振谱。

用装有波长为 3 厘米的调速管的 PA—100 型电子顺磁共振分光光度计测定 Mn^{2+} 的浓度。在 CaF_2 的粉晶中进行了测定。使所测谱线的宽度不发生明显的变化，这对浓度测定来说是最重要的。在这种情况下， Mn^{2+} 离子的含量与吸收谱线“从一个峰到另一个峰”的振幅成正比。测量时，利用电子顺磁共振谱决定于 $MnI\ 5/2-3/2$ 的自旋过渡的极限振幅。用此法测量浓度的精确度为 10%。

利用含 0.06% Mn 的人工合成萤石作为标准，并把它作为 Mn^{2+} 的 100 个标准单位。

图 2、3 是 94 号样品在自然光照和用 X 射线及 Fe^{55} 同位素激发后的热发光曲线。对比图 2 和图 3 的曲线可以看出，用低能量源 (Fe^{55} , 5.9 千电子伏特) 照射激发的低温峰值的强度，较用 X 射线 (35 千电子伏特) 激发出的强度显著降低。自然热发光曲线的形态与用 Fe^{55} 同位素照射后所得曲线的形态相似。

因此，正如人们通常认为的那样，自然热发光曲线低温峰值的强度较小，大概并不是漫长地质历史中发光作用的结果，而是与低强度的天然放射性的激发特性有关。

萤石热发光强度与 TR 杂质总含量间关系的研究指出，热发光强度在很大程度上决定于萤石晶出时系统的封闭条件。研究了形成深度不同的两个矿床中的萤石：1) 卡劳勃云英岩型钼-钨矿床中的萤石，根据地层剖面复原资料，估计该矿床的形成深度为 4—4.5 公里。2) 欣甘锡矿床中的萤石，该矿床与喷发活动形成的次侵入体有关 (Ициксон 等, 1959)。

根据两相气液包裹体均一化温度的测定，这些矿床中，最早世代萤石的形成温度相应地为 340—350°C 和 362—460°C (Грушкин, 1969)，最早世代萤石的特点是，其中 TR 杂质的含量比较晚期组合萤石中杂质的含量高 (表 1)。

卡劳勃矿床中早世代萤石热发光曲线的峰值强度很低，不超过 5—10 个标准单位，而晚世代萤石的峰值强度则为 280—315 个标准单位。

标准单位

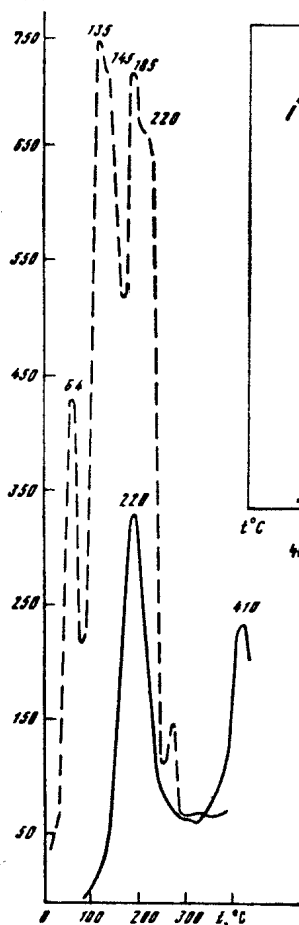


图 2 94号样品的热发光曲线

实线：自然光照的
虚线：X射线辐照后的

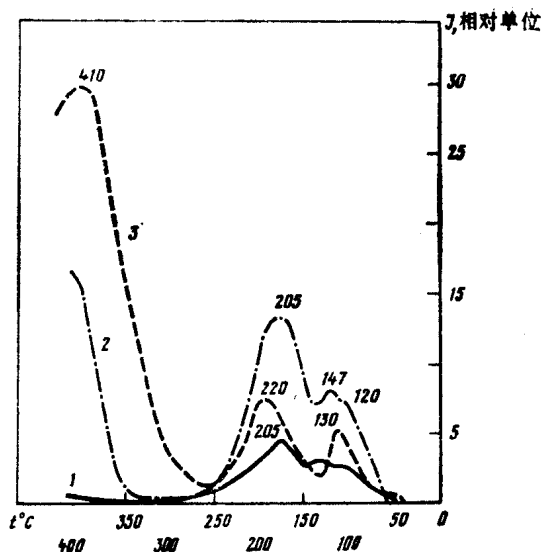


图 3 Fe^{55} 同位素照射后的94号样的热发光曲线

- (1) 照射10昼夜
- (2) 照射56昼夜
- (3) 照射80昼夜

类似的关系还见于某些在石英-黄玉云岩晶洞中晶出的环带状萤石单晶中(表2)。

单晶中心带内萤石的特点是杂质含量增高,而热发光弱。外

表 1 热发光强度与稀土元素杂质成分的关系

样品号	矿物共生组合 与萤石的颜色	矿床形成深度 (公里)	t, 均一化温度 (°C)	$\Sigma TR + Y$ 重量百分比 (%)	热发光曲线	
					t 峰值 (°C)	强度标准单位
卡 劳 勃 矿 床						
129	含黑钨矿的石英脉 壁的石英-黄玉云 英岩中的萤石, 无 色	4—4.5	341	2.92	210	5—10
131	与角岩状和枕状石 英共生的石英-萤 石脉中的萤石, 绿 色		235	0.02	240 275	280 315

