

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

苏州花岗岩中钽铁矿的发现及其地质意义

王汝成 徐士进

(南京大学地球科学系花岗岩及成矿理论研究所)

Francois FONTAN

(Toulouse 大学矿物学及结晶学实验室, 法国)

林承毅

(南京大学现代分析中心)

内容提要 本文在研究苏州花岗岩中铌铁矿的基础上, 首次在该地区发现了钽铁矿。电子探针分析表明它的 $Ta/(Ta+Nb) = 0.50-0.73$, $Mn/(Mn+Fe) = 0.20-0.40$; 用激光显微拉曼探针对钽铁矿进行的研究显示, 位于 880cm^{-1} 的 A_g 拉曼特征峰非常显著。笔者认为, 钽铁矿在苏州花岗岩中的存在, 证实该岩体属于 S 型花岗岩, 而非如传统认为的 A 型花岗岩。

关键词 铌铁矿 钽铁矿 S 型花岗岩 苏州花岗岩体

苏州花岗岩岩体位于苏州市西郊, 出露面积约 11km^2 , 呈椭圆形侵入于志留系及二叠系砂页岩中(图 1)。岩体可分 3 个侵入阶段, 早期为中粒角闪石黑云母花岗岩, 主侵入阶段为细粒黑云母钠长石花岗岩, 晚期为细粒钾长石花岗岩。苏州花岗岩作为中国东部的一个重要岩体, 早在 20 年代就已开始研究^[1], 随后又有许多学者进行了多方面的研究^[2]。尽管上述研究的重点和结论不一, 但都一致认为在苏州花岗岩的主侵入阶段形成的岩相中, 有重要的铌矿化作用, 并确认铌铁矿为唯一的铌矿物。但到目前为止, 对铌铁矿未进行过任何矿物学工作。因此, 本文的首要目的就是要完善苏州花岗岩中铌铁矿的矿物学工作, 进而重点报道在该岩体中首次发现的钽铁矿, 并对该矿物的特殊成岩成矿意义进行讨论。

1 铌铁矿的矿物学特征

在苏州花岗岩中, 铌铁矿是重要的铌、钽矿物, 主要赋存在主侵入阶段的黑云母钠长石花岗岩中, 并且在岩体的顶部和边部最为富集。它在岩体中呈浸染状分布, 绝大部分包裹在黑云母中, 少部分可在石英、钠长石等矿物晶间分布。铌铁矿的板状晶形较发育(图 2), 其长轴最长可达 1.2mm , 最短仅为 0.05mm , 呈黑色。在矿相显微镜下, 铌铁矿的反射色为灰白色, 反射率中等, 弱非均质性, 内反射现象在晶体边缘相对较明显, 并偶见同心带状构造, 这和 S 型铌钽矿化花岗岩中的铌钽铁矿一样^[3]。主要共生矿物为锆石和钛石, 铌铁矿可以和富铀锆石($\text{UO}_2=4.8\%$)共生, 也可以和富铪锆石($\text{HfO}_2=13.5\%$)共生(图 3), 这种密切关系表明了在苏州花岗岩中 Nb, Ta 和 Zr, Hf 的共结晶现象^[4]。

注: 本文为国家自然科学基金(编号 48900013)和国家教委留学回国人员基金资助项目。

本文 1993 年 10 月收到, 1994 年 5 月改回, 刘淑春编辑。

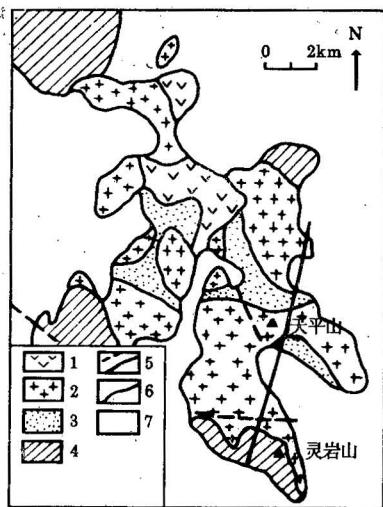


图 1 苏州花岗岩地质略图

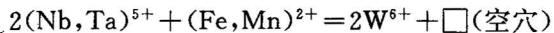
Fig. 1 Geological sketch of Suzhou granite

