

网 顶 石

——独居石族矿物的新变种

·冯连顺·

网顶石是1954年10月在我国某钨矿采矿时为群众所发现。1955~61年,冶金地质223队、910队、935队等先后对该矿床进行过工作。1957年××有色金属矿务局对该矿物进行过化验,××省冶金地质分局检验所做过鉴定。1958年秋,苏联A·A·别乌斯将矿物标本带回国做过化学全分析(表3)。1959年,××省冶金研究所、地质局实验室也曾分别对该矿物作过一些研究。网顶石曾被认为是“富含钽磷硅酸盐类的新矿物”、“磷钽石(Smirnovskite)”等。但由于工作局限,始终未得出确切结论。

多年来,笔者陆续对该矿物进行了一些研究,并得到不少兄弟单位的大力协助。现将研究结果报道如下。

地质产状及共生矿物

网顶石产于气成高温热液黑钨石英脉中。矿脉赋存于受中生代末期花岗岩侵入的前泥盆纪以板岩为主的变质岩层及花岗岩体内。矿脉中矿物具有明显的分带性,网顶石富集于云母带中,特别是与围岩的接触处。

共生矿物有黄玉、萤石、石英、黑钨矿、斜方锆铁矿、毒砂、黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿和碳酸盐类矿物等。

物理性质

网顶石一般以黄绿色为主,亦有呈猪肝色者。条痕白色、黄褐色。油脂~暗淡光泽。解理不显著,有不规则裂纹。断口贝壳状,多数呈不规则块状,颗粒大小一般为1~2厘米,大者可达6~7厘米。表面氧化后有黄褐色薄膜。

经X光单晶分析,晶体光性方位测定及色散研究,网顶石属单斜晶系(过去误认为斜方晶系)。晶体保存良好者单斜锥与柱体结合(照片,图1),以(100)及(101)面最发育,(110)面次之。

比重:4.05~4.37。硬度:新鲜者 $H=258\text{kg/mm}^2(\pm)$, $H_o=4.5\text{kg/mm}^2(\pm)$;风化者 $H=162.4\text{kg/mm}^2$, $H_o=3.7\text{kg/mm}^2$ 。具弱电磁性。有较强之放射性,猪肝色者可达550γ(比值为3)。

光学性质

偏光镜下为浅黄色,边缘有黑色污点。不具多色性。纵切面斜消光, $C\wedge Ng=68^\circ$ 。二轴晶, $2V(+)=2\sim14^\circ$ 。折光率 $Ng=1.758\pm0.001$, $Nm=1.728\pm0.007$, $Np=1.701\pm0.008$ 。 $Ng-Np=0.049\sim0.057$ 。



单斜锥体网顶石(原大)

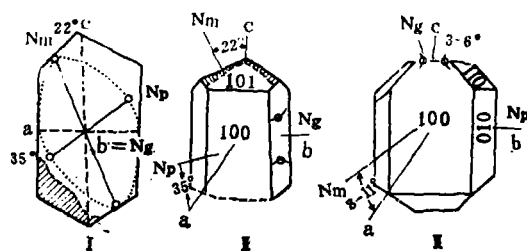


图1 网顶石与独居石之比较

I、II—网顶石之晶形和光性方位;

