

火成岩及其有关矿床中的 钛铁氧化物研究

任启江 著



科学出版社

火成岩及其有关矿床中的 钛铁氧化物研究

任启江 著

国家自然科学基金资助项目

科学出版社

1991

(京) 新登字 092 号

内 容 简 介

本书主要阐述了钛铁氧化物副矿物的晶体结构、矿物共生组合类型、形成的物理化学条件,详细介绍了钛铁氧化物地温计和氧分压地压计的原理、方法和应用效果、中酸性火成岩中钛铁氧化物的 S 、 D 、 H 值的研究方法及意义、钛铁氧化物微量组分、稀土微量元素、氧同位素在火成岩研究中的应用,根据钛铁氧化物的特征,研究了钒钛磁铁矿、玢岩铁矿和斑岩铜矿的成因,从而讨论了火成岩及与其密切共生的热液矿床形成的物理化学条件的统一性,及其在矿床分布规律研究中的意义。

本书可供从事岩矿、矿床、地球化学工作的科研人员、大中专院校的高年级学生、研究生参考使用。

火成岩及其有关矿床中的 钛铁氧化物研究

任 启 江 著

责任编辑 谢洪源

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

北京怀柔县黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1991 年 10 月第一次印刷 印张: 16

印数: 0001—650 字数: 369 000

ISBN 7-03-002603-9/P·519

定价: 16.00 元

序 言

钛铁氧化物是地壳上分布最广的氧化物之一,大多数磁性矿物都属于Fe-Ti-O系矿物,它们对环境的化学和热学变化最敏感。由于电子学和计算机技术的新发展,因此人们能够快速而简单地运用磁性规律来深入认识各类地质体的特征和成因,从而更有效地开发自然资源。钛铁氧化物除了可构成铁钛矿床,还和古地磁、磁组构、磁法勘探、矿物磁性的各种应用分支学科,以及工艺矿物学、找矿矿物学等许多领域有关,还具有重要的经济价值。对钛铁氧化物的研究,有助于揭示火成岩的演化规律和结晶条件及成因,也可以更进一步认识与火成岩有关的某些岩浆矿床、热液矿床的形成过程,是矿物学研究中最值得注意的矿物系列。我系任启江副教授所著的《火成岩及其有关矿床中的钛铁氧化物研究》一书,就是一本专门介绍火成岩中钛铁氧化物及其研究意义的专著。

本书共分六章。第一章概述了钛铁氧化物研究的历史和意义。第二章简述了钛铁氧化物的晶体结构和主要实验研究成果。第三章介绍了根据钛铁氧化物及与其处于平衡态的矿物成分,确定岩浆体系平衡温度、氧逸度、压力、水逸度、硫逸度、硫化氢和二氧化硫逸度,以及根据钛铁氧化物特征,研究火成岩热历史、冷却速度、出溶过程、挥发分活动历史、火成岩变形历史和条件。第四、五、六章概述了基性-超基性、中性岩和酸性岩中钛铁氧化物的特征、形成条件以及钛铁氧化物所反映的火成岩及有关矿床的成因信息。

本书的特点是:

1) 主要反映自1976年以来直至1989年国际和国内对火成岩及有关矿床中钛铁氧化物研究的新成果、新动向、新方法。

2) 以矿物学的研究为主,并涉及物理化学、热力学、岩石学、矿床学、地球化学、同位素地质学等方面的内容。

3) 突出了矿床矿物学的研究方向,使矿物学的研究与矿床成因的研究密切结合,着重讨论了钒钛磁铁矿床、玢岩铁矿和斑岩铜矿的成因问题,根据钛铁氧化物研究提供的信息,论述了这些矿床的形成条件和形成过程。

4) 既有国内外有关研究成果的系统介绍,又有作者本人的实际经验的总结。作者曾对美国西南部的一些火成岩及山东七宝山、安徽巴家滩、江苏的吉山、安基山、东秦岭石宝沟、华山等岩体中钛铁氧化物及宁芜玢岩铁矿中的钛铁氧化物,进行过较深入的研究,在这些实际工作的基础上,广泛收集了国内外有关的研究成果,并使之更深入和系统化。

作者强调:由于各类火成岩磁性特征反映了它们的形成条件和形成过程,因而火成岩的各种磁性参数对研究火成岩及有关矿床的成因和分布规律非常重要。由于对岩石和矿石磁性参数的研究方法简便、易行、经济、省时,因此应予以大力推广,并使之不断发展和改进。我相信本书的出版将吸引更多的学者投入钛铁氧化物的研究行列之中。

作者在书中提出了一些值得注意的见解,如:上地幔氧化态的不均匀性;超铁镁质-铁镁质岩浆氧逸度高低及其变化与岩浆矿床的成因关系;地幔交代作用与钒钛磁铁矿床的成因联系;花岗岩的磁性特征不仅与岩浆结晶期的氧逸度有关,而且还和岩浆成分以及

其它成岩物理化学条件有关;花岗岩浆氧化态与有关热液成矿体系氧化态之间的联系;与火成岩有关矿床的多机制组合成矿作用等,其中有些见解反映了当代矿床学和岩石学中新的研究动向。

自1976年美国矿物学家协会主持出版《氧化物》一书以来,国内外尚未见到从成因矿物学角度系统论述钛铁氧化物的专著,在这方面,本书确具有鲜明的特色。我相信本书的出版将会有助于这一领域研究工作的进一步开展。

