

中国稀土矿物学

张培善 陶克捷 杨主明 杨学明 著



科学出版社

内 容 简 介

我国稀土资源丰富,矿物蕴藏量居世界榜首。本书详细描述了我国产出的这些矿物的物理性质、化学组成、共生组合和地质产状及成因。除论述和描述中国稀土矿物学理论及有关问题之外,还对中国稀土地质学和地球化学特征进行了阐述,对陨石、月岩、地球的稀土地质演化作了探讨,并对变质矿物学、铈钼矿物学、61号稀土元素及稀土应用等作了介绍。

本书内容丰富,资料翔实,矿物鉴定证据确凿,所列数据准确。本书适用于广大地质人员、岩矿鉴定人员、选矿冶金人员、稀土工业科技人员及高校师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

中国稀土矿物学/张培善等著. - 北京:科学出版社,1998.9

ISBN 7-03-006722-3

I.中… II.张… III.稀土矿物-研究-中国 IV.P618.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 11263 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1998 年 9 月第一次印刷 印张: 15 1/2 插页: 8

印数: 1—1 100 字数: 367 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

序

两个密切相继的日期对于发现和开发稀土元素似乎是有决定意义的。一是 1751 年与瑞典化学家 A. Cronstedt 的名字联系在一起的日期,他在瑞典的巴斯特奈斯发现一新矿物,先称作“重石”,后改称硅铈石;另一个日期是 1787 年,另一位瑞典的业余矿物学家 C. A. Arrhenius 在荒芜的意特尔拜采石场闲逛时发现的另一新矿物,他称之为意特尔拜矿,后来经芬兰化学家 Y. 加多林分析之后改称为硅铈钇矿,这才首次证实了钇族稀土。前一种矿物提取出铈,后一种矿物提取出钇,而其它稀土金属直到上个世纪才提取出来,也是其余一些稀土发现的高潮时期。

研究稀土的性质及其可能应用的领域,在它们被发现之后不久便开展起来,并且继续进行着。稀土广泛应用于冶金、玻璃和陶瓷工业、石化工业、电磁设计、医药和轻工业部门,以及农业等各个领域。在稀土的有用性质被发现之后,便立即开始了遍及世界的对稀土矿床的勘探,并且在继续进行中。稀土矿物的传统“老家”是与花岗岩类和正长岩岩石有关的伟晶岩,但热液和各类风化砂矿的富集在某些地区能起重要作用,当然也包括某些变质成因的矿床。

现知中华人民共和国蕴藏有世界最多的稀土矿物,有的在别处尚未找到过,并且具有稀土的最大储量。内蒙古自治区的白云鄂博无论在储量方面还是在矿物学内容方面都是排行第一,不仅在中国,而且在世界上也是这样。蒙语中白云鄂博意即“富丽之山”的含意。因此,中国杰出矿物学家张培善等撰写的《白云鄂博矿物学》和《中国稀土矿物学》两本著作的重要性即在于此。

20 世纪末期,丁道衡教授把白云鄂博作为铁矿床发现,几年之后,何作霖教授证实白云鄂博蕴藏丰富稀土(主要为铈族稀土)。张培善教授及其同事在本世纪中叶又发现许多稀土矿物(其中之一以中国伟大黄河而命名为黄河矿)。这两本书应当看作是中国矿物学家对白云鄂博和中国稀土其它矿物产地的最佳一览。两书内描述了百余种矿物,按矿物学系统排列而便于参考。

在《白云鄂博矿物学》一书中,概论部分包括白云鄂博矿床地质背景的有关资料,它的侧面特色和当前发展等诸多问题尚需补充阐明,但回顾到作者们的观点上也都作了处理。这两本书中的地质草图和剖面图有助于了解白云鄂博和其它稀土矿床的复杂性,但是白云鄂博矿床成因仍然是个谜。书中对于矿石赋存其中的主要岩石建造的简要叙述和对矿物共生组合的描述,给出了可能成因模式的线索,而其它的沉积热液交代成因也是令人可信的。在白云鄂博,氟碳铈矿和独居石是最主要的稀土矿物,它们与另一些大部分的稀土氟碳酸盐矿物共生,但是丰富的含铈矿物和其它典型的伟晶岩矿物的存在,或可能期待着关于白云鄂博矿石成因的更加合理的解释。这两本书中所列出的矿物详细特征(包括化学组成、晶体形态和晶体结构、物理性质、X 射线数据、产状成因等)以及与其成因有

关的优美的显微照片,无疑将对这些问题的解决提供帮助。这两本书中所列出的其它来源的资料,意欲描述完善,认识益趋全面。

总之,张培善教授等学者所撰写的这两本著作,是对白云鄂博等矿床矿物学和地质学的首次有价值的综合性研究,无论在经济价值方面还是在科学意义方面都是重要的。作为优秀著作的这两本图书能够为专家学者(矿物学家、地球化学家、地质学家、各类工艺学家、化学家和其他各方面专家)和学生们提供丰富的信息。这是因为白云鄂博是独一无二的,而它的矿物学和地质学也应如此。同时,其它稀土矿床也同样具有意义。

