

內蒙新发现的易解石

张培善

(中国科学院地质研究所)

易解石 (eschnite) 在矿物学上属于复杂的氧化物类, 别捷赫金^[3] 把它放在褐钨钨矿-黑希金矿-钨钨族中, 这主要是根据该族矿物在化学成分上的相近而划分的。正如别捷赫金院士所说, 到目前为止, 人们对这类矿物还研究得非常不够。

在达纳所著“矿物学”一书中把易解石和钼易解石 (priorite) 划分成一个系列。在本系列中, 除易解石和钼易解石外, 尚包括多钨钨矿 (blomstrandinite)——钼易解石的变种、钼易解石和多钨钨矿的化学成分很相近, 但钼易解石和易解石之间则缺乏中间的过渡。

此外, 该系列中矿物的物理性质极端相近, 甚至富有经验的矿物学者, 即便是借显微镜的帮助也很难把它们区别开来; 它们因受放射性作用的影响, 已全部非晶质化 (Metamict), 这是它们的共同特点。

笔者 1957 年夏季在内蒙古地进行野外工作时, 找到一种光泽夺目的少见矿物, 当时找到的量很少, 后来继续在附近露头下追寻, 发现了这种矿物富集的地方。回所后就在苏联专家苏斯洛夫同志及所内其他同志的指导和帮助下对它进行分析, 确定它是含稀土和钼的钨钨酸盐类的矿物, 亦即本文所介绍的易解石。易解石的发现在我国还是首初, 由于这对于在该地寻找稀土元素的来源问题提供了线索, 因此就更加增加了它的研究意义。

一、这种矿物的产状和共生关系

该地区的围岩是比较古老的沉积变质岩系, 地层主要是由板岩、石英岩、白云岩等浅变质的岩石所组成。岩层性质变化剧烈, 常互相夹杂, 这说明当时的地层是由碳酸盐质、泥质和砂质等物质构成的一种比较活动的浅海相沉积。

矿物的母岩乃是由热液蚀变的硷性岩石, 硷性岩石的围岩则是上述的沉积变质岩系, 变质程度较轻。后来的含钠较富的硷性热液交代蚀变了以碳酸盐为主的岩层, 造成了一种热液交代作用下的硷性蚀变岩石。岩石的主要矿物成分是硷性辉石 (Aegirine)、硷性角闪

石 (Kataforite)、硷性斜长石 (Albite, oligoclase) 和石英等。

在热液交代作用的过程中, 伴随有铁、稀土和萤石等矿物的生成。根据矿物个体发育整齐、产状成裂隙贯入以及与石英长石等矿物共生等现象看来, 该矿物的生成, 推想可能是在成矿作用和晚期。

这种矿物与石英、硷性斜长石等紧密共生, 多成片状个体插于空隙处。另外与之共生的还有霓石。

二、选矿方法

由于它的形状是片状并与石英、钠长石、奥长石、霓石等交错紧密共生, 因此要选取纯的矿物作化学分析非常困难。电磁选矿或二碘甲烷 (methylene Iodide) 重液选矿对于易解石来说都是不能获得纯净样品的, 因为易解石颗粒的边缘处如附有一点上列矿物, 对于易解石的磁性并无多大影响, 其次, 不纯易解石的比重也超过了二碘甲烷的比重而不能分离。

最有效的方法是用蚁(甲)酸铈 (formate) coohtl 熔融重液来分离矿物。先找矿物最富集的地方打下来, 打下来的碎块在肉眼应当认为是最纯的, 颗粒的直径以一毫米左右最为相宜, 不得超过二毫米, 然后在双筒显微镜下仔细地选取, 把选出的精矿再行粉碎, 过 100 号的筛孔, 过筛后用水淘洗, 然后烘干待用。

