

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

綏遠省產稀元素礦物的研究(1)

郭 承 基

(中國科學院地質研究所)

綏遠省地域內露出的片麻岩質花崗岩中,各處有偉晶花崗岩脈的侵入,十數年前,在此脈中已發現有稀元素礦物的存在。後經確認者,計有:褐簾石,鈣酸鈮礦,褐鈮鉍礦、鈮鐵礦、黑稀金礦、綠柱石、鋰雲母及鋯英石八種。而作者所存者,僅褐簾石及鈣酸鈮礦二種。茲將此二種礦物的研究結果報告於下:

一、綏遠省產褐簾石

本礦物產於偉晶花崗岩脈中,局部的有褐簾石及鋯英石等稀元素礦物的存在,褐簾石多為塊狀,而有長達 2~3 厘米、寬 1 厘米餘的扁平柱狀結晶。由顯微鏡觀察(圖 1, 2)可知褐簾石包裹鋯英石及磷灰石的微細結晶,示明顯的多色性如下:

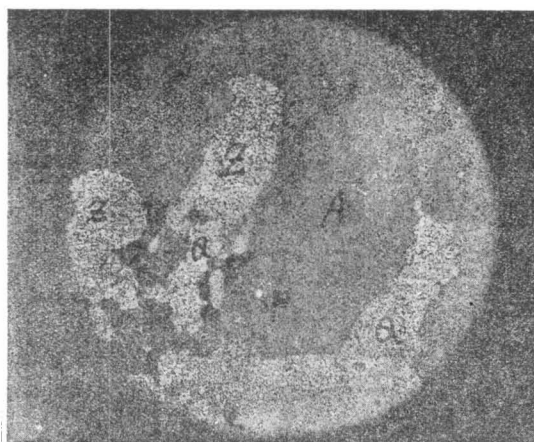


圖 1
60 × 11N.

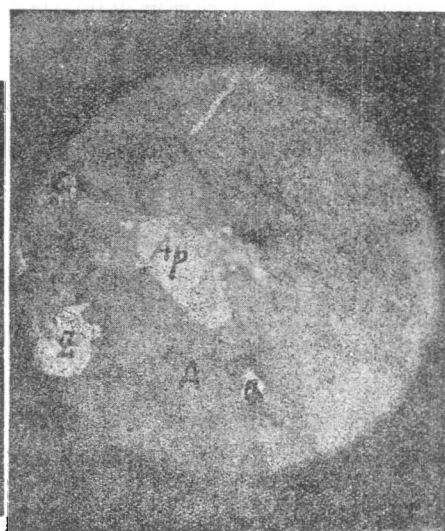


圖 2
60 × 11N.

