

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

富铯矿物及其在核废物地质处置上的意义

胡欢¹⁾, 王汝成¹⁾, 张爱铨²⁾, 徐士进¹⁾

1) 南京大学地球科学系, 内生金属成矿机制国家重点实验室, 210093;

2) 中国科学院紫金山天文台, 南京, 210008

内容提要: 自然界中最常见的铯矿物主要有铯沸石、富铯的云母类矿物和富铯的绿柱石类矿物, 它们产于稀有金属花岗岩和 LCT (Lithium-Cesium-Tantalum) 型稀有金属伟晶岩脉体的中心部位或围岩接触带附近, 形成于初始富含铯和挥发组份、处于稳定构造环境且经过高度演化分异的原始花岗质岩浆。由于天然富铯矿物中铯含量一般可达 15%, 它们的合成相可作为核废料中放射性元素 ^{137}Cs 的前景载体相, 而且富铯矿物各自的化学成分和结构等矿物学特征, 对 ^{137}Cs 核废物载体相及相应的深埋藏地质环境的选择和载体相在不同地质环境下的行为预测都有较好的指导意义。

关键词: 富铯矿物; 矿物学特征; 核废物处置

铯是重要的碱金属元素之一, 属于典型的亲石分散元素, 地球、地壳和大陆地壳的丰度值分别为 0.12×10^{-6} 、 1.7×10^{-6} 和 2×10^{-6} (McDonough et al., 1992)。铯在地壳中含量很低, 而且离子半径较大 (0.167nm), 电价低 (+1), 结晶化学性质和锂、钾相近似, 这些特性造成它常赋存于结构中有较大空隙或含钾的矿物中。因此在自然界中, 铯的独立矿物很少, 至今发现不足十种, 最常见的有铯沸石、富铯的云母类矿物、富铯的绿柱石类矿物和氟硼钾石等 (表 1)。尽管富铯的矿物种类较少, 但由于它们的合成相可为核废料中放射性元素 ^{137}Cs 的前景载体相, 因此对这类矿物的研究具有重要的意义。

1 富铯矿物的产地和产状

在自然界, 最常见富铯的矿物主要有铯沸石、富铯云母类矿物和富铯的绿柱石类矿物。其中铯沸石分布最广, 到目前为止全球共有九十多个地区有报道, 著名的产地有加拿大 Tanco 伟晶岩 (Crouse et al., 1972; Cerný et al., 1978), 非洲津巴布韦 Bikita 伟晶岩和纳米比亚 Karibib 伟晶岩 (Nel et al., 1944; Teertstra et al., 1997), 在我国新疆阿尔泰、福建南平、陕西商南、河南官坡、江西宜春雅山等多处均有铯沸石产出 (王贤觉等, 1981; 杨岳清等, 1995; 胡欢等, 2003; Wang et al., 2004)。

富铯的云母类矿物种类较多, 主要有南平石、富铯的锂云母、富铯金云母、富铯铁云母和富铯黑云母, 其中南平石是杨岳清等 (1988) 在我国福建南平伟晶岩地区发现的铯独立新矿物; 富铯的锂云母相对常见, 在加拿大 Red Cross Lake 地区、西班牙 Valdeflores 地区和我国新疆阿尔泰、河南官坡、江西宜春雅山等多处花岗岩和伟晶岩均有发现 (郑秀中等, 1982; 张志兰, 1984; Pesquera et al., 1999; 胡欢等, 2003; Cerný et al., 2003; Wang et al., 2004), 而富铯金云母、富铯铁云母和富铯的黑云母仅在个别伟晶岩中出现 (Ginzburg et al., 1972; Morgan et al., 1987; 杨岳清等, 1996; Hawthorne et al., 1999; Cerný et al., 2003)。

富铯的绿柱石类矿物包括摩根石和铯绿柱石 (Pezzottaite), 都产于国外的伟晶岩脉, 其中摩根石主要产于加拿大 Tanco 伟晶岩 (Cerný, 1972), 意大利 Elba 岛, 赞比亚 Mujane 矿, 阿富汗 Mawi 和巴西 Minas 伟晶岩等 (Aurisicchio et al., 1988), 而目前有关铯绿柱石的研究仅限于马达加斯加的伟晶岩 (廖尚宜等, 2003; Laurs et al., 2003; Hawthorne et al., 2004; 廖尚宜等, 2005)。最近, 我们在对新疆阿尔泰伟晶岩绿柱石的研究中发现了富铯的绿柱石细脉。

产出富铯矿物的伟晶岩脉, 大多数属于稀有

注: 本文为国家自然科学基金项目 (编号 40302010) 资助的成果。

收稿日期: 2006-01-20; 改回日期: 2006-08-15; 责任编辑: 郝梓国, 刘志强。

作者简介: 胡欢, 女, 1972 生, 副教授, 从事矿物学研究; Email: huan@nju.edu.cn。

表 1 铯的主要矿物

Table 1 List of Cs-enriched Minerals

矿物及英文名称		化学式	Cs(%)
铯沸石	Pollucite	$(\text{Cs}, \text{Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot (\text{H}_2\text{O})$	~45
南平石	Nanpingite	$\text{CsAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	~25.47
富铯锂云母	Cs analog-lepidolite	$(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Na},)(\text{LiAl}_2)\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	~22.38
富铯金云母	Rb, Cs-phlogopite	$(\text{K}_{0.16}\text{Rb}_{0.28}\text{Cs}_{0.23})_{0.97}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	~24.76
富铯铁云母	Cs analog-annite	/	18.00
富铯黑云母	Cs analog-biotite	/	5.97
摩根石	Morganite	/	2.10~9.07
铯绿柱石	Pezzottaite	$\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	18.23
氟硼钾石	Vogadrite	$(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$	22.25