蚁酸铈在常温下是乳白色透明的固体, 加热至 90° 即变为液体, 用来选矿蚁酸铈应当保持熔融状态。先将蚁酸铈固体碎块放在试管里, 为了防备液体蚁酸铈因局部加热而发生对流作用, 致使矿物不能沉下, 故不能对试管直接加热, 需将试管放在盛有甘油的瓶中, 对甘油加热, 这样便不致因对流作用而影响重矿物的下沉。加热到 105°C 以上时, 蚁酸铈熔化, 这时将样品放入蚁酸铈中, 这时的蚁酸铈的比重大致为 5, 矿物比重若大于 5, 便可直接下沉, 若略小于 5, 则可稍许加一点水, 蚁酸铈熔液容易与水成任何比例混合。轻轻搅拌试管顶部, 这时纯矿物颗粒开始下沉, 直到轻重矿物分级清楚、沉淀完备, 便可停止加热, 待其逐渐冷却。

蚁酸铈冷凝成为固体后，試管底部便沉淀出所要分离的純易解石，頂部則为杂有石英、长石、霓石的不純矿物。这时便可將試管裁断，分別把管頂和管底中含有輕重矿物的蚁酸铈放到两个器皿中，各溶于水，將溶液倒于一器皿中，就可得到純样品。然后把样品洗滌干淨，烘干，留待化学分析。

这里应当注意的是：蚁酸铈是一种稀有的制剂，很貴重，須要收回。收回的方法是：將取出的蚁酸铈水溶液过滤，以去掉其中的不純的矿物碎屑，然后加热，使水分蒸发，濃縮之，加热到溶液开始呈現泡沫时便应立即停止加热，这时水分已全部蒸发完毕，冷凝后則成为固体。如再繼續加热，蚁酸铈便遭到破坏。冷凝后絕大部分蚁酸铈可收回。

三、这种矿物的物理性質

这种矿物的个体呈片状，其集合体則是束状和放射状，密集的地方也有呈块体或板状出現的(图1)。

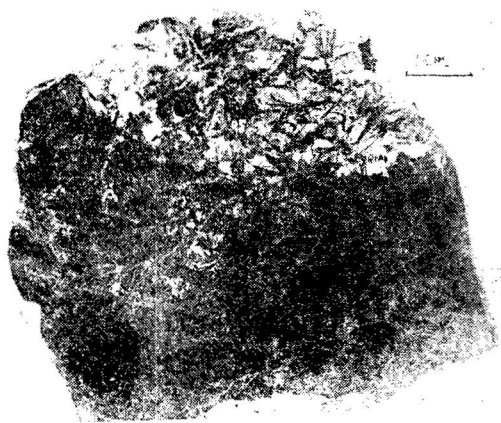


图1 林矿石的閃光照象。放射状之深黑色者为易解石(es)，致密之浅黑色者为霓石(A)，淡色者为石英和鹼性斜长石(Q+Ab)。

块体的手标本重量較大，乍一看来往往誤认为很純，实则个体之間常杂以石英，凭肉眼或放大鏡很难看出其中有石英。

矿物的顏色是黑褐色，风化面的顏色变淡，与巧克力糖色相似，新鮮面具强烈的金剛光泽，耀眼夺目，极易識別。

光性鑑定：矿物因受放射性作用的影响已变为非晶质(Metamict)，薄片下观察仍然有透明的趋势(图2)，呈現帶黃的淡紅褐色，正交偏光鏡下全部消光(图3)，但在极个别的地方尚显示出非均质現象，說明矿物的个别部分結晶格架尚未完全遭到破坏，故在正交

偏光鏡下呈現干涉現象。与周围斜长石接触的地方，也因放射性作用而出現胶状的边缘(图4)。結晶部分的光性为二軸晶，正光性，干涉色高，光軸角非常小，估計不超过 5° ，往往容易认为是一軸晶，多色性很强，X=褐黃，Y=棕紅，Z=深棕紅。据观察，X方向的折光率也比其非晶质者高，一列解理清晰，X与主要解理之夾角約为 45° 。