X: 黃褐色

Y: 赤褐色

Z: 綠褐色

利用弗氏旋轉台測得其光軸角 $2V=67^\circ$ ，由比重瓶法測得其比重為

$$G_{40}^{21.7^\circ} = 3.395.$$

A: 褐簾石

Z: 鋁英石

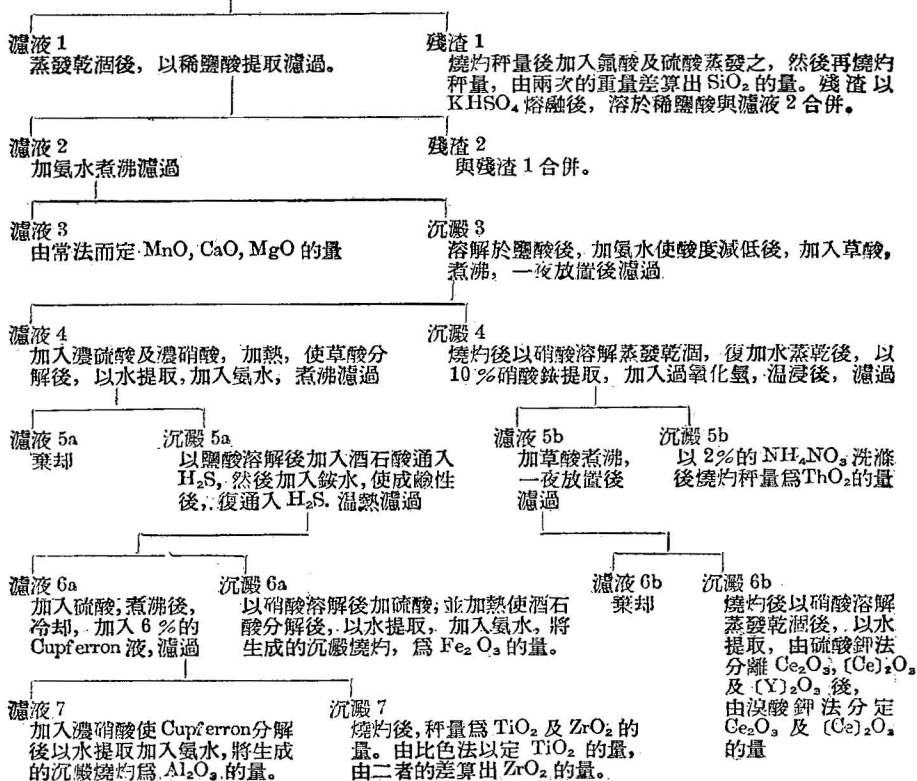
Ap: 磷灰石

Q: 石英

1 化學分析

將本礦物破碎為適當的小塊後，除去長石、石英及磁鐵礦等共生礦物，並將表面的風化生成物除去，在放大鏡下選擇其新鮮未經分解者研為粉末，而供分析。除二價鐵、磷酸及水分各分別定量外，其他主要成分的分析，是由下面所述的操作而進行分析的：

稱量試料 1.0126 克，加入鹽酸 (1:1) 於熱水鍋上溫浸之，待蒸發乾潤後，復加入鹽酸反覆蒸發乾潤，然後以稀鹽酸提取，濾過



由以上分光分析的結果，知本礦物中主要含有由 La 至 Gd 的諸稀土類元素，且鈾族稀土類元素較釷族稀土類元素為多。更由 $L\alpha_1$ 線強度的比較，知原子序數及存在量的關係，與哈爾金斯 (Harkins) 的法則完全一致。

本礦物中不含鈾而含少量的鈾 (0.25%)，故將其研磨面置於暗室中的照像乾板¹⁾上，經 28 日後，將其顯像，在顯微鏡下可明確認出 α 線的通跡如下：



圖 3
200×

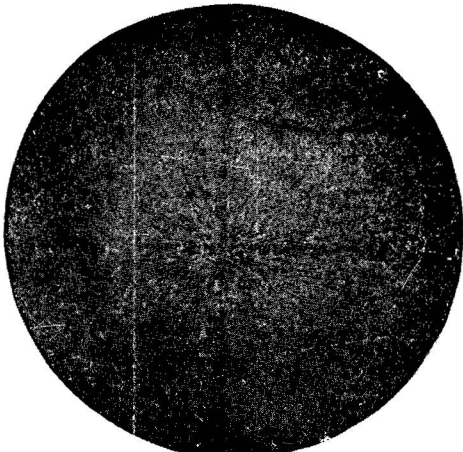


圖 4
200×

2. 化學組成

茲為決定本礦物的化學組成，由前記的分析值求其各成分的分子比、成分元素的原子比及 (O, OH) 比，有如下表 (但鈾族稀土類元素的原子量，是由 La, Pr,

表 II

成 分	分 子 比	原 子 比	(O, OH) 比
Ca O	$P_2O_5 = 0.3773$	0.1883	0.1883
Mn O		0.0087	0.0087
Mg O		0.0481	0.0481
Fe O		0.1322	0.1322
Al ₂ O ₃	$K_2O_3 = 0.2729$	0.1683	0.5049
Fe ₂ O ₃		0.0423	0.1269
Ce ₂ O ₃		0.0339	0.1017
(Ce) ₂ O ₃		0.0276	0.0828
(Y) ₂ O ₃		0.0008	0.0024
Th O ₂		0.0010	
Zr O ₂	0.5229	0.0010	
Si O ₂		0.5128	1.0256
Ti O ₂		0.0101	0.0202
P ₂ O ₅		0.0022	
H ₂ O ⁺)		0.0428	0.0856
		X = 0.4062	Y = 0.5280

