

应用电子微探针 - 扫描电镜 - 拉曼光谱 - 电子背散射衍射研究一种未知 Ti - Zr - U 氧化物的矿物学特征

刘亚非¹, 王立社¹, 魏小燕¹, 周宁超¹, 来志庆², 杨文强³, 李智明¹, 赵慧博¹

(1. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710054;

2. 中国海洋大学海洋地球科学学院, 山东 青岛 266100;

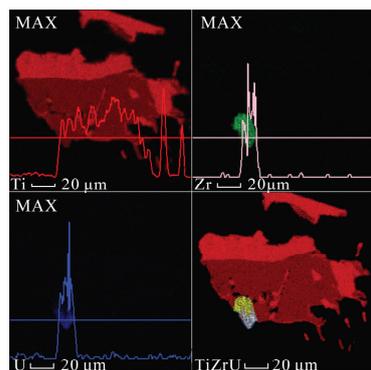
3. 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069)

摘要: 本文应用电子微探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)在阿尔金地区的榴闪岩中发现了一种微米级含铀氧化物矿物, 结合光学显微镜、拉曼光谱和电子背散射衍射(EBSD)技术对该矿物的化学成分、赋存状态、物理及光学性质、晶体结构等矿物学特征进行了研究。结果表明, 该矿物在空间上与钛铁矿关系密切且主要产于其边部, 为一种不透明矿物; 主要化学组成为 TiO₂、ZrO₂ 和 UO₂, 实验化学式为 (Zr, U)Ti₂O₆, 其中 U 与 Zr 互为类质同象替代; 具独特的拉曼光谱特征, 初步确定为斜方晶系且具有序的铌钙矿结构。通过电子微探针 U - Th - Pb 定年获得等时线年龄为 451 ± 49 Ma, 可能代表了寄主岩石的退变质年龄。将该矿物与化学成分类似的晶体进行对比, 发现与斯里兰卡石等已知天然矿物存在差异, 而与一种人工合成晶体 Zr₅Ti₇O₂₄ 在化学成分和晶体结构上较为相似, 可以初步推断 Ti - Zr - U 氧化物为一种未被人们发现的新矿物。

关键词: Ti - Zr - U 氧化物; U - Th - Pb 定年; 电子微探针; 扫描电镜; 拉曼光谱; 电子背散射衍射

中图分类号: P597.3; P575.1; P575.2; P575.4

文献标识码: A



新矿物的发现不仅是矿物学领域的一项重要的重要的基础性与创新性成果, 而且对地质科学的发展和矿产资源的开发和利用具有重要的理论意义和实际价值, 因而一直备受关注。矿物特性主要是由其化学成分与晶体结构所决定, 若发现一种矿物在上述两方面与已知矿物迥然不同, 即可为新矿物并命以新名^[1]。本课题组应用电子微探针和扫描电镜等电子显微分析技术在采自南阿尔金地区超高压变质带的榴闪岩中首次发现了一种特殊的微米级含铀氧化物矿物, 因其主要化学成分为 TiO₂、ZrO₂ 和 UO₂, 暂定名为 Ti - Zr - U 氧化物, 通过查阅相关文献及矿物数据库均未找到与其化学成分完全一致的矿物, 而元素组成相近的矿物有斯里兰卡石 Srilankite (ZrTi₂O₆)、Ti - Zr 氧化物 (TiZrO₄)、锆钙钛矿 (Ca₂Zr₅Ti₂O₁₆)、锆钛钽矿 (CaZrTi₂O₇) 以及一种

人工合成晶体 Zr₅Ti₇O₂₄^[2-6]。为了确定 Ti - Zr - U 氧化物是否为一种新矿物, 或者其与上述成分相似的矿物是否存在亲缘关系, 本次研究应用电子微探针、扫描电镜、偏光显微镜、拉曼光谱和电子背散射衍射等多种分析测试技术对其化学成分、赋存状态、物理及光学性质、晶体结构等矿物学特征进行初步研究, 并与相似的已知矿物及人工合成晶体进行了对比研究, 讨论该矿物与已知天然矿物的主要差异, 论证了其作为一种新矿物的可能性; 同时利用电子微探针 U - Th - Pb 定年技术计算了该矿物的形成年龄, 拟为后期研究其成因提供依据。

1 地质概况

阿尔金造山带位于新疆、青海和甘肃省的交界地带, 是西北主要大地构造单元(塔里木、柴达木以及东

收稿日期: 2014 - 06 - 23; 修回日期: 2015 - 10 - 22; 接受日期: 2015 - 11 - 08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41103021, 41502034)

作者简介: 刘亚非, 高级工程师, 长期从事电子探针测试工作。E-mail: dogwuwu@163.com。

西昆仑、天山、柴北缘、北祁连和北山构造带)的衔接地带,又是青藏高原西北部的自然边界,占有重要的构造位置。前人依据研究区内不同地质体的岩石学、地球化学、同位素年代学以及其他地质特征,将阿尔金造山带由北向南依次划分为阿北变质地体、红柳沟-拉配泉构造混杂岩带、阿中米兰河-金雁山地块、阿南茫崖构造混杂岩带等 4 个构造单元^[7-8]。近十多年来,在阿中米兰河-金雁山地块与阿南茫崖构造混杂岩带之间确定了一系列高压-超高压变质岩石,众多研究者对该区的高压-超高压岩石的变质作用以及变质时代进行了深入研究,并确定其主体是早古生代陆壳深俯冲作用的产物^[9-12]。