III—独居石之晶形与光性方位

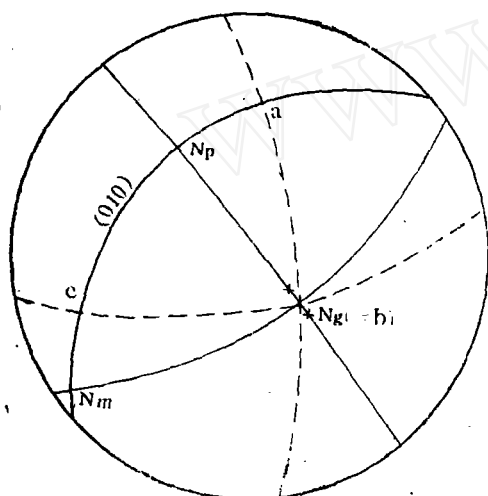


图2. 网顶石晶体光性方位赤平投影

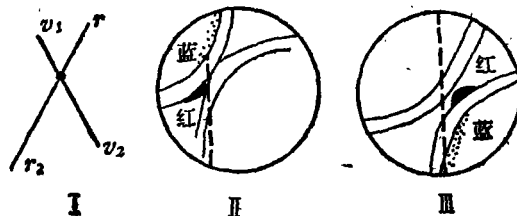


图3 网顶石色散特征

I —交叉状的交点;

II、III— $\perp B_{\times a}$ 交叉色散现象

选切(010)面在旋转台上测定光性方位, 标定结晶轴a, c及光学主轴位置(图2)。Nm $\wedge$ C=22°, Np $\wedge$ a=35°; 则 Ng=b, Nm、Np $\parallel$ (010)。三个光学主轴, 仅有一个与一个二次对称轴(b)重合, 对称主切面(010)与光率体面NmNp重合; 加之晶体测量表明, 结晶轴a, b, c三轴不等, 其夹角 $\beta=103^\circ \pm$, $\alpha=91^\circ$, $\gamma=89^\circ$, 证明为单斜晶系。

根据何伦(Allen, 1956)、格莱斯顿(Gladstone)、代尔(Dale)公式:

$$\frac{N-1}{d}=K, \text{ 对比实测与计算值之结果。}$$

化验样品实测密度 $d=4.20$, 实测折光率

$$N = \frac{Ng + Nm + Np}{3} = 1.729 \pm, \text{ 据实测 } N$$

及按拉森(Larsen)、别尔曼(Berman)化学分析计算得出 $K=0.1736$, 求得 $d=4.193$ 。 $d_{\text{实测}} - d_{\text{计算}} = 4.20 - 4.193 = 0.007$, $N_{\text{实测}} - N_{\text{计算}} = 1.7291 - 1.729 = 0.0001$ 。这表明各种鉴定数据与化学分析是吻合的、可信的。

网顶石具交叉色散。Ng为光轴面锐角等分线, Ng位置不变, 各色光轴面围绕锐角等分线旋转。红与紫光轴面以锐角等分线(Ng)为交叉状的交点(图3(I)), 红 $2V(+)=6\sim 8^\circ$, 紫 $2V(+)=10\sim 14^\circ$, $\gamma > v$; 亦见 $v > \gamma$ (红 $2V(+)=8^\circ$,

紫 $2V(+)=2^\circ$)。⊥Bxa的干涉图(图3(I)、(II))在较厚的薄片清晰,虽 $2V(+)$ 小,弯带内仅见有色边,在对应或平行线上找不到红或紫光轴,红、紫光轴又不一条线上,延伸则是交叉状,为交叉色散。

不同晶系的晶体具有不同性质的色散。斜方晶系晶体为斜方色散,或称光轴色散。网顶石具交叉色散,说明是单斜晶系,亦区别于独居石之垂直锐角等分线的水平色散。

反光镜下,反射色为灰色。以闪锌矿为标准($R=17\%$),实测反射率 $R=7.14\%$ ($\gamma=39^\circ$, $\theta=42^\circ$)。网顶石为透明矿物,按吸收率 $K=0$,由费涅尔公式 $R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ 计算, $R_g=7.5\%$, $R_m=7.2\%$, $R_p=6.7\%$, $R_n=7.1\%$,与实测结果基本近似。

X光分析

晶胞参数 $a_0=6.74\text{\AA}$, $b_0=7.00\text{\AA}$, 轴角 $\beta=103^\circ31'$, 空间群 $P2_1/n$ (北京地质学院X光实验室, 1964年), 属单斜晶系, 与独居石等构。

