

层硅铈钛矿的矿物学研究

楼凤升

张荣英

刘汉儒

(核工业部三所) (湖北地质实验研究所) (沈阳240所)

主题词：层硅铈钛矿；矿物学；层状结构；X射线衍射；红外吸收光谱；拉曼光谱

提要：层硅铈钛矿是一种罕见又多变的矿物，因而至今未见详细报导。笔者在赛马碱性岩体的铀、钍、铌、稀土巨型综合矿床中获得了各种成因的新鲜矿样，作了系统的研究，指出该矿物为单斜晶系、具类似2M型白云母结构的层状钛硅酸盐。

层硅铈钛矿是一种罕见又多变的矿物，产于苏联科拉半岛洛沃泽和格陵兰依里毛萨克等碱性岩中^[1]。吴钟骆等在我国河北阳原碱性杂岩中亦有发现^[2]，但描述极其简单。现已查明，组成赛马碱性岩巨型铀、钍、铌、稀土综合矿床的主要工业矿物是层硅铈钛矿，它具有岩浆、伟晶、气液三种成矿类型，在地表下250—800米处偶而能获得结晶良好、新鲜的矿样，笔者对其进行了系统研究。

一、产状和矿物共生组合

层硅铈钛矿产于赛马碱性杂岩体中，该岩体位于天山—阴山纬向构造体系东延部分与新华夏构造体系第二隆起带相交部位。区内出露有前寒武系变粒岩、大理岩、千枚岩、片岩、石英岩、页岩；奥陶系灰岩和板岩；三迭系火山岩；侏罗系砂砾岩、页岩及煤系。区域南北出露有大量燕山期花岗岩，碱性岩发育于中部。据核工业部三所同位素室所作的8个黑云母钾氩法、4个层硅铈钛矿铀-钍-铅法测得的地质年龄为220—240百万年，属印支期，而不是前人认为的燕山期^[3]。

碱性杂岩体分三期：第一期为碱性正长岩；第二期是黑云母霓霞正长岩；第三期为矿化期，是草绿色霓霞正长岩。

碱性岩的组成矿物为：微斜长石27—45%；霞石20—30%；霓石30—40%；还有异性石、闪叶石，层硅铈钛矿最高可达30—35%。并查明有氟碳钙铈矿、水硅钛铈矿、钛铌钙铈矿、富铀烧绿石、钍石、方钍石、沥青铀矿、铈磷灰石等70余种矿物。

二、物理性质

层硅铈钛矿的集合体呈多种形态出现：岩浆期多呈星点状（照片1）；伟晶期常呈束状、

放射状(照片2);气成热液期呈脉状(照片3);单晶体外形为板状、长柱状(照片4),一般长0.2—2厘米,最长可达8—10厘米。柱面上常发育有平行柱体的纵纹。横断面为不规则多边形(照片5)。矿物呈黄色至浅黄色,条痕灰黄色,新鲜的具玻璃光泽,不平坦状断口,(100)面解理很清楚,摩氏硬度4—5,显微硬度475kg/mm²,比重瓶法测得比重为3.23—3.30,比磁化系数 2.5×10^{-6} cm³/g,在乙醇中测得的介电常数为7.58(KV=2.5)。

光学性质:单偏光下透明、无色至微黄色,具微弱多色性,吸收公式Ng>Nm>Np。用双变法测得折射率:Ng=1.661, Nm=1.653, Np=1.651。在正交偏光下,环带结构和聚片双晶发育,干涉色为一级浅黄至一级黄,有时显靛蓝色异常干涉色,近于平行消光,负延性,二轴晶,正光性,2V=80°。兹将层硅铈钛矿族有关矿物的光性对比如表1。

由于矿物含铀、钍放射性元素,在衰变过程中,离子发生相当大的位移,并使其处于无序状态,加之矿物成分复杂,含有多种易形成络离子的变价元素,类质同像发育,使矿物发生变生作用,或易受各种蚀变作用影响,如碳酸盐化可形成氟碳钙铈矿等稀土碳酸盐,表生作用易变成水硅铈钛矿。所有这些使层硅铈钛矿在显微镜下显得异常复杂多变,有的形成均质化,有的具碳酸盐高级干涉色,其分布可以很不均匀,程度也可相差很大,有的均质化从中心向外发展,而且界线清楚(照片6)。