王德滋

1989年4月

目 录

序言

第一章 绪论	1
第一节 地壳中钛铁氧化物的分布量	1
第二节 钛铁氧化物研究的实用意义	2
第三节 钛铁氧化物矿物研究史概述	5
第四节 本书的主题思想及其形成过程	7
第五节 概念和术语	9
第二章 主要钛铁氧化物矿物的晶体结构概述	11
第一节 铁的晶体化学性质	11
第二节 主要钛铁氧化物的晶体结构概述	13
第三节 钛铁氧化物的实验研究	19
第三章 钛铁氧化物作为强度变量的指示剂	23
第一节 矿物成分与其形成时热力学条件之间的关系	23
第二节 钛铁氧化物的矿物平衡组合作为形成条件的指示剂	28
第三节 钛铁氧化物作为火成岩形成和变化过程的指示剂	54
第四节 钛铁氧化物与其它矿物的平衡组合作为形成条件的指示剂	61
第五节 小结	70
第四章 金伯利岩、碳酸盐岩、铁镁质岩及有关铁矿床中的钛铁氧化物	72
第一节 金伯利岩中的钛铁氧化物	72
第二节 碳酸盐岩中的钛铁氧化物	77
第三节 层状铁镁质-超铁镁质杂岩体及其有关矿床中的钛铁氧化物	82
第四节 非层状辉长岩-斜长岩以及与之有关的铁矿床中钛铁氧化物的特征	99
第五节 玄武岩中的钛铁氧化物	109
第六节 小结	119
第五章 中性火成岩中钛铁氧化物的特征及宁芜玢岩铁矿的成因	120
第一节 中性火成岩中钛铁氧化物的特征	120
第二节 玢岩铁矿中钛铁氧化物的特征及其成因	129
第三节 小结——宁芜玢岩铁矿的三机制组合成矿模式	152
第六章 花岗岩中钛铁氧化物的特征及其提供的斑岩铜矿的成因信息	154
第一节 花岗岩中钛铁氧化物的含量及其研究意义	154
第二节 磁性花岗岩中钛铁氧化物的 S, D, H 值的意义	188
第三节 花岗岩中钛铁氧化物的化学成分及其意义	201
第四节 酸性火山岩中的钛铁氧化物	213
第五节 中-酸性侵入岩中造岩矿物的研究及其对认识斑岩铜矿成因的意义	220
第六节 小结	233
第七节 结论	234
参考文献	238

第一章 绪 论

第一节 地壳中钛铁氧化物的分布量

Fe-Ti-O 系矿物是地壳上分布最广的氧化物之一，按元素在地壳中的丰度，铁居第 4 位，钛居第 10 位（表 1-1）。据 Ферсман 推算¹⁾，Fe-Ti-O 系最重要的矿物磁铁矿和赤铁矿约占地壳中含铁矿物总数的 3%， Fe_2O_3 的水合物约占 0.3%，共计 3.3%。在火成岩和变质岩中具有铁磁性的尖晶石族钛铁氧化物约占 Fe-Ti-O 系矿物总量 90—95% 以上，根据各类岩石的磁化率 χ 值和由磁化率换算磁铁矿或尖晶石型钛铁氧化物体积百

表 1-1 铁和钛在地壳中的丰度 (wt%)^{a)}

铁的丰度	4.70	4.20	5.00	4.65	5.63	5.00	3.54	5.80
钛的丰度	0.58	0.61	0.44	0.45	0.57	0.44	0.47	0.64
发表者	Clarke et al.	Ферсман	Goldschmidt	Виноградов	Taylor	Мейсон	Велеполь	黎彤
发表时间	1924	1933—1939	1937	1962	1964	1966	1967	1976

a) 此表的所有参考文献转引自南京大学地球科学系，1979 地球化学²⁾；刘英俊等，1984，元素地球化学。

分率的经验公式³⁾，可以粗略估算各类岩石中尖晶石型钛铁氧化物的丰度（表 1-2），在火成岩和变质岩中这类矿物的体积百分数，近似地反映了 Fe-Ti-O 系矿物的丰度。若把世界上至今已探明的和推测的资源总量 $8.5 \times 10^{11} \text{t}$ 的铁矿石除外，按尖晶石型钛铁氧化物的体积百分比的主要变化范围（众值区间）判断，基性岩中 Fe-Ti-O 系矿物的丰度高于中性岩和酸性岩，但同类岩石中这类矿物的含量变化范围很大。地壳中各类岩石的

表 1-2 地壳各类主要岩石的磁化率及推测的钛铁氧化物含量

岩石类型	磁化率 (10^{-6} cgs)		尖晶石型钛铁氧化物 (V%)	
	范围	众值区	范围	众值区
超基性岩	0—20 000	1 000—6 600	0—4.64	0.49—1.88
基性喷出岩	50—>100 000	2 000—4 000	0.05—>15.5	0.82—1.38
基性深成岩	50—>100 000	1 000—4 000	0.05—>15.5	0.49—1.38
中性火成岩	0—20 000	150—2 000	0—4.64	0.12—0.82
酸性火成岩	0—15 000	50—1 500	0—3.73	0.05—0.66
沉积岩	0—100	10—30	0—>0.1	0.03—0.04
变质岩 (片麻岩、片岩)	0—20 000	700—6 000	0—4.64	0.37—1.88
变质岩 (角闪岩)	0—100 000	800—6 600	0—15.5	0.41—1.88

资料来源：磁化率数据据魏英伯格，1962；斯利贝特，1942；莫尼等，1953；磁化率换算铁磁性矿物 V% 经验公式据贝尔斯莱等，1958： $\chi(\text{磁化率}) = 2.6 \times 10^{-3} V^{1.33}$ ；V% 代表尖晶石型钛铁氧化物体积百分比。

1) 边效曾，1958，铁矿的普查与勘探。

2) 孙克昌，1983，国外磁法勘探教材选译。

3) 南京大学地球科学系，1979，地球化学。

钛铁氧化物的体积百分比大多在 0.02—1.8 之间，尤其是 0.25—1 之间，后者是地壳中钛铁氧化物矿物的体积百分比均值的可能范围。

不同类型的岩石中含铁矿物数量有很大变化，这可以由不同岩石中铁的含量高低反映出来（表 1-3）。如果已知各类岩石中含铁矿物的体积百分比和密度众值区间，则可根据表 1-2 列举的尖晶石型钛铁氧化物的体积百分比众值区和密度，推算出含铁矿物中钛铁氧化物所占的重量百分比和体积百分比的众值区间，例如，酸性岩中含铁矿物的体积百分比众值区为 3—20，若钛铁氧化物的含量与含铁矿物含量正相关，则在酸性岩

表 1-3 在不同岩石中铁的含量¹⁾

岩石类型	超基性岩	辉长岩	玄武岩	闪长岩 安山岩	石英闪长岩、英云闪长岩	花岗闪长岩	花岗岩	酸性喷出岩	正长岩、粗面岩	变质岩 (角闪岩)	变质岩 (片岩、片麻岩)	沉积岩
统计地区数 (个)	109	45	83	95	25	30	65	81	136	125	171	64
铁的丰度 (wt%)	8.51	7.85	8.90	5.47	4.86	3.30	1.85	2.31	3.47	8.80	4.45	3.52