欣 甘 和 别 列 佐 夫 矿 床

1	富锡矿石中的萤 石, 鲜绿色		362—460 (据Грушкин)	0.21	250	435
2	同上, 并叠加硫化 物矿化			0.037	250	415
3	白云母、绿泥石、 硫化物			0.001	275 350	10 25
4	石英、绢云母、高 岭石交代岩中的萤 石			0.001	240 285	42 48

表 2 热发光强度与不同单晶带萤石中稀土
元素杂质成分的关系

单 晶 带	萤石颜色	t 均一化温度 (°C)	$\Sigma TR + Y$ 重 量 (%)	热 发 光 曲 线 参 数	
				t 峰 值 (°C)	强 度 标 准 单 位
中 心 带	淡 黄 色	228—220	0.3174	225	125
外 带	绿 色	146—153	0.001	200 275	285 280

带内萤石的特点恰巧相反。

锡矿床中萤石发光强度的对比关系又是另外一种情况。早世代萤石的热发光强度最大(可达415—430标准单位)。晚世代萤石的热发光强度不超过40—50标准单位。

这些资料证明,萤石的结晶作用发生在饱和挥发性矿化剂的相对封闭环境下。萤石成分中的 TR^{3+} 杂质离子有局部补偿剩余化合价的能力,而不致于还原为 TR^{2+} 。在这些萤石中, TR_1 和 F^0 的相应浓度很低,热发光性表现弱,不论是在天然样品,还是用X射线照过的样品都是如此。如果萤石的结晶作用发生在充分开放系统中,那么结晶作用的速度增大,而 F^- 浓度由于平衡朝形成氟化物络离子方向移动而降低。局部非补偿性 TR^{3+} 离子的数目像游离在结点间的 F^- 一样,相应地增多。在天然放射性影响下,以及用X射线(或任何电离辐射)照射萤石,都能形成 TR^{2+} 电子能级和 F^0 空穴能级,它们的浓度与TR杂质的总含量成正比关系。

在经X射线照射后所得到的萤石热发光曲线上,可以看出与空穴中心 F^0 电离有关的强峰,其值为 64°C 。

天然萤石的热发光性不仅与大多数萤石中含量极低的稀土元素有关,而且还与 Mn^{2+} 有关。后者在最早世代的萤石中的含量达80—134标准单位。

当 Mn^{2+} 杂质的含量很高时,萤石具有鲜艳的碧绿色-绿色的热发光(谱带波长为497毫微米)。在热发光曲线上明显地出现 $230-270^\circ\text{C}$ 的峰。

表3指出,随着萤石内 Mn^{2+} 含量的增加, Mn^{2+} 的发光强度降低。既然最深成矿床中早世代萤石的特点是 Mn^{2+} 的浓度高,那么,萤石中 TR_1 和 F^0 中心聚集的条件与上面所述的相类似。

可以推测,当萤石中稀土元素杂质含量低时,由钇造成了萤石中 TR_1 的补充捕获能级,而钇则在辐射作用下,还原成 Y^{2+} 。 Mn^{2+} 是共活化剂。当出现 Na^+ 时,共活化剂 Mn^{2+} 的峰表现得很弱,或完全不出现,因为在溶液中, Na^+ 活度高的条件下,二价锰

表 3 铍矿床萤石中热发光曲线强度变化
与 Mn^{2+} 含量的关系

矿床类型	矿物组合	复原的形成深度* (公里)	Mn^{2+} 标准单位	Y重量% (据光谱资料)	热发光参数	
					t 峰值 (°C)	强度标准单位
金云母—珍珠云母—绿柱石矿床	绿柱石—斜长石—白云母脉	4—5	40	0.01	245	300
磁铁矿—萤石—金绿宝石矿床	含金云母、电气石的长石细脉	4—4.5	62	0.006	225	60
辉钼矿—锡石—黑钨矿矿床	石英—黄玉云英岩	3—4	80	1.6	无显示	
白云母—萤石—绿柱石矿床	萤石—白云母细脉	2—3	18	0.006	245	500
黄玉—萤石—金绿宝石矿床II	萤石—黄玉云英岩	1.5—2	61	0.003	250	170
同上,I	灰岩中的矿巢	1—2	27	0.001	275	600

* 据Гинзбург和Заболотна

不进入萤石的晶体结构。

对大多数交代型气成热液铍矿床来说,这类形态的热发光曲线是很典型的。

图4是94号样品在自然光照下和用X射线辐照后的热发光谱线(热发光极大峰值)。除稀土元素外,样品中还含有14个标准单位的 Mn^{2+} 。

谱线对比表明,其中有许多是重新分布的谱带。天然样品在峰值230°C发光时,多数是发生在580毫微米(Dy^{3+})的谱带内。 Mn^{2+} 发光显示微弱。样品经X射线照射后,580毫微米(Dy^{3+})谱带内的发光强度降低,而在497毫微米(Mn^{2+})谱带内,则相反,发光强度增大,这证明电子从 Dy^{2+} 向 Mn^{3+} 转移。