表1 层硅铈钛矿族矿物光性对比
Table 1 Optical properties of mosandrite group

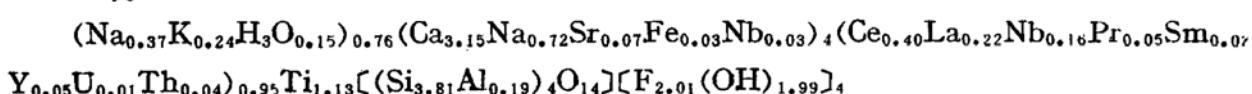
矿物名称	晶系	光轴角	折射率			双晶	主 岩	资料来源	
			Ng	Nm	Np				
层 硅 铈 钛 矿	B—杨	单斜	80°	1.661	1.653	1.651	聚片	霓霞正长岩	本文
	文 献	三斜 单斜 单斜	43° — 43—87°	1.681 — 1.651	1.668 — 1.645	1.665 — 1.643	聚片 — 聚片	方钠石正长岩 — 霞石正长岩	[4] [6] [4]
水层硅铈钛矿	单斜	74°	1.658	1.649	1.646	—	伟晶岩	[4]	
水层硅铈钛矿	三斜	—	—	—	—	—	—	[7]	

三、化学成分与化学式

将新鲜晶体(B-杨,伟晶岩型)和蚀变变生的(C-灰,气成热液型)层硅铈钛矿的化学成分与有关的文献资料对比列于表2。稀土含量配分列于表3。

以阳离子Si+Al=4为基准,计算层硅铈钛矿的化学结构式为:

B-杨:



C-灰:

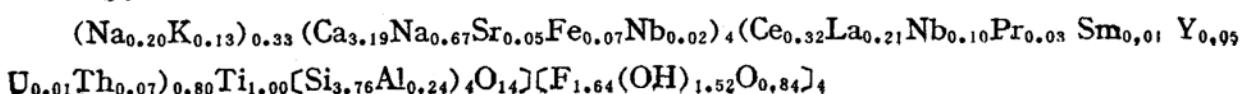


表 2 层硅铈钛矿族矿物化学成分对比
Table 2 Chemical composition of mosandrite group

化学成分 (%)	层 硅 铈 钛 矿				水层硅铈钛矿
	B—杨	C—灰	文	献	
Ce_2O_3	8.12	7.32	21.25	8.84	10.45
$\Sigma \text{La}_2\text{O}_3$	9.92	8.15	—	9.57	6.34
$\Sigma \text{Y}_2\text{O}_3$	0.72	0.76	0.92	0.14	3.42
U_3O_8	0.33	0.40	—	—	—
ThO_2	1.18	2.61	—	0.63	0.34
Nb_2O_5	0.45	0.45	—	2.58	—
TiO_2	11.25	11.21	13.36	8.27	5.33
SiO_2	31.73	31.90	29.08	28.38	30.71
Al_2O_3	2.55	1.70	—	1.18	—
ZrO_2	—	—	—	—	7.43
FeO	0.28	0.66	0.44	0.27	0.56
CaO	21.91	25.23	23.26	26.68	22.53
SrO	0.89	0.70	—	0.40	—
MgO	—	—	—	0.24	0.63
MnO	—	—	—	—	0.45
K_2O	0.84	0.48	—	0.36	0.38
Na_2O	4.20	3.82	8.98	7.83	2.44
F	4.72	4.40	5.82	4.40	2.06
H_2O^+	2.71	1.93	—	1.64	7.70
H_2O^-	1.34	0.20	—	—	—
$-\text{O} = \text{F}_2$	1.99	1.70	2.45	1.85	0.81
总 和	100.15	100.22	100.66	99.54	99.96
数据来源	本 文	[4]	[5]	[4]	

表 3 稀土含量配分
Table 3 Partition of rare earth elements

组 份	B—杨	C—灰
Ce_2O_3	44.8	45.0
La_2O_3	25.1	29.8
Nd_2O_3	17.9	14.0
Pr_2O_3	6.1	5.0
Sm_2O_3	2.0	1.3
Y_2O_3	4.0	4.7
Σ	100	100