由X光粉晶分析数据亦可看出与独居石等构。未加热的样品虽特征线条不好, 但主要线条(表1)与富钽独居石 $3.07(100)$; $3.26(90)$; $2.86(90)$ 相似; 加热样品的特征线条和报道的苏联某与花岗岩有成因关系热液矿床中的硅钽石 $1.93(6)$; $1.64(5)$; $3.14(3)$; $1.93(5)$; $1.62(4)$; $3.07(4)$ 相似。

差热分析

经差热分析, 网顶石于 150°C 时出现一个明显的吸热谷; 黄颜色的样品于 668°C 放热, 为结晶温度; 含杂质的样品于 420°C 放热, 可能为赤铁矿化, 低价铁变高价铁所

致。总之无太明显的放热反应, 区别于一般独居石的平直曲线。

失重 用一克样品经热重分析在 25°C 左右开始脱水, $25\sim110^\circ\text{C}$ 时失重很小(1.2%), 为吸附水; 与化学分析 H_2O^- 含量(0.37%)大致相符。主要脱水区间为 $110\sim840^\circ\text{C}$, 表明水在矿物中主要是以 OH (H_2O^+)形式存在; 840°C 后, 基本恒量达 1000°C 。失重达 6% , 与化学分析($\text{H}_2\text{O}^-0.37\%$, $\text{H}_2\text{O}^+6.24\%$, 共 6.61%)基本相符。

为探讨水的存在状态, 矿物加热至 800°C 以上两小时, 其比重与折光率无明显变化。加热 1000°C 与未加热样品的X光粉晶分析晶格有变化(表1)。

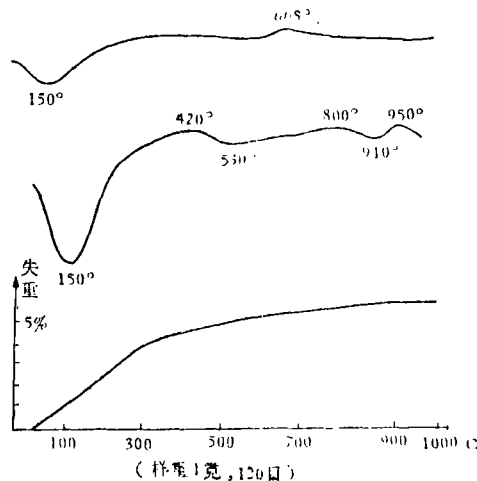


图4 网顶石的差热和失重曲线

化学性质

网顶石不溶于热 HNO_3 , 于热 HCl 、 H_2SO_4 中亦较难溶, 仅溶于热 HPO_4 中。

矿物的光谱半定量分析结果($\%$): $\text{Ce}>10$, $\text{La}>10$, $\text{P8}\sim10$, $\text{Th}>5$, $\text{Fe}0.3\sim0.8$, $\text{Al}0.3$, $\text{Mn}0.1\sim0.3$, $\text{Ca}0.1\sim0.3$, $\text{Si}0.1\sim0.2$, $\text{Ba}0.05$, $\text{B}0.02$, $\text{Mg}0.02\sim0.03$, $\text{Pb}0.03$, $\text{Be}0.005$, $\text{Bi}0.001\sim0.005$, $\text{Mo}<0.001$, $\text{Y}0.005\sim0.008$, $\text{Yb}0.001$, $\text{Cu}0.003$, $\text{Ti}\leq0.001$ 。