中钛铁氧化物在含铁矿物的体积百分比众值区为 1.7—3，含铁矿物的密度为 $3.1 \pm 0.02 \text{g/cm}^3$ (据矿物的含量及密度均值计算)，钛铁氧化物密度为 5.13g/cm^3 (磁铁矿 90% + 钛铁矿 10%)。根据这些数据估算出酸性岩中钛铁氧化物在含铁矿物中的重量百分比为 2.8—5.0 (众值区间)，按类似方法计算了各类岩石的含铁矿物中钛铁氧化物的相对丰度的主要变化范围 (表 1-4)。上述估算结果与前述的 Ферсман 的数据接近而略低。在地壳火成岩和变质岩中，钛铁氧化物占含铁矿物体积百分比大多在 0.6—3.1 之间，重量百分比大多在 0.9—5.0 之间。表 1-2 和表 1-4 所列沉积岩中钛铁氧化物数据仅供参考，因为这类岩石中赤铁矿等非铁磁性矿物含量较高，由磁化率推算的钛铁氧化物体积百分比明显偏低。

表 1-4 各类岩石中钛铁氧化物在含铁矿物中的含量 (众值区间)

岩石类型	超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩	变质岩		沉积岩
					角闪岩	片岩、片麻岩	
众值区(wt%)	0.9—2.7	1.8—2.9	0.9—3.6	2.8—5.0	1.2—3.5	1.3—10.6	0.4—3
众值区(V%)	0.7—2.1	1.2—2.0	0.6—2.3	1.7—3.0	1.4—3.1	0.7—6.2	3—0.4

以上资料表明，虽然钛铁氧化物丰度不高，但在各类岩石中却经常出现，研究这类矿物的特征、形成条件和环境具有广泛的实用价值。

第二节 钛铁氧化物研究的实用意义

钛铁氧化物不仅分布广，而且应用领域宽，长期以来，特别是近 30 年来，吸引了许多研究者的注意，重要原因之一是大多数磁性矿物属于 Fe-Ti-O 系，如磁铁矿 ($\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_4$)，Curie 温度 580°C ，饱和磁化强度 93 电磁单位/g，属亚铁磁性；钛铁晶石

1) 据别乌斯 1972 资料编制。

(ulvöspinel, 化学式 $\text{FeTi}_2^{2+}\text{O}_4$) 虽属反铁磁性, 但结构与磁铁矿相似, 只是 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 代替 2Fe^{3+} , 它常与磁铁矿构成类质同像系列, 这一结构系列矿物的 Curie 温度随钛铁晶石摩尔比增加而降低, 在室温下常属顺磁性; 磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 具亚铁磁性, 饱和磁化强度为 83 电磁单位/g; 赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 属反铁磁性, 饱和磁化强度为 0.5 电磁单位/g, Neel 温度为 675°C ; 钛铁矿 ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$), 属反铁磁性, Neel 温度为 $100\text{--}150^\circ\text{C}$, 饱和磁化强度为 0.2 电磁单位/g。上述矿物和磁黄铁矿常对各类岩石的磁性参数及其变化起支配作用, 它们对环境化学和热学变化最敏感。电子学和计算机技术的新发展, 使人们能够快速而简单地运用磁性规律来深入认识各类地质体的特征和成因, 从而使人们能更广泛、更有效地开发自然资源。钛铁氧化物的研究与下述四个领域有直接或间接关系: 古地磁、磁法勘探和矿物磁性的应用研究、钛铁氧化物工艺矿物学、钛铁氧化物找矿矿物学。

一、古地磁

地磁场可能主要是由于外地核中的导电流体介质的热对流引起, 在漫长的地质历史过程中, 其幅值和方向可发生明显变化。通过对天然剩余磁化强度 (NRM) 的研究, 可确定古地磁场的方向和强度。天然剩余磁化强度包括热剩磁 (TRM)、等温剩磁 (IRM)、粘滞剩磁 (VRM)、化学剩磁 (CRM)、碎屑剩磁 (DRM)、沉积后剩磁 (PDRM)、压剩磁、冲出剩磁等。自地球科学家于本世纪 50 年代中期第一次应用北美和欧洲古地磁资料, 论证了大西洋张开以来, 古地磁方法常被用以研究海底磁条带异常, 论证海底扩张, 了解大陆间相对运动和确定磁极移动曲线, 认识造山带的构造及其发展演化, 并用以解决多期褶皱和壳内变形等一些新的构造问题, 查明小型和大型构造的旋转情况。80 年代以来, 古地磁方法亦用于研究矿床的形成时代、成矿过程和矿床成因等。例如, 吴业民 (Yeeming Wu 等, 1981)¹⁾ 对美国密苏里州东南部密西西比河型铅锌矿床的古地磁研究, 确定矿石及蚀变微弱的主岩时代为晚宾夕法尼亚纪-早二叠世, 而无蚀变和矿化的同层位岩石时代为晚寒武世, 从而确定矿床属后生成因。古地磁研究方法确定了世界最大的铜镍硫化物矿床——萨德伯里 (Sudbery) 苏长岩的构造变质作用历史 (Morris, 1980, Morris et al., 1981), 查明存在着至少两个世代的铜镍硫化物矿化, 一个为岩浆成因, 另一个属热液活动的产物。

古地磁方法也广泛应用于地质年代学、考古学和环境地质的研究, 例如对陶瓷碎片的热剩磁测量, 有助于查明其制造年代等。总之, 古地磁学的应用范围越来越广, 并将开拓许多新的应用领域。

二、磁法勘探和岩石磁学的应用研究

岩石、矿物的磁性研究方法广泛应用于小型构造变形的研究, 使之与岩石年龄测定和化学分析方法相结合, 发展了磁组构研究法。由于岩石的应变过程会引起原始无定向磁性颗粒获得优选排列, 形成磁组构, 因此其磁化率各向异性椭球体的主轴方位与相应的应变椭球体的主轴方位相同, 最小磁化率与最大压缩应变轴相同, 而最大磁化率轴与最大拉伸应变轴相平行, 并在两者间保持一定的数量关系。应用磁组构方法可以快速