第 13 届国际矿物学会主席

伊万·柯斯托夫教授

自序

人类开矿,利用自然,经验积累,理论概括,发展而形成了矿物学。稀土矿物学是矿物学研究中的部分内容。中国稀土工业起步于本世纪 50 年代,经过四十余年的努力,积累了大量经验和测试数据,将这些经验和数据系统整理出来,对我国稀土工业的发展和我国稀土矿物学研究水平的提高将会起到促进作用。

众人拾柴火焰高。本书内容主要是本人和课题组同仁研究工作成果的积累,同时,全国地质矿物界同行们工作的有关成果,也都荟萃于其中,力图反映当代中国稀土矿物学研究水平。

本书是在英文版《中国稀土地质矿物学》的基础上增补修订而成,英文版成稿于 1991 年,五年来我们对稀土矿物学研究又有许多进展,国内国际又有一批稀土矿物学著作问世,这就为本书的完成提供了重要条件。

本书内容共分十章。第 1 章为稀土地质学和地球化学概述,并对稀土在类地行星,特别是地球及其卫星月球发展演化过程中的含量和赋存状态,作一尝试性分析综述,以期对稀土的起源和演化有个地质学上的完整概念。

第 2 章是中国稀土地质学的主要部分,它叙述了中国稀土在地质时间上和空间上的分布特征,以及中国稀土矿床成因模式的类型。

第 3 章包含稀土矿物学的重要内容,它论述了稀土元素在矿物中的赋存状态,稀土矿物的晶体化学,稀土矿物分类,以及每一稀土矿物的具体类别及其化学式。这里把人类至今所发现并确定的矿物种属,均囊括无遗。

第 4 章罗列出中国稀土矿物的种、变种、系列、族和类,对中国稀土矿物特征作了概述,并对中国稀土矿物学研究作了回顾与综述。

所谓矿物是自然界形成的、有固定化学组成和固定物理性质的、晶质或非晶质的固态均一物质。所谓矿物种是指化学组成变化于一定范围且晶体结构相同的均一固体,以及二元、三元或多元系的端元组分者谓之种,但类质同像的中间组分常见者,可二分、三分、四分或五分种名,不常见者则只取端元组分为矿物种名。

第 5、6、7 章为中国稀土矿物各论,中国稀土矿物以数量而言,主要集中于氧化物类,碳酸盐和氟碳酸盐类,磷酸盐和硅酸盐类。在稀土矿物各论中,对我国产出的每一种稀土矿物单独描述,或对一族矿物集体描述。在这些稀土矿物中,有的是中国首先发现的新矿物,有的是中国学者详细研究的矿物,有的是稀有罕见的稀土矿物,有些是中国稀土矿床中的常见矿物,有些则是中国稀土矿石中的主要工业矿物。

这些矿物学数据的获得,经过了一番艰苦的历程,有些则经过多人甚至几代人的努力。描述的内容分别为:矿物化学组成,矿物晶体形态和晶体结构,矿物物理性质,矿物产状成因和共生组合。形态和结构中,对每一矿物的晶系、晶类和空间群,一一列出。为了矿物鉴定的需要,列出了矿物的 X 射线粉晶数据。矿物的差热曲线反映了矿物的热学性

质,许多稀土矿物绘有差热曲线,便于鉴定和对比。

在作者长期从事岩矿鉴定和矿物研究过程积累的经验中,撰写了矿物鉴定二十字谣,反映了作者对矿物化学组成的重视,这二十字谣是:物性是线索,结构靠粉末,最后来判定,还得靠化学。粉末之意是广义的粉末,包括X射线粉晶分析和单晶分析。

本书列有大量图、表和照片,这是矿物学科的特点。矿物实测数据和实物照片,包括光学显微照片和电子显微照片,都是十分珍贵的资料。

第8章为稀土与变生矿物学的有关内容,有些稀土矿物具有变生现象,变生矿物学研究是矿物学研究中的一个重要分支,由于人类对于核废料的处理与变生矿物学内容有关,故变生矿物学研究愈益显示出它的重要意义。

第9章对中国稀土矿物的产状成因作了简要概括,并对中国某些稀土矿床地质情况分别作了简单介绍。地质简图和剖面简图都是示意性的,与工业利用开采无关,主要目的在于稀土矿床与矿化成因的探索。

第10章为我国铌钽矿物学研究前景刍议。因为有许多稀土矿物属钽铌酸盐类矿物,这些矿物既富含稀土,也富含铌钽,既是稀土矿物,又是铌钽矿物,故将这些矿物另立一章论述,以此显示研究稀土矿物与研究铌钽矿物的重要关系,唤起人们对铌钽矿产资源的注意,以期达到一箭双雕之目的。