金属花岗伟晶岩中经过高度分异演化的 LCT (Lithium-Cesium-Tantalum) 型伟晶岩, 在区域构造上位于造山体系中, 如河南官坡和陕西商南伟晶岩位于秦岭造山带, 新疆可可托海伟晶岩则位于阿尔泰山造山带等, 与同造山、造山晚期过铝质花岗岩关系密切。含富铯矿物的伟晶岩在空间上多分布于母岩周围, 围岩主要为元古代—古生代的变辉长岩、变辉石岩、透辉石大理岩、黑云母花岗岩等岩石, 而伟晶岩内部常具有明显的矿物结构分带。富铯矿物在伟晶岩脉中产状相对单一, 但不同的富铯矿物在整个岩体中具体产出部位不同, 其中铯沸石、南平石、富铯锂云母、摩根石、铯绿柱石为岩浆结晶演化的最晚期产物, 均产于脉体中心部位或膨胀体中, 其共生矿物为晚期的石英、锂云母、锂辉石、电气石、透锂长石、磷锂铝石、磷灰石等, 并且交代伟晶岩早期结晶产物, 而富铯金云母、富铯铁云母和富铯黑云母则产于伟晶岩和围岩接触带附近, 为晚期岩浆开放体系下富铯流体交代的产物 (Morgan et al., 1987)。

2 富铯矿物的矿物学基本特征

2.1 铯沸石

2.1.1 基本性质

在伟晶岩脉中, 铯沸石颜色为白色、灰白色及浅玫瑰色, 呈大小不同且几乎为单矿物的团块状或脉状, 与其共生的矿物也多具玫瑰色或白色色调, 如石英、透锂长石、叶钠长石、锂辉石、锂电气石、锂云母等。

通过化学成分分析, 可知天然铯沸石中 Cs_2O 常低于理论值 45.2%, 而 SiO_2 、 Na_2O 和 H_2O 含量偏高, 这是由于铯沸石 (Poll , $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) 与方沸石 (Anl , $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 形成类质同像系列, 其部分 Cs 与 Na 发生离子交换, 由于 Cs 离子半径较大, 它不能占据结构中 Na 离子的位置, 而是占据 H_2O 分

子大空位的位置, 从而表现为 $\text{Cs} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 的相互替代关系, 其结晶化学通式为 $\text{Cs}_x\text{Na}_y\text{Al}_x\text{Si}_{2x-y}\text{O}_6 \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} = 1$, $\text{Na} < \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs} + \text{Na} < 1$, $\text{Al} < 1$ 和 $\text{Si}/\text{Al} > 2$ (Berger, 1969; Cerný, 1974)。为了更直观地反映类质同像与化学成分之间的关系, 常用铯沸石端元成分摩尔百分比 Poll 或端元成分百分比指数 CRK 来表示铯沸石类质同像替换的程度, 其中 $\text{Poll} = 100 \times \text{Cs} / \Sigma(\text{Cs} + \text{Na} + \text{K} + \text{Rb} + \text{Ca} + \text{Mg})$, 而 $\text{CRK}(\%) = 100 \times (\text{Cs} + \text{K} + \text{Rb}) / \Sigma(\text{Cs} + \text{Na} + \text{K} + \text{Rb} + \text{Ca} + \text{Mg})$ (Cerný, 1974)。

铯沸石的折射率一般为 1.486~1.525、密度是 2.35~3.03 g/cm³, 晶胞参数在 1.364~1.371nm 之间。通过与化学成分数据相比较, 不同铯沸石的折射率、密度和晶胞参数变化, 主要取决于铯沸石中 Cs 被 Na^+ 和 H_2O 类质同像替换的程度, 具体表现为随着 Poll 或 CRK 指数增加, 铯沸石的折射率、密度和晶胞参数也相应增高。

2.1.2 铯沸石的化学成分演化

通过对世界各地伟晶岩成分和共生矿物的研究, 可知铯沸石常分为: 早期形成的原生铯沸石和晚期交代形成的次生铯沸石。

早期形成的原生铯沸石化学成分均一, Poll 和 Si/Al 比率范围分别为 70~88 和 2.1~2.6 (Cerný, 1974)。根据原生铯沸石在岩体产出的部位及其共生矿物, 可判断其结晶温度接近于岩体中心的亚固相温度, 约为 600~300 °C (Cerný, 1979), 另一方面, 花岗质熔体实验也表明铯沸石结晶温度范围为 500~400 °C (Teertstra et al., 1992; Lagache, 1995), 且当温度高于 450 °C (0.15 GPa) 时, 铯沸石—方沸石固溶体为连续系列, 成分变化范围在 $\text{Poll}_{80}\text{Anl}_{20}$ 附近 (Sebastian et al., 1990), 因此, 原生铯沸石的成分局限于铯沸石—方沸石固溶体系列中较窄的范围。

不同于原生铯沸石, 晚期交代形成的次生铯沸

石其化学成分有着明显的不均一性,具体表现为 Si/Al 和 Na/Cs 比率的不同。随着伟晶岩熔体结晶温度不断降低,原生铯沸石经历了低温再平衡作用:①富 Cs, Al⁺ 富 Na, Si 铯沸石相的出溶作用;②在 CRK 比率恒定下,石英+阳离子,富 Al 铯沸石相的出溶作用;③在 Si/Al 比率恒定下,Na 离子对 Cs 晚期离子交换作用(方沸石化作用)。在原生铯沸石热液蚀变的最晚阶段,会有 Poll 为 97~99 的天然端员铯沸石(Lagache, 1995)。随着熔体温度的进一步下降,低于 200℃时铯沸石将会方沸石化,至常温条件下,它最终被粘土矿物交代(Teertstra et al., 1995)。原生铯沸石从结晶→热液蚀变→完全分解的过程中具体为图 1 中的六个主要阶段(Teertstra et al., 1995, 1997)。