1) 微粒子線乾板

Nd 及 Sm 四元素的平均原子量 144 計算的。鈾族稀土類元素的平均原子量是參照分光分析的結果，取 Eu 及 Gd 的平均值 154 進行計算者)。

如前所述，本礦物中包裹有鉛英石及磷灰石的微晶，故由分析所得的 Zr O_2 及 $\text{P}_2 \text{O}_5$ 都起因於此等礦物。並假定 Th O_2 起因於矽酸鈦礦 (Th Si O_4) 而除去其相當的 SiO_2 及 CaO ，然後比較其 $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$ ， $\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3$ ， $(\text{Si}, \text{Ti}) \text{O}_2$ 及 H_2O^{+1} 諸成分的分分子比則得以下的結果：

$$\begin{aligned} \text{R}^{\text{II}}\text{O} : \text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3 : (\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}^{+1} &= 0.3707 : 0.2729 : 0.5209 : 0.0428 \\ &= 4.27 : 3.14 : 6 : 0.82 \end{aligned}$$

這與 N. Fngström 所提倡的未經分解的褐簾石的化學組成 $4\text{R}^{\text{II}}\text{O} \cdot 3\text{R}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot 6\text{Si O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 式相近似。設以 X 代表 Ca, Mn, Ce, [Ce], [Y] 及 $\text{Fe}^{\cdots}$ 諸元素，以 Y 表示 Al, Mg, $\text{Fe}^{\cdots}$ 及 Ti 諸元素，則 X , Y , Si 及 (O, OH) 之比如下：

$$\begin{aligned} X : Y : \text{Si} : (\text{O}, \text{OH}) &= 0.3996 : 0.5280 : 0.5108 : 2.3168 \\ &= 2.27 : 3 : 2.90 : 13.16 \\ &\div 2 : 3 : 3 : 13 \end{aligned}$$

這與 Machatschki 氏所提倡的褐簾石的化學式 $\text{X}_2 \text{Y}_3 \text{Si}_3 (\text{O}, \text{OH})_{13}$ 或 $(\text{Ca}, \text{Ce})_2 (\text{Al}, \text{Fe})_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12} [\text{O}, \text{OH}]$ 大體完全一致。

二、綏遠省產鈷酸釷礦 (Samarskite)

本省某處所產的鈷酸釷礦，色黑，介殼狀 斷口新鮮面呈甚強的樹脂光澤。由比重瓶法測得其比重為 $G_{45}^{21.7^\circ} = 5.100$ 。在顯微鏡下呈示褐色，為無任何包裹礦物的均質體，而成完全的 metamict¹⁾ 狀態。然當加熱至 800°C 以上時，隨即變為結晶質。

1. 化學分析

秤取試料 1.0063 克，以硫酸氫鉀熔融之。熔融物冷卻後，以水提取，通入 SO_2 ，煮沸，放置一晝夜後，濾過，燒灼殘渣，復以硫酸氫鉀熔融，操作如前。合兩次所得的濾液加入氯化銨及氨水，煮沸濾過。沉澱以硝酸溶解，由此溶液分別定氧化釷、稀土類元素、 $\text{U}_3 \text{O}_8$ ， $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ 及 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ 諸成分之量。由濾液準常法定

1) 所謂 Metamict 乃指含放射性元素 (U, Th) 的礦物，其結晶構造或空間格子被破壞者而言，然含有放射性元素的礦物，不一定是 Metamict，其原因尚無定說，似與 α 放射線及礦物的結晶系有關，作者擬暫譯其為“變晶”，以待磋商。