1. 中粒角闪石黑云母花岗岩; 2. 细粒黑云母钠长石花岗岩; 3. 细粒钾长石花岗岩; 4. 围岩;
5. 断层; 6. 岩体界线; 7. 第四系
1. Medium-grained amphibole-biotite granite; 2. fine-grained biotite-albite granite; 3. fine-grained K-feldspar granite; 4. wallrock; 5. fault; 6. granite contour limite; 7. Quaternary

O=6 为基础计算得到的。

苏州花岗岩中铌铁矿的 Mn/(Mn+Fe) 原子比值介于 0.28—0.48 之间, 平均为 0.38, 而 Ta/(Ta+Nb) 值在 0.04—0.47 之间变化, 平均比值为 0.18。在 Ta/(Ta+Nb)-Mn/(Mn+Fe) 四方图解中(图 4), 苏州花岗岩中的铌铁矿相对集中在铌铁矿矿域内的右侧。在苏州花岗岩中还可以少量出现铌锰矿(Mn 略高于 Fe), 它们的 Mn/(Mn+Fe) 值平均为 0.56。

苏州花岗岩中的铌铁矿或铌锰矿都可含有一定数量的 Sn, Ti 和 W, 它们在铌铁矿或铌锰矿中以类质同象的形式置换(Nb, Ta)和(Fe, Mn), 即^[5,6]:



根据上述元素置换机理, 由表 1 中的电子探针分析数据的平均值, 可分别写出铌铁矿和铌锰矿的晶体化学式:

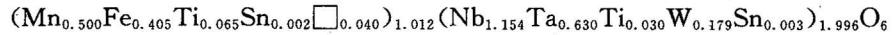
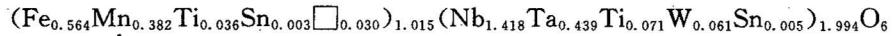


图 2 包裹在黑云母中的铌铁矿板状晶体

(SEM 照片, 薄片号: SK26-1)

- Fig. 2 Tabular crystal of columbite included in biotite (SEM photo)

对铌铁矿化学成分的分析, 采用法国产 Cameca SX 50 型电子探针(法国 Toulouse 大学)进行, 分析条件及所用标样见文献[3,4], 分析结果列于表 1, 单位晶胞中的阳离子数是以

2 钽铁矿的矿物学特征

苏州花岗岩历来以铌矿化而闻名。但近年江苏省地质矿产局报道了在苏州花岗岩中存在

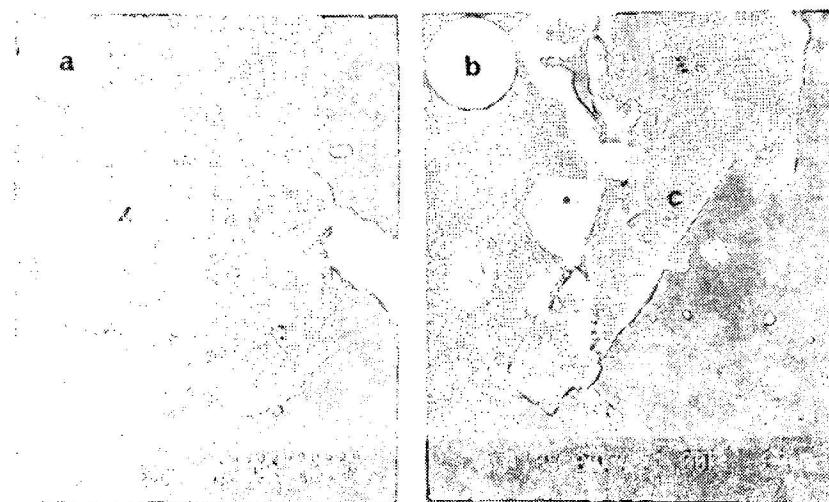


图3 钽铁矿与铪质锆石(a)及含铀锆石(b)的共生关系(SEM照片,薄片号:SK26-1)