2.2 富铯云母类矿物

云母类矿物在自然界分布极为广泛,尤其是在花岗岩和伟晶岩中,不同阶段的演化有着不同的云母矿物组合,而且云母的物理性质、化学成分和晶体结构等方面都有明显的差异。因此,云母类矿物在花岗岩和伟晶岩中占有极其重要的地位。

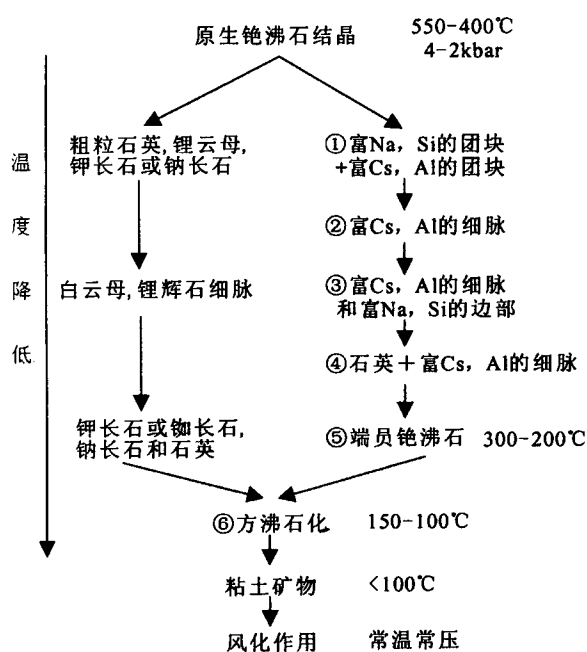


图 1 铯沸石再平衡作用的 6 个阶段及相应蚀变产物
Fig. 1 Schematic sequence and alteration products of pollucite re-equilibration

2.2.1 基本性质

富铯的云母类矿物具有云母的基本特征,常呈鳞片状集合体,玻璃光泽,解理沿{001}完全,解理面上具珍珠光泽,共生矿物有石英,磷锂铝石,铯沸石,锂辉石,锂电气石和白云母,但不同的富铯云母在不同的岩体中有着各自的特点,如南平石呈白色—银白色,片径 1~5 mm;富铯锂云母为银白色或淡紫色,在伟晶岩中片径较大,可达 1~3 cm,而在花岗岩和霏细岩中片径相对较小,几个毫米左右。另外,随着云母中铯含量的增加,其密度有所增加,而晶胞参数则主要是 c 轴的明显增加,而 a 和 b 轴变化不明显。富铯云母类的矿物学基本特征见表 2。

2.2.2 化学成分特征

云母类矿物具层状结构,结构单元由两个相向排列的四面体片和夹于其间的一个八面体片组成,一般化学简式 $\text{IM}_{2-3}\square_{1-0}\text{T}_4\text{O}_{10}\text{A}_2$, 其中 I 为层间的大阳离子: K, Na, Ca, Cs, Rb, Ba; M 为 Li, Fe, Mg, Al, Ti 等; $\square$ 为空位; T 为 Be, Al, Fe(三价), Si 等; A 一般为 F 和 OH 等(Rieder et al., 1998),因而云母类矿物结构上存在较大的空隙,允许铯置换云母结构中的层间大离子 K,从而形成富铯云母类矿物的类质同像系列。在富铯云母类矿物中,除黑云母中铯含量相对较低,只有百分之几之外,南平石、富铯锂云母,富铯金云母和富铯铁云母中铯含量较高,可从百分之十几到二十几(表 2)。

南平石为我国发现的铯独立矿物,其 Cs_2O 含量范围为 25.09%~25.47%,平均为 25.29%,但与同脉的白云母相比较, SiO_2 和 Al_2O_3 含量明显偏低, FeO 、 MgO 及挥发组分含量有所偏高,化学式为 $(\text{Cs}_{0.88}\text{K}_{0.06}\text{Rb}_{0.01})_{0.95}(\text{Al}_{1.64}\text{Mg}_{0.22}\text{Fe}_{0.17}\text{Li}_{0.15})_{2.18}(\text{Si}_{3.16}\text{Al}_{0.84})_4\text{O}_{9.95}(\text{OH}_{1.79}\text{F}_{0.26})_{2.05}$ 。从化学式看, Cs 在层间大离子中占优势, AlVI 等八面体配位离子总和为 2.18,而四面体空隙中 Si 占据了 3/4 的位置,这些都表明南平石和白云母相一致,具有典型的二八面体结构特点,且铯置换了云母中的钾离子,为白云母的铯端员组分,理论化学式为 $\text{CsAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (杨岳清等, 1988)。

富铯锂云母为自然界较为常见且 Cs 含量较高的云母,在富铯锂云母中 Cs 和 K 具有非常好的负相关性,而且 Cs_2O 含量变化范围较大,如江西雅山花岗岩中富铯锂云母中铯含量低的只有百分之几,最高可达 25.81%,接近锂云母的铯端员组分,这不仅说明铯置换了锂云母中的钾离子,而且也表明富铯锂云母类质同像为一连续类质同像系列(图