本次研究的 Ti-Zr-U 氧化物的寄主石榴闪岩,即位于阿中米兰河-金雁山地块与阿南茫崖构造混杂岩带之间奇克山构造单元中的榴闪岩-花岗片麻岩带。榴闪岩呈透镜体赋存于二长花岗片麻岩中,呈黑褐色或浅绿灰色,细粒变晶结构、块状构造;花岗片麻岩呈灰白色,中细粒结构,受后期构造作用影响片麻状构造明显,片麻理近东西走向,部分地段的花岗片麻岩中可见眼球状构造,花岗片麻岩肉眼可见石英、长石(长石褐色土化明显)、黑云母和石榴子石等矿物。

2 样品采集与分析测试方法

2.1 样品采集

本次研究的 Ti-Zr-U 氧化物的寄主石榴闪岩均采自阿中米兰河-金雁山地块与阿南茫崖构造混杂岩带之间的奇克山构造单元中。将采集的样品磨制成电子微探针光薄片与普通薄片,显微镜下观察发现岩石主要由石榴子石和角闪石组成,个别样品可见少量绿辉石残晶。推测原岩可能为榴辉岩,现已退变质为榴闪岩。另外,岩石中金属矿物以金红石、钛铁矿为主,两者常呈共生关系,前者形态呈半自形板柱状,部分横截面呈平行四边形,后者形态多为不规则粒状。

2.2 分析测试方法

电子微探针定量分析:化学成分利用 JXA-8230 型电子微探针(日本电子公司)进行定量分析。仪器主要工作条件为:加速电压 20 kV,束流 1×10^{-8} A,束斑直径 1 μm 。

扫描电镜分析:为探究 Ti-Zr-U 氧化物的赋存状态及伴生矿物,选用配有牛津 X-Max50 能谱仪的 JSM-6510A 型扫描电镜(日本电子公司)对其

进行了研究。测试样品经过了喷碳处理,加速电压为 15 kV。

偏光显微镜观察:为研究 Ti-Zr-U 氧化物的光学性质,利用 Axioskop 40 型偏反光显微镜(德国蔡司公司)进行观察。

上述三类实验均在中国地质调查局西安地质调查中心实验测试中心完成。

拉曼光谱分析:为研究 Ti-Zr-U 氧化物的谱学特征,利用西北大学大陆动力学国家重点实验室的英国 Renishaw inVia 型拉曼光谱仪进行分析。仪器主要工作条件为:发射波长 514.5 nm,测试范围 $100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 。

电子背散射衍射分析:由于 Ti-Zr-U 氧化物含量少且粒度极小,因此选用西安理工大学现代分析测试中心的德国蔡司公司 Supra55 型扫描电镜配备的 HKL Nordlys 型 EBSD 探测器对 Ti-Zr-U 氧化物进行微区晶体结构研究。仪器主要工作条件为:加速电压 20 kV,样品倾斜度 70° ,采集速度 21.81 Hz。

3 分析结果

3.1 Ti-Zr-U 氧化物的赋存状态及伴生矿物

本次研究利用电子微探针和扫描电镜在 2013 年磨制的 3 件榴闪岩光薄片中共发现了 10 粒,在 2014 年磨制的 12 件榴闪岩光薄片中共发现了 27 粒,共计 37 粒以独立矿物形式存在的 Ti-Zr-U 氧化物。该矿物以相对较亮的背散射电子图像为特征(见图 1),粒度极为细小,在已发现的矿物颗粒中其长轴介于 $4 \sim 28 \mu\text{m}$ 之间;Ti-Zr-U 氧化物在空间上与钛铁矿关系极为密切,大部分产于钛铁矿颗粒边部或裂隙,多呈不规则状,少数呈短柱状,伴生矿物除钛铁矿外还可见金红石、榍石、斜锆石、锆石等氧化物和硅酸盐矿物(见图 1a、b、c)。另外,背散射电子图像显示少数矿物颗粒发育因成分变化而形成的环带结构(见图 1d)。

3.2 Ti-Zr-U 氧化物的物理及光学性质

由于 Ti-Zr-U 氧化物粒度极为细小,不能直接测得其颜色、条痕、光泽、解理、裂理和密度等物理性质。基于扫描电镜中样品抛光薄片的矿物突起比较,Ti-Zr-U 氧化物的硬度应小于金红石而与钛铁矿相当,摩氏硬度为 $5 \sim 6$ 。在偏光显微镜下观察,Ti-Zr-U 氧化物为一种不透明矿物,反射光下光性特征与钛铁矿类似,颜色为灰色兼棕色调,具较显著的非均质性,淡蓝-绿蓝,具有较强的内反射。