Fig. 3 Columbite and associated hafnian zircon (a) and uranium-bearing zircon (b) (SEM photo)

C 钽铁矿; Z 锆石 C Columbite; Z zircon

钽的富集作用。笔者的研究^[7]也表明在苏州花岗岩的晚期相岩石中钽矿化作用非常强烈。在详细研究这些晚期相岩石的过程中,通过电子探针分析,笔者首次在薄片中发现了钽铁矿,这一发现经过拉曼光谱研究得到证实,排除了重钽铁矿的可能性。

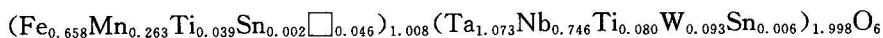
2.1 产状和物理性质

在苏州花岗岩中,钽铁矿只产在主侵入阶段的晚期相岩石(即边缘相和顶部相岩石)中,包括钠长石花岗岩、黄玉云英岩和黑云母岩。钽铁矿主要以晶间颗粒的形式存在于石英、黑云母或钠长石之间。与铌铁矿相比,其板状晶体的长宽比降低(图5)。在矿相显微镜下,与铌铁矿的明显区别是它的内反射现象相对较强。钽铁矿的主要共生矿物是铪质锆石。

2.2 化学成分

在表1中列出了部分钽铁矿的电子探针分析结果及其单位晶胞中的阳离子数。所有钽铁矿的Ta/(Ta+Nb)值介于0.50和0.73之间,Mn/(Mn+Fe)值则在0.20和0.40之间变化。因此在Ta/(Ta+Nb)-Mn/(Mn+Fe)四方图解中(图4),钽铁矿集中投影在钽铁矿域内的右下部,部分落在推测的花岗伟晶岩中的钽铁矿-重钽铁矿的不共溶区内。

和铌铁矿或铌锰矿一样,苏州花岗岩中的钽铁矿亦含有Ti,W和Sn;WO₃的含量最高可达5.33%。根据平均化学成分,钽铁矿的晶体化学式:



2.3 显微拉曼光谱

FeTa₂O₆具有两个同质多象变体矿物:钽铁矿和重钽铁矿,它们的空间群分别为D_{2h}¹⁴-P_{bnn}和D_{4h}¹⁴-P_{4/mnm}。因此,在已知化学成分的基础上,还必须进行晶体结构方面的研究工作,以确定矿物的真正属性。由于本项研究所取样品为深部钻孔岩芯,因此,样品量少,不容破碎;此外,苏州花岗岩中的铌钽矿极为细小,也难以进行重砂分选,因此未能进行钽铁矿的X射线结晶学

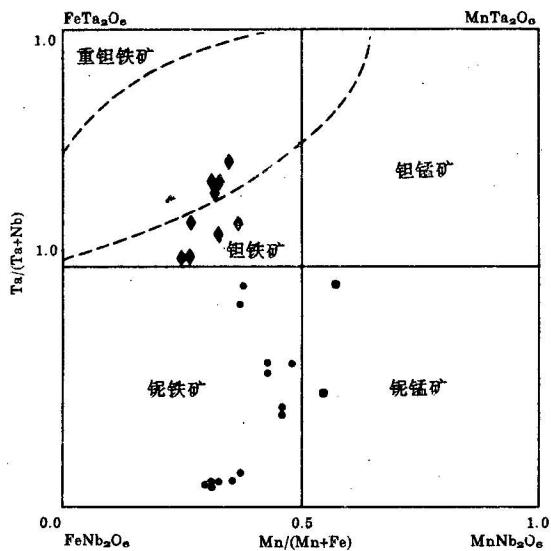


图 4 铌铁矿-钽铁矿在 $Ta/(Ta+Nb)$ - $Mn/(Mn+Fe)$ 四方图解中的投影

Fig. 4 Columbite-tantalite in $Ta/(Ta+Nb)$ -

$Mn/(Mn+Fe)$ quadrilateral diagram

虚线代表推测的花岗伟晶岩中钽铁矿-

重钽铁矿的不共溶区^[5]