理想化学式应是: $\text{NaCa}_4\text{CeTi}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH})_4$, 其中阳离子电价是 32。实测阳离子总价不足 32, B-杨少 1.36 价, C-灰少 2.04 价, 可能是层间大阳离子钾、钠流失之故。从表 2 可看出: 1. 该矿物主体元素稀土、硅、钙、氟都与文献中层硅铈钛矿相近; 2. 钠、铌偏低, 钇、铝、钾、锶偏高; 3. 自伟晶到气热, 稀土、钛、钾、钠略有降低, 而铀、钍、钙明显增

加；4.稀土的含量随原子序数的增加而降低，而偶数元素又较相邻的奇数元素高。铈族含量占稀土总量的90%，故为强选择性铈族稀土矿物；5.根据电子探针分析和元素特征X射线面扫描分布图像，钙、钛、铈、镧、铀、钍布点均匀，其轮廓与矿物形貌吻合，表明它们是以类质同像形式赋存于矿物晶格之中。矿物铀的电渗率仅0.11%（电渗条件pH=3，电压梯度=30V/cm），显微放射性照相所显示的 α 轨迹分布均匀，进一步证明矿物中U、Th是类质同象形式存在的。但蚀变或变生后元素分布变得不均匀，或分别集中，或杂乱无章，与显微镜下所见一致，表明矿物已蚀变或变生。

四、X射线衍射分析

矿物的衍射图、数据以及指标化后测得的晶胞参数分别见图1、表4、表5。

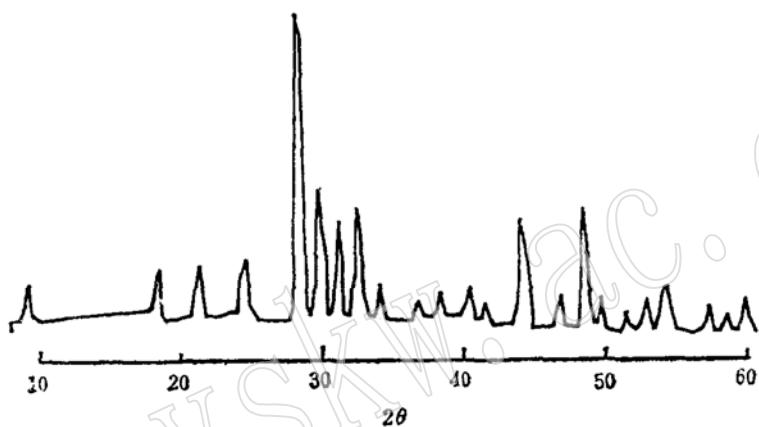


图1 层硅铈钛矿衍射图 (B-杨)
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of mosandrite
实验条件: D/max-rA; CuK α ; 150mA
分析者: 张荣英

表5表明，样品B-杨的晶胞参数和轴交角参数与层硅铈钛矿相接近。三个角参数都偏离90°很小，因而常被认为是斜方晶系。实为层状结构的钛硅酸盐。硅氧骨干以四面体连成哑铃状小基元，硅氧双四面体条带与钛氧多面体连成络阴离子层，层平面与结构中bc面一致，两个络阴离子层之间，夹有钙一氧(包括氢氧)八面体层；结构类似2:1云母单元层，再由钠、铈等大阳离子连接。层片沿a轴方向平行堆叠，两个“2:1”络离子层加一层钙一氧八面体为a轴周期，和2M型白云母c轴相近。

五、红外光谱、拉曼光谱及差热曲线

矿物的红外光谱（图2）和波数（表6）与文献上的层硅铈钛矿相似^[8]，局部略有漂移。3550cm⁻¹峰属羟基伸缩振动，3380cm⁻¹峰是水分子的伸缩振动，1630cm⁻¹为水的弯曲振动，表明存在结构水和吸附水。2900, 2320, 2000cm⁻¹三个弱肩，可能属稀土元素与(OH)之间的吸收峰，1040、960、845cm⁻¹三个峰为Si-O骨架伸缩振动，708、649cm⁻¹两峰大概是Ti-O伸缩振动，580、420cm⁻¹是Si-O弯曲振动吸收峰。C样在1460和1400cm⁻¹处有弱峰，是碳酸盐杂质的反映。