1) Yeeming Wu 等, 1981。

而大量地研究各类岩石的原生构造和次生构造变形,在花岗岩地区进行构造填图工作时,法国已开始将这种方法列为常规手段,今后区域构造填图工作中这种方法亦将有广阔的应用前景。

在地球物理和其它地质实际工作中,除磁组构法以外,岩石和矿物的某些磁参数,如地磁场中磁化强度(I)和磁化率(χ)及天然剩磁磁化强度(NRM)等,都具有重要意义。岩石和矿物的磁化率从0到2cgs,其中大部分是顺磁性和反磁性的,即 χ 值极小,有正有负,而Fe-Ti-O系矿物磁铁矿、钛磁铁矿、磁赤铁矿和磁黄铁矿的含量、化学组成、颗粒大小和结构构造特征对矿石和岩石的磁参量起主导作用。磁测的重要任务就是确定各种地质体磁场的各自特点,如 Z_z (磁场强度的垂直分量)和 ΔT (总磁场强度矢量模的增量,即该点实有的磁场 T 值与理论上正常的 T_0 值之间的差数)的变化范围、磁场的各个极大和极小值沿一定方向的稳定程度及其对称性规律,磁异常强度基本稳定区的面积、磁场的正峰和负峰相对大小等。磁场特征不仅取决于地质体磁化强度的分布,而且也与地质体的藏深、航磁高度和磁性测量所用比例尺有关。磁法勘查不仅对于寻找磁铁矿、钽钛磁铁矿、含磁性矿物组合的各类矿床(如金、锡、钼、铜、镍、铂族元素等)十分有效,而且对于隐伏岩体范围、形态、产状和深度的确定和深部构造的研究也很有意义,磁测井也运用于地层的对比和划分,这些是地球物理-地质找矿勘探工作和区域地质测量工作的重要组成部分。

岩石磁学可用以解决地质学、环境保护学和考古学中许多有意义的问题。在有关的研究中,磁性参数,例如磁化率(χ)、饱和等温剩余磁化强度($SIRM$)较有意义。磁化率是在很弱的磁场中测得的,而 $SIRM$ 值是在电磁场产生的强磁场移出后测得。磁化率的大小可以受到反磁性和顺磁性矿物的影响,而 $SIRM$ 值则不受其影响。结合磁化率及 $SIRM$ 和 $SIRM/\chi$ 值不但可以反映铁磁性矿物含量的改变,而且还反映磁性矿物粒度和矿物类型。岩石磁学的研究可用以对比火成岩和沉积岩的时代,对比沉积地层;确定物质运移方向,确定分散流和分散晕的位移;划分火成岩和花岗岩的类型,进行火成岩体的分期及分相。在考古和环境地质研究中,这一方法可用以确定古烧炭沙土的受热历史以及陶器、炉壁的受热历史。它还能提供由于人类活动所造成的湖泊流域侵蚀的总纪录,辨明当代悬浮沉积物搬运的类型和冲刷物质的来源,特别有助于确定人类活动对表土的加速流失和河道底层物质加速冲刷流失的影响,以及研究人类对土壤和植物生长的影响。

三、钛铁氧化物工艺矿物学

Fe-Ti-O系矿物,特别是磁铁矿、赤铁矿、钽钛磁铁矿、金红石等是黑色冶金工业的主要矿物原料,在经济和国防建设中举足轻重。铁、钛矿石常含有各种有益组分,如一些有色金属和稀有稀土金属、贵金属、分散元素等,亦含一些有害杂质(如硫、砷、锡、铅、锌等)。研究不同类型铁矿石的物质组分、矿石结构构造,不仅有助于找矿勘探工作,而且是科学、合理的综合利用矿石的基础,也是确定正确的选矿和冶炼工艺流程的主要依据。

四、钛铁氧化物的找矿矿物学

钛铁氧化物的共生组合、结构构造,特别是矿物学特征(如结晶形态、个体发育、

晶体结构、包裹体的地球化学、少量及微量元素成分,晶格缺陷等),对钛、铁、钒矿床以及以 Fe-Ti-O 系矿物为主要共生矿物的其它矿床的找矿、评价具有一定意义。找矿矿物学是近年来发展很快的一门矿物学-地球化学的边缘学科,其任务是运用共生组合的矿物标型特征等资料,评价金属矿床规模,根据地表特有的矿物晕及蚀变矿物晕的强度和宽度来判断盲矿体并对其进行评价,进行中比例尺的矿物填图,确定母岩及围岩的含矿性,制定找矿远景评价及矿床规模评价的矿物学方法,查明成矿条件,建立合理的矿物-地球化学找矿评价的综合模式。

所有上述具有重要实际意义的学科领域都与钛铁氧化物的成因矿物学的研究紧密相关,都将借助于钛铁氧化物成因矿物学的研究成果。钛铁氧化物成因矿物学的研究任务是:根据钛铁氧化物及与其平衡的矿物组合的化学成分(主要、次要及微量组分),查明其形成时体系的强度变量(如温度、压力、氧逸度等)的数值及变化途径,根据钛铁氧化物及与其紧密共生的矿物组合的晶体结构、同位素组成、包裹体特征、结构构造、矿物物性,认识成矿物质来源、形成机制、形成过程和分布规律。

各个实际应用领域的需求促进了钛铁氧化物成因矿物学的发展,例如 60 年代初期板块构造学说建立时,需要认识地磁场倒转现象,从而吸引了许多矿物和岩石学家对钛铁氧化物进行深入研究,因此近 20 年来钛铁氧化物的研究取得了很大进展。磁性不同的花岗岩具有不同的含矿性这一现象,近年来也促使许多矿物学家、岩石学和矿床学家对钛铁氧化物进行更进一步的研究,积累了丰富的数据、资料,这将使钛铁氧化物成因矿物学的研究水平更快的提高,并为各种实用领域开拓出更广阔的前景。

本书是一本综合性的理论读物,其所涉及的问题基本上属于成因矿物学的范畴,但它与上述各种应用领域都直接或间接有关。由于钛铁氧化物的研究具有很重要的实际价值,因此对这方面的研究成果进行系统整理和介绍显得十分必要。