实心圆为铌铁矿;正方形为铌锰矿;菱形为钽铁矿
Dashed line indicates the empirical compositional gap
of tantalite-tapiolite from granitic pegmatites^[5]

Solid circle ferrocolumbite; Square manganocolumbite;
Diamond ferrotantalite



图 5 钽铁矿的板状晶体

(SEM 照片,薄片号:SZ24-2)

Fig. 5 Tabular crystal of tantalite

(SEM photo)

的工作。为弥补这一不足,笔者选用了显微拉曼探针来进行钽铁矿的结构研究。由于钽铁矿和重钽铁矿的空间群完全不同,因此它们的拉曼光谱也完全不同。在本项研究中,采用的仪器为法国产 RAMANOR U1000 型激光拉曼探针,在已进行过电子探针化学成分分析的钽铁矿

中选择其一,进行显微定点拉曼光谱实录,得到如图 6 所示的拉曼光谱图,其中位于 880cm^{-1} 的拉曼峰非常明显,它和法国 Beauvoir 花岗岩中铌铁矿的拉曼光谱相似(特征峰的频率为 876cm^{-1})^[8],这一拉曼峰代表了铌铁矿-钽铁矿的 A_g 振动模式。因此,拉曼光谱的研究表明苏州花岗岩中存在的确是钽铁矿,而非重钽铁矿。

3 钽铁矿对苏州花岗岩的成岩意义

长期以来,苏州花岗岩一直被认为是 A 型花岗岩,但近年来有人对这一成因类型提出了异议。刘义茂等^①提出苏州花岗岩为准 A 型花岗岩,敬兴辽^[9]则认为苏州花岗岩与华南壳源花岗岩类似。本文根据钽铁矿的矿物学特征,对苏州花岗岩的成因类型提出初步讨论。

① 刘义茂等. Geological-geochemical characteristics of Suzhou granite and its origin. In: International Symposium on Petrogenesis and Mineralization of Granitoids, Guangzhou, China, Field excursion guide. 1987. 1-25.

表1 苏州花岗岩中铌铁矿-钽铁矿的代表性电子探针分析结果

Table 1 Representative electron-microprobe analyses of columbite-tantalite from Suzhou granite

	铌 铁 矿				铌 锰 矿		钽 铁 矿		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nb ₂ O ₅	72.86	52.27	47.52	31.69	49.33	29.93	24.93	18.52	15.44
Ta ₂ O ₅	4.73	22.64	27.67	45.00	26.28	44.26	53.31	65.40	70.40
FeO	14.22	9.99	9.16	10.16	8.11	6.84	11.86	8.75	6.98
MnO	6.31	8.08	8.24	6.28	9.26	8.88	3.69	4.24	3.67
SnO ₂	0.00	0.37	0.53	0.33	0.07	0.29	0.12	—	—
TiO ₂	0.45	3.07	2.82	2.57	2.99	4.90	1.73	2.51	2.54
WO ₃	1.31	3.94	3.94	5.41	4.25	5.05	4.67	—	—
合计	99.88	100.36	99.88	101.44	100.29	100.15	100.31	99.42	99.09
Nb ⁵⁺	1.891	1.452	1.358	0.971	1.392	0.915	0.807	0.627	0.536
Ta ⁵⁺	0.074	0.378	0.476	0.829	0.446	0.814	1.038	1.333	1.472
Fe ²⁺	0.633	0.513	0.484	0.576	0.423	0.387	0.710	0.548	0.448
Mn ²⁺	0.307	0.421	0.441	0.360	0.490	0.509	0.224	0.269	0.239
Sn ⁴⁺	0.000	0.009	0.013	0.009	0.002	0.008	0.003	—	—
Ti ⁴⁺	0.019	0.142	0.134	0.131	0.140	0.249	0.093	0.141	0.147
W ⁶⁺	0.019	0.063	0.065	0.095	0.069	0.089	0.087	—	—
合计	2.993	2.978	2.971	2.971	2.962	2.971	2.962	2.918	2.842
Ta/Ta+Nb	0.04	0.21	0.26	0.46	0.24	0.47	0.56	0.68	0.73
Mn/Mn+Fe	0.31	0.45	0.48	0.38	0.54	0.57	0.24	0.33	0.35

