

铯黑云母

—工业上获取铯和其它碱金属的可能来源

云母早已是工业生产稀碱金属的来源。在五十年代,美国从锂云母中提取铯、铷和锂;还有一些国家则从铁锂云母或锂云母贫矿石中用化学冶炼方法直接提取这些元素。远在三十年代,赫斯和费赫就确定了美国南达科塔伟晶岩中的黑云母含铯非常高(Cs_2O 3.12%)。

作者于五十年代初,在研究某些稀有金属花岗岩伟晶岩时多次遇到产于含角闪石岩石中的岩脉,在其外接触带上次生黑云母广泛发育。黑云母化很久前就是一种可靠的找矿标志,尤其是在详细勘探阶段更是如此。

但是,只是在近几年,随着从矿物原料中提取稀有元素的化学冶炼方法的发展,铯黑云母才引起了人们的注意,它可能成为稀碱金属的来源。

近来,在苏联欧洲部分和西伯利亚发现了几个

伟晶岩矿点,在其外接触带上有铯的富集,值得特别重视。

在某些稀有金属伟晶岩田中查明,黑云母化形成的晕圈很广泛。伟晶岩产于角闪岩中,其外接触带有强钠长石化的含钼锂辉石伟晶岩发育。伟晶岩的围岩——基性岩石局部已变为细粒、近于单矿物的黑云母岩石,由70~85%的黑云母以及石英、角闪石残体、电气石,有时还有萤石、磷灰石等副矿物组成。这些岩石可称为云母岩。研究工作表明,云母岩中的大部分黑云母含铯很高。这些岩石中铯的氧化物含量从十分之几到3%,比伟晶岩本身的含量高得多。肉眼观察,云母分为褐色和浅绿-灰色两种。褐色黑云母的微化全分析结果列入下表。浅绿-灰色黑云母不含铯。

铯黑云母的化学成分(%)

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	Cs_2O	Rb_2O	H_2O^+	H_2O^-	F
38.11	0.31	11.57	14.67	7.84	0.31	8.66	0.54	0.69	4.50	0.66	5.97	1.10	2.63	0.00	3.1

下边举一个铯黑云母矿床的例子。矿床为一陡倾(60°~90°)伟晶岩脉带,大致呈南北走向,面积 $2.5 \times 0.5 = 1.25$ 平方公里。伟晶岩体为典型脉状,具膨胀收缩和分枝复合现象。脉长几十米至1500米,厚几十厘米到30~40米。岩脉集结成几个厚20~40米的脉束,其中伟晶岩体积占40~50%,围岩占50~60%。岩脉主要由成分不定的微粒、细粒石英-钠长石和石英-微斜长石-钠长石-锂辉石等矿物组合构成,结构变化不定(从细晶到伟晶)。石英-白云母及其他矿物组合少见。这些组合在空间上无严格的规律,无论沿脉的厚度或走向或者倾向,都是如此。伟晶岩的矿物成分(%):钠长石35~45,石英30~35,微斜长石15~20,锂辉石8~13。绿柱石、锡石、钼铁矿、石榴石、磷灰石为常见矿物。个别区段有白云母、蓝黑色电气石、铯榴石、磷铝石等。这些脉中发现少见的锰重钼铁矿、锡钼矿、Старингит等钼酸盐矿物。伟晶岩中碱金属和稀有元素含量(%)为: K_2O 2.5~2.8, Na_2O 4~4.5, Li_2O 0.6~0.8, Rb_2O 0.11, BeO 0.04, Ta_2O_5 0.017, Nb_2O_5 0.010, SnO 0.08。在矿脉相当大的面积中伟晶岩内铯氧化物

含量可达0.6%,个别样品可达2%,平均不超过0.1%。按共生组合分类,矿床的大多数伟晶岩应属于微斜长石-钠长石类(含锂、铯矿化)第二亚类。这些岩脉与典型含锂辉石、铯榴石的微斜长石-钠长石伟晶岩的区别是:1)没有明显的分带;2)几乎不存在含铯伟晶岩特有的锂云母和玫瑰色或多色电气石;3)岩脉陡倾乃至直立,而世界上最大铯榴石伟晶岩的产状多平缓。

伟晶岩赋存于沉积-变质岩层中。后者由石英-黑云母(局部含有不少石榴石或红柱石)和石英-黑云母-角闪石页岩以及角闪岩互层构成。岩脉与围岩呈锐角不整合。外接触带岩石蚀变表现为黑云母化、电气石化、白云母化、硅化、钠长石化和锂闪石化,尤以黑云母化最明显。脉壁附近,新生黑云母含量达岩石总体的30~50%,离脉7~10米处渐减至5~10%。

铯黑云母组成浅褐色掌状鳞片集合体,长0.2~0.6,有时可达1~2毫米。镜下明显看出黑云母主要沿角闪石发育,少数沿原生黑云母发育。提纯的铯黑云母化学成分的特点是:Li、Rb、Cs、Mg、F增高,而K、Fe、Si、Al降低。铯黑云母