第三节 钛铁氧化物矿物研究史概述

根据本世纪以来发表的有关钛铁氧化物的文献,据研究内容、研究方向和方法的不同,对钛铁氧化物矿物研究史可划分为三个时期:早期、中期和近期。

一、早期

从 1915 年直到 50 年代末。钛铁氧化物的独立研究是在 X 光衍射方法发现以后的 3 年,自 Bragg (1915) 确定磁铁矿的晶体结构起,这一时期主要从事钛铁氧化物晶体结构和矿物磁性的研究,取得了一系列较重要的成果,如确定了磁铁矿属反尖晶石结构 (Bragg, 1915),研究了磁赤铁矿和钛铁矿的晶体结构等。

二、中期

从 1960—1976 年。这个时期内钛铁氧化物合成实验研究取得了重要进展,在此基础上提出了钛铁氧化物地温计和氧分压地压计,在进一步研究矿物晶体结构的同时,注

意了钛铁氧化物形成物理化学条件的研究。随着穆斯鲍尔谱等谱学方法的应用,矿物学研究不断深入,此外还累积了大量有关各类火成岩岩浆体系的温度-氧逸度的实际资料,在这些工作中许多学者做出了重要贡献。1962年,Verhoogen 首先用热力学理论分析方法研究了钛在氧化物和硅酸盐矿物间的分配与岩浆体系强度变量的关系,指出 f_{O_2} 、温度和 a_{SiO_2} 对钛进入氧化物晶格还是硅酸盐晶格有重要影响,使矿物成分与火成岩的结晶物理化学条件间建立了联系。Buddington 等(1964)在《钛铁氧化物和合成平衡》一文中,提出了以钛铁氧化物作为地温计和氧分压地压计的方法,使 Fe-Ti-O 系的矿物化学成分与人工合成的实验的研究成果相结合,为钛铁氧化物的研究开创了新的方向,继此之后, Carmichael (1967b) 提出了根据电子探针分析结果计算尖晶石族钛铁氧化物中钛铁晶石 [Usp (mol%)] 和三方晶系钛铁氧化物中赤铁矿 [Hm (mol%)] 的方法,并研究了酸性火山岩浆由于钛铁氧化物分离结晶作用对共存的铁镁硅酸盐矿物成分的影响。Anderson (1968) 研究了粗面玄武岩和粗面安山岩浆结晶过程中,钛铁氧化物结晶对体系氧逸度变化所起的作用,指出在结晶的玄武岩浆中三价铁和二价铁的比值主要受钛铁氧化物与铁镁硅酸盐比值的控制。特别值得提起的是 1976 年美国矿物学家协会主持出版的《氧化物》一书。这部专著系统地总结了 1976 年以前有关钛铁氧化物的主要资料,包括钛铁氧化物的晶体结构、晶体化学、实验研究成果以及玄武岩、月岩和陨石、变质岩和火成岩中钛铁氧化物的特征,并汇编了有关的文献,这部专著至今仍有很重要的参考价值。这个时期对矿床中钛铁氧化物的研究主要限于岩浆矿床及一些热液铁矿,例如 Philpotts (1967) 对含磷灰石的磁铁矿的研究,指出钠和磷对熔离作用的影响, Gasparri 等 (1972) 研究了萨德伯里含镍侵入体中钛铁氧化物的成分变化规律,查明了岩体北部和南部不同的热历史。

三、近 期

自 1977—1987 年,这个时期钛铁氧化物研究有三个值得注意的特点,一是进行了钛铁氧化物固体热力学的研究 (Rumble, 1977; Powell et al., 1977; Spencer et al., 1981; Stormer, 1983), 二是使钛铁氧化物的研究与岩石和矿床的形成条件和形成过程及形成机制紧密结合,三是加强了对钛铁氧化物矿物形成的动力学机制的研究,如成核作用及晶体生长与熔体结构的关系等,并把钛铁氧化物的形成过程与火成岩和矿床产出的地质构造背景相联系。例如 Morse (1980) 对基拉培特 (Kiglapait) 侵入体中钛铁氧化物及氧逸度和 a_{SiO_2} 在岩浆结晶过程中变化规律的研究,更进一步证实高铁的 Fenner 趋势¹⁾ 和高硅的 Bowen 趋势²⁾ 的主要区别在于, Fenner 趋势主要出现于较还原的体系中,而 Bowen 趋势则与有氧加入的岩浆体系有关,岩浆体系的氧逸度与岩浆矿床能否形成有密切的内在联系。与这种见解相似的石原舜三的花岗岩类型划分方案,即试图以最简单的办法来识别岩浆体系的氧逸度,并判别具有不同矿化类型的花岗岩。Burnham (1979, 1981) 和 Burnham 等 (1980) 根据物理化学原理,进一步阐明了岩浆结晶过程的物理化学条件与某些热液矿床之间的内在联系。氧化型和还原型夕卡岩型钨矿床在矿物组合和成分方面的不

1) Fenner 趋势,即拉斑玄武岩演化趋势。

2) Bowen 趋势,即钙碱系列岩石演化趋势。

同，也同样表明这种内在联系已确定无疑。Murck 等(1986)讨论了温度、氧逸度和熔体成分对铬尖晶石在超基性-基性岩浆中地球化学行为的影响，Dickenson等(1986)研究了不同类型的硅酸盐熔体中铁的均匀还原平衡和结构意义，这些以实验研究为基础的近期研究工作，对理解钛铁氧化物晶出机制也有一定的帮助。

本书将重点讨论 1976—1989 年期间钛铁氧化物研究的一些主要问题，这些内容是早—中期研究成果的深化和继续。

第四节 本书的主题思想及其形成过程

本书旨在系统归纳、总结主要岩浆岩和部分岩浆及热液铁矿中Fe-Ti-O系矿物的类型、分布、结构构造、矿物成分特征，并根据钛铁氧化物及与其平衡共存之矿物组合的成分及其它数据，计算有关体系的强度变量，根据钛铁氧化物的特征认识火成岩的形成