CaO, MgO 及 MnO 之量。熔融物以水提取濾過後，於所剩的殘渣中加入硫化銨溶液處理，濾過，由濾液定 SnO_2 之量。殘渣則繼以稀硫酸及過氧化氫處理之，由其不溶的殘渣中，而定 SiO_2 之量。加氨水於濾液內，使液的酸度減低後，煮沸，濾過。燒灼沉澱，並以硫酸氫鉀熔融，熔融物以 1 % 的單寧及 5 % 的硫酸溶液處理，濾過。殘渣燒灼後，由 Powell 及 Schoeller 氏法分別定 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 之量。濾液則用以定 ZrO_2 及 TiO_2 的合量，更以比色法定 TiO_2 之量後，算出 ZrO_2 之量。至於 FeO , H_2O^{+} , UO_2 , UO_3 及 PbO 諸成分，則分別用另外的試料定其量。 PbO 之定量，曾秤取試料 2 克，依照 C. N. Fenner 方法進行，分析的結果如下表：

表 III

成 分	分析值(%)
CaO	2.63
MgO	0.18
MnO	1.02
PbO	1.24
FeO	0.52
Fe_2O_3	12.55
Al_2O_3	0.32
$[\text{Y}]_2\text{O}_3$	13.05
$[\text{Ce}]_2\text{O}_3$	1.21
ThO_2	0.36
SnO_2	0.11
TiO_2	2.18
ZrO_2	0.32
SiO_2	0.25
UO_2	6.61
UO_3	6.24
Nb_2O_5	39.19
Ta_2O_5	9.73
H_2O^{+}	2.12
H_2O^{-}	0.22

計 100.05

2. 化學組成¹⁾

茲為決定本礦物的化學組成，計算其各成分之分子比如下：但鈾族稀土類元素的原子量乃取 La, Pr, Nd, Sm 的平均值 144。而鉍族稀土類元素的平均原子量，則由其氧化物及硫酸鹽的重量比計算而得者。

表 IV

成 分	分 子 比	原 子 比	筆 比
Ca O	$R^{II}O = 0.0947$	0.0469	0.0469
Mg O		0.0045	0.0045
Mn O		0.0143	0.0143
Fe O		0.0072	0.0072
$UO_3 = (UO_2)O$		0.0218	0.0654
$Fe_2 O_3$	$R_2^{III}O_3 = 0.1287$	0.0786	0.2358
$Al_2 O_3$		0.0031	
$(Y)_2 O_3$		0.0434	0.1302
$(Ce)_2 O_3$		0.0036	0.0108
Th O_2		0.0013	0.0026
Zr O_2	$R^{IV}O_2 = 0.0272$	0.0026	
U O_2		0.0233	0.0466
Sn O_2	0.0279	0.0007	0.0014
Ti O_2		0.0272	0.0544
Nb ₂ O ₅	0.1693	0.1474	0.6370
Ta ₂ O ₅		0.0219	0.1095
			1.3666

