

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

試論易解石類礦物

張培善

一、前言

近年來,對作為稀土和鈮礦物原料的易解石類礦物的研究,引起了人們的廣泛興趣。本文即意在對該類礦物作一全面性的討論。

我們知道,在礦物學上象易解石、鈮易解石、多鈦鈳礦這樣一些含稀土的偏鈦鈮酸鹽類礦物都屬於複雜的氧化物類,其所以複雜,是指礦物的化學組成繁多;例如,礦物的分子式簡化後往往寫作 AB_2X_6 型,其中的 A , 表示是 ΣCe 、 ΣY 、 Th 、 U 、 Ca 、 Fe^{2+} 等配位數為八的大型陽離子, B 代表 Nb 、 Ti 、 Fe^{3+} 、 Ta 等配位數為六的過去認為是酸根的陽離子, X 代表陰離子 O 和 OH ; 由於在礦物中等價和異價類質同象的置換,就使得礦物的化學成分複雜化起來。

這類礦物的物理性質十分相似,鑒別它們非常困難,如:都是板狀或柱狀的晶体,具有褐黑的顏色,金剛光澤,貝殼狀斷口,較大的硬度(5-6),較大的比重(5±),較高的折光率($n > 2.00$)等等。此外,雖然礦物在薄片下透明,但由於礦物成分中放射性元素的作用,致使礦物結晶格架破壞而變為非晶質變生礦物,愈加難於鑒定。

二、礦物學研究的簡單經過

早期的礦物學研究對這類礦物的外部形態及化學組成等方面做了許多工作。如在幾何結晶學方面,1885年 Н. И. Кокшаров 根據晶体幾何測量確定易解石為斜方雙錐晶類($2/m2/m2/m$),其軸率為 $a:b:c = 0.4867:1:0.6737$; 1906年 W. C. Brögger 測得鈮易解石的 $a:b:c = 0.4746:1:0.6673$ 。在礦物化學方面,二十世紀初 Г. П. Черник 等做了許多分析工作。

1959年 А. И. Комков 首先利用 X-射綫根據勞厄法和旋轉法測定了未非晶質化的鈮易解石單晶,測得其單位晶胞參數,並確定其空間羣為 P_{6mm} , $Z = 4$, 同時研究了人工合成的易解石($CeNbTiO_6$, 焙燒當量的相應氧化物而得)和加熱($580^\circ C$)後的多鈦鈳礦的粉晶,亦測得其單位晶胞參數。至此,易解石類礦物的研究工作進入到一個新的階段,即進入到礦物的內部結構方面。

近年來在中國和蘇聯均發現有含鈮較富的易解石和鈮易解石,增加了易解石的變種數目;特別是在礦物的光學性質方面,由於礦物非晶質化蛻變的程度各有不同而獲得新的資料。而在礦物產狀方面,證明它們既產於偉晶岩中,亦有熱液交代成因者。

近來, А. Г. Жабин 和 В. Б. Александров 等獲得了礦物的單晶体,從而測定出其晶体結構。

三、鉬易解石在中国的发现

繼 1957 年作者研究了富含鈮土的易解石之后,1959 年在野外又采回一种黑色板状矿物,1960—1961 年間經室內詳細研究后,証明为易解石富含鉬的变种,而名为鉬易解石(見中国科学, XI, 7, 1962)。該矿物与 А. Г. Жабин 等 (1961) 在苏联烏拉尔櫻桃山所发现之鉬易解石之区别,在于矿物成分中鉬与鈦氧化物之比(中国者为 3.3:1, 苏联烏拉尔者为 2.2:1)¹⁾(表 1),其次該矿物具正常的光性,但 X-射綫下为非晶質,出現了非晶質蛻变矿物中的罕見現象,其光性为負,也是与任何已知材料之不同处(表 2)。