研究 Mn^{2+} 离子的电子顺磁共振谱时确定,在激发过程中, Mn^{2+} 浓度降低(表4)。

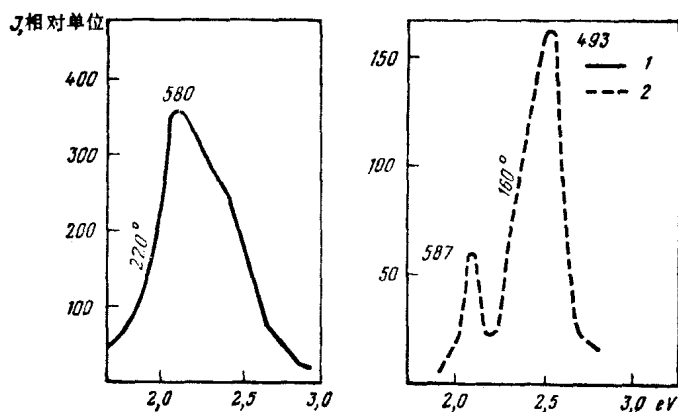


图 4 94号样品自然光照下的热发光谱线 (实线) 和用X射线照射 2 小时所产生的热发光谱线 (虚线)

表 4 Mn^{2+} 浓度与辐照作用的关系

样 品 编 号 与 描 述	Mn^{2+} 浓度标准单位
94—1 天然萤石	14
94—3 用X射线照射 2 小时	10
94—5 同上	10

采自不同成因矿床的三块萤石样品 (表 6) 的热发光谱线 (热发光极大峰值) 列入图 5 和表 5。对比这三块萤石的谱线表明, 共活化剂峰值的辐射光谱成分的特点是, 在早世代萤石 (94 号样品) 中, Ce^{3+} (350毫微米) 占优势。

正如早先已查明的那样, 对 TR^{2+} 的地球化学史来说, 早世代萤石的特点是富集 Yb^{2+} , 晚世代的萤石富含 Eu^{2+} (Василькова 和 Соломкина, 1965)。众所周知, 稀土元素的析出顺序取决于它们在溶液中的存在形式。它们从络合物中沉淀出来的方向是

图 5 不同世代天然萤石的热发光谱线

1—94号样品，取自含水晶的伟晶岩；
2—77号样品，与石英、方铅矿和闪锌矿共生的萤石；
3—31号样品，取自石英碳酸盐脉

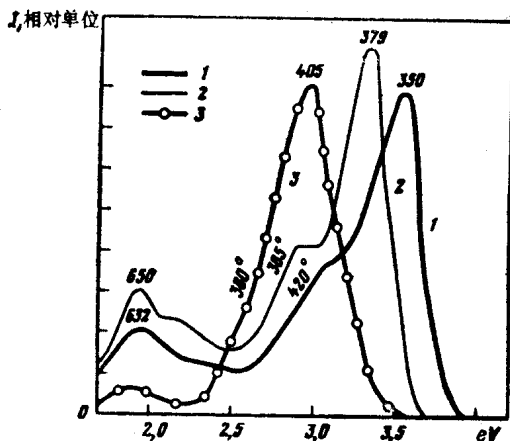


表 5 不同成因萤石热发光谱线成分的特征

样 品	热 发 光 峰 值		峰 值 中 的 辐 射 谱 线 成 分		
	$t^{\circ}\text{C}$	强度I, 标准单位	波长毫微米	I, 标型单位	杂质离子
94	230	1870	580	520	Dy^{3+}
			540	400	
			500	300	Mn^{2+}
			411	20	
			350	450	Ce^{3+}
	420	1600	632	230	Sm^{3+}
			525	150	
			410	400	Tb^{3+}
			350	820	Ce^{3+}
77	338	121	617	21	Sm^{3+}
			440	18	Tb^{3+}
			423	32	
			375	50	
	385	175	632	22	Sm^{3+}
			600	28	
			423	40	Tb^{3+}
			375	85	
31	345	77	405	77	Tb^{3+}

表 6 不同世代萤石中杂质元素的成分

样品号	取 样 地 点	萤石颜色	TR成分, $n \cdot 10^{-4}$ 重量%														t 均一化温度 °C
			$\Sigma TR + Y$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Y	
94	伟晶岩晶洞	淡绿色	1.9093	130	350	43	130	63	2	56	56	21	57	46	48	100	350
77	叠加在伟晶岩体上的萤石矿化带。石英、方铅矿、闪锌矿共生组合	暗紫色	0.0134	2	—	—	—	—	—	2	—	—	10	—	—	120	未 测
31	含方解石的低温萤石-石英脉	浅紫色	0.0035	8	—	—	—	2	—	1.1	8	—	5.2	0.41	1.1	19	130—140