表 2 富铯云母类的矿物学基本特征
Table 2 Properties of Cs-enriched Micas

基本性质	南平石	富铯锂云母	富铯铯金云母	富铯铁云母	富铯黑云母
形态	片状,一般大小为 1~5 mm	鳞片状集合体,伟晶岩中片径大些,有数个厘米,霏细岩和花岗岩中片径小,1~2mm			鳞片状集合体,为 1~2mm 或更小的细片或鳞片
颜色	银白色—白色,	银白色—淡紫色			褐色
密度	3.11g/cm ³	2.74~2.87g/cm ³			2.84~2.97 g/cm ³
晶体结构	单斜晶系, 2M ₂ 多型, 空间群 C 2/c	1M 多型	单斜晶系, 1M 多型, 空间群 C 2/m		晶系, 2M ₁ 多型,
晶胞参数	a ₀ =0.9076nm b ₀ =0.5226nm c ₀ =2.141nm β=99.480	a ₀ =0.508nm b ₀ =0.899nm c ₀ =0.996nm	a ₀ =0.5343nm b ₀ =0.9247nm c ₀ =1.0397nm β=100.040		a ₀ =0.5185~0.5234nm b ₀ =0.896~0.901nm c ₀ =2.002~2.0085nm
化学成分(%)	K ₂ O 0.54 Cs ₂ O 25.29	K ₂ O 0.64~10.90 Cs ₂ O 1.02~25.81	K ₂ O 0.14~4.37 Cs ₂ O 6.60~24.76	K ₂ O 1.10 Cs ₂ O 18.00	K ₂ O 4.05~9.24 Cs ₂ O 1.12~5.97
共生矿物	石英,磷锂铝石,铯沸石等	石英,白云母,锂云母,锂辉石,磷锂铝石,铯沸石,锂电石等			黑云母,石英,电气石,角闪石和副矿物等
产地和资料来源	福建南平伟晶岩(杨岳清等,1988;Ni et al.,1996)	秦东伟晶岩(张志兰,1984),江西宜春雅山锂云母花岗岩(wang et al.,2004),新疆阿尔泰伟晶岩(胡欢,2004),加拿大红十字湖伟晶岩(Cerný et al.,2003)	加拿大红十字湖伟晶岩(Hawthorne et al.,1999;Cerný et al.,2003)	加拿大红十字湖伟晶岩(Cerný et al.,2003)	西伯利亚伟晶岩(Ginzburg et al.,1972),加拿大 Tanco 伟晶岩(Morgan et al.,1987),福建南平伟晶岩(杨岳清等,1996)

2a)。在对富铯锂云母类质同像的进一步研究中,Wang 等(2004)根据锂云母命名原则(Rieder et al.,1998),提出以锂云母中 Cs 摩尔百分比 Cs/(Cs+K)和 AlIV 分别等于 0.5 为分界,将锂云母-铯锂云母类质同像系列进一步划分为锂白云母(Trilithionite, $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)—铯锂白云母(Cs-trilithionite, $\text{CsLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)和多硅锂云母(Polyolithionite, $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)—铯多硅锂云母(Cs-polyolithionite, $\text{CsLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)两个类质同像系列,而自然界富铯锂云母,其 Al IV 一般都小于 0.5, Cs/(Cs+K)位于 0.03~0.98 之间,属于多硅锂云母—铯多硅锂云母类质同像系列(图 2b)。

2.3 富铯的绿柱石族矿物

绿柱石,其理论化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$,是许多伟晶岩常见的矿物之一。由于绿柱石在(0001)面上为 Si-O 四面体组成的六连环结构,因此环的中心能够容纳离子半径较大的碱性离子,如 K^+ , Rb^+ 和 Cs^+ ,为了达到电价平衡,同时发生 Li^+ 置换 Be^{+2} ,从

而形成 Cs-Li 型绿柱石(Hawthorne et al.,1977)。富铯的绿柱石主要有摩根石(Monganite)和铯绿柱石(Pezzottaite)两种。

摩根石在较多伟晶岩中有产出,呈粉红色或无色,也有呈蓝灰色的,和锂辉石、钠长石、石英等矿物共生,Cs 含量最高达 4%左右,尽管 Evans 和 Mrose (1966),Hanni 等(2003)曾报道马达加斯加伟晶岩和阿富汗伟晶岩摩根石中 Cs 含量达 11.3%和 9.70%,但现在根据其晶体结构参数来看,可能为铯绿柱石。

铯绿柱石($\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)为 2003 年 11 月国际新矿物及矿物命名委员会定名的新矿物,它仅发现于马达加斯加中部 Ambatovita 地区附近的 Sakavalana 花岗伟晶岩中,颜色为深紫粉色,共生矿物有烟水晶、叶钠长石、多色电气石、天河石、锂云母、锂辉石、赛黄晶等,为伟晶岩晚期交代作用阶段的产物。在该伟晶岩中有三种不同的形态:大的不规则团块状;直径 6~7cm 的自形六方柱状晶体;附生