拉曼萤光光谱（图3）有三个谱带区：1.在150-350cm⁻¹区间，250cm⁻¹为强峰，两侧有

表 4 层硅铈钛矿族矿物X射线衍射数据
Table 4 X-ray diffraction data of mosandrite group

矿物名称		层 硅 铈 钛 矿							
样品号		B—杨		C—灰*		文 献			
hkl	d	I	d	I	d	I	d	I	
200	9.279	1.1							
110	5.201	0.9							
111, $\bar{1}11$	4.374	1.3							
410	3.573	1.1	3.50	2	3.55	3	3.52	2	
510	3.349	0.9	3.32	3	3.37	5	3.34	2	
411, $\bar{4}11$	3.187	1.1	—	—	3.22	5	—	—	
600, 112	3.070	1.0	3.02	10	3.065	10	3.04	8	
212	2.945	3.2	2.88	3	2.925	5	2.92	2	
120	2.799	2.8	2.76	2	2.790	3	2.79	2	
612	2.706	1.7	2.66	5	2.690	5	2.69	3	
412	2.578	1.1	2.53	3	2.560	2	2.57	2	
—	—	—	—	—	2.380	1	2.39	1	
800	2.309	1.3	2.27	3	2.300	1	2.29	2	
222	2.219	0.9	—	—	—	—	2.217	1	
810	2.153	1.3	—	—	—	—	—	—	
422, $\bar{4}22$	2.025	1.7	1.99	6	2.005	7	1.199	1	
004	1.853	3.0	1.83	8	1.850	9	1.845	7	
622	1.823	1.1	—	—	1.810	2	1.810	3	
—	—	—	—	—	—	—	1.752	1	
—	—	—	—	—	—	—	1.709	1	
032	1.683	2.1	1.67	7	1.675	7	1.684	1	
604	1.587	1.7	1.57	3	1.585	1	1.585	1	
124	1.573	0.9	—	—	—	—	—	—	
614	1.530	1.1	1.51	4	1.530	3	1.528	3	
730	1.519	0.6	1.47	5	1.475	1	1.478	3	
—	—	—	—	—	—	—	1.422	2	
140	1.399	0.6	—	—	—	—	1.374	2	
—	—	—	1.26	5	1.268	1	1.268	4	
—	—	—	—	—	1.245	2	1.246	3	
数据来源	本 文	本 文			(1)		(1)		

* 变生非晶质，经950℃处理后方获得衍射数据。

200、 300cm^{-1} 弱峰。2. 在 $560-860\text{cm}^{-1}$ 之间，有800（强）、660（中）、600（弱）三个峰。
3. $1000-1200\text{cm}^{-1}$ 间，有 1070 和 1160cm^{-1} 两个宽而弱的小峰。各峰的归宿尚待进一步研究。

B-扬和C-灰的差热曲线(图4)仅在600℃有一个尖锐的放热峰，可能是变生非晶质重结晶或形成结晶新相。水的含量低，一般没反应。仅其它个别样品在100℃出现有弱吸收谷。

本矿物研究过程中，[彭志中]先生曾给予支持帮助，并亲自多次作过分析，在此深表怀

表 5 层硅铈钛矿族矿物晶胞参数
Table 5 Cell parameters of mosandrite group

矿物	晶系	a_0	b_0	c_0	α	β	γ	空间群	Z	出处	
层 硅 铈 钛 矿	B—场	单斜	18.46	5.66	7.34	89.5°	90.3°	89.8°	—	2	本文
	文 献	单斜	18.41	5.64	7.43	90°	93°	90°	—	2	[1]
		单斜	—	—	—	—	—	—	—	—	[4]
		单斜	18.28	5.59	7.38	90°	90°	90°	P ₂	2	[6]
		三斜	—	—	—	—	—	—	—	—	[4]
水层硅铈钛矿	三斜	18.51	7.45*	5.64*	90°	101°	91.13°	P ₁	4	[7]	
	单斜	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[4]
胶层硅铈钛矿	单斜	18.52	5.71	7.52	90°	90-91.5°	90°	—	—	—	[4]

* 取轴方位不同, b, c 轴对换。

表 6 矿物的红外光谱波数(cm^{-1})

Table 6 Infrared spectral wavenumber
of the mineral (cm^{-1})

矿物名称 样 号	层 硅 铸 钛 矿	
B	文 献 [8]	
3550弱	3540	
3380强	3340	
2900弱肩		
2320弱肩		
2000弱肩		
1630弱	1630	
	1070	
1040弱肩	1045	
	1000	
960强	960	980
	928	
845中	905	885
708弱	670	662
649弱	640	592
580弱肩	570	560
	530	515
478中	470	485
	452	
420弱肩	420	405
380弱肩	370	
356弱	345	