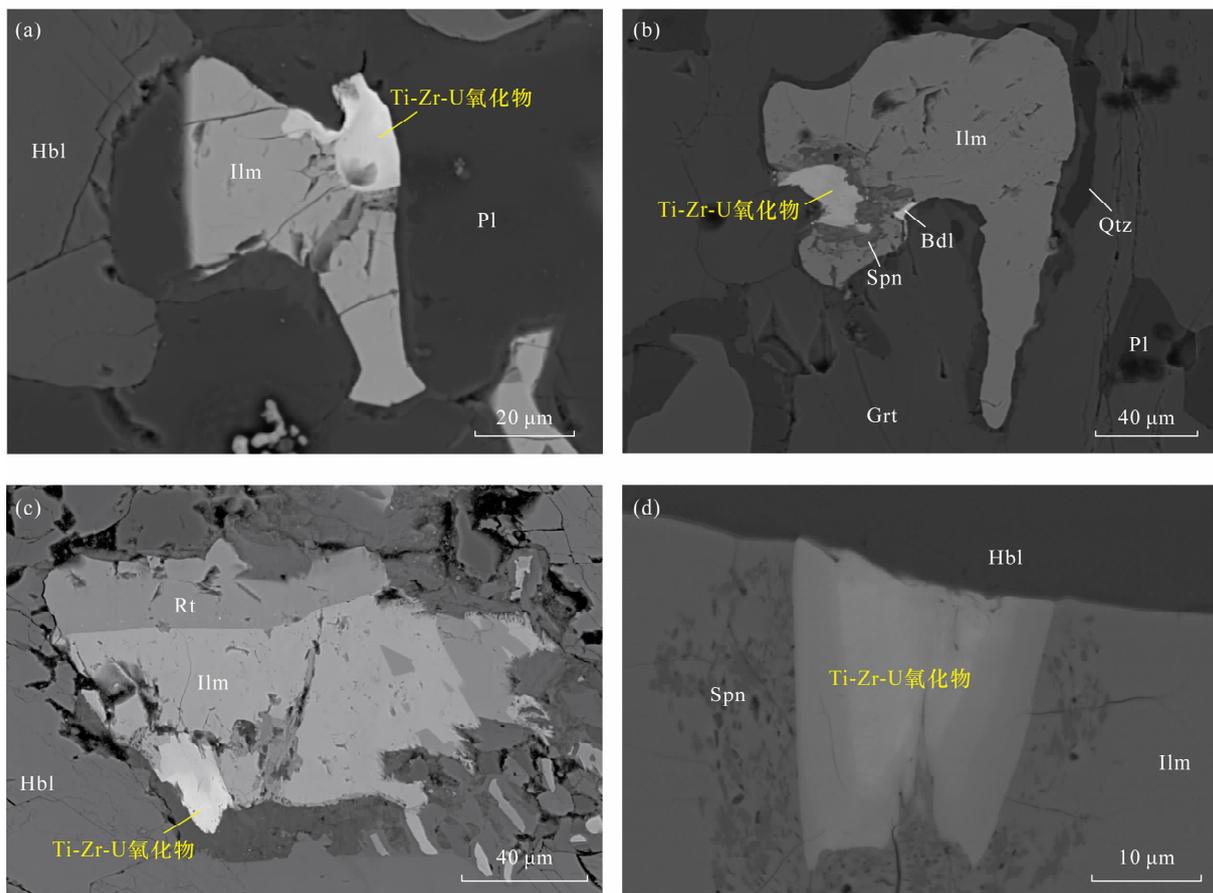


图1 Ti-Zr-U氧化物扫描电镜下的背散射电子图像

Fig. 1 Backscattered electron images of the Ti-Zr-U oxide by SEM

- (a) Ti-Zr-U氧化物+钛铁矿(ilm);
- (b) Ti-Zr-U氧化物+钛铁矿(ilm)+榍石(Spn)+斜锆石(Bdl);
- (c) Ti-Zr-U氧化物+钛铁矿(ilm)+金红石(Rt);
- (d) 环带结构的Ti-Zr-U氧化物+钛铁矿(ilm)+榍石(Spn)。

3.3 Ti-Zr-U氧化物的化学成分特征

Ti-Zr-U氧化物的电子微探针分析结果列于表1。从测定的10组矿物颗粒的化学成分中可以发现,该矿物主要化学组成为TiO₂、ZrO₂和UO₂,但是不同颗粒之间或具环带结构的不同环带之间的元素含量均在一定范围内变化。例如,TiO₂含量介于49.98%~55.47%之间,平均含量为53.47%;ZrO₂含量介于26.90%~39.00%之间,平均含量为35.30%;UO₂含量介于2.08%~19.07%之间,变化较为剧烈,但主体小于10%,平均含量为7.83%。另外,该矿物还含有Al、Sr、Ca、Fe、Ce、Th、Pb等微量元素。

根据电子微探针获得的不同Ti-Zr-U氧化物矿物颗粒的化学成分,给定6个氧原子并假设主要阳离子Ti、Zr、U价态均为+4价,按照阴离子法对其实验化学式进行了计算,结果表现出一定的规律性:①计算化学式中Ti⁴⁺始终保持在2左右(介于1.996~2.021之间),不随U⁴⁺的变化而变化(见

表1和图2);②Zr⁴⁺(介于0.705~0.921之间)与U⁴⁺(介于0.022~0.228之间)均变化范围较大,且呈明显的消减关系(见表1和图2),但其总和较为稳定,约等于1。因此,可以初步推断该矿物中Ti⁴⁺的占位比较固定,U⁴⁺和Zr⁴⁺可能占据同一位置,且存在U⁴⁺对Zr⁴⁺的类质同象替代。