镧系元素的原子序数自57号镧至71号镱,但自然界中缺少61号元素钷,为了人们了解它的发展、演化情况,王守信教授生前撰写的“61号元素钷与物质组成变异的关系”一文,作为附件列入,以飨读者。此外,还有附录二为稀土权威人士红枫先生近期撰写,读者可从中详细了解到稀土在当今国民经济建设中的作用和地位。

这里需要说明的是,本书所列并不都是稀土矿物,个别是与稀土矿床有关或密切共生者,故而书中一并描述。

欲使矿物学科与我国稀土工业发展同步,个人数易寒暑,撰写此书,不揣冒昧,抛砖引玉,就教于国内地质矿物界同行;并希望我国的稀土矿物学科,深入发展,取得更大成果。

张培善序于北京北郊

元大都土城祁家豁子

一九九六年秋

前 言

地质学是研究地球本质的科学,地质学与其它自然科学的主要区别在于地质学有很大的区域性质。中国地质学则要求阐明中国地质的发生、发展与形成特征,在解决中国地质的实际问题过程中,发展地质科学。

中国地大物博,资源丰富,稀土矿产之丰便是其中之一,这犹如中国青藏高原举世无双一样。

稀土不但广泛应用于钢铁冶金、有色冶金、石油化工、轻纺工业、玻璃陶瓷、农业、医药卫生等各个领域,更是重要的新兴工业材料和高科技工业材料,例如:永磁材料、荧光材料、激光材料,尤其是当代科学技术的热点——超导材料。

稀土是地球物质分异长期演化的产物,它是地质体和地质作用最良好的示踪元素,最能说明问题的指示剂,因此,地质体中的稀土与球粒陨石平均值的对比和配分形式,广泛应用于地层学、沉积学、火成岩石学、变质岩石学和矿床学的研究之中。白垩纪-第三纪间的事件和界面,二叠纪-三叠纪间的事件和界面,由铈异常和稀土配分形式来说明。早晚太古代、早晚元古代各具有不同的稀土配分形式,且钐-钕同位素年龄值比较准确,即使岩石经受变质作用也影响不大。

稀土同位素可作为岩石成因的指示元素,它可以反映大陆岩浆岩的地壳混染作用,可以反映上地幔中不相容元素的富集情况,可以反映地球板块边缘消减带的变化。稀土带来了板块活动的信息,使岩石学家对岩石成因建立了分异结晶的模型,或部分熔融的模型。岩石学在用不同的稀土配分模式,来判断火成岩的幔源成因还是壳源成因,把火成岩划分为:壳源重熔型、幔源分异型、混合源同熔型、混合源变质交代型等等。

根据对陨石学的研究推断:地球之初,稀土不存在于金属相或硫化物相中,而存在于硅酸盐相中,故稀土分散于地壳岩石圈中是理所当然,因此,研究稀土的分散、富集规律便成了地质学、矿物学的当务之急。

稀土矿物和含稀土的矿物有数百种之多,其中以氧化物、硅酸盐、磷酸盐、碳酸盐和氟碳酸盐类矿物中的稀土矿物为最多,作为复杂氧化物矿物的钽铌酸盐和钛钽铌酸盐类稀土矿物,在经济价值和矿物学理论方面具有特殊意义。由于矿物晶格中含有稀土和放射性元素而发生的矿物变生非晶现象,引起了矿物学者的极大兴趣。这些变生矿物亦称蜕变矿物,即自然界具有变生状态(metamict state)的矿物。矿物变生状态和变生作用(metamictization)是指具放射性的天然矿物、受矿物晶体内部 α 衰变损坏而晶格遭到破坏的现象,它仅限于原先是结晶的经过地质时期而后来晶格受损害的天然矿物,故它不同于准晶态(quasicrystalline),亦不同于非晶态(amorphous)和变晶态(metacrystalline)。

镧系收缩现象在结晶矿物学研究中意义重大,晶体结构的测定证实了镧系收缩的存在。结构测定中有离子半径和配位数的变化,一般说来,稀土的配位数变化于6~12之间,铈矿中的稀土为6,榍石中的稀土为7,磷钇矿、独居石中的为8,铈硅磷灰石中的为

9, 黄河矿中的为 10, 氟碳铈矿中的为 11, 铈铀钛铁矿中的为 12。稀土在矿物中的价态一般为 3 价, 二价状态者有铈和镱, 四价状态的有铀和钍。稀土在矿物中的类质同象现象普遍存在, 稀土可置换 Ca^{2+} , Th^{4+} , U^{4+} , Na^{+} , Zr^{4+} 等。在造岩矿物钙长石中的置换方式可能是: $\text{RE}^{3+} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ 或 $\text{RE}^{3+} + \text{Na}^{+} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$, 磷灰石中的置换方式可能为: $2\text{RE}^{3+} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$ 。在矿物中, 稀土有许多有意义的晶体化学问题尚待深入研究。