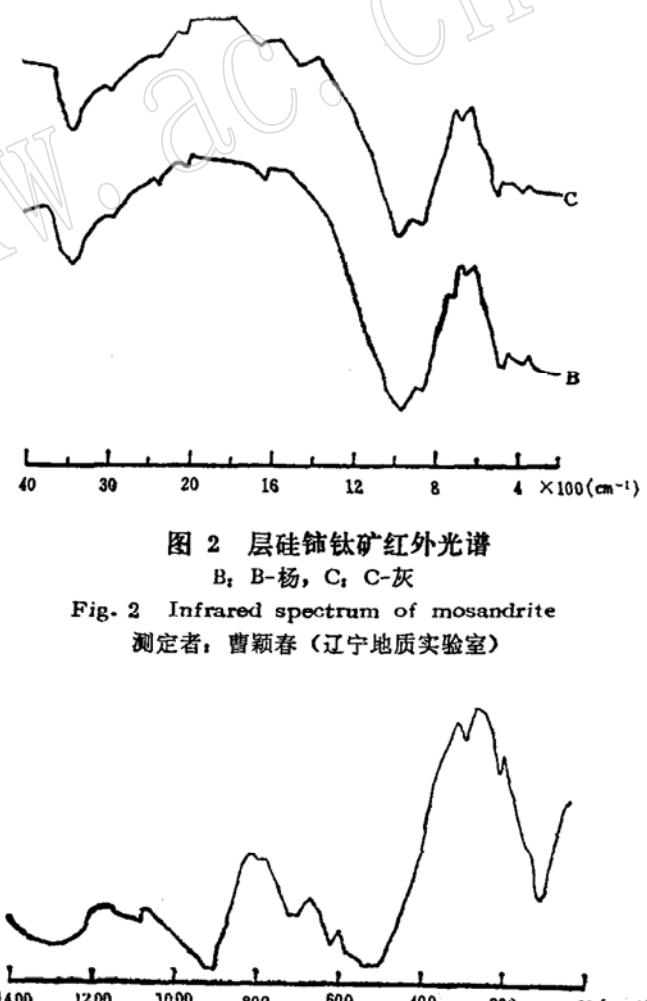


图 2 层硅铈钛矿红外光谱

B: B-杨, C: C-灰
Fig. 2 Infrared spectrum of mosandrite
测定者: 曹颖春 (辽宁地质实验室)

图 3 层硅铈钛矿的拉曼萤光光谱 (B 杨)

Fig. 3. Raman spectrum of mosandrite
测定者: 曾淑德 (北京三所)

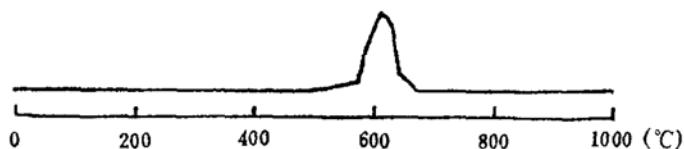


图4 层硅铈钛矿的差热曲线

Fig. 4 Differential thermal curve of mosandrite

测定者：王树良（沈阳240所）

念。

参考文献

- [1] Власов К. А., 1964, Геохимия минералогии и генетические типы месторождений редких элементов. ТОМ. 2, р. 308-310, Издательство "НАУКА", Москва.
- [2] 吴利仁, 1966, 若干地区碱性岩研究. P. 174, 科学出版社.
- [3] 彭琪瑞等, 1963, 凤城矿物志. P. 1, 科学出版社.
- [4] 中国地质科学院地质矿产研究所, 1977, 透明矿物显微镜鉴定表. 地质出版社.
- [5] 中国科学院贵阳地球化学所, 1972, 稀有元素矿物鉴定手册. p. 147, 科学出版社.
- [6] Borg I. Y. and Smith D. K., 1969. Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals, p. 175-179.
- [7] Sahama and Hytönen, 1957. Geol. Foren. J. Stockholm, form 79, 791 (A. S. T. M. 12-582).
- [8] Moenke H., 1966. Mineralspektrum, Akad. Verlag, Berlin, no. 6, 172.