分析者:F. Fontan(1—7,Cameo SX 50);周剑雄(8—9,JEOL 733)。—:未测。

(1)钽铁矿是稀有金属矿化花岗岩及花岗伟晶岩的特征矿物。Cerny 和 Ercit 提出了铌、钽矿物的 3 个成因系列:碱性非造山岩系列(碳酸岩、辉长岩、正长岩、碱性花岗岩),以含铌端员矿物为特征;钙碱-过铝构造晚期-造山期后花岗岩系列,以含铌-钽矿物为特征;造山期稀有元素花岗岩、花岗伟晶岩系列,以含钽端员矿物为特征^[10]。事实上,迄今为止,国内外极少在 A 型花岗岩中发现钽铁矿或其它钽端员矿物。然而,众多的 S 型钽矿化花岗岩或花岗伟晶岩都可以含有钽铁矿或钽锰矿,钽端员矿物的出现代表了岩体的高度分异演化特征。在苏州花岗岩中,钽铁矿以晶间矿物的形式存在,说明它形成在岩体演化的最晚期。

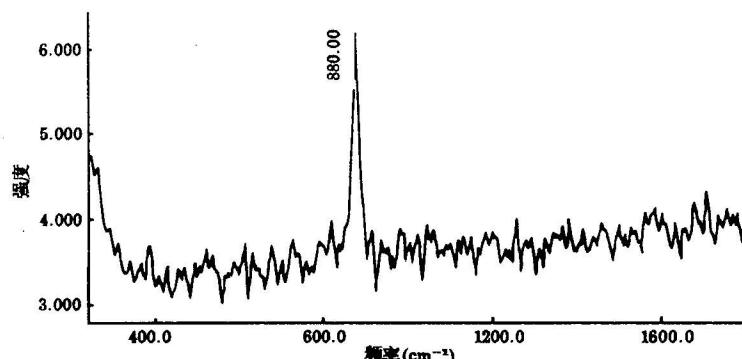


图6 钽铁矿拉曼光谱图(Ramanor U1000,Ar⁺激光源;514.5nm,激光功率;700mW)

Fig. 6 Raman spectrum of tantalite (Ramanor U-1000,Laser source: 514.5nm (Ar⁺),Laser power: 700mW)

(2)苏州花岗岩体中存在真正的钽花岗岩。在苏州花岗岩中,钽铁矿只出现在晚期相岩石中,其中钠长石花岗岩的 Ta_2O_5 含量最高达 282×10^{-6} ,而相应的 Nb_2O_5 含量只有 52×10^{-6} ^[7]。此外,在苏州钠长石花岗岩中可见雪球构造或似雪球构造,这表明它们和华南铌钽矿化花岗岩具有明显的相似特征,也可称为钽花岗岩。

(3)与钽铁矿共生的锆石铪含量极高。锆石中的铪含量与花岗岩的物质来源和成因具有密切的关系。在苏州花岗岩中,锆石的铪含量普遍较高, HfO_2 一般大于 4%,与钽铁矿共生的锆石的富铪特征尤为明显, HfO_2 可达 35%—40%。

(4)岩石学研究表明^[2,8],苏州花岗岩体的各类岩石全部为过铝质, Al' ($Al-Na-K-2Ca$, atm)都大于 0,最高可达 127,过铝性的指示矿物为原生黄玉和富 Al^v 的黑云母;碱铝比低, $NK/A[(Na+K)/Al, atm]$ 都小于 0.90,不含碱性铁镁矿物。