表 1 鉬易解石的化学成分比較表

組 分	鉬 易 解 石 (作者, 1962)	鉬 易 解 石 (А. Г. Жабин и др., 1961)	未曾非晶質蛻变的易解石 (А. Г. Жабин и др., 1962)
MnO	痕 迹	痕 迹	0.30
CaO	3.54	4.82	2.60
MgO	0.05	痕 迹	—
PbO	未 测	—	—
FeO	6.12*	—	—
Al ₂ O ₃	0.15	0.35	—
Ce ₂ O ₃	11.56	} 28:17	} 31.93
[Ce] ₂ O ₃	19.61		
[Y] ₂ O ₃	0.70		
Fe ₂ O ₃	—*	2.75	1.43
U ₃ O ₈	0.83	—	—
ThO ₂	2.15	2.52	0.72
TiO ₂	12.13	18.73	22.53
SiO ₂	0.55	0.35	0.65
Nb ₂ O ₅	41.13	41.41	38.70
Ta ₂ O ₅ ^c	0.51	未 見	未 見
灼 減	0.64**	—	1.30
H ₂ O ⁺	—**	0.41	—
H ₂ O ⁻	0.10	未 見	0.36
总 計	99.77	99.55	100.52
比 重	5.056	5.132	4.97
分 析 者	張 靜	М. Е. Казакова	М. Е. Казакова

* 換算成 Fe₂O₃ 为 6.78%。

** 包括 H₂O⁺。

四、矿物的非晶質蛻变

据現有資料,非晶質蛻变的矿物,主要为具放射性并含稀土的鈦鉬鉭酸盐和島状硅酸盐矿物。非晶質蛻变产生的原因,首先被 O. Mügge (1922) 認為是由矿物成分中的放射性物質所引起, V. Goldschmidt (1933) 則以为是矿物結晶格架不穩固的結果, А. С. Поваренных (1956) 認為是 A, B 兩組离子共价鍵性相近所致, А. И. Гинзбург (1960) 則提出是由于矿物晶体内部和外部因素綜合作用的結果。

1) 若以原子比表示,則中国所产 Nb:Ti = 1.13:0.56 = 2.01; 苏联烏拉尔所产 Nb:Ti = 1.05:0.79 = 1.33。

表 2 鉍易解石的蜕变特征

	鉍 易 解 石 (中 国 北 部)	未曾非晶质蜕变的易解石 (苏联烏拉尔櫻桃山)
光 性	二軸晶 負光性 $2V \approx 80^\circ+$	二軸晶 正光性 $2V = 75^\circ \pm 2^\circ$
折 光 率	未 測	$N_g = 2.34 \pm 0.01$ $N_p = 2.28 \pm 0.01$
多 色 性	无	N_g - 暗 N_m - 褐 $N_g > N_p$ N_p - 黃褐
色 散	強, $v > \rho$	--
X-射 綫 下	具非晶质特点	具結晶质特点
产 状	海西期碱性花崗岩的热液交代地质体	霞石正长岩的接触带
資 料 来 源	作者, 1962	A. Г. Жаббин и др., 1962

当我们研究鉍易解石时,矿物在 X-射綫下为非晶质,但光学性质完好,已如上述。矿物經加热处理后,粉晶譜綫既与 A. И. Комков 的人工合成之易解石相同,亦与不加热处理的非晶质化程度較弱之鉍易解石譜綫相一致,而加热处理的单晶亦表现矿物晶体完整性,魏申堡图已全部掇出,光学性质亦与加热处理者相同,所有这些,都足以說明:易解石类矿物受热后易于恢复其非晶质化前的晶体結構。

在我们研究过的几个易解石矿物中,含鈷量高,則不仅在 X-射綫下表现为非晶质,而在普通光下亦为均质;反之,若矿物中含鈷量低,則仅在 X-射綫下为非晶质,而在普通光下則显示为非均质,呈现正常的光性。如上所述,鉍易解石的情况正是这样,非常明显,含鈷高的,非晶质化程度剧烈,含鈷低的,非晶质化程度較弱。因而,可以得出这样的結論:在同一結晶格架的易解石类矿物中,非晶质化的程度与矿物成分中放射性物质含量的多少有关。

本类矿物非晶质化蜕变的程度由浅而深逐步表现为:原来是光性与 X-射綫下均正常的品质,然后处于光性正常但 X-射綫下为非晶质的阶段,最后則变为不具光性的非晶质。

A. И. Гинзбург (1960) 在分析鈷鉍鉍酸盐类矿物时提出:尚保有結晶状态的矿物,都是在加里东期地壳运动以后形成的。

綜合上述,可以設想:将来根据本类矿物中放射性物质的含量和晶体的鍵性,即可以推测矿物非晶质化蜕变的強弱,而这种強弱程度是与矿物生成时间的长短成正比的,那么,以此推算矿物形成的时期,即成矿活动的时代,也可能成为計算成矿绝对年龄的簡便方法。

五、易解石—鉍易解石系列矿物的存在

在以前的研究工作中,对于这一类矿物,不同的作者有不同的分类法,Dana (1944) 等根据矿物化学成分中所含稀土元素的不同而划分为易解石和鉍易解石,前者含鈷族稀土,