由于对稀土分析测试方法的要求, 促进了矿物化学和分析化学的发展。岩石矿物中的微量稀土分析方法首推中子活化, 中子活化稀土分析法对钇、铽效果较差, 这是由于钇、铽受中子激发后放出的不是 γ 射线而是 β 射线的缘故。对稀土有效的分析方法有: X 射线荧光光谱分析法, 原子吸收光谱分析法, 火花源质谱分析法, 电感耦合等离子体发射光谱分析法 (ICP-AES), 质谱同位素稀释分析法等, 至于矿物微区, 以电子探针分析最为有效。

当今世界稀土大矿, 首推中国白云鄂博、美国芒顿巴斯稀土矿; 50 年代开发、生产的氟碳铈矿精矿, 行销全球。印度和埃及都是砂矿, 澳大利亚新发现的奥林匹克铜铀稀土矿, 储量亦大。我国南方离子型稀土矿, 近年来一跃领先, 由于南方稀土品种齐全, 重稀土富, 且生产流程工艺简便, 受到普遍重视。

稀土矿产资源遍布于全国, 全国稀土大小矿床和矿化点有数百处之多, 各造山运动时期和各地质构造类型大小单元中均有产出, 稀土矿床工业类型和成因类型也是多种多样, 应有尽有。

时代的需要, 国家的要求, 研究稀土矿物, 必将促进地质科学的发展, 必将促进矿物学、岩石学、矿床学、地球化学、同位素地质学等各有关学科的发展, 同时必将为国家社会主义经济建设做出贡献。

作者

1996 年 8 月

目 录

序

自序

前言

第1章 稀土地质学和地球化学概述	1
1.1 引言	1
1.2 稀土在陨石中的含量和赋存状态	1
1.3 稀土在月岩中的赋存状态	3
1.4 地球上的稀土含量	3
1.5 地球上的稀土矿物和稀土在矿物中的形式	4
1.6 地球上岩石中的稀土与稀土矿化	5
1.7 关于稀土铈的情况	7
1.8 几点结论	7
第2章 中国稀土地质概况	8
2.1 中国稀土的地质空间分布特征	8
2.2 中国稀土的地质时间分布特征	8
2.3 中国稀土矿床成因分类	10
2.3.1 花岗岩、碱性花岗岩、花岗闪长岩及钠长石化花岗岩型稀土矿床	10
2.3.2 碱性岩型稀土矿床	12
2.3.3 火成碳酸岩型稀土矿床	12
2.3.4 夕卡岩型稀土矿床	12
2.3.5 伟晶岩型稀土矿床	12
2.3.6 变质岩型及沉积变质碳酸岩型稀土矿床	13
2.3.7 热液交代和热液脉型稀土矿床	13
2.3.8 沉积岩型稀土矿床	13
2.3.9 稀土砂矿	13
2.3.10 花岗岩风化壳型稀土矿床	14
2.4 结束语	14
第3章 稀土矿物学概论	15
3.1 稀土元素在矿物中的赋存状态	15
3.2 稀土矿物晶体化学和稀土矿物分类	17
3.2.1 稀土矿物的晶体化学及其类别	17
3.2.2 稀土矿物分类	18
3.3 各类稀土矿物及其化学式	19
3.4 地壳中稀土矿物出现频率的讨论	33

第4章 中国稀土矿物种类和中国稀土矿物学研究主要成果综述	37
4.1 中国稀土矿物种类	37
4.1.1 前言	37
4.1.2 中国稀土矿物特征	37
4.1.3 中国稀土矿物种、变种、系列、族和类	38
4.1.4 结束语	41
4.1.5 中国主国稀土矿物种类及其稀土含量	41
4.2 中国稀土矿物学研究主要成果述评	44
4.2.1 前言	44
4.2.2 中国稀土矿物学研究十大成果	45
第5章 氟化物、氧化物和钽铌酸盐类等中国稀土矿物各论	48
5.1 铈氟铈镧矿 Fluocerite-(Ce)(Tysonite)	48
5.2 含稀土的萤石 RE-bearing Fluorite	49
5.3 方铈石 Cerianite-(Ce)	50
5.4 方钍石 Thorianite	50
5.5 含铌锐钛矿 Niobian Anatase	51
5.6 钙钛矿及其有关变种 Perovskite and its Related Variety	51
5.7 铈铌钙钛矿 Loparite-(Ce)	51
5.8 镧铈钛铁矿及其有关矿物 Davidite-(La)and its Related Minerals	52
5.9 铈烧绿石及含稀土的烧绿石 Ceriopyrochlore-(Ce) and RE-bearing Pyrochlore	53
5.10 含稀土的细晶石 RE-bearing Microlite	55
5.11 褐钇铌矿(褐钇钶矿)族矿物 Fergusonite Group Minerals	57
5.12 褐钇铌矿和单斜褐钇铌矿 Fergusonite-(Y)and Fergusonite-beta-(Y)	58
5.13 铈褐钇铌矿和单斜铈褐钇铌矿 Fergusonite-(Ce)and Fergusonite-beta-(Ce)	62
5.14 钆褐钇铌矿和单斜钆褐钇铌矿 Fergusonite-(Nd)and Fergusonite-beta-(Nd)	64
5.15 黄钇钽矿 Formanite-(Y)	65
5.16 易解石族矿物 Aeschynite Group Minerals	65
5.17 铈易解石及其变种 Aeschynite-(Ce)and its Varieties	67
5.18 钆易解石及其变种 Aeschynite-(Nd) and its Varieties	69
5.19 钇易解石及其变种 Aeschynite-(Y)(Blomstrandine, Priorite)and its Varieties	72
5.20 铈铌易解石 Niobaeschynite-(Ce)	74
5.21 钆铌易解石 Niobaeschynite-(Nd)	76
5.22 黑稀金矿和复稀金矿族矿物 Euxenite and Polycrase Group Minerals	76
5.23 铌钙矿 Fersmite	79
5.24 铌钇矿(钶钇矿)及其变种 Samarskite-(Y)and its Varieties	80