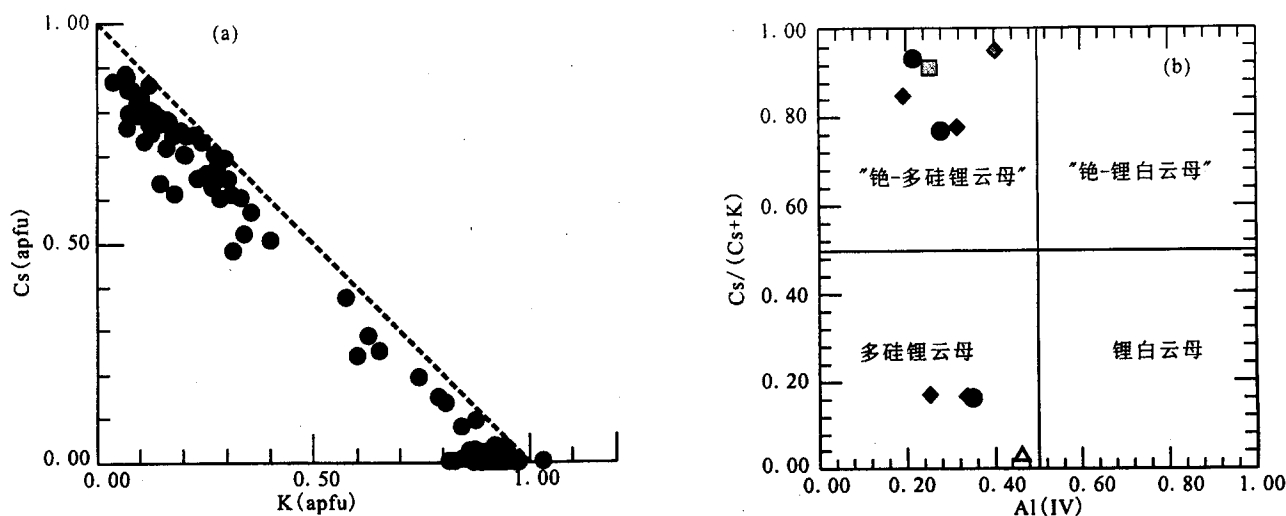


图 2 花岗岩和伟晶岩中富铯锂云母矿物的化学成分分布和分类

Fig. 2 Chemical composition and Classification of Cs-enriched lepidolite in granite and pegmatite

(a)—江西雅山花岗岩中富铯锂云母 K 和 Cs 的线性关系图(据 Wang et al., 2004); (b)—世界各地花岗岩和伟晶岩中富铯锂云母的分类

(成分数据来自张志兰, 1984; 胡欢, 2004; Wang et al., 2004; Cerný et al., 2003)

(a)—concentrations of K versus Cs in the lepidolite of Yashan granite, Jiangxi Province(after Wang et al., 2004);

(b)—classification of Cs-enriched lepidolite in granite and pegmatite of world wide(data from Zhang, 1984;

Hu, 2004; Wang et al., 2004; Cerný et al., 2003)

在大电气石晶面上, 大小几毫米的自形扁平状晶体, 其中极少部分透明度和颜色好的晶体可达到宝石级 (Laurs et al., 2003; Simmons et al., 2003; Hawthorne et al., 2004)。另外, 廖尚宜等 (2003, 2005) 报道的马达加斯加中南部 Fianarantsoa 地区的草莓红绿柱石也为铯绿柱石。

除六方柱状的形态以外, 铯绿柱石的其他基本性质明显不同于摩根石: 其颜色较深, 摩根石颜色浅, 多为浅粉色; 在化学成分上, 铯绿柱石中 Cs 含量非常高, 最高可达 18.23%, 明显高于摩根石中 Cs 的含量; 由于 Cs 含量较高, 其密度和折射率也相应较高; 在晶体结构上, 铯绿柱石与绿柱石基本相似, Si-O 四面体组成六连环结构, Cs⁺ 离子占据环中心的空位, 但由于大量的 Cs 离子占据了环孔道位置, 为保持电价平衡, Li⁺ 与 Be²⁺ 也发生类质同像置换, 这些导致晶体内部的对称性降低, 铯绿柱石由绿柱石的六方晶系变成三方晶系, 为一种新的绿柱石结构 (表 3)。

3 富铯矿物的形成条件

铯沸石、富铯的云母类矿物和富铯的绿柱石在稀有金属伟晶岩中的产状以及共生矿物等特征, 表明富铯的矿物是原始岩浆在熔体—热液结晶演化分

异作用中最晚期的产物。

为什么 Cs 在稀有金属花岗岩和伟晶岩中如此富集, 以至于能形成大量铯的独立矿物和富铯的矿物? 原因主要有以下几个方面: ①原始岩浆在侵入以前就经过长期分异演化, 其 Cs 含量就已经相对较高, 如江西雅山黄玉锂云母岩体中, Cs 含量最低为 220×10^{-6} , 最高可达 1709×10^{-6} , 是酸性岩平均含量 5×10^{-6} 的 50~340 倍, 是华南花岗岩 (20×10^{-6}) 的 10-85 倍 (贵阳地球化学研究所, 1979), 而阿尔泰伟晶岩中 Cs 的平均含量为 190×10^{-6} , 最高为 2700×10^{-6} (康旭等, 1992)。富铯矿物就是在 Cs 已经初步富集且富挥发分的花岗质岩浆的基础上, 再进一步发生结晶与分异作用的产物; ②稀有金属花岗岩和伟晶岩形成于一个相对稳定、封闭的体系中, 为原始岩浆能进行高度分异演化作用这一漫长过程提供了较好的地质构造环境; ③在稀有金属花岗岩和伟晶岩熔体结晶分异的过程中, 由于 Cs 为不相容元素, 在钾长石、黑云母和白云母等矿物和熔体之间的分配系数较小 (Carron et al., 1978; Icenhower et al., 1995, 1996), 很难进入造岩矿物, 从而在花岗岩和伟晶岩的岩浆结晶晚期或岩浆—热液过渡阶段体系中得以富集, 形成独立矿物, 并有可能发生矿化作用; ④由于花岗质熔体中富含挥发组分, 如 H₂O、B、