基于类质同象原理,类质同象间的元素应具有近似的成键轨道和相近的电负性,且离子半径近似;共价键及原子键化合物要求成键轨道相似及轨道能(可用电离势代表)相近^[13]。Zr与U可互换的离子半径分别为0.092 nm、0.108 nm^[14],结合元素类质同象置换简表^[15]中Zr、U符合同族元素间上下置换法则,在理论上也支持了Zr与U元素可出现类质同象替代。因此,利用电子微探针成分计算得出Ti-Zr-U氧化物的实验化学式为Zr_{0.705-0.921}U_{0.022-0.228}Ti_{2.012}O₆,可简化为(Zr,U)Ti₂O₆,其中Zr、U占据同一位置存在类质同象替代。

表 1 Ti-Zr-U 氧化物电子微探针分析结果

Table 1 Compositions of Ti-Zr-U oxide analyzed by EPMA

项目	元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10	
Ti-Zr-U 氧化物的 电子微探针成分(%)	TiO ₂	55.18	52.22	53.26	53.96	55.47	55.26	53.81	49.98	52.72	52.89	
	ZrO ₂	38.81	34.06	34.81	36.67	39.00	38.35	36.72	26.90	34.43	33.26	
	UO ₂	3.55	9.05	7.34	5.16	2.08	5.61	7.45	19.07	9.31	9.67	
	Al ₂ O ₃	0.23	0.13	0.16	0.15	0.07	0.07	0.18	0.17	0.05	0.14	
	SiO ₂	0.00	0.20	0.06	0.08	0.06	0.00	0.07	0.00	0.01	0.00	
	CaO	0.10	0.12	0.14	0.12	0.06	0.04	0.03	0.10	0.00	0.01	
	FeO	0.18	1.08	1.32	1.22	1.18	0.21	0.22	0.33	0.28	2.04	
	Ce ₂ O ₃	0.16	0.29	0.32	0.25	0.34	0.05	0.26	0.17	0.24	0.22	
	ThO ₂	0.21	0.37	0.22	0.26	0.08	0.23	0.16	0.58	0.24	0.30	
	PbO ₂	0.20	0.58	0.42	0.48	0.04	0.40	0.41	1.20	0.72	0.60	
	总计		98.61	98.10	98.05	98.35	98.38	100.22	99.31	98.49	98.01	99.13
	氧原子数为 6 时电子 微探针计算的阳离子数	Ti	2.018	1.996	2.012	2.007	2.020	2.016	2.004	2.021	2.016	2.008
Zr		0.920	0.844	0.852	0.884	0.921	0.907	0.886	0.705	0.854	0.819	
U		0.038	0.102	0.082	0.057	0.022	0.061	0.082	0.228	0.105	0.109	
Al		0.006	0.004	0.005	0.004	0.002	0.002	0.005	0.005	0.002	0.004	
Si		0.000	0.010	0.003	0.004	0.003	0.000	0.003	0.000	0.001	0.000	
Ca		0.005	0.007	0.008	0.006	0.003	0.002	0.002	0.006	0.000	0.001	
Fe		0.007	0.046	0.055	0.050	0.048	0.009	0.009	0.015	0.012	0.086	
Ce		0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	
Th		0.002	0.004	0.003	0.003	0.001	0.003	0.002	0.007	0.003	0.003	
Pb		0.003	0.008	0.006	0.006	0.001	0.005	0.005	0.017	0.010	0.008	
总计			3.002	3.023	3.028	3.025	3.023	3.004	3.001	3.007	3.004	3.040

注: 8、9 点成分为具环带结构的同一颗粒,其中 8 为核部,9 为边部。

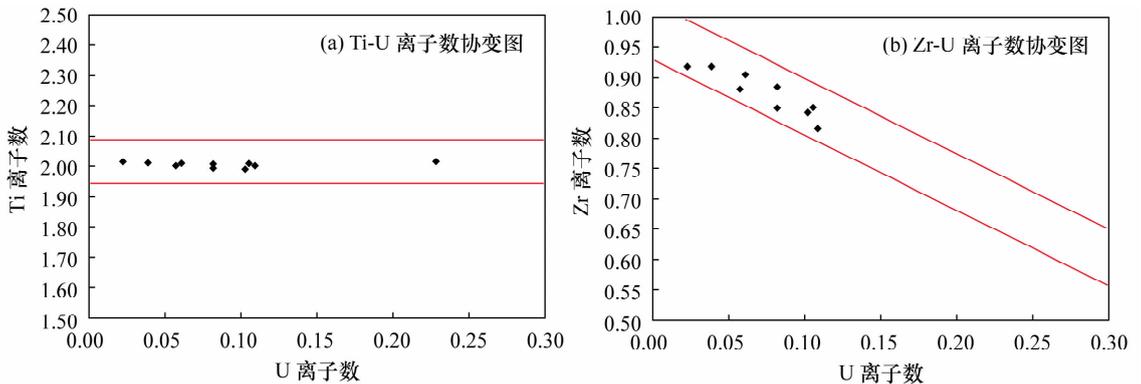


图 2 Ti-Zr-U 氧化物主要阳离子数协变图

Fig. 2 The diagrams of main cation of Ti-Zr-U oxide

3.4 Ti-Zr-U 氧化物的拉曼光谱特征

Ti-Zr-U 氧化物的拉曼光谱显示 3 组不同强度的峰(见图 3):①在 397.2 cm⁻¹为最高峰;②在 139.2 cm⁻¹、323.1 cm⁻¹和 614.4 cm⁻¹展示 3 个中等强度峰,其中在 323.1 cm⁻¹的左下部还有一个 291.8 cm⁻¹的肩峰;③在 796.8 cm⁻¹展示一个弱峰。在标准数据库中未找到与之对应或相似的拉曼谱图。将此拉曼图谱与化学成分较为相似的铈钙钛矿(Ca₂Zr₅Ti₂O₁₆)、钛铈钛矿(CaZrTi₂O₇)标准谱图对

