

中国首次发现的氟闪叶石矿物学特征

葛祥坤¹, 李婷¹, 范光¹, 邵宗尧¹, 沈致富²

(1. 核工业北京地质研究院, 北京 100029; 2. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082)

摘要: 闪叶石族矿物是富含 Sr、Na、Ca 和 Ba 等的钛硅酸盐矿物的总称, 迄今共有 19 个矿物种, 其中的氟闪叶石矿物首次发现于巴西 Serrote 山碱性岩中。本文利用电子探针和 X 射线衍射仪等分析测试手段, 从化学成分和晶体结构等方面对产于中国辽宁赛马碱性岩体中的闪叶石族矿物进行了详细的矿物学特征研究, 发现其中常呈柱状、针状和纤维状集合体产出的闪叶石的晶体化学式为 $(\text{Sr}_{1.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2(\text{Na}_{1.98}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.26}\text{K}_{0.12}\text{Mg}_{0.10}\text{Ca}_{0.09}\text{Ba}_{0.05})_{\Sigma 2.93}(\text{Ti}_{0.69}\text{Fe}_{0.33}^{3+}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.04}(\text{Si}_{3.80}\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{F}_{1.16}\text{OH}_{0.84})_{\Sigma 2.00}$, 属于单斜晶系, 空间群为 $C2/m$, 晶胞参数 $a = 19.2719(8) \text{ \AA}$, $b = 7.0779(3) \text{ \AA}$, $c = 5.3882(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.780(2)^\circ$, $V = 729.84(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ 。上述矿物学特征均与巴西发现的新矿物氟闪叶石的矿物学特征一致, 表明赛马碱性岩体产出的氟闪叶石堪称该矿物种在中国的首次发现。不仅如此, 赛马碱性岩体也有闪叶石产出, 而且, 迄今已发现多个新矿物, 寓示该岩体仍有良好的新矿物发现前景。

关键词: 闪叶石族; 氟闪叶石; 电子探针; X 射线衍射仪; 赛马碱性岩体

中图分类号: P578.94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)04-0568-09

The mineralogical characteristics of fluorlamprophyllite first discovered in China

GE Xiang-kun¹, LI Ting¹, FAN Guang¹, TAI Zong-yao¹ and SHEN Gan-fu²

(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China; 2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, China)

Abstract: Lamprophyllite group minerals are the general name of titanosilicate minerals rich in Sr, Na, Ca and Ba etc. So far, there are 19 mineral species, of which fluorlamprophyllite was found in the alkaline rocks of the Serrote Mountain in Brazil for the first time. In this paper, the mineralogical characteristics of the lamprophyllite group minerals in the Saima alkaline rock pluton in Liaoning Province, China, have been studied in detail in terms of chemical composition and crystal structure by means of electron probe micro-analysis and X-ray diffraction. The results show that the minerals occur mainly in columnar, acicular and fibrous aggregates, and the single crystals are in sheet and plate shape. The crystal chemical formula is $(\text{Sr}_{1.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2(\text{Na}_{1.98}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.26}\text{K}_{0.12}\text{Mg}_{0.10}\text{Ca}_{0.09}\text{Ba}_{0.05})_{\Sigma 2.93}(\text{Ti}_{0.69}\text{Fe}_{0.33}^{3+}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.04}(\text{Si}_{3.80}\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{F}_{1.16}\text{OH}_{0.84})_{\Sigma 2.00}$. It belongs to monoclinic system, with the space group of $C2/m$. The unit-cell parameters are $a = 19.2719(8) \text{ \AA}$, $b = 7.0779(3) \text{ \AA}$, $c = 5.3882(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.780(2)^\circ$, $V = 729.84(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. The mineralogical characteristics mentioned above are consistent with those of fluorlamprophyllite which is a new mineral discovered in the alkaline rock of the Serrote Mountain in Brazil for the first time, and the fluorlamprophyllite studied in this paper is the first discovered in China. At the same time, it is pointed out that the Saima alkaline pluton also includes lamprophyllite, and it implies that there is still a good prospect

收稿日期: 2022-03-05; 接受日期: 2023-06-13; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(42002044); 中核集团青年英才项目(CEQNYC2020-2)

作者简介: 葛祥坤(1980-), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事矿物学和微束分析研究, E-mail: gxk0621@163.com。

for the discovery of new minerals in the pluton because of its special element combination and formation conditions.