图2 深色者易解石(es)，淡色者霓石(A)，白色者石英(Q)， $\times 50$ ，平行偏光

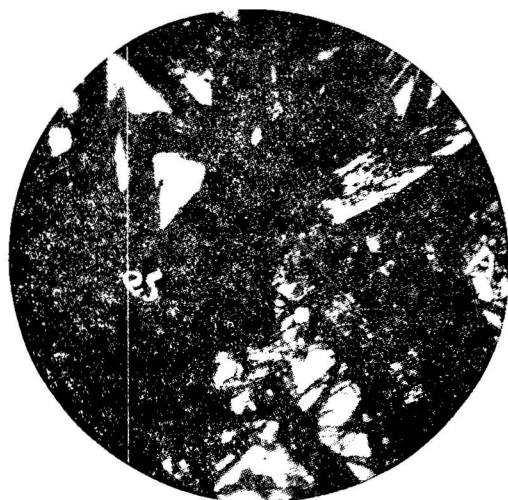


图3 图2的正交偏光

加热前后光性的比較：該系列矿物因受 α 射綫的影响，已全变为非晶质，过去的文献中未曾有过光性的記載，巴尔薩諾夫^[1]曾对加热(800°C)后的易解石作过光性測驗，但与該矿物未变部分的光性有很大差別，



图4 黑色呈放射狀者为易解石(es), 淡色具解理者为鈉長石与奥長石(Ab + ol), 个体易解石往往具膠狀邊緣, ×50, 平行偏光。

这就产生了一个問題:加热前后的結晶格架是否相同, 值得进一步研究。易解石类矿物的光性比較, 請参看表1。

比重的測驗: 矿物的比重是用比重瓶測量的, 为了清除精矿顆粒表面上的尘埃, 除了用蒸餾水清滌之外, 再用酒精清滌, 烘干, 矿物放入水中后, 矿物表面可能附有空气, 需加热, 使空气遺出, 并冷至室温(本应再用真空把殘余空气抽出, 但我們沒有来得及这样做), 称量的結果, 矿物的比重是4.90稍强。

矿物非晶質的折光率: 矿物已經非晶質化, 非晶質的折光率还是相当高, 已經超过了普通油液所具有的折光率的范围, 本室李秉倫同志制备了硒和硫以不同比例混合的固溶体, 該矿物的折光率适等于硒、硫各占50%的固溶体的折光率, 在单圈測角仪上以最小偏差角法測量之, 結果为 $N=2.22(+)$ 。

其他物理性質: 矿物的硬度估計在6度左右, 因为它可以刻划小刀, 而小刀刻划不动它, 石英能刻划它而它刻划不动石英。条痕色是浅黄紅褐色, 比巧克力糖的顏色稍浅。矿物性較脆, 断口似貝壳狀。弱磁性。

表1 易解石类矿物的光性比較表

	顏色	多色性	均質或非均質	折光率	光性	附註
* 易解石	加热前	浅紅褐到浅黄褐	—	均質体	—	metamict
	加热800°C后(变为非均質)	同上	—	非均質(一般是集合偏光)	Nm=2.22—2.25 Ng-Np=0.015	光性(+) 2V約60° 只可能在很少的顆粒中測定常数
易解石(內蒙某地)	浅紅褐(已变部分); 紅褐(未变部分)	很強(未变部分)	仅极个别的地方殘留非均質	Ng-Np=三四級(未变部分)	光性(+) 2V小于5°(未变部分)	metamict (几乎全部)

* 据 П. Г. Барсанов, 1945。

表2 易解石-鈹易解石系列中各矿物的物理性質比較

矿物名称	形状	顏色	光泽	条痕	断口	硬度	比重		从非晶質过渡到結晶質时的温度	折光率	
							加热前	加热后		加热前	加热后
鈹易解石(Priorite)	柱狀、短柱狀、板狀晶体	褐黑色、暗巧克力色、巧克力黃色	玻璃光泽到半金屬光泽	巧克力紅、黃色	貝壳狀、半貝壳狀	5—6.5	4.51—5.02	4.92—5.18	~770°C	2.11—2.14	2.24
多鈹銅矿(blomstrandinite)	大部分解破坏无晶形	黑色、暗巧克力色、浅紅褐色、褐黃色	玻璃光泽到半金屬光泽	巧克力色、浅褐色	貝壳狀、半貝壳狀	5.5	4.8—5.0	5.1	725—770°C	2.10	2.27
易解石(eschynite)	柱狀	黑色、棕褐色	金剛光泽、油脂光泽	暗褐色、近于黑色	貝壳狀	5—6	5.16—5.23			2.26	
易解石(內蒙某地)	片狀	褐黑色	金剛光泽	紅褐色	似貝壳狀	約6	4.90			2.22	