Mineralogy of Mosandrite

Lou Fengsheng

(Beijing Institute of Uranium Geology)

Zhang Rongying

(Hubei Geological Laboratory)

Liu Hanru

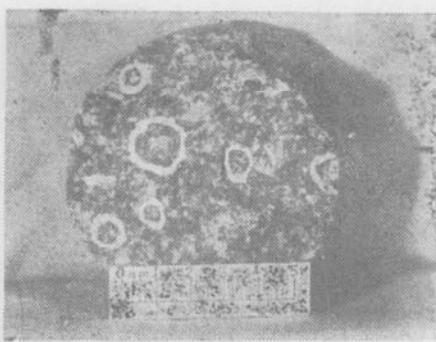
(240 Institute of Shenyang)

Key words: mosandrite; mineralogy; layer structure; X-ray diffraction; infrared absorption spectrum; Raman spectrum

Abstract

Mosandrite occurs in aegirine-nepheline syenite of Saima, Liaoning province. It is light yellow to yellow in colour, and tabular or long columnar in crystal form. Specific gravity 3.23-3.30; hardness 4-5. Biaxial positive with $2V=80^\circ$, $Ng=1.661$, $Nm=1.653$, and $Np=1.651$. Isotropism is observed at the center of this mineral. Chemical formula of the crystalline sample is $(Na_{0.37}K_{0.24}H_3O_{0.15})_{0.76} (Ca_{3.15}Na_{0.72}Sr_{0.07}Fe_{0.03}Nb_{0.03})_4 (Ce_{0.4}La_{0.22}Nd_{0.16}Pr_{0.05}Sm_{0.02}Y_{0.01}U_{0.01}Th_{0.04})_{0.95}$

$Ti_{1.13}[(Si_{3.18}Al_{0.19})_4O_{14}][F_{2.01}(OH)_{1.99}]_4$. The cell dimensions measured by X-ray powder diffraction are $a_0=18.46\text{ \AA}$, $b_0=5.66\text{ \AA}$, $c_0=7.34\text{ \AA}$, $\alpha=89.5^\circ$, $\beta=90.5^\circ$, $\gamma=89.8^\circ$, $Z=2$, belonging to monoclinic or pseudo-orthorhombic system with the crystal structure being layered Ti-silicate. The structure of mosandrite is similar to that of 2M type muscovite. In mosandrite, Na^+ and Ce^{3+} cations link '2:1' unit layers which are composed of one Ca-O octahedral layer and two anion layers made up of Ti-O polyhedron and Si-O tetrahedron pairs. The main infrared absorption spectra of mosandrite are 3550, 3380, 1630, 1040, 960, 845, 649 and 478 cm^{-1} . Its Raman spectrum might be divided into three areas, with 310, 250, 200 cm^{-1} peaks in the first area, 800, 660, 600 cm^{-1} peaks in the second, and 1160, 1070 cm^{-1} peaks in the third. There exists only one exothermic peak (600°C) on the differential thermal curve, resulting from partial crystallization of the non-crystalline mosandrite.



1. 星点状



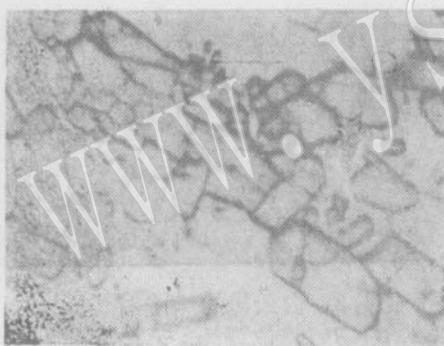
2. 放射状 (1:1)



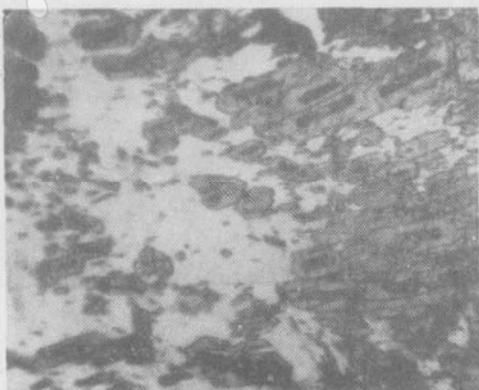
3. 脉状20×



4. 长柱状20×



5. 不规则多边形50× (单偏光)



6. 均质化80× (正交偏光)