表 1

加				热				未				加				热			
1		2		3		4		5		6		7							
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
1	4.03	80	3.18	20	3.45	10	4.14	10	4.17	60	3.21	60	3.20						
1	3.45	40	3.02	90	3.21	20	3.51	20	3.49	70	3.02	100	3.02						
20	3.12	30	2.82	40	3.10	20	3.38	60	3.26	80	2.81	60	2.81						
50	3.04	30	2.74	30	2.85	50	3.26	70	3.14	100	2.13	100	2.13						
20	2.84	20	2.51	50	2.79	90	3.19	100	3.05	70	1.97	70	1.98						
5	2.57	20	2.35	10	2.42	60	3.06	80	2.84	90	1.85	90	1.86						
5	2.41	30	2.11	50	2.15	60	2.84	20	2.15	50	1.71	50	1.71						
70	2.10	100	1.94	100	1.98	60	2.76	100	2.13	90	1.67	80	1.68						
100	1.96	30	1.84	40	1.87	20	2.59	70	2.09	10	1.45	70	1.44						
80	1.95	30	1.72	30	1.77	20	2.22	60	1.98	30	1.32	50	1.35						
70	1.72	90	1.65	30	1.74	20	2.17	70	1.95	30	1.23	30	1.22						
100	1.68	30	1.59	100	1.69	30	2.12	40	1.88	20	1.44	20	1.13						
1	1.60	20	1.50	10	1.62	100	1.96	90	1.85	50	0.95	50	0.97						
5	1.52	30	1.32	60	1.54	40	1.86	50	1.73										
1	1.45	80	1.26	30	1.47	30	1.75	60	1.68										
10	1.32	50	1.23	60	1.40	30	1.73												
20	1.27	20	1.20	40	1.33	100	1.67												
10	1.23	80	1.12	30	1.31	10	1.70												
10	1.21	80	1.06	80	1.28	40	1.52												
45	1.13	60	0.98	80	1.25	30	1.45												
50	1.07	70	0.94	50	1.23														
5	1.02			10	1.20														
5	0.98			10	1.19														
60	0.94			10	1.18														
40	0.93			10	1.17														
中国科学院		地质部矿物																	
地质研究所四室		原料研究所		本				文											
1959		1959						本											

网顶石的化学成分见表2。由表2可见, 其为一高钍的稀土磷酸盐。因与独居石等构, 单位晶胞以4个O离子(与OH置换)、1个P离子、一个 ΣLa 结合; 即按 ABX_4 或 $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_8$ 通式构成。

据表2中之1分析值计算了矿物晶体化学式(表3)为: $(\text{Th}_{0.38}\Sigma\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.14}\text{Al}_{0.15}\text{Ca}_{0.12})(\text{P}_{0.42}\text{Si}_{0.08})(\text{O}_{2.22}\text{OH}_{1.78})_4$ 。表2中之2、3两个分析值未提供水的性质, 若不考虑 H_2O , 则其晶体化

学式分别为:

$(\text{Th}_{0.4}\Sigma\text{La}_{0.39}\text{Al}_{0.14}\text{Ca}_{0.13}\text{Y}_{0.01})(\text{P}_{0.4}\text{Si}_{0.15})\text{O}_4; (\text{Th}_{0.48}\text{TR}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}\text{Al}_{0.05})(\text{P}_{0.81}\text{Si}_{0.09})\text{O}_4$, 电价基本平衡, 阳离子有过剩(-0.03)。

网顶石富含钍, 不含铀可区别于与其相似的矿物, 含水量高, 使比重低于独居石族其它矿物。与独居石相比, 则 ThO_2 高而P低, CaO 、 H_2O 高; 与硅钍石比, 则 Ce_2O_3 、 CaO 高, ThO_2 、 SiO_2 、P低; 与铈磷钍石