假定 2 價及 4 價的諸鹽基元素，成焦鈾鉍酸鹽或焦鈦酸鹽而存在，則相當於此等鹽類的分子比如下：

$$R_2^{II}(Ti, Sn)_2 O_7 = 0.0140$$

$$R_2^{II}(Nb, Ta)_2 O_7 = 0.0264$$

$$R^{IV}(Nb, Ta)_2 O_7 = 0.0272$$

- 1) 鈾酸鈳礦的化學組成，據 C. F. Rammelsberg 氏謂為二價及三價鹽基元素的焦鈾鉍酸鹽 $R_3^{II}R_2^{III}[(Nb, Ta)_2 O_7]_3$ 。W. C. Brögger 氏謂為焦鈾鉍酸鹽、焦鈾酸鹽及焦鈷酸鹽之混晶。C. Doelter 氏謂為稀土類元素的正鈾鉍酸鹽、 UO_2 , Ca, Fe 等的焦鈾鉍酸鹽 $Y_2(Nb, Ta)_2 O_8 \cdot R_2^{II}(Nb, Ta)_2 O_7 \cdot (OU_2)_2(Nb, Ta)_2 O_7$ 。F. L. Hess 及 R. C. Wells 謂鈾酸鈳礦可分為焦鈾鉍酸鹽及正鈾鉍酸鹽兩種。G. T. Prior 及柴田雄次氏謂其為二價鹽基元素的焦鈾鉍酸鹽及三價鹽基元素的正鈾鉍酸鹽。知晉及飯盛里安二氏謂為二價及三價鹽基元素的正鈾鉍 Machatschki 酸鹽、四價鹽基元素的焦鈾鉍酸鹽 $R_3^{II}[(Nb, Ta)_4 O_{12} \cdot 2 R^{III}(Nb, Ta, O_4 \cdot R^{IV}(Nb, Ta)_2 O_7$ 。F. Machatschki 氏提倡以 $AB_2 O_6$ 代表鈾酸鈳礦的組成 (A: Y, Er, Ce, La, U, Ca, Fe⁺⁺; B: Nb, Ta, Ti, Sn, Fe⁺⁺⁺)。總之，鈾酸鈳礦的化學組成，迄今尚未確定，而以最後的 $AB_2 O_6$ 式較為普通。

將相當於上記的焦鈮鉭酸鹽之分子比，由全 $(\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_5$ 的分子比中除去後，其所剩餘的 $(\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_5$ 之分子比與 $\text{R}_2^{\text{III}} \text{O}_3$ 之分子比而行比較時，則得如下的結果：

$$\begin{aligned} \text{R}_2^{\text{III}} \text{O}_3 : (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_5 &= 0.1287 : 0.1157 \\ &= 1.11 : 1 \\ &\div 1 : 1 \end{aligned}$$

故本礦物的主要成分為 $\text{R}_2^{\text{III}} \text{O}_3 \cdot (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_5 = \text{R}_2^{\text{III}} [(\text{Nb}, \text{Ta}) \text{O}_4]_2$ ，即為稀土類元素及鐵的正鈮鉭酸鹽。今以 A 示離子半徑相似的稀土類元素， U , Ca , Mg , Mn 及 Fe^{++} ，以 B 示 Nb , Ta , Sn , Ti 及 Fe^{++} 諸元素，則 A , B 及 O 的比如下所示：

$$\begin{aligned} A : B : \text{O} &= 0.2128 : 0.5237 : 1.3666 \\ &= 0.93 : 2.30 : 46 \\ &\div 1 : 2 : 6 \end{aligned}$$

此與 F. Machatschki 氏所提倡的鈮酸鉭的化學式 $A B_2 \text{O}_6$ 大體一致。我國產出的鈮酸鉭礦，經分析者，計有三種，其化學組成皆為二價及四價鹽基元素的焦鈮鉭酸鹽，三價鹽基元素的正鈮鉭酸鹽，而示其他組成的鈮酸鉭礦，尚未發見。

3. 本礦物的年齡

由上述的 U 及 Th 諸放射性元素，及其蛻變生成物 Pb 的化學分析值，進行計算本礦物的年齡如下：

$$\begin{aligned} \text{U}_3 \text{O}_8 &= 12.85\%, \text{ 即 } \text{U} = 11.02\%, \text{ Th } \text{O}_2 = 0.36\%, \\ \text{即 Th} &= 0.316\%, \text{ Pb } \text{O} = 1.24\%, \text{ 即 Pb} = 1.151\%, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故本礦物的年齡} &= \frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}] + 0.36[\text{Th}]} \times 7600 \times 10^5 \\ &= \frac{1.151}{11.02 + 0.36 \times 0.316} \times 7600 \times 10^5 \\ &= 786 \times 10^5 \text{ 年} \end{aligned}$$

由此即可推定本礦物的生成時期約在七億九千萬年前，即含本礦物的偉晶岩脈的侵入時期，應屬於前寒武紀。

4. 差熱分析

秤量礦物粉末 (80—mesh) 2.5 克，與比較用的標準試料石英玻璃粉末，分別放於同樣的鎂製耐火坩堝內，併置於電爐中而行加熱，加熱溫度用白金及白金——

銻的熱電偶，差熱用鐵—鎳及鐵—鉻的熱電偶，並調整電爐內的電流強度，使每分鐘約上升 5°C 。測定的結果，顯示在 100°C 附近有僅少的吸熱現象，由 100°C — 600°C 有緩慢的發熱現象，在 737°C 附近有急劇的發熱現象，如圖 5 所示。