磷酸中加热溶解。具放射性。

易解石-钇易解石系列中的各种矿物的物理性质极端近似,这一点可从表2中看出。

樂琴射綫下的粉末照象: 含放射性元素的鉍鉍酸盐矿物,其結晶格架大都遭到破坏,在做樂琴照象之前,須对矿物作加热处理,使格架恢复,然后再照,否則不易得象。即使以精矿粉末照象,也不能照出来。可将精矿放在溫度約为 1000°C 左右的馬富炉中加热数小时,然后去做粉晶照象。加热后的矿物粉末經偏光

显微镜下检查,大部分已經重結晶。

这里得到的經驗是: 照象时,底片曝光的时间比一般矿物的粉末照象者要适当延长,处理矿物时加热的溫度要高于該矿物从非晶質到結晶質轉变时的溫度,否則將不易得到理想的結果。

該矿物底片的曝光时间是 5 时半,操作是在 37 千伏的高压下通过 X 光管 13 毫安的电流下进行的。

把底片譜綫数据与已知的钇易解石者相比較,見主要譜綫几乎近似或相等(見表3)。

表3 內蒙某地产易解石与钇易解石*的樂琴粉末照象的数据比較
(I—譜綫强度,dÅ—晶面間的距离)

钇 易 解 石*		易解石(內蒙某地)		钇 易 解 石*		易解石(內蒙某地)	
dÅ	I	dÅ	I (估計)	dÅ	I	dÅ	I (估計)
—	—			1.499	4	1.48	5
3.283	2			1.469	6(寬)	1.46	5
3.056	2			1.440	1(寬)		
2.985	8	2.94	7	—	—		
2.901	9	2.89	10	1.337	1(寬)		
2.774	1			1.325	3		
2.598	5(寬)	2.60	5	1.298	1		
2.428	1(寬)			1.279	4(寬)		
—	—			—	—		
2.234	4			—	—		
2.125	1			1.221	4(寬)		
2.031	3			—	—		
1.951	5	1.97	6	1.191	6(寬)	1.19	8
1.904	3			—	—		
1.885	3			1.162	5	1.16	5
1.850	7	1.83	5	—	—	1.15	5
1.830	4			1.127	4		
1.775	4			1.101	2		
—	—			1.091	2		
—	—			1.069	7		
1.682	8	1.67	7	1.050	1		
—	—			1.048	5		
1.629	2			1.030	7	1.035	4
1.572	7(寬)			1.021	4		
1.564	2	1.56	8	1.008	4(寬)	1.01	4
1.528	4			0.999	4		
1.506	7	1.50	5				

* 据 М. В. Соболева, И. А. Пудовкина: Минералн урана. 1957, 312 стр.

四、矿物的化学性質

該矿物的化学成分很复杂,以前想要确定該矿物的化学成分是相当困难的,但是在矿物分子式計算方法已經改正的今天,这一問題便非常容易解决了。

根据化学分析的資料(見表4)可以明显看出: 矿物中鈦和鉍的含量都很高,錦族稀土元素大于釷族稀土元素,而鈦的含量則非常低。

矿物分子式的計算是按以下方法进行的:

1. 因化学分析上的困难 Ce^{+4} 和 Fe^{+2} 不能共存,

表 4

成 分	重量%	阳离子的 原子数	氧 的 原 子 数	阳离子的原 子数 (以 Ti +Nb+Fe ⁺³ =2 計)
Na ₂ O	0.42	136	68	0.056
K ₂ O	0.08	16	8	
MnO	痕跡	—	—	
CaO	0.75	133	133	0.049
MgO	0.58	144	144	0.057
FeO	2.83	108*	108*	0.040
PbO	未定	—	—	
Fe ₂ O ₃	—	208**	312**	0.077
CeO ₂	9.58***	556	834	0.206
[Ce] ₂ O ₃	15.17	924	1386	0.342
[Y] ₂ O ₃	10.99****	586	879	0.217
ThO ₂	4.29	162	324	0.060
UO ₂	—	—	—	
UO ₃	—	—	—	
SiO ₂	0.13			
Al ₂ O ₃	0.06			
ZrO ₂	—	—	—	
TiO ₂	20.57	2574	5148	0.954
Nb ₂ O ₅	32.71	2460	6150	0.917
Ta ₂ O ₅	0.37	16	40	
H ₂ O ⁺	1.57	A=2621	X=15534	X=5.757
H ₂ O ⁻	0.28	B=5402		
	100.38			

* 以 FeO 为 1.33 計。

** 把 1.50 的 FeO 換算成为 Fe₂O₃ 得 1.66 以 Fe₂O₃ 为 1.66 算之。

*** 換算成为 Ce₂O₃ 为 9.13, 本处以 Ce₂O₃ 計算之。

**** 以釷族稀土的平均原子量为 165 計算。

故計算低 Fe 时也就不不得不考虑到高 Fe。

2. Si, Al 原子数未計。

3. 矿物分子式中的

A=Na⁺+K⁺+Ca²⁺+Fe²⁺+Ce³⁺+Th⁴⁺ 等大阳离子

B=Fe³⁺+Mg²⁺+Ti⁴⁺+Nb⁵⁺+Ta⁵⁺

計算后的結果 A : B : X 近于 1 : 2 : 6, 故应归为 AB₂X₆ 的分子式类型。

4. 計算出的分子式为:

(Ce_{0.55}Y_{0.22}Th_{0.06}Na_{0.06}Ca_{0.05}Fe²⁺_{0.04})

(Ti_{0.95}Nb_{0.92}Fe³⁺_{0.13})₂O_{5.76}

这里 A 不为 B 的二分之一, 可能与矿物的次生水化作用有关 (正水占 1.57%), 也可能与 Th 的高价阳离子进入結晶格架有关。

5. 达納矿物学 (1946) 的易解石分子式为: (Ce, Ca, Fe²⁺, Th)(Ti, Nb)₂O₆, 文契尔 (A. N. Winchell, 1951)

的易解石分子式为: (Ce, Th, Fe, Ca)(Nb, Ti)₂O₆, 別捷赫金 (1950) 的易解石分子式为: (Ce, Ca, Th)(Ti, Nb)₂O₆, 对于該矿物來說是不适用的, 該矿物的正确分子式为: (Ce, Y, Th, Na, Ca, Fe²⁺)(Ti, Nb, Fe³⁺)₂O₆

易解石-釷易解石系列中的矿物包括易解石、釷易解石、多釷鈾矿三种, 从化学成分上来看, 釷易解石与多釷鈾矿非常近似, 实际上多釷鈾矿就是含釷多的一种釷易解石罢了; 而易解石与前二者則有显著不同, 虽然某些元素的含量波动范围較寬, 但仍限于一定的范围之内, 这从上表中可以明显的看出 (表 4)。