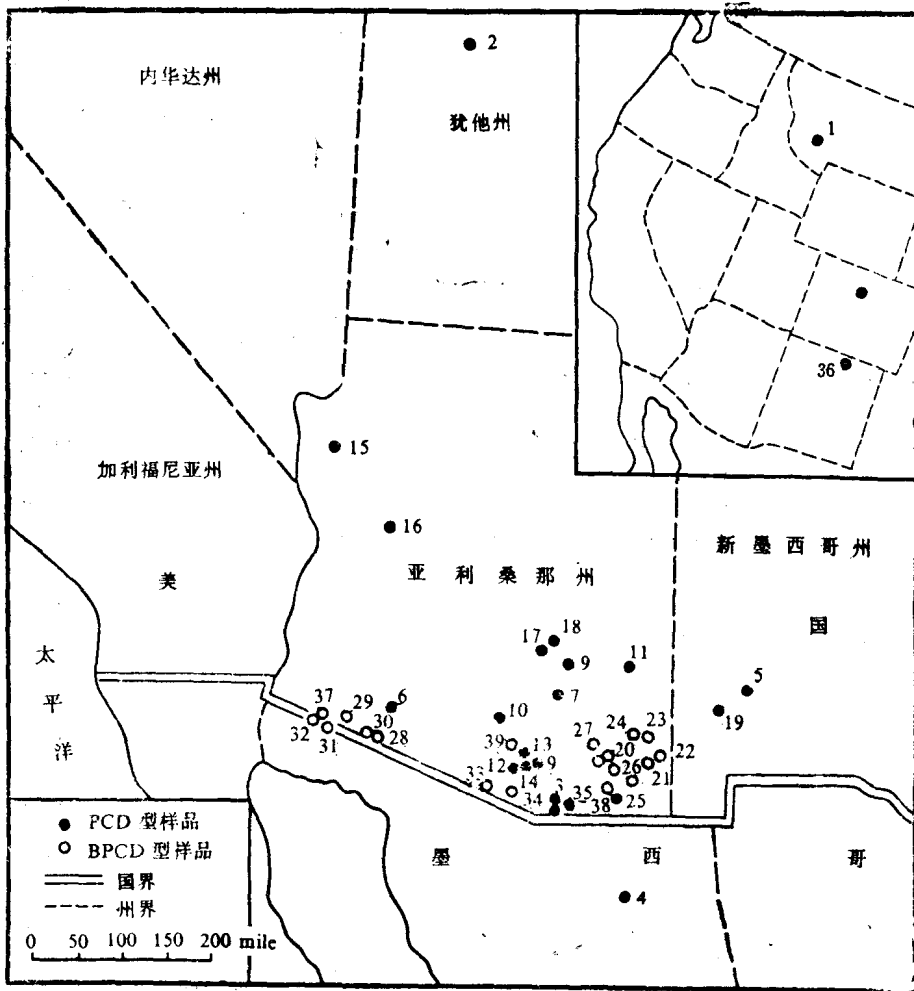


图 1-1 研究样品分布图

图中 1mile=1609.344m, 下同。

过程, 据此进而讨论某些岩浆钽钛磁铁矿床、磷灰石-磁铁矿、玢岩铁矿、斑岩铜矿及其它热液矿床的成因问题, 指出钛铁氧化物的标型特征在认识这些矿床成矿机制中的特殊意义, 特别着重讨论了由钛铁氧化物特征所反映的岩浆结晶过程物理化学条件与岩浆热液矿床类型之间的内在联系, 探讨了影响岩浆体系氧化态的各种因素, 强调了钛

表 1-5 取样岩体简况表^{a), b), c)}

编号	岩体名称 (中)	岩体名称 (英)	位 置	岩 性	时 代
1	比尤特	Butte	蒙大拿州	石英二长岩	78—68 Ma
2	宾厄姆峡谷	Bingham Canyon	犹他州	二长岩	38 Ma
3	帕塔哥尼亚山	Potagonia Mountain	亚利桑那州	花岗岩闪长岩	拉拉米期
4	拉卡里达德	La Caridad	墨西哥(国)	同上	54.5 Ma
5	圣塔丽塔	Santa Rita	新墨西哥州	同上	59 Ma
6	阿尤	Ajo	亚利桑那州	石英二长岩	63 Ma
7	圣曼努埃尔—卡拉马祖	San Manuel—Kalamazoo	同上	同上	拉拉米期
8	特温比尤特	Twin Buttes	同上	石英二长岩	拉拉米期
9	圣诞	Christmas	同上	石英闪长岩	62.5 Ma
10	银铃	Silver Bell	同上	石英二长岩	65 Ma
11	沙佛德	Safford	同上	粗安岩	58—47 Ma
12	西瑞达	Sierrita	同上	花岗岩闪长岩, 石英 闪长岩	63—67 Ma
13	皮马	Pima	同上	石英二长岩	53—58 Ma
14	艾斯尼兰萨	Esneranza	同上	石英二长岩	57 Ma
15	矿物园	Miaeral Park	同上	石英二长岩	71.5 Ma
16	巴格达德	Bagdad	同上	石英二长岩	71 Ma
17	瑞伊	Ray	同上	石英二长岩	61 Ma
18	迈阿密	Miami	同上	石英二长岩	58—69 Ma
19	泰罗米	Tyrome	新墨西哥州	花岗岩闪长岩	58—66 Ma
20	乔其斯壮合	Chochuie Stroaghold	亚利桑那州	石英二长岩-花岗岩	24 Ma
21	埃尔科罗拉多瑞恩基	El Cororado Ranch	同上	英安岩	第三纪
22	乔斯峡谷	Jhus Canyon	同上	花岗岩闪长岩	30 Ma
23	托斯卡比萨斯山	Dos Cabezas Mountain	同上	花岗岩	前寒武纪
24	布伊	Bowie	同上	花岗岩闪长岩	拉拉米期
25	斯维塞姆山	Swisshelm Mountanis	同上	石英二长岩-花岗岩	拉拉米期
26	南德拉贡山	Southern Dragoon Mountains	同上	石英二长岩	K—J
27	得克萨斯峡谷	Texas Canyon	同上	石英二长岩	48.5—55.4 Ma
28	阿尤山南	Southern Ajo Mountains	同上	石英二长岩	47 Ma
29	谢拉平他山	Sierra Pinta Mt's	同上	花岗岩二长岩	53 Ma
30	阿尤山西南	Southwestern Ajo Mountains	同上	石英二长岩	53 Ma
31	卡韦萨布瑞达山	Cabeza Prieta Mt's	同上	石英二长岩	53 Ma
32	提拿加斯阿拉塔斯山	Tinajas Altas Mt's	同上	花岗岩闪长岩	53 Ma
33	布瑞书梦托峰	Presumide Peak	同上	石英二长岩	53 Ma
34	圣塔丽塔岩基	Santa Rita batholith	同上	花岗岩闪长岩	拉拉米期
35	圣塔尼罗	Santa Nino	同上	石英二长岩	同上
36	奎斯塔	Questa	新墨西哥州	细晶斑岩	30 Ma
37	卡韦萨布瑞塔山北	Northern Cabeza Prieta Mt's	亚利桑那州	石英二长岩	53 Ma
38	比斯比 (北)	North to Bisbee	同上	花岗岩	163 Ma
39	克特峰	Kitt Peak	同上	石英二长岩	J ₂ —J ₃
40	福瑞泽	Frazier	加利福尼亚	花岗岩闪长岩	J—K