后者含釵族稀土。W. C. Brögger (1906) 則把釵易解石中之含鈦較富者称为多鈦鈳矿。M. B. Соболева 等 (1957) 和 P. B. Гецева 等 (1956) 則根据矿物成分中鈳和鈦含量的多少, 以釵易解石和多鈦鈳矿为系列的两端, 而对于易解石則认为是釵易解石—多鈦鈳矿系列中的一个含鈳变种。

1957 年作者发现了含釵較多的易解石, 1959 年 Б. А. Макарович 等发现了含釵更富的易解石, 称为釵鈳易解石 (иттриевый эпинит); 至此, 在本类矿物成分的含量上从鈳向釵过渡的設想得到証实, 因之, 易解石 (CeNbTiO_6)—釵易解石 (YNbTiO_6) 系列的存在就非常明显了。

将已研究过的本系列矿物的化学分析数据汇列表 3, 根据矿物中四个主要成分編制成图 1, 即以 $\Sigma \text{Ce}_2\text{O}_3 + \Sigma \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$ 的重量百分数作为 100% 計, 这是考虑到鈳土、釵土、鈳和鈦的氧化物已占矿物总重量的 80% 以上, 对于矿物化学成分來說具有足够的代表性, 图的編制是以横坐标代表鈳土和釵土氧化物百分重量的比例关系, 纵坐标代表鈳和鈦的氧化物百分重量的比例关系。

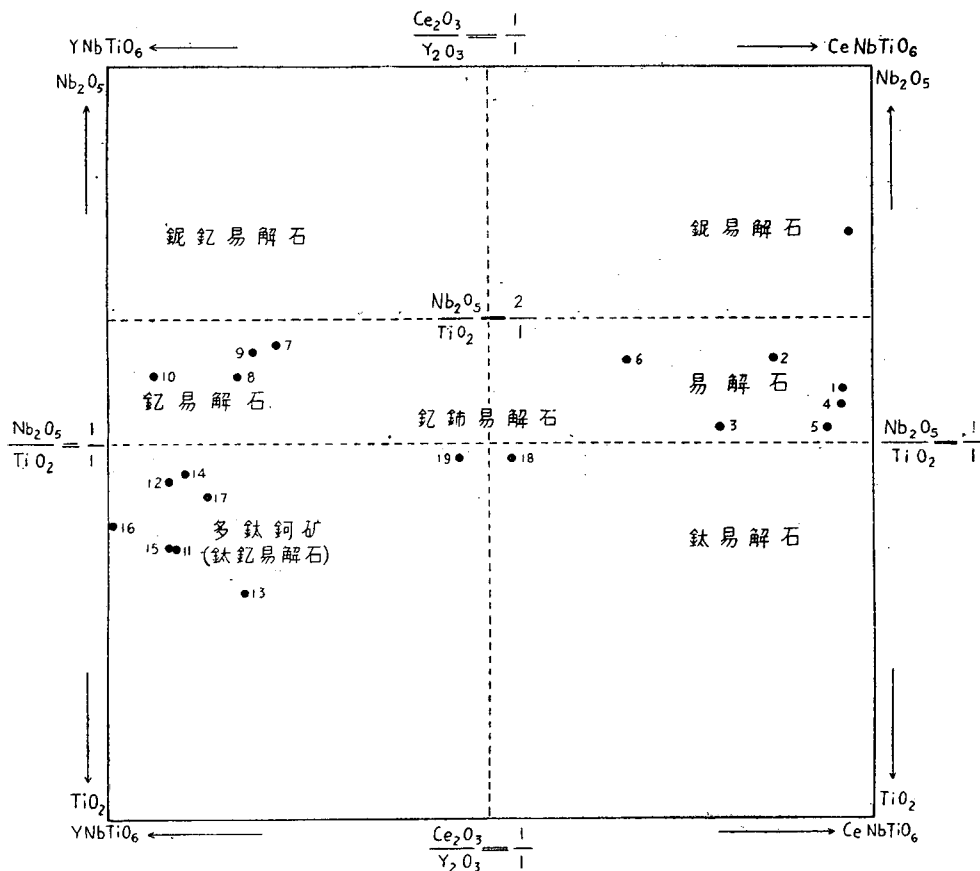


图 1 易解石—釵易解石系列矿物中四主要組分之相互关系图
(图内矿物编号見表 3)