表 2

矿物 成分 分析值(%)	网 顶 石 (本文所述产区)			独 居 石	磷钙钍矿	铈磷钍钍石	钙 钍 钍 石	磷 钍 石
	1	2	3	(世界)		(图伐)	(挪威)	(外贝加尔)
ThO ₂	39.46	41.40	41.1	0~28.2	51.12	40.56	59.39	51.20
Ce ₂ O ₃	7.70	8.44*	21.00	20.38~36.15	3.05	11.85	0.39	7.90
ΣLa ₂ O ₃	24.00	20.60		21.63~41.83		12.81		
ΣY ₂ O ₃	0.01	0.20		0~6.3				
P ₂ O ₅	11.85	16.35	19.65	20.16~30.10	28.78	10.00	0.23	17.80
U ₃ O ₈				0~0.27	UO ₃ 0.29 UO ₂ 1.23	1.63		0.10
SiO ₂	2.20	3.02	1.70	0~6.09	1.60	10.05	21.09	6.54
Fe ₂ O ₃	3.20	4.55	3.76	0~3.01	0.66	3.35		1.05
Al ₂ O ₃	2.60	2.42	0.90	0~3.43			1.02	0.79
PbO		0.04	0.14	0~0.87		0.34		
CaO	2.51	2.46	2.20	0~2.00	13.33	0.67	6.93	3.60
MgO			痕	0~1.18	痕		0.04	0.22
TiO ₂		0.05	0.07	0~3.14	0.12			
H ₂ O ⁺	6.24	7.64	8.20	0~1.75		6.46	9.39	6.87
H ₂ O ⁻	0.37							
其 它						1.98	1.40	6.24
合 计	100.14	98.73	100.02		100.18	99.70	99.84	102.61
分析者或资料来源	本文	××省冶金研究所 1959	苏联A. A. Бейс 1959 (××省地质局实验室资料)	文献资料	中科院贵阳所:《稀有元素矿物鉴定手册》 1972	A. C. Павленко等	郭承基:《稀土矿物化学》 1963	Григорьев等

*包括ΣLa在内。

表 3

成 分	分 子 数	氧 原 子 数	以 4 计 氧 原 子 数	阳 离 子 数	氧 以 4 计 的 阳 离 子 数	W K
CaO	448	448	0.12	448	0.12	0.24
PbO						
Ce ₂ O ₃	235	705	0.17	470	0.14	0.42
ΣLa ₂ O ₃	728	2184	0.62	1456	0.40	1.20
ΣY ₂ O ₃	1	8	—	2	—	
Fe ₂ O ₃ *	200	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	253	759	0.18	506	0.15	0.45
ThC ₂	1496	2992	0.76	1496	0.38	1.52
SiO ₂	366	732	0.17	366	0.08	0.52
P ₂ O ₅	833	4165	1.07	1666	0.42	2.10
H ₂ O ⁺	3444	3444	0.89	6888	1.78	1.78
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	
合 计		15432				

* Fe₂O₃按赤铁矿剔除, H₂O⁻为吸附水剔除。

比, Ce_2O_3 相似, P 、 Al_2O_3 、 CaO 高, 而 SiO_2 低。

网顶石稀土配分测定 $\text{La}22.72$, $\text{Ce}48$, $\text{Pr}5.70$, $\text{Nd}13.65$, $\text{Sm}3.50$, $\text{Eu}<0.2$, $\text{Gd}1.06$, $\text{Tb}<0.2$, $\text{Dy}0.98$, $\text{Ho}<0.2$, $\text{Er}0.84$, $\text{Tu}<0.2$, $\text{Yb}1.14$, $\text{Lu}<0.2$, $\text{Y}3.66$ 。其配分特点以铈族稀土为主, 配分类型与稀土配分基本一致。网顶石中 La/Nd 1.8, Ce/Nd 3.4, Pr/Nd 0.4, Sm/Nd 0.21, Gd/Nd 0.07, Dy/Nd 0.07, 各元素对比值与不同成因的独居石相比, 富 Pr , 高 Ce 。多数化学分析表明, 网顶石中 Ce^{4+} 与 Th^{4+} 含量呈反比关系, 反映了其间有广泛的类质同象置换。