注: a) 编号与图 1-1 相同; b) 岩体时代资料据 Titley et al., 1981; Damon, 1983; Damon et al., 1981; c) 1—19 号岩体为 FCD 型。

铁氧化物研究对岩石学和矿床学学科发展的重要性。

1981年作者在美国亚利桑那大学进修期间,接受了 Guilbert 教授的建议,根据铁氧化物的特征,对美国西部斑岩铜矿分布区的花岗岩类进行了分类和研究,当时的出发点是检验石原舜三的花岗岩类型划分方案的可行性,认识与斑岩铜矿有关及无关岩体在钛铁氧化物特征上的区别,进一步探讨斑岩铜矿的成因。自1982年1月至1983年7月,我们先后从北美西南部48个岩体中采集或收集了157块样品,作者通过镜下鉴定,选择了40个岩体中无风化无蚀变并具代表性的标本,进行了详细的镜下研究,并测定了各类矿物含量,对样品中的钛铁氧化物及其它共生造岩矿物进行了扫描电镜观察,在此基础上,对52件样品中的磁铁矿、钛铁矿及其它钛铁氧化物、30件样品中的黑云母及27件样品中的碱性长石和斜长石用 ARL SEMQ 型电子探针进行成分测定。测试由作者在亚利桑那大学空间和星际实验室进行。所研究的岩体主要属石英二长岩,其次为花岗闪长岩,少量为花岗岩、二长岩、粗安斑岩、细晶斑岩等,时代大多属拉拉米期(75—55Ma),少数为第三纪、侏罗纪和前寒武纪(中晚元古代)。岩体位置和岩性、时代见图1-1和表1-5。1984—1988年,笔者等又对我国东部山东七宝山、江苏安基山、吉山、铜井、东秦岭石宝沟和华山、庐枞地区巴家滩等十一个岩体进行了初步野外工作,并对采集的样品进行了较系统的测试与研究,此外,也对南京附近的吉山、大东山、梅山玢岩铁矿矿石中磁铁矿作了类似的工作¹⁾,包括钛铁氧化物平均粒度、分布密度、分布均匀度的测量,用X-650扫描电镜和EDAX 9100能谱仪对部分样品中磁铁矿进行观察和半定量成分分析等,并送了部分磁铁矿样品进行化学分析,探针定量分析、中子活化法测定微量元素含量、等离子光谱法测定稀土元素含量,对少数共生矿物(如长石、磷灰石等)也进行了类似测试。在上述实际工作的基础上,收集了国内外大量有关钛铁氧化物的文献、资料、数据,进行了系统的分析与研究,特别着重对1977—1988年期间这一领域内的成果进行了总结。

自然界的一切实体都是相互联系、相互依存的。钛铁氧化物以及与之平衡共存的矿物组合特征和演变,纪录了它们的形成和演化历史,反映了有关岩石和矿床的形成条件和形成过程,尽管各类矿物都可用作成因指示剂,但钛铁氧化物由于分布普遍,成分、结构变化复杂、多样,大多具铁磁性,作为这类指示剂,实用价值更大。

第五节 概念和术语

钛铁氧化物通常是指 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 体系中的不透明矿物(图1-2)。参照 Buddington(1964)的建议,对本节所采用的术语及代号特作以下规定:

1) 钛磁铁矿(Mt-Usp)_{ss}: 以磁铁矿为主光性上均一的尖晶石组钛铁氧化物,其中含钛的化合物或以固溶体形式或以超显微包体形式存在,其化学式基本上可用 R_3O_4 代表,两个端员矿物是磁铁矿(Mt, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$)和钛铁晶石(Usp, $\text{TiFe}_2^{2+}\text{O}_4$)。

2) 钛铁矿(Ilmenite, Ilm)_{ss}: 以钛铁矿为主光性上均一的三方晶系组钛铁氧化物,其中无钛的铁氧化物 Fe_2O_3 和 MnTiO_3 , MgTiO_3 可呈固溶体形式存在,其化学式基本上可用 R_2O_3 代表,端员组分之一为钛铁矿(Ilmenite, $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$)。

1) 徐兆文、雷秉舜、徐立、杨荣勇、邱检生等参加了部分野外及室内工作。

3) 赤铁矿 (Hem): 以赤铁矿为主光性上均一的三方晶系组 钛铁氧化物, 仅含有微量的以固溶体形式存在的钛, 其化学式可用 Fe_2O_3 表示。

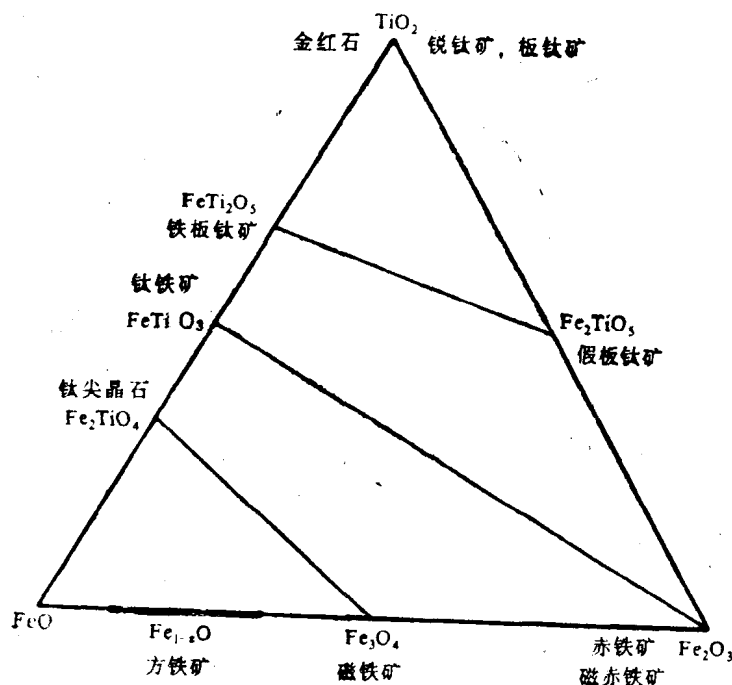


图 1-2 $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系中的主要固溶体
系列[磁铁矿-钛尖晶石, 赤铁矿-钛铁矿, 铁板钛矿-假板钛矿]
(Buddington, 1964)