从图解上看出: 本系列矿物化学成分上变种的所占范围非常明显, 因此建議在本系列之两端各以鈳和鈦含量之比来确定其化学变种的名称。如在本系列之一端以鈳土成分为

主的易解石中, $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 1:1-2:1$ 者称为易解石, $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 > 2:1$ 者称为鉬易解石, $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 < 1:1$ 者称为鈦易解石; 而在系列之另一端以鈦土成分为主的鉬易解石中, 同理, 亦应当有鉬易解石、鉬鈦易解石、鈦鈦易解石¹⁾等变种名称。

六、几点討論

1. 易解石类矿物的 X-射綫結晶学研究, 近年来有很大进展, 从某些研究成果看出(表 4): 本类矿物随着化学成分的变化单位晶胞大小有所差别, 单位晶胞体积大的, 显然与含多量的大阳离子有关, 但其中鈾和鈾可无限互代, 鈾、鈾、鉬、鉬、鈦、鉄等可大量互代, 互代結果对晶体結構类型尚不改变, 說明正是这种結構不严密的情况, 导致了結晶格架易被破坏而发生非晶質蛻变的現象。

表 4 易解石类矿物的单位晶胞参数(单位 $\text{\AA}$)

矿物	易解石	易解石	鉬易解石	鉬易解石	鈦易解石	多鈦鈦矿
所測样品	未曾非晶質蛻变的单晶	人工合成的 Ce NbTiO_6 的粉晶	矿物加热 1100°C 后的粉晶	X-射綫均質的天然矿物加热 950°C 后的单晶	未非晶質化的天然矿物的单晶	已非晶質化的天然矿物加热 580°C 后的粉晶
a_0	5.38 $\text{\AA}$	5.42	5.355 $\text{\AA}$	5.31	5.18	5.16
b_0	11.08 $\text{\AA}$	10.97	11.01 $\text{\AA}$	11.07	10.89	10.93
c_0	7.56 $\text{\AA}$	7.55	7.516 $\text{\AA}$	7.50	7.36	7.38
$a_0:b_0:c_0$	0.486:1:0.682	0.494:1:0.688	0.487:1:0.682	0.479:1:0.677	0.476:1:0.676	0.472:1:0.674
V	450 $\text{\AA}^3$	449 $\text{\AA}^3$	442 $\text{\AA}^3$	441 $\text{\AA}^3$	415 $\text{\AA}^3$	416 $\text{\AA}^3$
資料来源	A. Г. Жабин и др., 1962	A. И. Комков, 1959	A. Г. Жабин и др., 1961	作者, 1962	A. И. Комков, 1959	A. И. Комков, 1959

2. 关于矿物結晶化学中的类質同象問題, 在离子晶格的条件下, 根据离子半径, Fe^{3+} (0.67 $\text{\AA}$, 据 Ahrens, 1952, 下同) 可能异价类質同象置換 Nb^{5+} (0.69) 和 Ta^{5+} (0.68), Fe^{2+} 置換鈦土, 因此, 二价形式出現的鉄, 似乎只能存在于本系列矿物的富鈦变种中, 同理, Fe^{3+} 則可能較多出現于含鉬較高的变种中。

矿物成分中 Th、U、Ca、Fe 的存在, 可以联系 Ti 和 Nb 相互置換而引起的电价平衡。以放射性元素而言, 如在鈦鈦易解石(即多鈦鈦矿)中含鈾較多, 則与鈾置換鈦土有关, 易解石中的鈦占优势, 則可以鈾置換鈾土来解释。至于矿物成分中鉬的存在, 如所周知, 則与它等价置換鉬有关。

3. 成矿作用下的物理-化学条件是决定矿物形成的重要因素, 本类矿物成分中鈾土或鈦土的单一富集, 首先决定于二者在矿液中的浓度, 其次决定于矿液在当时当地的 pH 值, 例如, 介質偏碱性, 則有利于鈾土的沉淀, 反之, 則有利于鈦土的沉淀, 这已是众所周知的元素地球化学規律。

七、結 束 語

易解石类矿物在矿物学的分类中应当全部属于一个矿物族, 在这个晶体为同型結構

1) blomstrandine 一詞, 中譯名为多鈦鈦矿, 建議改譯为鈦鈦易解石, 以便更正确地理解該矿物。

(空間率為 $D_{nm}^{\text{ш}} = P_{bnm}$) 的矿物族中, 既包括易解石—鉍易解石系列中的全部矿物, 亦包括富含高配位或六配位的鈮、鈾、釷、鉄等化学上的矿物变种。