易解石与釷易解石归为一个系列, 实际上系列間的过渡矿物从未发现过, 該矿物的发现, 正是說明了这种过渡的可能。

表 5 易解石-釷易解石系列中各矿物成分的变化范围

成 分	易 解 石 (四个分析) 极大和极小	易解石 (內 蒙 某 地)	釷易解石 (六个分析) 极大和极小	多釷鈾矿 (六个分析) 极大和极小
Na ₂ O	—	0.42	0—0.22	0—0.90
K ₂ O	—	0.08	0—0.19	0—0.19
MgO	0—0.01	0.58	0.04—0.55	0.04—0.38
CaO	2.34—2.75	0.75	1.02—4.12	0.88—2.06
MnO	0—0.03	痕跡	0—0.30	0—0.32
FeO	2.20—4.28	2.83	1.27—5.63	1.43—4.30
PbO	0—痕跡	未定	0—2.01	0—0.84
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—
CeO ₂	—	9.58	—	—
[Ce] ₂ O ₃	19.41—26.50	15.17	0.94—4.32	1.72—4.69
[Y] ₂ O ₃	0.98—4.53	10.99	17.11—28.76	25.62—28.76
Al ₂ O ₃	0—痕跡	0.06	—	0—1.36
SiO ₂	0—痕跡	0.13	0.38—2.12	0—0.40
SnO ₂	0—0.18	—	痕跡—0.29	0—0.20
ZrO ₂	—	—	0—2.62	0—1.33
ThO ₂	11.27—17.55	4.29	0.61—7.69	1.46—7.93
UO ₂	—	—	0.49—5.35	3.24—5.35
UO ₃	—	—	—	—
U ₃ O ₈	—	—	4.3	—
Nb ₂ O ₅	23.85—32.51	32.71	17.99—36.68	15.08—23.35
TiO ₂	21.20—23.88	20.57	21.41—32.91	27.39—34.07
Ta ₂ O ₅	0—6.97	0.37	0—5.54	0.62—1.30
H ₂ O ⁺	—	1.57	H ₂ O 0—2.56	H ₂ O 0.97—3.70
H ₂ O ⁻	—	0.28	—	—
其 他	—	—	0—5.54	0—0.09
	G = 5.17— 5.34	G = 4.90	G = 4.51— 5.02	G = 4.8—5.0

該易解石化学成分的主要特点表现在下列方面:

1. 釷易解石和多釷鈾矿中含有元素鈾, 而所有易解石中皆无之。

(下接 383 頁)

(上接 364 頁)

2. 該易解石中元素鈦的含量較所有易解石中者显著降低(氧化鈦的含量从百分之十几降到 4.29%), 接近于鉍易解石和多鈦鈳矿中的含量。

3. 稀土元素的含量显著增高;其中鈰族稀土的含量少于一般易解石, 而显著高于鉍易解石和多鈦鈳矿中的含量;而鈰族稀土的含量較之一般易解石中者显著增高, 这充分地表现出它在化学成分上占有易解石和鉍易解石系列中的过渡位置。

五、結 論

該易解石的发现在矿物学上的意义是: 証实了易解石-鉍易解石系列中过渡矿物存在的可能。

其次它对于内蒙某地稀土元素的来源問題提供了綫索;从元素的地球化学性質來說,放射性元素鈾和鈦一般是同时出現的,但在碱性岩中也可能不含鈾;此外,碱性岩中大量含有元素鈰,而几乎不含元素鉍;如此从該矿物的成分来看,稀土元素的来源很可能与碱性岩浆有关。

易解石中既含有一定数量的放射性元素,那么便

有可能进行成矿时代絕對年龄的測定,从而丰富了我们成矿时代的理論,以便指导我們的普查找矿工作。

参 考 文 献

- [1] Барсанов, Г. П., 1945: О критериях и методике определения редкоземельных ниобатов, Титано-ниобатов и силикатов. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 74, №4, 1945.
- [2] Palache, Berman and Frondel, 1946: Dana's System of Mineralogy, 7th ed., V. 1,
- [3] Бетехтины, А. Г., 1950: Минералогия.
- [4] Winchell, A. N., 1951: Elements of optical mineralogy.
- [5] Frondel, C., 1956: The Mineralogy of Thorium. peaceful uses of atomic energy, V. 6, p.p. 568—577.
- [6] Гецева, Р. В. и Савельева, К. Т., 1956: Руководство по определению урановых минералов.
- [7] Соболева, М. В. и Пустовкина, И. А., 1957: Минералы урана.
- [8] Барсанов, Г. П., 1957: Структурные особенности строения метамиктных ниобата-титалатов. Труды минералогического музея, вы. 8, 1957.