4) 赤铁-钛铁矿: 是指富钛的赤铁矿与钛铁矿的规则定向附生, 钛铁矿数量远多于赤铁矿。

5) 钛铁-赤铁矿: 也是钛铁矿与赤铁矿的定向附生, 但赤铁矿 (含钛) 的数量远多于钛铁矿, 显微镜下两者可清楚区分。

6) 钛铁晶石-磁铁矿: 是由钛铁晶石与磁铁矿组成的定向附生体, 镜下可清晰区分两者。

7) 钛铁-磁铁矿: 是由钛铁矿与钛磁铁矿组成的定向附生体, 显微镜下可清晰分辨两者。

8) 变钛铁矿: 是光性不均一的超显微矿物组成的混合物, 通常包含钛赤铁矿和金红石, 是由钛铁矿进一步变化后形成。

9) 假板钛矿 (pseudobrookite): 是光性均一的斜方晶系组钛铁氧化物, 其化学式为 R_3O_5 , 且 Fe_2TiO_5 大于 50mol% (代号 Psb)。

10) 高铁假板钛矿¹⁾: 是光性上均一的斜方晶系组钛铁氧化物, 其化学式为 R_3O_5 , 但 FeTi_2O_5 小于 50 mol% (代号 Fpb), 属月岩副矿物。

除上述钛铁氧化物外, 金红石、锐钛矿、板钛矿、方铁矿 (Fe_{1-x}O)、磁赤铁矿 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 亦属之。

1) 高铁假板钛矿 (ferropseudobrookite) 亦译作铁板钛矿: FeTi_2O_5 。

第二章 主要钛铁氧化物矿物的晶体结构概述

第一节 铁的晶体化学性质

铁的原子序数为 26, 钛的原子序数为 22, 两者均属第一过渡系的元素。铁的电子构型为 $3d^6 4s^2$, 钛的电子构型为 $3d^2 4s^2$ 。过渡元素核外电子层结构的特点是 d 亚层或 f 亚层未被充满, 最外层价电子相同或相近。过渡元素化合物的许多物理性质和化学性质, 可以应用晶体场理论¹⁾ 予以解释和认识, 如过渡元素离子的电子层结构、晶体场中 d 轨道能量的分裂, 晶体场的稳定能等, 对说明铁、钛的晶体化学性质具有一定意义。

在地表氧化物的八面体配位场中, 当处于弱场时, Fe^{2+} 离子的构型为 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ 的高自旋五重态, 在强场中八面体配位的 Fe^{2+} 的构型为 $(t_{2g})^6(e_g)^0$, 处于低自旋态。四面体场中高自旋态的 Fe^{2+} 的 d 电子构型为 $(e)^3(t_2)^3$, 低自旋态的 Fe^{2+} 的 d 电子构型为 $(e)^4(t_2)^2$ 。 Fe^{3+} 在八面体场中高自旋 d 电子构型为 $(t_{2g})^3(e_g)^2$, 强场中为 $(t_{2g})^5(e_g)^0$, 四面体场中高自旋态 Fe^{3+} 的 d 电子排布为 $(e)^2(t_2)^3$, 强场中为 $(e)^4(t_2)^1$ 。

根据晶体场理论, 可以较好的理解 Fe-Ti-O 系矿物晶体结构、物性特征和形成机制。

1. 矿物磁性产生的原因

物体产生磁性的根源在于物体内部的电荷运动, 主要是电子绕原子核的旋转及电子的自旋。由电子循轨道旋转而产生的磁矩, 称电子轨道磁矩, 由于电子自旋而产生的磁矩称自旋磁矩, 因此, 两者总和称本征磁矩。根据原子中各个电子轨道的空间分布, 以及占据同一轨道的两个电子自旋方向必须相反等原理, 具有封闭电子壳层的原子或离子, 如惰性气体型和铜型离子, 由于各个电子的电子轨道磁矩及自旋磁矩正好相互抵消, 因而其本征磁矩为 0, 只有过渡型离子的本征磁矩才可能不等于 0, 所有具有铁磁性、亚铁磁性、反铁磁性或顺铁磁性的矿物, 均含过渡元素, 但也不是所有含过渡元素的矿物其磁化方向均与外磁场一致, 还取决于它们的电子构型及自旋状态, 例如处于八面体晶体场中的 Fe^{2+} 的六个 d 电子排布方式可有两种可能, 一是高自旋的 $(t_{2g})^4(e_g)^2$, 一是低自旋的 $(t_{2g})^6(e_g)^0$, 只有高自旋态 Fe^{2+} 具有为数最多的自旋方向一致的不成对电子, 其本征磁矩不等于 0, 而低自旋的 Fe^{2+} 的本征磁矩为 0, 所以, 通常情况下只有含高自旋态 Fe^{2+} 的化合物才可被外磁场吸引, 反之含低自旋态 Fe^{2+} 的化合物则具抗磁性。Fe-Ti-O 系矿物如磁铁矿等, 具有亚铁磁性的原因, 还与其晶体结构有关, 例如在磁铁矿 $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ 中, Fe^{3+} 半数占据八面体位置, 另半数占四面体位置, 在这两种位置上 Fe^{3+} 的本征磁矩的方向相反, 数量相等, 相互抵消, 而占据八面体位置时 Fe^{2+} 的本征磁矩方向全都一致, 所以磁铁矿晶体的磁矩皆由 Fe^{2+} 贡献。

1) 参看有关论述。