表 3 绿柱石和富铯绿柱石矿物的基本性质
Table 3 Properties of Beryl and Cs-enriched Beryls

基本性质	普通绿柱石	摩根石	铯绿柱石
颜色	白色—淡绿色	无色,粉红色,浅粉色	深紫粉色
光性	No=1.586~1.595, Ne=1.580~1.584, 一轴晶,负光性	No=1.578~1.604, Ne=1.572~1.596, 一轴晶,负光性	No=1.616~1.617, Ne=1.608, 一轴晶,负光性
密度	2.72~2.74g/cm ³	2.80~2.90	3.04~3.14 g/cm ³ ,多为 3.10 g/cm ³
晶体结构	六方晶系,P6/mmc	六方晶系,P6/mmc	三方晶系,R3c
晶胞参数	a ₀ =0.9238nm,c ₀ =0.919nm	a ₀ =0.9209~0.9218nm c ₀ =0.9207~0.9254nm	a ₀ =1.5973nm,c ₀ =2.7849nm
Cs ₂ O%	<1	2.10~3.97	10.25~15.13,最高达 18.23
产地和资料来源	新疆阿尔泰伟晶岩(王贤觉等,1981)	加拿大 Tanco 伟晶岩(Cerný et al.,1972),巴西 Salinas 矿,阿富汗 Mawi 矿,意大利 Elba 岛,赞比亚 Mujane 矿(Aurisicchio et al.,1988)	阿富汗 Deva 矿(Hanni et al.,2003),马达加斯加中部 Am-batovita 地区(Laurs et al.,2003; Simmons et al.,2003;Hawthorne et al.,2004)和中南部 Fianarantsoa 地区(廖尚宜等,2003)

P 和 F,它们不仅起到了降低熔体的温度和粘稠度的作用,而且还能提高离子在熔体中的扩散能力,如氟常与 Cs 形成络合物,或在富磷酸的流体中铯更具有较大的溶解度,这些都促使在岩浆结晶分异的过程中,Cs 继续在熔体中残留富集成为可能(Hildreth,1981;Cerný,1985;杨岳清等,1988)。

随着原始岩浆的结晶演化,富含挥发分的矿物,如磷灰石、黄玉、富氟的锂云母、羟磷铝锂石的析出,熔体的介质条件发生改变,流体相中挥发分含量急剧降低,铯在流体中很快达到饱和,从而晶出铯的独立矿物和富铯矿物。随着花岗岩和伟晶岩的基本固结,岩浆体系由封闭转为开放,一些富铯的流体在此过程中沿裂隙扩散到围岩中,从而在伟晶岩的蚀变围岩中形成富铯黑云母和富铯铯金云母。

总之,富铯矿物形成于初始富含铯和挥发组分、处于稳定构造环境且经过高度结晶分异和演化的原始岩浆。

4 富铯矿物在核废物处置上的研究意义

放射性元素¹³⁷Cs 为高放废料(HLW)中主要成分之一,它主要源于核电站燃料废料、核武器试验、医院、教学科研、农业生产及工业用同位素等多个领域,其中以核电站燃料废料和核武器试验为主。由于¹³⁷Cs 半衰期为 35.7 年,其强 γ 射线会严重损害人的身体健康,而且在液相核废料中占有比例高和无限的可溶性,因此需要稳定的核废料载体相对高放核废料进行固化。

天然铯沸石、富铯云母类矿物和富铯绿柱石类矿物中铯的含量一般为 15%以上,因此它们的合成

相有可能成为¹³⁷Cs 的前景载体相,尤其是铯沸石中铯含量可高达 45%,其玻璃—陶瓷相和超煅烧集合体应是核废料中放射性元素 Cs 最有前景载体相,但由于天然铯沸石常和方沸石成固溶体系列,化学成分有着一定的变化范围,且随着周围介质 Na/Cs 比率和温度的变化,铯沸石会经历方沸石化和粘土化作用而逐步发生分解,最终导致结构中赋存的 Cs 分散(Cerný,1979;Lagache,1995)。当含有¹³⁷Cs 的铯沸石玻璃—陶瓷相处于深埋藏的地质环境,由于铯沸石合成相和周围岩石之间存在较大的 Cs 化学梯度,地下水的 Na/Cs 比率高,再加上周围环境中存在石英等,这些因素导致铯沸石不稳定,从而发生分解和 Cs 的淋滤(Lagache et al.,1995;Teertstra et al.,1997),而 Redkin(2000)在铯盐和方沸石吸附实验中,指出 250~300℃ 时,在方沸石—钠长石—钠云母集合体(pH 高于 8)中铯沸石中 Cs⁺淋滤值最小,因此可以选择方沸石—钠长石—钠云母集合体作为缓释屏障,有效得阻止铯沸石发生淋滤和 Cs⁺的迁移,以保障处置场环境的安全性。

由于铯沸石的不稳定和可溶性,因此需要更稳定且不易溶解的铯载体相,而在自然界,天然云母类矿物中存在较多富铯种类,而且云母自身的结构特性,如{001}解理发育和层间空隙大等特征以及云母中铯组分含量的变化,表明云母具有较强的铯载体能力,且铯在云母中的稳定性高于其他硅酸盐矿物。在合成实验方面,富铯云母类矿物,如铯金云母、铯白云母、铯—四配位铁云母(Cs₂O 含量为 20.6%)等已有合成(Komarnein et al.,1986;Voncken et al.,1991;Mellini et al.,1996),并对合成铯—四配位铁云母与其他三种合成铯硅酸盐相(CsAlSiO₄,Cs⁻蒙

脱石和 Cs⁺沸石)进行了高温高压和抗淋滤对比实验,这些实验不仅表明富铯云母相对容易合成,而且在高温高压下晶体结构变化很小,抗淋滤能力最强,具有较高的稳定性(Drabek et al., 1998; Comodi et al., 1999; Mellini et al., 2001),进一步说明云母适合作放射性同位素铯的长期载体。另一方面,云母和铯盐的吸附实验也表明它和 Cs 离子有着较好的亲和力(Liu et al., 2003),因此,在核废物处置的近场和远场环境中,富含云母的岩石可以起到有效的屏障作用。