5.25	铌钇铀矿(石川石) Ishikawaite	82
5.26	钛铀矿 Brannerite	83
5.27	斜方钛铀矿 Orthobrannerite	83
5.28	贝塔石(铌钛铀矿) Betafite	84
5.29	烧绿石族矿物 Pyrochlore Group Minerals	85
第6章	碳酸盐、氟碳酸盐、磷酸盐和砷酸盐等中国稀土矿物各论	87
6.1	碳铈钠石 Carbocearnite	87
6.2	黄菱铈铈矿 Burbankite	90
6.3	含钙的碳铈铈矿 Calcian Ancyrite-(Ce)	90
6.4	铈镧石 Lanthanite-(Ce)	91
6.5	氟碳铈矿及有关亚种 Bastnaesite and Related Subspecies	92
6.6	氟碳钙铈矿 Parisite-(Ce)	97
6.7	钕氟碳钙铈矿 Parisite-(Nd)	99
6.8	伦琴钙铈矿 Roentgenite-(Ce)	100
6.9	新奇钙铈矿 Synchysite-(Ce)	101
6.10	新奇钙铈矿 Synchysite-(Y)(Doverite)	101
6.11	氟碳钡铈矿 Cordylite-(Ce)	102
6.12	黄河矿 Huanghoite-(Ce)	104
6.13	氟碳铈钡矿 Cebaite-(Ce)	108
6.14	钕氟碳铈钡矿 Cebaite-(Nd)	112
6.15	中华铈矿 Zhonghuacerite-(Ce)	112
6.16	白云鄂博矿及其变种 Baiyuneboite-(Ce) and its Ca-rich Variety	113
6.17	未命名新矿物及其变种 Unnamed New Mineral and its Sr-rich Variety	115
6.18	独居石 Monazite-(Ce)	117
6.19	钕独居石 Monazite-(Nd)	120
6.20	富钍独居石 Cheralite	121
6.21	磷钇矿 Xenotime-(Y)	122
6.22	磷铝铈矿 Florencite-(Ce)	124
6.23	水磷钙钍石 Brockite	125
6.24	水磷镧矿 Rhabdophane-(La)	126
6.25	水磷铈矿 Rhabdophane-(Ce)	126
6.26	磷灰石和含稀土磷灰石 Apatite and RE-bearing Apatite	127
6.27	砷钇矿 Chernovite-(Y)	129
6.28	大青山矿 Daqingshanite-(Ce)	131
第7章	硅酸盐、钛硅酸盐和硼硅酸盐等中国稀土矿物各论	133
7.1	褐帘石及其变种 Allanite or Orthite and its Varieties	133
7.2	含稀土的符山石 RE-bearing Vesuvianite	137
7.3	含稀土的锆石 RE-bearing Zircon	138
7.4	含稀土的钍石 RE-bearing Thorite	140