比均存在较大的差异。在标准矿物数据库及文献中未搜索到斯里兰卡石、Ti-Zr 氧化物的拉曼谱图,暂时不能与 Ti-Zr-U 氧化物进行对比。

3.5 Ti-Zr-U 氧化物的电子背散射衍射分析

由于 Ti-Zr-U 氧化物含量少且粒度小,分离单矿物极为困难,可能无法应用常规粉晶及单晶 X 射线衍射分析获取结构信息,因此在本次研究中选用原位微区结构分析技术电子背散射衍射(EBSD)对其晶体结构进行了初步探讨。EBSD 是

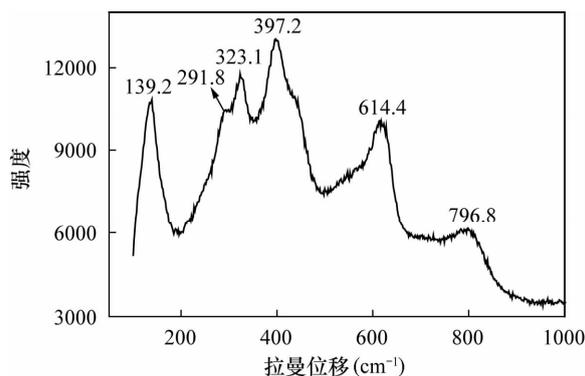


图3 Ti-Zr-U氧化物拉曼谱图

Fig. 3 Raman spectrum of Ti-Zr-U oxide

装在扫描电镜上的一种微区结构分析装置,其主要特点是在保留扫描电子显微镜的常规分析的同时进行空间分辨率为亚微米级的电子衍射(菊池花样),但是不能直接给出分析样品的结晶学数据。对于结构未知的新矿物,可以利用 EBSD 获得其具有结构信息的衍射花样,并利用成分相似矿物相的结构信息对其进行标定,从而获得其初步结构信息^[16-17]。本研究在光薄片下对晶体结构未知的 Ti-Zr-U 氧化物通过 EBSD 分析获得了一个 UO_2 含量较低的矿物颗粒的衍射花样。利用数据库中化学成分相似矿物的斯里兰卡石及人工合成晶体 $(\text{Zr}_5\text{Ti}_7)\text{O}_{24}$ 的结晶学信息对其进行标定,发现 Ti-Zr-U 氧化物与斯里兰卡石结构相似度很低,仅为 8.9%,而与 $(\text{Zr}_5\text{Ti}_7)\text{O}_{24}$ 的结构相似率达到 82.2%。有必要说明的是,可能由于样品制备的原因(EBSD 实验要求样品振动抛光,研究样品为手工机械抛光),本次 EBSD 实验中仅获得了一个矿物颗粒的衍射花样。

3.6 Ti-Zr-U 氧化物的电子微探针年代学研究

电子微探针 Th-U-Pb 测年方法是以放射性元素的衰变理论为基础^[18],利用电子微探针分析矿物中 Th、U、Pb 含量并经过数据处理最终得到矿物的年龄。本次年代学研究采用的是 2013 年 9 组 Ti-Zr-U 氧化物的电子微探针 Th、U、Pb 测试数据,其中 UO_2 含量在 2.08% ~ 19.58% 之间,平均值为 8.80%; ThO_2 含量在 0.08% ~ 0.37% 之间,平均值为 0.24%; PbO 含量在 0.04% ~ 1.25% 之间,平均值为 0.52%。基于电子微探针测试结果,剔除数据畸变的 3 组(制样时从接触裂隙处外溢有机物冷杉胶污染的 3 个 Ti-Zr-U 氧化物颗粒,导致测试误差),只选取 6 组 Ti-Zr-U 氧化物的 ThO_2 、 UO_2 、PbO 电子微探针分析数据,选用中国海洋大学海洋地球科学学院 JXA-8230 型电子微探针选配

MonaziteAge 软件 (Version 2.04, McSwiggen & Associates) 对其 6 组数据进行拟合,获得等时线年龄为 451 ± 49 Ma (见图 4)。该值晚于阿尔金高压-超高压岩石峰期变质年龄,而与 LA-ICP-MS 获得的退变质年龄 455 ± 2 Ma^[19] 相近,表明 Ti-Zr-U 氧化物可能形成于榴辉岩退变质阶段,其电子微探针 U-Th-Pb 年龄代表了寄主岩石的退变质年龄。

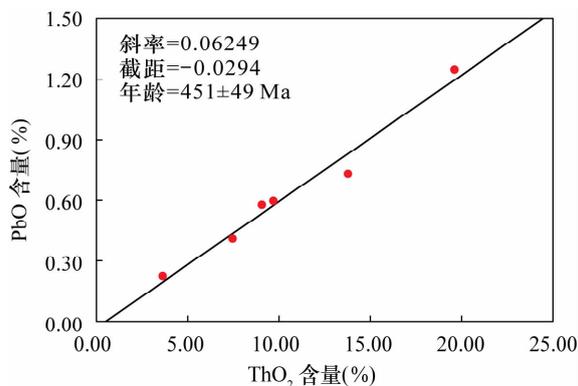


图4 Ti-Zr-U氧化物电子微探针 MonaziteAge 等时线图

Fig. 4 Isochron figure of the Ti-Zr-U oxide

4 Ti-Zr-U 氧化物为一种新矿物的可能性论证

上述实验分析结果为我们提供了 Ti-Zr-U 氧化物的伴生矿物、化学成分、拉曼光谱及晶体结构等一些基本矿物学特征。在此基础上,本次研究将 Ti-Zr-U 氧化物与前面提到的化学成分相近的晶体进行了逐一对比,找出了它们之间的相似性及差异性,论证 Ti-Zr-U 氧化物为一种新矿物的可能性。