通过对天然富铯矿物及其合成相的研究,对¹³⁷Cs核废物载体相种类和相应的深埋藏地质环境的选择,及不同的载体相在地质环境下的行为预测都有较好的指导意义。

参 考 文 献

- 中科院贵阳地球化学研究所. 1979. 华南花岗岩类的地球化学. 北京: 科学出版社, 1~421.
- 胡欢, 王汝成, 张爱斌, 黄小龙, 刘昌实, 徐士进. 2003. 江西雅山黄玉锂云母花岗岩中铯矿物的电子探针研究. 地球化学, 32(1): 62~74.
- 胡欢. 2004. 花岗岩质浆体系中铯矿物的形成与演化. 南京: 南京大学博士论文, 1~95.
- 康旭, 王元龙, 王淑珍. 1992. 新疆可可托海 3 号伟晶岩脉锂的成矿地球化学特征. 南京大学学报(地球科学版), 4(4): 48~55.
- 王贤觉, 邹天人, 徐建国, 于学元, 裘愉卓. 1981. 阿尔泰伟晶岩矿物研究. 北京: 科学出版社, 1~140.
- 杨岳清, 倪云祥, 王立本, 王文瑛, 张亚萍, 陈成湖. 1988. 南平石(nanpingite)——一种新的铯矿物. 岩石矿物学杂志, 7(1): 49~58.
- 杨岳清, 王文瑛, 倪云祥. 1995. 南平花岗伟晶岩中铯沸石的研究. 福建地质, 14(2): 109~117.
- 杨岳清, 王文瑛, 倪云祥, 陈成湖, 朱锦煌. 1996. 福建南平花岗伟晶岩及其围岩中云母的矿物学研究. 福建地质, 15(2): 61~84.
- 张志兰. 1984. 秦岭东端伟晶岩中银白色富铯锂云母. 成都地质学院学报, 1: 31~36.
- 郑秀中, 葛金荣, 赖乙雄. 1982. 霏细岩中的富铯锂云母. 矿物学报, 2(3): 237~238.
- 廖尚宜, 彭明生. 2003. 草莓红“绿柱石”的晶体化学研究. 矿物学报, 23(4): 319~322.
- 廖尚宜, 彭明生. 2005. 一个新的宝石矿物——草莓红“绿柱石”的振动光谱学特征. 矿物学报, 25(1): 60~64.
- Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O, Zanazzi P F. 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. American Mineralogist, 73: 826~837.
- Beger R M. 1969. The crystal structure and chemical composition of pollucite. Zeits. Krist., 129: 280~302.
- Carron J P, Lagache. 1978. étude expérimentale du fractionnement des éléments Rb, Cs, Sr, et Ba entre feldspaths alcalins, solutions hydrothermales, et liquides silicates dans le système Q-An-Or-H₂O à 2 kbar entre 700 et 800 °C. Bull Mineral, 103: 571~578.
- Crouse R A, Cerny P. 1972. The tanco pegmatite at Bernic Lake, Maintiba I. Geology and Paragensis. Canadian Mineralogist, 11: 591~608.
- Cerný P. 1972. The tanco pegmatite at Bernic Lake, Maintiba VIII. Secondary minerals from the spodumene-rich zones. Canadian Mineralogist, 11: 714~726.
- Cerný P. 1974. The present status of the analcime-pollucite series. Canadian Mineralogist, 13(2): 334~341.
- Cerný P. 1978. Simpson F M. The tanco pegmatite at Bernic Lake, Maintiba X. Pollucite. Canadian Mineralogist, 16(2): 325~333.
- Cerný P. 1979. Pollucite and its alteration in geological occurrence and in deep-burial radioactive waste disposal. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management I, 231~236.
- Cerný P, Chapman R, Teertstra D K, Novák M. 2003. Rubidium- and cesium-domainant micas in granitic pegmatites. American Mineralogist, 88: 1832~1835.
- Drabek M, Rieder M, Viti C. 1998. Hydrothermal synthesis of a Cs ferruginous trioctahedral mica. Canadian Mineralogist, 36: 755~761.
- Evans H T, Mrose M E. 1966. Crystal chemical studies of cesium beryl. Program and Abstracts, Geological Society of America Annual Meeting, San Francisco, 63.
- Ginzburg A I, Lugovskiy G P, Riabenko V E. 1972. Cesium Micas: New type of ore. Geol. Mineral Res., 8: 3~7 (in Russian).
- Hünni H A, Krzemnicki M S. 2003. Caesium-rich morganite from Afghanistan and Madagascar. Journal of Gemology, 28(7): 417~429.
- Hawthorne F C, Cerny P. 1977. The alkali-metal position in Cs-Li beryl. Canadian Mineralogist, 15(2): 414~421.
- Hawthorne F C, Teertstra D K, Cerny P. 1999. Crystal-structure refinement of a rubidian cesian phlogopite. American Mineralogist, 84: 778~781.
- Hawthorne F C, Copper M A, Simmons W B, Falster A U, Laurs B M, Armbruster T, Rossman G R, Peretti A, Günther D, Grobety B. 2004. Pezzottaite A spectacular new beryl-group mineral from the Sakavalana Pegmatite, Fianarantsoa Province, Madagascar. Mineral Record, 35(5): 369~378.
- Hidreth W. 1981. Gradients in silicic magma chamber implications for lithospheric magmatism. Geophys. Res., 86: 10153~10192.
- Icenhower J P and London D. 1995. An experimental study of element partitioning among biotite, muscovite, and coexisting peraluminous silicic melt at 200 MPa (H₂O). American Mineralogist, 80: 1129~1251.
- Icenhower J P and London D. 1996. Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt. American Mineralogist, 81: 719~734.
- Komarnein S, Roy W B. 1986. Hydrothermal reaction of clay minerals and shales with cesium phases from spent fuel elements. Clay Clay Min., 29: 299~308.
- Liu C X, Zachara J M, Qafoku O, Smith S C. 2003. Effect of temperature on Cs⁺ sorption and desorption in Subsurface sediment at the Hanford Site, USA. Environment Science & Technology, 37(12): 2640~2645.
- Lagache M. 1995. New experimental data on the stability of the pollucite - analcime series: application to natural assemblages. European Journal of Mineralogy, 7(2): 319~323.
- Laurs B M, Simmons W B, Rossman G R, Quinn E P, McClure S F, Peretti A, Hawthorne F C, Falster A U, Günther D, Copper M A, Grobety B. 2003. Pezzottaite from Ambatovita, Madagascar: A new gem mineral. Gems & Gemology, 39(4): 284~310.