7.5	铁钍石 Ferrian Thorite	140
7.6	含钇的钍石 Y-bearing Thorite	140
7.7	含稀土的榍石 RE-bearing Sphene or Titanite	141
7.8	铈钇矿 Thortveitite	143
7.9	含稀土的石榴子石 RE-bearing Garnet	143
7.10	硅铈钇矿和铈硅铈钇矿 Gadolinite-(Y) and Gadolinite-(Ce)	144
7.11	铈兴安矿和钇兴安矿 Hingganite-(Ce) and Hingganite-(Y)	147
7.12	赛马矿 Saimaite	148
7.13	硅铈铈矿及其变种 Chevkinite-(Ce) and its Varieties	149
7.14	钛硅铈矿 Perrierite	152
7.15	包头矿 Baotite	155
7.16	钡铁钛石 Bafertisite	157
7.17	硅镁钡石 Magbasite	158
7.18	带云母 Taeniolite	159
7.19	硅铈石(铈硅石) Cerite	160
7.20	硅稀土矿 Tornebohmite	161
7.21	层硅铈钛矿和绿层硅铈钛矿 Mosandrite and Rinkite (or Rinkolite)	162
7.22	异性石 Eudialyte	163
7.23	铈硅磷灰石、钇硅磷灰石和它们的变种 Britholite-(Ce), Britholite-(Y) and their varieties	165
7.24	菱黑稀土矿 Steenstrupine	168
7.25	硼硅钡钇矿 Cappelenite	169
7.26	硼硅钇钙石 Hellandite-(Y)	170
7.27	菱硼硅铈矿(铈硼硅石) Stillwellite-(Ce)	172
第8章	稀土与变生矿物学研究	173
8.1	变生矿物的含义	173
8.2	变生矿物种类及变生原因探讨	173
8.3	变生矿物的变生程度分级	175
8.4	变生矿物的产状及共生组合	176
8.5	变生矿物化学组成中稀土铈钍百分含量(wt%)	176
第9章	中国稀土矿物产状成因和若干稀土矿床地质简介	180
9.1	中国稀土矿物产状成因	180
9.2	中国若干稀土矿床地质简介	182
9.2.1	白云鄂博稀土-铁-铈矿床地质矿物简介	182
9.2.2	庙坪稀土矿地质简介	189
9.2.3	微山稀土矿地质简介	189
9.2.4	兴安稀土矿地质简介	191
9.2.5	凤城赛马碱性杂岩体地质简介	191
9.2.6	冕宁稀土矿地质简介	191

9.2.7 甘肃桃花拉山稀土矿地质简介	193
9.2.8 福建洋墩稀土矿地质简介	195
9.2.9 云南迤纳厂一带稀土矿地质简介	195
9.2.10 新疆瓦吉尔特格火成碳酸岩地质简介	196
9.2.11 山西紫金山碱性杂岩体地质简介	196
9.2.12 南方离子型稀土矿地质矿物简介	198
第 10 章 我国铌钽矿物学研究前景刍议	202
10.1 世界铌钽矿产资源和现采工业矿物简介	202
10.2 铌钽矿物学类别	202
10.2.1 正钽铌酸盐类矿物	203
10.2.2 偏钽铌酸盐类矿物	203
10.2.3 焦钽铌酸盐类矿物	204
10.2.4 其他简单和复杂氧化物类矿物	205
10.2.5 硅酸盐类矿物中钛铌锆矿物组合	205
10.3 白云鄂博铌钽矿物研究回顾	206
10.4 展望我国铌钽矿物研究前景	207
参考文献	208
跋	216
附录 1 61 号元素与物质组成变异的关系	218
附录 2 稀土及其在国民经济建设中的地位	223
中国稀土矿物(包括个别有关矿物)名称索引	228
图版照片说明	233

第 1 章 稀土地质学和地球化学概述

1.1 引言

稀土成矿是地球物质发展、演化的结果,要了解地球中稀土物质演化的详细过程,首先要了解类地行星中稀土地质演化的一般情况。

靠近地球类似地球的行星,谓之类地行星,它们的发展、演化类似地球,研究它们有助于认识地球,研究它们中的稀土演化有助于认识地球中的稀土演化。

以来自小行星带的陨石为例:众所周知,陨石分为三大类,即石陨石、石铁陨石、铁陨石。稀土与石陨石关系密切。在石陨石中又分为两大类,即球粒陨石和无球粒陨石,每一稀土在球粒陨石中的丰度不足百万分之一,个别少者不足千万分之一。

陨石中的含钙矿物,一般是作为稀土的赋存矿物。但作为稀土的独立矿物,在陨石中尚未发现。

月岩的研究晚于陨石,月岩的研究大大推进了当代矿物学、岩石学的发展,对于认识月球物质演化取得重要进展。水星、金星、火星的物质演化问题,虽由于实物样品的获得较困难,但由于遥控探测技术的进步,也取得一些成果。

研究陨石、月岩和地球岩石中的稀土及其含量变化,研究陨石、月岩和地球上各类地质体中的稀土矿物和含稀土的矿物,将有助于对稀土地质、矿物演化规律的认识。

自然界中最活泼的金属是碱金属,其次是碱土金属,再其次便是稀土金属;了解碱金属和碱土金属在自然界的发生、发展和演化,对于了解稀土的发生、发展和演化也有重要的借鉴意义。火成岩岩石学中的碱性系列和钙碱性系列岩石分类,矿床学上的钠交代和钾交代成矿作用,都是了解地质体发展演化的重要方法。