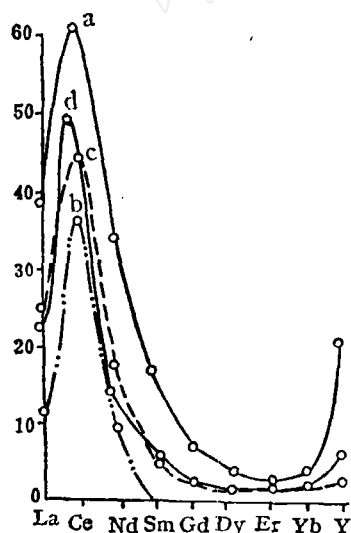


图5 独居石与网顶石中的稀土元素配分

- a—独居石的高值曲线;
- b—独居石的低值曲线;
- c—独居石的平均值曲线;
- d—网顶石的曲线

在自然界中, 已被揭示的独居石、磷钙钍矿 (Gheralite)、硅钍石 (Huttonite)、铈磷硅钍石 (Cerphosphorhuttonite), 以及硫独居石等, 可能属同一过渡系列成分复杂、类质同象置换广泛的矿物及其变种。其中, $\text{Th}^{4+}\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}\text{P}^{5+}$ (或 $\text{TR}^{3+}\text{P}^{5+}$)、

$\text{Th}^{4+}\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$ 相互置换。单斜晶系的 ΣCePO_4 类质同象置换是有限的, ThSiO_4 可置换 ΣCePO_4 , 并使晶格能增加。E. И. Семенов 等曾指出这种置换, 并将其视为独居石 (Mo)、硅钍石 (Hu)、富钍独居石 (Ch) 的不同比例类质同象产物。他们列举了一些矿物的成分比例, 如外贝加尔、中亚等独居石成分为: $\text{Mo}_{91}\text{Hu}_9$ 、 $\text{Mo}_{93}\text{Hu}_7$ 、 $\text{Mo}_{79}\text{Hu}_{21}$ 、 $\text{Mo}_{75}\text{Hu}_{11}\text{Ch}_{14}$, 印度磷钙钍矿 $\text{Mo}_{99}\text{Hu}_8\text{Ch}_{35}$ 。

磷钙钍矿是独居石族矿物中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$ 的完全类质同象。由上可概括为两个端元系列: ① $\text{Th}^{4+}\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}\text{P}^{5+}$; $\text{ThSiO}_4 \rightarrow (\text{Ce}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$
硅钍石 铈磷硅钍石

或 $(\text{Ce}_{0.5}, \text{Th}_{0.5}, \text{P}_{0.5}, \text{Si}_{0.5}, \text{O}_4) \rightarrow \Sigma\text{CePO}_4$ 或 $(\text{TRPO}_4, \text{LaPO}_4, \text{CePO}_4, \text{独居石})$

$\text{PrPO}_4, \text{NdPO}_4$); ② $\text{Th}^{4+}\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ce}_{0.4} \sim 0.8 \text{Th}_{0.4} \sim 0.6 \text{P}_{0.4} \sim 0.6 \text{O}_4 \rightarrow \Sigma\text{CeP}_2\text{O}_4$ 。可
磷钙钍矿 独居石

见磷钙钍矿与硅钍石为两个端元组分。

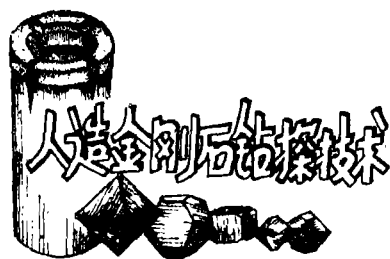
一些研究者还曾注意到独居石族矿物的含水变种及含水性, 并列出了一些晶体化学式。如磷钙钍矿 $(\text{Ce}_{0.4}\text{Th}_{0.29}\text{Ca}_{0.27}\text{Pb}_{0.02}\text{V}_{0.02})(\text{P}_{0.95}\text{Si}_{0.05})(\text{OH}_{3.95}\text{O}_{0.05})_4$, 含水及含硫独居石变种 $(\text{Ce}_{0.85}\text{Th}_{0.08}\text{Ca}_{0.06}\text{P}_{0.01})(\text{P}_{0.93}\text{Si}_{0.06}\text{S})(\text{O}_{3.95}\text{OH}_{0.04})_4$ 等等。这都反映其中水主要是以 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O}^+)$ 形态存在。