鈮酸釷礦的發熱溫度，因產地而略有不同。如日本福島縣川邊產為 709°C ，挪威的 Arendal 產為 698°C ，美國的 Mitchel co. North

Calorina 產為 726°C 。其在 700°C 左右發生發熱反應的原因，可能是由 metamict 的狀態而行結晶化的結果；可為鈮酸釷礦特徵之一。

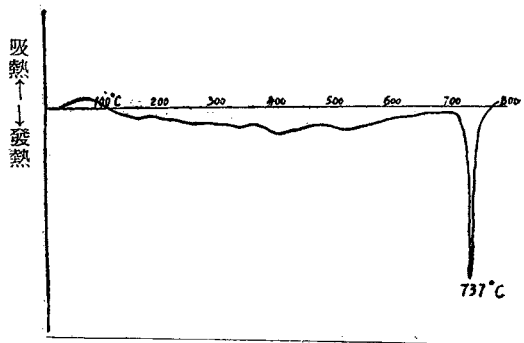


圖 5

三、結 論

(一) 褐簾石

1. 比重: $G_{40}^{21.7^{\circ}} = 3.359$, 光軸角 $2V = 67^{\circ}$

多色性 X: 黃褐色 Y: 赤褐色 Z: 綠褐色

2. 化學組成: $4R^{\text{II}}\text{O} \cdot 3R_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{X}_2\text{Y}_3\text{Si}_3(\text{O}, \text{OH})_{13}$

(X: Ca, Mn, Ce [Ce], [Y] 及 Fe^{+++})
(Y: Al, Mg, Fe^{++} 及 Ti)

3. 由 X—線分光分析知稀土類元素中有 Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu 及 Gd 的存在，蓋屬褐簾石型的稀土配分。

(二) 鈮酸釷礦

1. 比重 $G_{40}^{21.7^{\circ}} = 5.100$

2. 化學組成: 本礦物為二價及四價鹽基元素的焦鈮鉭酸鹽及三價鹽基元素的正鈮鉭酸鹽。與 Machatschki 所提倡的鈮酸釷礦之一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}$ 相近似 (A: 稀土類元素，鈾，二價鐵及鈣; B: 鈮，鈦，錫鈦，三價鐵)。

3. 由差熱分析知本礦物在 737°C 有顯著的發熱現象，為其特徵之一。

4. 由鉛、鈾及釷的化學分析值而求得本礦物的年齡為 786×10^6 年，由此

可推知含本礦物的偉晶花崗岩脈的侵入時代約在寒武紀以前。就其生成的時代說，今後在我國東北以至西北一帶，勘探稀元素時所宜注目的¹⁾。

本文曾經張炳燾先生批閱教正，於此謹誌謝忱。

參 考 文 獻

- [1] Engström, N., Cleve, P. T., 1879, *Zeit. Kryst.*, **3**, 194.
- [2] Machatschki, F., 1932, *Chem. d. Erde*, **7**, 72.
- [3] 王竹泉，中國之稀有元素資源（未刊）。
- [4] 田久保實太郎，地質學雜誌，第58卷，第681號203.
- [5] Fenner, C. N., 1928, *Amer. J. Sci.*, 5th. Ser. **16**, 359.

1) 作者於最近研究我國東北產出的稀元素礦物數種，由褐鉭鉍礦（Fergusonite）進行計算的結果，決定其年齡為 753×10^6 年。與綏遠省產出者，大體屬於同一時期的生成物。又由新疆產出的褐釷石的研究，知與綏遠省產出的褐釷石頗多類似之點，故亦疑其為同時代。果如是，不久將可能有其他放射性元素礦物的發見。於今祖國進行大規模經濟建設之際，我們實不勝期待。