4.1 Ti-Zr-U 氧化物与已知天然矿物的差异性

斯里兰卡石是产于变质岩和岩浆岩中的一种罕见的副矿物^[20],其理想化学式为 ZrTi_2O_6 ,含有微量元素 Hf 和 U,斜方晶系,空间群为 Pbcn,具无序 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构^[2],即该矿物中阳离子 Ti 和 Zr 可占据任意位置。Ti-Zr-U 氧化物的赋存岩石特征、伴生矿物与斯里兰卡石均较为相似,主要化学组成上仅多了 U 元素,两者的化学式分别为 $(\text{Zr}, \text{U})\text{Ti}_2\text{O}_6$ 和 ZrTi_2O_6 ,似乎 Ti-Zr-U 氧化物是斯里兰卡石中 U 对 Zr 元素类质同象替换后的产物。但是,应用电子背散射衍射 (EBSD) 对两者进行结构比对,结果显示 Ti-Zr-U 氧化物和斯里兰卡石晶体结构存在明显的差异,两者相似率仅为 8.9%,表明 Ti-Zr-U 氧化物与斯里兰卡石虽然成分相似但结构相差较大,应为两种不同的矿物。

Ti-Zr 氧化物是一种产于金伯利岩中的未定名矿物^[6,21],其计算化学式 TiZrO_4 ,化学组成与斯里兰卡石极为相似,但其 TiO_2 和 ZrO_2 变化范围较大,另外还含有一定量 Fe、Si、Nb、Ta、Cr 等元素。Ti-Zr-U 氧化物与 Ti-Zr 氧化物相比不仅其化学组成中含有较多的 UO_2 ,且寄主岩石、伴生矿物均存在较大差别。因此,两者也应属两种不同矿物。

锆钙钛矿($\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$)、钛锆钛矿($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)这两种矿物中的 Ca 元素含量稳定,且在晶体结构中要占据特定位置^[3-4],与 Ti-Zr-U 氧化物的 CaO 含量(0.03%~0.88%)存在较大差别;另外,这两种矿物的拉曼谱图与 Ti-Zr-U 氧化物也是不一致的。因此,锆钙钛矿、钛锆钛矿与 Ti-Zr-U 氧化物应属不同的矿物。

4.2 Ti-Zr-U 氧化物与人工合成晶体 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 的相似性

TiO_2 - ZrO_2 固溶体化合物因在工业生产中的广泛应用,材料学工作者对该类化合物作了较为系统的研究^[20],包括在高温或高温高压下合成的 ZrTiO_4 、 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 和 ZrTi_2O_6 (ZrTi_2O_6 即人工合成的斯里兰卡石)^[5,22]。这些人工合成晶体与 Ti-Zr-U 氧化物主要化学组成均较为相似,其中 ZrTiO_4 和 ZrTi_2O_6 为高温下合成直接淬火快速冷却形成,斜方晶系,空间群: Pbcn , 阳离子随机占位,具有无序的 α - PbO_2 结构^[22];而 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 为在高温下合成缓慢冷却(从 1500°C 以 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ 降至室温)形成,晶系同样为斜方晶系,空间群: Pbcn ,但其结晶轴 a 约为 ZrTiO_4 和 ZrTi_2O_6 的 3 倍,且具有阳离子占位有序的铌钙矿(AB_2O_6) 结构^[5]。应用电子背散射衍射(EBSD)将 Ti-Zr-U 氧化物与 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 及人工合成的斯里兰卡石进行结构比对,发现 Ti-Zr-U 氧化物与有序结构 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 有着 82.2% 的结构相似率,说明 Ti-Zr-U 氧化物很有可能为一种具斜方晶系、阳离子占位有序具铌钙矿结构的矿物。

通过以上研究发现,Ti-Zr-U 氧化物与已知天然矿物(如斯里兰卡石等)均存在一定差别,而与一种人工合成晶体 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 在成分与结构上均存在较大的相似性,我们可以运用排除法推断 Ti-Zr-U 氧化物极有可能为一种在自然界存在的而未被人们研究和发现的新矿物。

5 结论

本研究应用电子微探针、扫描电镜、偏光显微镜、激光拉曼、电子背散射衍射多种分析测试方法对

一种未知矿物 Ti-Zr-U 氧化物的化学成分、赋存状态等矿物学特征进行了初步研究。结果表明,该矿物赋存于阿尔金地区榴闪岩透镜体中;空间上与钛铁矿关系密切且主要产于其边部,为一种不透明矿物;主要化学组成为 TiO_2 、 ZrO_2 和 UO_2 ,实验化学式为 $(\text{Zr},\text{U})\text{Ti}_2\text{O}_6$,其中 U 与 Zr 互为类质同象替代;该矿物可能为斜方晶系且具有有序的铌钙矿(AB_2O_6) 结构。并利用电子微探针 Th-U-Pb 化学定年技术获得了 Ti-Zr-U 氧化物形成时等时线年龄为 $451 \pm 49 \text{ Ma}$,可能代表了寄主岩石的退变质年龄。