综上所述,钽铁矿在苏州花岗岩中的存在,结合其它矿物学和岩石学特征,可以说明该岩体应该属于 S 型花岗岩,而不是传统认为的 A 型花岗岩。钽在岩浆演化晚期的富集行为是高度分异的低密度和低粘度岩浆在岩体顶部或边部侵位后发生的。

在野外和室内工作中,曾得到朱金初、刘昌实、沈渭洲教授的帮助;部分钽铁矿的电子探针分析由周剑雄研究员帮助完成,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 刘季辰,赵汝钧. 地质专报甲种,1924,4.
- 2 汪建明,杨年强,李康强,丁桂春. 苏州 A 型花岗岩的岩浆分异与成矿作用. 岩石学报,1993,9(1):33—43.
- 3 王汝成,Monchoux P, Fontan F. 法国中央高原 Beauvoir 花岗岩中铌钽矿的带状构造、类型、化学成分和形成条件. 矿物学报,1991,11(3):225—233.
- 4 Wang R C, Fontan F, Monchoux P. Mineraux Dissemines comme indicateurs du caractere pegmatitique du granite de Beauvoir, Massif d'Echassieres, Allier, France. Can. Mineral., 1992,30(3):763—770.
- 5 Cerny P, Ercit T S. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. Bull. Mineral., 1985,108:499—532.
- 6 王汝成. 法国 Echassiertes 地区网状石英脉中黑钨矿及其共生矿物的固溶体研究. 岩石矿物学杂志,1991,10(4):369—378.
- 7 王汝成,朱金初,徐士进,周凤英. 苏州花岗岩体中的钽矿化作用. 南京大学金属矿床成矿作用重点实验室年报. 南京大学出版社,1992. 20—24 页.
- 8 Wang R C. Etude mineralogique et cristallochimique de cassiterite, niobotantalates et mineraux dissemines du granite de Beauvoir (Allier). Doc. thesis, Univ. Paul Sabatier, France, 1988. 84—89.
- 9 敬兴辽. 苏州花岗岩成因初探. 地质地球化学,1991,(3):69—73.
- 10 Cerny P, Ercit T S. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications, In: Lanthanides, tantalum and niobium, P. Moller, P. Cerny and F. Saupe (eds), Springer-Verlag, 1989. 27—79.

DISCOVERY OF TANTALITE IN THE SUZHOU GRANITE AND ITS GEOLOGICAL SIGNIFICANCE

Wang Rucheng, Xu Shijin

(*Department of Earth Sciences, Institute of Granite and Metallogeny, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu*)

Francois Fontan

(*Laboratory of Mineralogy, University of Toulouse, France*)

Lin Chengyi

(*Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu*)

Abstract

On the basis of detailed studies on columbite from the Suzhou granite, tantalite has been found for the first time in this granite. It occurs as intergranular tabular crystals. Electron microprobe analyses show that tantalite has the $Ta/(Ta+Nb)$ atomic ratio = 0.50—0.73 and the $Mn/(Mn+Fe)$ ratio = 0.20—0.40, and is enriched in W and Ti. Laser micro-Raman probe analysis has been used to distinguish structurally this mineral species from isomorphic tapiolite. The result shows that the A_g Raman peak at 880 cm^{-1} is remarkable for tantalite. The associated zircon exhibits high enrichment in hafnium (HfO_2 content being up to 35%—40%). The occurrence of tantalite in the Suzhou granite could suggest that this granite is of S-type rather than of A-type, as considered traditionally up to date.

Key words: columbite, tantalite, S-type granite, Suzhou granite

作 者 简 介

王汝成,男,生于1962年7月。1988年于法国Toulouse大学获矿物学博士。现为南京大学地球科学系副教授,主要从事矿物学方面的研究工作。通讯处:南京大学地球科学系,邮政编码:210093。