由此可见, 网顶石 ($\text{Th}_{0.38}\Sigma\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.14}\text{Al}_{0.15}\text{Ca}_{0.12})(\text{P}_{0.42}\text{Si}_{0.08})(\text{O}_{2.22}\text{OH}_{1.78})_4$ 就是含 H_2O^+ 、富钍、钙的独居石族变种, 是独居石与硅钍石、磷钙钍矿这一等型构造、两端元系列的中间产物。当处于有利的地球化学和高温介质条件下, 较富含 Th , 具有化性活泼的 P 可与 Th 等阳离子形成稳定的化合物; Ce 被 Th 及少量 Ca 等置换, P 被少量 Si 置换, 但后一置换

钻 进 工 艺

(之三)

——钻孔的弯曲和测量



钻孔施工过程中, 往往会发生不同程度的弯曲, 通常也叫孔斜。钻孔弯曲就是指钻孔在施工过程中偏离了原设计方向。也就是说, 钻孔的顶角和方位角均发生了变化。顶角即钻孔轴线与垂直线之间的夹角, 它与设计钻孔的倾角(开孔角度)之和等于 90° 。顶角的变化用顶角弯曲度来表示:

$$J_{\theta L} = \frac{\Delta \theta}{L},$$

$J_{\theta L}$ ——顶角弯曲度, 度/米;

$\Delta \theta$ ——孔段长 L 的顶角变化量, 度;

L ——孔段长, 米。

方位角是指钻孔轴线在水平面上的投影与磁北方向之间的夹角。按顺时针方向度量。方位角的变化用方位角弯曲度来表示:

$$J_{\alpha L} = \frac{\Delta \alpha}{L},$$

$J_{\alpha L}$ ——方位角弯曲度, 度/米;

$\Delta \alpha$ ——孔段长 L 的方位角变化量, 度。

这里指的孔段长也就是测点间距。按照现行岩心钻探规程规定: 一般斜孔测点间距为 50 米; 直孔测点间距为 100 米。根据具体情况也可以缩短测点间距。

一、钻孔弯曲的原因

不论是人造金刚石或天然金刚石钻进, 钻孔的弯曲程度比合金钻进或钢粒钻进都轻得多。但在目前技术条件下, 要完全防止钻

是有限的。故然 $\text{Th}^{4+}\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$ 的置换方式有利, 但由于 CaO 含量一般不足形成富钍独居石。 Ce^{4+} 与 Fe^{2+} 通常是不共存的, 镜下虽可见到赤铁矿化, 但 Fe^{3+} 可能是 Fe^{2+} 氧化的结果。

综上所述, 可以确认网顶石是独居石族矿物的一个新变种。这一矿物的发现与确认, 为稀土矿物学增添了新的内容, 对祖国稀土矿物资源的研究是具有一定经济和理论意义的。

网顶石 (Wandinite) 因产于网顶山而定名。

主要参考文献

[1] 冯连顺等, 网顶石——一个富含钍磷酸盐类的新矿物, 《中国地质学会一九六二年年会论文摘要汇编(第二册)》, 1962

[2] 郭承基, 《稀土矿物化学》, 中国工业出版社, 1963

[3] 中国科学院贵阳地球化学研究所, 《稀有元素矿物鉴定手册》, 科学出版社, 1972

[4] 地质科学研究院地质矿产所稀有组, 《稀土矿物鉴定手册》, 地质出版社, 1973

[5] Т.А. Сидоренко, «Рентгенографический определитель урановых и ураносодержащих минералов», Госгеолтехиздат, 1960

[6] Е.И. Семенов, «Минералогия редких земель», Изд. АН СССР, 1963

[7] ИМГРЭ АН СССР «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», том 2, Изд. «Наука»

[8] И.Д. Борнеман-старинкевич, «Руководство по расчету формул минералов», Изд. «Наука»