Ti-Zr-U 氧化物与化学成分类似的已知天然矿物(如斯里兰卡石等)在产出状态、化学成分稳定性及结晶学特征等多个方面存在不同程度的差别,而与一种人工合成晶体 $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ 的化学成分和晶体结构较为相似,可以初步推断 Ti-Zr-U 氧化物为一种未被人们发现和研究的新的氧化物矿物,所获得的研究成果具有重要的矿物学及地质学理论意义。值得指出的是,由于电子背散射衍射技术的局限性,不能直接解析出 Ti-Zr-U 氧化物的结晶学参数,后续的工作还会尝试用具原位微区分析技术的透射电镜(TEM)与同步辐射微区衍射等手段解决该类微细分散矿物的晶体结构问题。由于本次研究未获得直接的结晶学参数,需要在后续研究中应用透射电镜及微区衍射等分析技术在矿物晶体结构方面进一步探索予以确定。

致谢: 本工作在 EBSD 测试过程中得到了西安理工大学现代分析测试中心卢正欣和任洋老师的热情帮助,审稿人对论文提出了建设性的修改意见,在此一并致谢!

6 参考文献

- [1] 王濮,李国武. 1958—2012 年在中国发现的新矿物[J]. 地学前缘,2014,21(1):40-51.
Wang P, Li G B. New Minerals Found in China (1958—2012) [J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(1):40-51.
- [2] Willgallis A, Hartl H. $(\text{Zr}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})\text{O}_2$ -Ein Natürliches Zirkonium-Titanoxid Mit α - PbO_2 -Struktur [J]. Zeitschrift für Kristallographie, 1983, 164:59-66.
- [3] Fiorenzo M, Rosalba M. Calciobetafite (New Mineral of the Pyrochlore Group) and Related Minerals from Campi Flegrei, Italy; Crystal Structures of Polymignyte and Zirkelite: Comparison with Pyrochlore and Zirconolite

- [J]. *American Mineralogist*, 1983, 68: 262 - 276.
- [4] William S, Richard A E, George M M. Structure Refinement of Calzirtite from Jacupiranga, Brazil [J]. *American Mineralogist*, 1986, 71: 815 - 818.
- [5] Bordet P, McHale A, Santoro A, et al. Powder Neutron Diffraction Study of $ZrTiO_4$, $Zr_5Ti_7O_{24}$, and $FeNb_2O_6$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1986, 64: 30 - 46.
- [6] 陆琦, 周湖云, 刘惠芳, 等. 上地幔不相容元素的显交代作用 [J]. *地球科学——中国地质大学学报*, 1996, 21(5): 553 - 556.
Lu Q, Zhou H Y, Liu H F, et al. Metasomatism of Incompatible Elements from Upper Mantle [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 1996, 21(5): 553 - 556.
- [7] 刘良, 车自成, 王焰, 等. 阿尔金高压变质岩带的特征及其构造意义 [J]. *岩石学报*, 1999, 15(1): 57 - 64.
Liu L, Che Z C, Wang Y, et al. The Petrological Characters and Geotectonic Setting of High-pressure Metamorphic Rock Belts in Altun Mountains [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1999, 15(1): 57 - 64.
- [8] 刘良, 张安达, 陈丹玲, 等. 阿尔金江杂勒萨依榴辉岩和围岩锆石 LA-ICP-MS 微区原位定年及其地质意义 [J]. *地学前缘*, 2007, 14(1): 98 - 107.
Liu L, Zhang A D, Chen D L, et al. Implications Based on LA-ICP-MS Zircon U-Pb Ages of Eclogite and Its Country Rock from Jianggalesayi Area, Altyn Tagh [J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, 14(1): 98 - 107.
- [9] 车自成, 刘良, 刘洪福, 等. 阿尔金山地区高压变质泥质岩石的发现及其产出环境 [J]. *科学通报*, 1995, 40(14): 1298 - 1300.
Che Z C, Liu L, Liu H F, et al. Discovery and Geological Setting of High-pressure Metamorphic Argillaceous Rock in Altun Mountains [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(14): 1298 - 1300.
- [10] 刘良, 车自成, 罗金海, 等. 阿尔金山西段榴辉岩的确定及其地质意义 [J]. *科学通报*, 1996, 41(16): 1485 - 1488.
Liu L, Che Z C, Luo J H, et al. Determining and Geological Significance of Eclogite in the Western Part of Altun Mountains [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1996, 41(16): 1485 - 1488.
- [11] 张建新, 杨经绥, 许志琴, 等. 阿尔金榴辉岩中超高压变质作用证据 [J]. *科学通报*, 2002, 47(3): 231 - 234.
Zhang J X, Yang J S, Xu Z Q, et al. The Ultrahigh-pressure Metamorphism Evidence of Eclogite in Altun Mountains [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(3): 231 - 234.
- [12] Zhang J X, Mattinson C G, Meng F C, et al. An Early Palaeozoic HP/HT Granulite-Garnet Peridotite Association in the South Altyn Tagh, N W China: *P-T* History and U-Pb Geochronology [J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2005, 23: 491 - 510.
- [13] 戚长谋, 邹祖荣, 李鹤年编著. 地球化学通论 [M]. 北京: 地质出版社, 1987: 43 - 46.
Qi C M, Zou Z R, Li H N. The General Theory of Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 43 - 46.
- [14] 潘兆橹编著. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1984: 132.
Pan Z L. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 132.
- [15] 赵利青. 元素的类质同象置换简表 [J]. *黄金地质*, 1996, 2(4): 39 - 42.
Zhao L Q. Brief Table of Isomorphic Replacement [J]. *Gold Geology*, 1996, 2(4): 39 - 42.
- [16] 杨平编著. 电子背散射衍射技术及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 112 - 140.
Yang P. Application of Electron Backscattered Diffraction Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 112 - 140.
- [17] Ma C, Beckett J R, Rossman G R. Monipite, MoNiP, a New Phosphide Mineral in a Ca-Al-rich Inclusion from the Allende Meteorite [J]. *American Mineralogist*, 2014, 99: 198 - 205.
- [18] 葛祥坤. 电子探针 Th-U-Pb 微区测年方法及其在铀矿地质研究中的应用前景 [J]. *铀矿地质*, 2008, 4(3): 175 - 179.
Ge X K. Th-U-Pb Dating Method of Electron Probe Microanalysis and Its Application Foreground in Uranium Geology Research [J]. *Uranium Geology*, 2008, 4(3): 175 - 179.
- [19] 刘良, 曹玉亭, 陈丹玲, 等. 南阿尔金与北秦岭高压-超高压变质作用研究新进展 [J]. *科学通报*, 2013, 58(22): 2113 - 2123.
Liu L, Cao Y T, Chen D L, et al. New Progresses on the HP-UHP Metamorphism in the South Altyn Tagh and the North Qinling [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(22): 2113 - 2123.
- [20] Troitzsch U, Christy A G, Ellis D J. The Crystal Structure of Disordered (Zr, Ti) O₂ Solid Solution Including Srilankite: Evolution towards Tetragonal ZrO₂ with Increasing Zr [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32: 504 - 514.
- [21] 陆琦, 周湖云, 刘惠芳, 等. 金伯利岩中新发现的两种 Zr-Ti、REE-Ti 氧化物矿物——上地幔含大阳离子