中 Cs_2O 1.5~4.10%, Rb_2O 0.7~1.42%,
 Li_2O 0.4~0.7%, K_2O 6~6.5%。

在外接触带的蚀变带中, 单个样品铯含量变化在0.01~2%之间, 从整体来说, 从脉壁到离脉5~10米处, 铯含量相应地由0.5~2%减至<0.1%, 递减很规律, 这是因为, 随着离脉距离的增加既减少了新生黑云母, 也减少了其中的稀有金属。

在某些已发现的伟晶岩脉束外接触带中, 铯黑云母中的铯有时大大超过世界上最大的铯榴石、锂云母矿床的铯储量。未经预选的矿石(样品含铯0.5%)实验室工艺试验表明: 原则上能用化学工艺加工方法几乎把全部稀碱金属和钾都提取出来。

含铯、铷和锂的外接触带位于钽、锡、锂、铍工业伟晶岩的旁侧, 在露天开采伟晶岩的同时, 可顺便开采铯黑云母。

形成铯黑云母工业富集的基本有利条件是:

1. 有含角闪石围岩(角闪石页岩、片麻岩、角闪岩、辉长岩等)存在, 因为由角闪石易形成新生黑云母。

2. 含锂-铯矿化的微斜长石-钠长石伟晶岩广泛发育, 当有此种共生类型的低温岩脉存在, 即脉体中钠长石多于微斜长石, 无早期花岗岩、文象结构(若无变文象结构带则更好)时, 对生成大量铯黑云母尤其有利。

3. 在确认有铯富集的伟晶岩(带、田)内, 钠长石或钠长石-锂辉石型矿脉的外接触带也能聚集大量铯黑云母, 虽然这里的云母含铯不如微斜长石-钠长石伟晶岩附近那样高。

4. 伟晶岩形成的不稳定构造环境, 使铯和其他元素带进围岩, 从而有利于铯黑云母的形成。这种不稳定环境的表现, 不仅在于脉的分带差, 矿内角砾、穿插现象、自变质作用发育, 而且还在于脉的形态复杂以及伟晶岩田(或束)的特征构造, 即伟晶岩密集于长期构造作用的狭窄地带内。

5. 与仅见于古老伟晶岩中的大而富铯榴石、锂云母矿床的区别是: фанерозой 伟晶岩田通常呈大量小而贫的脉体形成于不稳定构造环境为其特征, 这对形成铯黑云母的工业富集有利, 因为黑云母化正是在弱矿化的薄脉附近广泛发育。所以, 那些研究程度很高而且发现大而富的铯榴石、锂云母矿床希望不大的伟晶岩地区, 应在对古老伟晶岩进行工作的同时, 对铯黑云母也要进行检查。

李慈云据 <Доклады АН СССР>, 1972, сер. геология, Том. 206, №№1, 2, 3 和 <Разведка и охрана недр>, 1972, №8 编译。

岩石中氟化物的分析及 其在地质找矿上的应用

引言

虽然地质及地球化学工作者对形成岩浆-热液矿床的组份(如硫、氟、水)的重要性日益感到兴趣, 但对除氟以外的其它卤素却注意不够。卤素中氟是最丰富的, 除可能参与某些热液过程以外, 它是为数不多的地球化学直接找矿中一种有价值的元素。

直到现在, 地质样品的氟化物* 都是在手续烦琐的蒸馏分离以后用滴定法和分光光度法分析。大约在六年前氟化物离子选择电极问世以后, 发表了许多采用这种探测器的专门方法。英格拉姆与梅提出对硅酸盐和磷酸盐进行蒸馏分离, 再用氟化物探测器作为终点检测器进行精密的滴定分析。下面介绍一种标准的加入法(不需要蒸馏), 得出的结果与发表的标准岩石的值很吻合。为了证明一次典型测量中获得的氟化物值的范围, 作者曾将此方法用在某一个锡矿。

分析方法

设备

奥里昂401型PH计刻度经过展宽的毫伏表; 奥里昂氟化钨固体晶体电极; 套管型甘汞参考电极; 能容纳6~8个样品、保持600℃的烘箱(野外则用本生灯和乙炔发生器)。

分析手续

称0.1克试样(-200网目)放入40毫升镍坩埚中。加10片氢氧化钠。放入620°±10°的马弗炉中20分钟。取出坩埚冷却, 加蒸馏水至坩埚半满, 静置10分钟, 搅拌除去粘附的块状物, 冲洗坩埚中所盛物质倾入250毫升的塑料烧杯内, 在搅拌过程中一滴滴地加入浓硝酸, 直到所有胶凝的沉淀物(通常呈棕色)恰好溶解完为止。加45克柠檬酸铵并用蒸馏水稀释到100毫升。加10片氢氧化钠, 放在磁力搅拌器上以中等速度搅拌至固体溶解。将电

* 氟化物一词在这里用来表示氟, 因为选择离子电极只对以氟离子存在的那一部分的总氟量有反应。在本文分析手续一节中所描述的方法是将岩石所有的氟试验溶液中变成氟化物。