各变种矿物化学成分的区别, 导致了矿物物理性质上的不同, 如颜色、硬度、光性及非晶质化的程度均有所变化。

其中还有化学成分过渡的变种, 如新近发现的未曾发生非晶质蜕变的林多镇矿(Линдокит) (С. А. Горжевская и др., 1962), 认为是贫鈮而富鉍的易解石变种即为一例。

易解石的化学成分上的矿物变种, 有的已被发现, 如: 鉍易解石、鈾易解石(即震旦矿)等; 有的尚未发现, 如鈾易解石、釷易解石等; 可以预言, 这类矿物肯定存在于自然界中, 发现它们仅是时间上的问题。

工作是在何作霖教授指导下进行的, 郭承基先生曾给予教益, 作者借此谨志谢忱。

参 考 文 献

- [1] 张培善 1962. 中国科学, XI, 7.
- [2] Brögger W. C. 1906. Die Mineralien der Sudnordwegischen Granitpegmatitgänge. Vidensk. Selsk. Skrift. 1 Math. Nat., Kristiania, Kl. 1.
- [3] Hauser O., Herzfeld H. 1910. Über ein uralisches Vorkommen von Blomstrandin. Cbl. f. Min. Geol. u. Paläont.
- [4] Черник Г. И. 1912. О результатах химического исследования одной уральской разновидности бромстрандина. Изв. Акад. наук, Сер. 6.
- [5] Черник Г. И. 1922. Анализ одного редкоземельного включения в пегматите. Изв. АН СССР, 6.
- [6] Schetlig. 1922 Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. Viedensk. Selsk. Skrift. Math-Nat. Kl., 1, 139.
- [7] Борнеман-Старынкевич И. Д. 1941. Анализ и химическая формула эшинита. ДАН СССР, 30, № 3.
- [8] Palache C., Berman H. and Frondel C. 1944. Dana's System of Mineralogy. vol. 1.
- [9] Бетехтин А. Г. 1950. Минералогия.
- [10] Гецева Р. В., Савельева К. Т. 1956. Руководство по определению урановых минералов.
- [11] Соболева М. В., Пудовкина И. А. 1957. Минералы урана.
- [12] Макарович Б. А., Еськова Е. М. и Гонибесова К. А. 1959. Об иттриевом эшините из ильменских гор. Тр. Инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов АН СССР, в. 3.
- [13] Александров В. Б., Пятенко К. Я. 1959. Рентгенометрическое исследование некоторых метамиктных титанониобитов. ДАН, т. 124, № 1.
- [14] Комков А. И. 1959. О минералах серий эвксенит-поликраз и приорит-бломстрандина. ДАН, т. 126, № 3.
- [15] Сидоренко Г. А. 1960. Рентгенографический определитель урановых и ураносодержащих минералов.
- [16] Жабин А. Г., Мухитдинов Г. Н., Казакова М. Е. 1961. Тр. инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов АН СССР, в. 4.
- [17] Жабин А. Г., Александров В. Б., Казакова М. Е. 1961. Тр. инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов АН СССР, в. 7.
- [18] Александров В. Б. 1962. Кристаллическая структура эшинита, ДАН, т. 142, № 1.
- [19] Жабин А. Г., Александров В. Б., Казакова М. Е. и Феклинчев В. Г. 1962. Первая находка не метамиктного эшинита. ДАН, т. 143, № 3.
- [20] Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. 1962. Находка кристаллической разновидности линдокита. ДАН, т. 146, № 5.

О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭШИНИТА

Чжан Пэй-шань

(Резюме)

В статье исследованы минералы группы эшинита. Установлен полный ряд эшинит-приорит, т.е. смешенные кристаллы системы $\text{CeNbTiO}_6\text{-YNbTiO}_6$. Изложена находка ниобо-эшинита, обладающего хорошими оптическими свойствами. Показано, что на основе оптических и рентгенографических данных минералов можно выяснить степень их метамиктных распадов, зависящая от содержания радиоактивных элементов в химическом составе минералов, их кристаллохимических особенностей и продолжительности образования минералов. Минералы группы эшинита по минералогической характеристике принадлежат изоструктурному типу (пространственная группа $D_{2h}^{16} = P_{bnm}$). На основе кристаллохимического изучения выдвинуты принципы номенклатуры минералов этой группы и установлена возможность открытия разновидностей, физические свойства которых зависят от изменений химических составов.