Cr、Ti、Fe 氧化物矿物研究之四[J]. 矿物学报,1997, 17(3):270-275.

Lu Q,Zhou H Y, Liu H F, et al. New Kind of Zr-Ti, REE-Ti Oxide Mineral from Kimberlite—Study of Oxide Minerals Bearing Big Cations Cr, Ti, Fe from Upper

Mantle,Part IV [J]. Acta Mineralogica Sinica,1997,17 (3):270-275.

[22] Troitzsch U, Ellis D J. High-PT Study of Solid Solutions in the System ZrO_2 - TiO_2 :The Stability of Srilankite[J]. European Journal of Mineralogy,2004,16:577-584.

Study on the Mineralogical Properties of an Unknown Ti-Zr-U Oxide Using EPMA, SEM, Raman Spectroscopy and EBSD Techniques

LIU Ya-fei¹, WANG Li-she¹, WEI Xiao-yan¹, ZHOU Ning-chao¹, LAI Zhi-qing², YANG Wen-qiang³, LI Zhi-ming¹, ZHAO Hui-bo¹

(1. Xi'an Center of Geological Survey, China Geology Survey, Xi'an 710054, China;

2. College of Marine Geoscience, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: A sub-micron uranium-bearing mineral in pomegranate amphibolite in the Altyn area was identified by Electron Microprobe (EPMA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Optical Microscope, Raman Spectroscopy and Electron Back Scattering Diffraction (EBSD) were used to study the chemical composition, occurrence state, physical and optical properties and crystal structure. Results show that this mineral is an opaque mineral closely associated with ilmenite and occurs at the edge of ilmenite. The mineral is composed of TiO_2 , ZrO_2 and UO_2 and the crystallochemical formula is $(Zr,U)Ti_2O_6$ with isomorphous substitution of U and Zr. It has a unique Raman spectrum characteristic and possibly belongs to orthorhombic system with a fersmite structure. EPMA Th-U-Pb dating of Ti-Zr-U oxide mineral yields an isochron age of 451 ± 49 Ma, which represents the retrograde age of the host rock. Compared to the crystals which have a similar chemical composition to Ti-Zr-U oxide, the crystal structure of Ti-Zr-U oxide was found to be different from that of Srilankite, but similar to a synthetic crystal ($Zr_5Ti_7O_{24}$) in chemical composition and crystal structure. Therefore, it is inferred that the Ti-Zr-U oxide is previously undiscovered mineral.

Key words: Ti-Zr-U oxide; Th-U-Pb dating; Electron Microprobe; Scanning Electron Microscopy; Raman Spectroscopy; Electron Back Scattering Diffraction

本文引用格式: 刘亚非,王立社,魏小燕,等,应用电子微探针 - 扫描电镜 - 拉曼光谱 - 电子背散射衍射研究一种未知 Ti-Zr-U 氧化物的矿物学特征[J]. 岩矿测试,2016,35(1):48-55.

LIU Ya-fei, WANG Li-she, WEI Xiao-yan, et al. Study on the Mineralogical Properties of an Unknown Ti-Zr-U Oxide Using EPMA, SEM, Raman Spectroscopy and EBSD Techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1):48-55. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.01.009.