陨石、月岩和地球岩石中的稀土,有的呈分散性杂质,有的在元素间以类质同像方式置换,有的则形成独立的稀土矿物,本文的范围则偏重于后两种形式之间的论述。

1.2 稀土在陨石中的含量和赋存状态

人们往往把陨石的物质组成比作地球的原始物质组成。关于陨石中的稀土,进行了大量分析,积累了许多资料,海尔曼(Herrmann,1970)取 22 个球粒陨石的 26 个分析和 9 个球粒陨石的 1 个混合样的平均值,中村升(Nobora Nakamura,1974)则取 10 个普通球粒陨石的平均,后来艾文逊等(Evensen et al.,1978)都提出了各自的数值,代表球粒陨石中稀土的平均含量,由于所分析球粒陨石的种类、数量和部位,以及所采用分析方法的不同,而出现了平均值的差异,但他们的数据都是可信的。兹将这些数据列于表 1-2-1 中。

表 1-2-1 球粒陨石中的稀土丰度($\times 10^{-6}$)

稀土元素	海尔曼 (1970)	中村升 (1974)	艾文逊等 (1978)
⁵⁷ La	0.32	0.329	0.236
⁵⁸ Ce	0.94	0.865	0.616
⁵⁹ Pr	0.12		0.0929
⁶⁰ Nd	0.60	0.930	0.457
⁶¹ Pm			
⁶² Sm	0.20	0.203	0.149
⁶³ Eu	0.073	0.077	0.056
⁶⁴ Gd	0.31	0.276	0.197
⁶⁵ Tb	0.05		0.0355
⁶⁶ Dy	0.31	0.343	0.245
⁶⁷ Ho	0.073		0.0547
⁶⁸ Er	0.21	0.225	0.160
⁶⁹ Tm	0.033		0.0247
⁷⁰ Yb	0.19	0.220	0.159
⁷¹ Lu	0.031	0.0339	0.0245

稀土与石陨石关系密切。石陨石又分为两大类,即球粒陨石和无球粒陨石。稀土在球粒陨石中的含量已如上述。关于无球粒陨石,贫钙的顽辉石无球粒陨石含总稀土 5.6×10^{-6} , 贫钙的紫苏辉石无球粒陨石中含总稀土为 0.43×10^{-6} 到 2.6×10^{-6} , 说明贫钙无球粒陨石中稀土含量甚微。而在富钙无球粒陨石中,稀土含量显著增加,在富钙的透辉石橄榄石无球粒陨石中,总稀土含量为 18.3×10^{-6} 到 19.8×10^{-6} , 在富钙的辉石斜长石无球粒陨石中,稀土总量为 45.5×10^{-6} 到 79.2×10^{-6} , 由此可以看出:在无球粒陨石中稀土富集与钙含量的增长密切相关,也就是稀土与钙为相同趋向。

下列陨石中的含钙矿物,可以作为稀土的赋存矿物:

硫化物的褐硫钙石 (Oldhamite) CaS

碳酸盐的方解石 CaCO_3 和白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

磷酸盐的磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, 白磷钙石 (Whitlockite) $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 钠钙镁磷石 (Brianite) $\text{Na}_2\text{CaMg}(\text{PO}_4)_2$, 磷镁钠石 (Penethite) $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{PO}_4)_2$ 和磷镁钙石 (Stanfieldite) $\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{PO}_4)_6$

硅酸盐的透辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 普通辉石 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, 碱锰闪石 (Richterite) $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_3(\text{Mg}, \text{Mn})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 和斜长石 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8$ 。

作为 H5 型球粒陨石的吉林陨石情况是这样:中国科学院原子能研究所对吉林陨石进行的中子堆活化分析表明,每一稀土与球粒陨石中的平均值相近,有意义的是:陨石的非磁性部分为含稀土高,而磁性部分含稀土低,前者比后者约高出 2.2 倍。众所周知,磁性部分主要是铁镍,故没有稀土的存在位置。非磁性部分为硅酸盐等造岩矿物,有稀土存在的场所。此外,钨在吉林陨石中的含量没有异常,这也从另一方面表明了类地行星的原始物质组成的情况。

表 1-4-2 列出了吉林陨石中个别稀土含量情况。

陨石中金的挥发性最强,其次是铂族元素,再次是钴和镍,稀土是陨石中最难挥发的金属。

1.3 稀土在月岩中的赋存状态

稀土在月岩中的含量一般是球粒陨石中的数十倍至百余倍,仅在个别月岩中达数百倍。有的月岩和月壤中具轻稀土逐渐增多的趋势。铀在多数月岩中是亏损的,仅在个别月岩中富集(如高地玄武岩 15455,斜长岩 68501)。

下列月岩矿物中可以赋存稀土:

硅酸盐矿物:斜长石 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_6$, 含钙的各种辉石 ABSi_2O_6 , 透辉石、钙铁辉石、普通辉石,以及三斜铁辉石(Pyroxferroite) $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 和静海石(Tranquilityte) $\text{Fe}_8^{2+}(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$

磷酸盐矿物:磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 和白磷钙石 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

氧化物矿物:钙钛矿 CaTiO_3 和钛锆铈矿(Zirkelite) $(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Ce})\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_7$