- Mellini M Z, Weiss Z, Rieder M, Drábek M. 1996. Cs-ferriannite as a possible host for waste cesium: Crystal structure and synthesis. *European Journal of Mineralogy*, 8(6):1265~1271.
- Mellini M Z, Drábek M, Klika Z, Weiss Z, Rieder M. 2001. Crystal structure and cesium-leaching of synthetic cesium-silicates. Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference.
- McDonough W F, Sun S S, Ringwood A E, Jagoutz E, Hofmann A W. 1992. Potassium, rubidium, and cesium in the Earth and Moon and the evolution of the mantle of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:1001~1012.
- Morgan G B, London D. 1987. Alternation of amphibolitic wllrock around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. *American Mineralogist*, 72:1097~1121.
- Nel H J. 1944. Pollucite from Karibib, South West Africa. *American Mineralogist*, 29:443~452.
- Ni Y X, Hughes J M. 1996. The crystal structure of nanpingite-2M2, the Cs end-member of muscovite. *American Mineralogist*, 81:105~110.
- Comodi P, Zanazzi P F, Weiss Z K, Rieder M, Drábek M. 1999. "Cs-tetra-ferri-annite": High -pressure and high-temperature behavior of a potential nuclear waste disposal phase. *American Mineralogist*, 84:325~332.
- Pesquera A, Torres Ruiz J, Gil-Crespo P P, Velilla N. 1999. Chemistry and genetic implications of tourmaline and Li-F-Cs micas from the Valdeflores area (Cáceres, Spain). *American Mineralogist*, 84:55~69.
- Redkin A F, Hemley J J. 2000. Experimental Cs and Sr sorption on analcime in rock-buffered systems at 250-300 C and Psat and the thermodynamic evaluation of mineral solubilities and phase relations. *European Journal of Mineralogy*, 12:999~1014.
- Rieder M, Cavazzini G, D yakonov Y, Gottardi G, Guggenheim S, Koval P V, Müller G, Neiva A M R, Radoslovich E W, Robert E W, Sassi F P, Takeda H, Weiss Z, Wones D R. 1998. Nomenclature of the Micas. *Canadian Mineralogist*, 36:905~912.
- Sebastian A, Lagache M. 1990. Experimental study of the equilibrium between pollucite, albite and hydrothermal fluid in pegmatitic systems. *Mineralogical Magazine*, 54:447~454.
- Simmons W B, Falster A U, McClure S F, Quinn E P, Rossman G R, Hawthorne F C. 2003. A new saturated purplish pink Cs-"beryl" from Madagascar: Preliminary analyses. *Gems & Gemology*, 39(1):50~54.
- Teertstra D K, Cerny P, Chapman R. 1992. Compositional Heterogeneity of pollucite from high grade dyke, Maskawa Lake, Southeastern Manitoba. *Canadian Mineralogist*, 30(3):687~697.
- Teertstra D K, Cerny P. 1995. First natural occurrences of end-member pollucite: a product of low-temperature reequilibration. *European Journal of Mineralogy*, 7(5):1137~148.
- Teertstra D K, Cerny P. 1997. The compositional evolution of pollucite from African granitic pegmatites. *Journal of African Earth Sciences*, 25(2):317~331.
- Voncken J H L, Eerden A M J, Jansen J B He. 1991. Hydrothermal synthesis of muscovite-like mica with cesium. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1~13.
- Wang R C, Hu H, Zhang A C, Huang X L, Ni P. 2004. Pollucite and the cesium- dominant analogue of poly-lithionite as expressions of extreme Cs enrichment in the Yichun topaz-lepidolite granite, southern. China. *Canadian Mineralogist*, 42(3):883~896.

Cs-enriched Minerals and Their Significance on Nuclear Waste Disposal

HU Huan¹⁾, WANG Rucheng¹⁾, ZHANG Aicheng²⁾, XU Shijin¹⁾

1) *Department of Earth Sciences, State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing, 210093;*

2) *Purple Mountain Observatory, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008*

Abstract

Pollucite, Cs-analogue of micas and Cs-enriched beryl are the common Cs-enriched minerals in nature. They all occur in the central part or exocontact wall rocks of the rare-element granites and LCT (Lithium-Cesium-Tantalum)-type pegmatites. The presence of Cs-enriched minerals suggests they should crystallize in the primary granitic melts with cesium and volatile in origin which undergo the high to extreme degrees fraction in a stable tectonic environment. Cs concentration in Cs-enriched minerals are above 15%, so their synthetic phases are considered to be the potential containers of radioactive isotope ¹³⁷Cs in the nuclear waste, and the mineralogical characteristics of Cs-enriched minerals, such as chemical composition and crystal structure, have a good significance on the selection of the container of ¹³⁷Cs in the nuclear waste, the selection of the deep-bury geological environment and the prediction of the synthetic phases' behavior in different geological environment.

Key words: Cs-enriched minerals; mineralogical characteristic; nuclear waster disposal