静海石的产状很有意义,它结晶于月球玄武岩的晚期阶段,故而有稀土和锆的进入。钛锆铈矿在地球上也是稀有矿物,月岩中能够产出,反映了月球物质演化的过程和阶段,具有重要指示意义。

1.4 地球上的稀土含量

稀土元素在原始地幔和超基性岩橄榄岩中含量甚微,在基性岩辉长岩和玄武岩中稍有富集,在地壳及地壳发育的酸性岩花岗岩中则较多富集,特别是碱性岩浆岩中更加富集(表 1-4-1)。

表 1-4-1 稀土元素在各类地质体中的平均含量($\times 10^{-6}$)

稀土元素	地幔	橄榄岩	辉长岩	玄武岩	地壳	花岗岩
Y	4.47	5.9	30.4	29.1	33.0	34.0
La	0.70	6.7	16.1	15.8	30.0	60.0
Ce	1.80	12.7	31.9	31.9	60.0	100.0
Pr	0.27	1.1	5.1	4.8	8.2	12.0
Nd	1.34	4.0	17.7	19.7	28.0	46.0
Sm	0.44	0.9	3.7	4.2	6.0	9.0
Eu	0.17	0.3	1.3	1.4	1.2	1.5
Gd	0.58	0.9	4.0	5.2	5.4	9.0
Tb	0.11	0.2	0.8	0.8	0.9	2.5
Dy	0.72	1.1	4.1	4.7	3.0	6.7
Ho	0.16	0.2	1.1	1.0	1.2	2.0
Er	0.47	0.5	2.2	2.9	2.8	4.0
Tm	0.70	0.07	0.6	0.5	0.48	0.3
Yb	0.48	0.5	1.8	2.7	0.3	4.0
Lu	0.07	0.6	0.3	0.4	0.5	1.0
Sc		15.0		30.0	22.0	14.0

地壳中稀土含量约为地壳重量的 0.01% ~ 0.02%, 其中, 镧、铈、钕、钇在火成岩和地壳上部的丰度, 比钨、钼、钴、铅都多。花岗岩质岩浆岩中, 原子序数小于钨之稀土, 愈趋向富集, 而在玄武岩中, 则无此趋向。页岩中, 轻稀土富集。整个地壳中, 原子序数小之稀土, 趋向富集(表 1-4-2)。

表 1-4-2 稀土的陨石丰度和地壳丰度比较

稀 土 元 素	球粒陨石平均 ¹⁾ ($\times 10^{-6}$)	吉林陨石 ²⁾ ($\times 10^{-6}$)	地壳克拉克值 ³⁾ (wt%)	增长倍数 (克拉克值/陨石)
⁵⁷ La	0.32	0.46	3×10^{-3}	106
⁵⁸ Ce	0.94	1.41	6×10^{-3}	156
⁵⁹ Pr	0.12		8.2×10^{-4}	146
⁶⁰ Nd	0.60	0.65	2.8×10^{-3}	214
⁶¹ Pm				
⁶² Sm	0.20	0.32	6×10^{-4}	333
⁶³ Eu	0.073	0.10	1.2×10^{-4}	608
⁶⁴ Gd	0.31		5.4×10^{-4}	574
⁶⁵ Tb	0.05	0.10	9×10^{-5}	555
⁶⁶ Dy	0.31	0.40	3×10^{-4}	1033
⁶⁷ Ho	0.073		1.2×10^{-4}	608
⁶⁸ Er	0.21		2.8×10^{-4}	750
⁶⁹ Tm	0.033		5×10^{-5}	660
⁷⁰ Yb	0.19	0.32	3×10^{-5}	6333
⁷¹ Lu	0.031	0.04	5×10^{-5}	620
³⁹ Y	1.96		3.3×10^{-3}	593

1) 据 A. G. Hermann, 1970

2) 据中国科学院原子能研究所, 1979

3) 据 Taylor, 1964

地幔物质中便没有这种情况, 库拉塔等(Kurata et al., 1980)研究了奥地利碧玄岩中超镁铁包体内辉石的稀土分配后表明, 无论是斜方辉石中, 还是单斜辉石中, 稀土分异均不明显。

稀土在地质体中, 一经存在便很少受地质作用所左右, 故人们往往把稀土作为示踪元素对待(Tracer elements)。

在几次大的地质事件中, 除铈异常外, 表现出稀土的异常, 如二叠纪与三叠纪间的地层中, 白垩纪与第三纪间的地层中, 都发现有稀土异常。

1.5 地球上的稀土矿物和稀土在矿物中的形式

自然界中, 稀土矿物和含稀土的矿物有数百种之多, 含 RE_2O_3 在 0.1% 以上的矿物有二三百种, 一般造岩矿物中均不等量地含有稀土元素。

自然界中, 稀土的主要矿物类别是氟化物、氧化物和氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐, 个别呈硫酸盐或硼酸盐矿物出现。

稀土以离子化合物的形式出现于自然界的矿物中, 稀土的出现, 受离子大小、价态和