Key words: lamprophyllite group; fluorlamprophyllite; electron probe micro-analysis; X-ray diffraction; Saima alkaline rock pluton

Fund support: Youth Fund of the National Natural Science Foundation of China (42002044); CNNC Science Fund for Talented Young Scholars (CEQNYC2020-2)

闪叶石族隶属于氟钠钛锆石超族 (Seidozerite supergroup) (何明跃, 2007)。该超族按照每化学式单位中的 Ti (+Nb+Zr+Fe³⁺+Mg+Mn) 原子数 (apfu) 为 1、2、3 和 4 依次划分为层硅钛铈矿族 (rinkite group)、硅钽铁钛石族 (bafertsite group)、闪叶石族 (lamprophyllite group) 和水硅钛钠石族 (murmanite group) (Back, 2018)。所有的 Seidozerite 超族矿物均为双岛状硅酸盐矿物, 晶体结构均为 HOH 型 (H 指异多面体, O 指八面体), 由两边各有一层的异多面体和中间夹的一层八面体组成, 结构通式为 A₂^pB₂^pM₂^hM₄^o(Si₂O₇)₂X_{4+n}, 其中 M₂^h 和 M₄^o 分别为 H 层和 O 层的阳离子, M^h = Ti, Nb, Zr, Y, Mn, Ca + REE, Ca 等; M^o = Ti, Zr, Nb, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Mn, Zn,

Ca, Na 等; A^p 和 B^p 为外围位置上的阳离子, 通常为 Na, Ca+REE, Ca, Zn, Ba, Sr, K 等; X 为 O²⁻、OH⁻、F⁻、H₂O 等阴离子, X_{4+n} = X₄^o + X₄^p, n = 0, 1, 1.5, 2, 4 (Sokolova & Cámara, 2017; Back, 2018)。

由上述可知, 闪叶石族矿物的典型特征是每化学式单位中的 Ti (+Nb+ Fe³⁺+Mg) apfu 为 3, Ti 在 O 层中的 apfu 为 2, 在 H 层中的 apfu 为 1 (Back, 2018)。目前隶属于闪叶石族的矿物共有 19 种 (表 1)。其中, 除 lamprophyllite 矿物种外, 以 lamprophyllite 为词根的矿物种计有 barytolamprophyllite (钡闪叶石)、nabalamprophyllite (钠钡闪叶石)、fluorbarytolamprophyllite (氟钡闪叶石) 和 fluorlamprophyllite (氟闪叶石)。

表 1 闪叶石族矿物种类及其理想结构式

Table 1 Mineral species of lamprophyllite group and their structural ideal formulas

序号	名称	中文译名	理想结构式*	参考文献
1	barytolamprophyllite	钡闪叶石	(BaK)Ti ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂	①, ②
2	bornemanite	磷硅铌钠钡石	Na ₆ (Na□)Ba ₂ Ti ₂ Nb ₂ (Na ₅ □)Ti ₂ (Si ₂ O ₇) ₄ (PO ₄) ₂ O ₄ (OH) ₂ F ₂	①, ②
3	delindeite	羟硅钡钡石 (德钡闪叶石)	Ba ₂ Ti ₂ (Na ₂ □)Ti(Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ O ₂	①, ②
4	emmerichite	高铁钡闪叶石	Ba ₂ Ti ₂ Na ₃ Fe ³⁺ (Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ F ₂	①, ③
5	epistolite	水硅铌钠石	(Na□)Nb ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄	①, ②
6	fluorbarytolamprophyllite	氟钡闪叶石	(Ba, Sr) ₂ [(Na, Fe ²⁺) ₃ (Ti, Mg)F ₂][Ti ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ O ₂]	④, ⑤
7	fluorlamprophyllite	氟闪叶石	(SrNa)Ti ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ F ₂	①, ③
8	innelite	硅钛钠钡石	Ba ₄ Ti ₂ Na(NaM ²⁺)Ti(Si ₂ O ₇) ₂ [(SO ₄)(PO ₄)] ₂ O ₂ [O(OH)] ^{**}	①, ②
9	kazanskyite	铌钡闪叶石	Ba□TiNbNa ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄	①
10	lamprophyllite	闪叶石	(SrNa)Ti ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂	①, ②
11	lileyite	镁钡闪叶石	Ba ₂ Ti ₂ Na ₂ M ²⁺ Mg(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ F ₂ ^{***}	①
12	nabalamprophyllite	钠钡闪叶石	(BaNa)Ti ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂	①
13	nechelyustovite	雷钡闪叶石	(Na□)□ ₂ Ba ₄ Ti ₄ Nb ₄ (Na ₁₁ □)Ti ₄ (Si ₂ O ₇) ₈ O ₈ (OH) ₈ (H ₂ O) ₁₂	①
14	phosphoinnelite	磷硅钡钡石	Na ₃ Ba ₄ Ti ₃ (Si ₂ O ₇) ₂ (PO ₄) ₂ O ₂ F	①
15	polyphite	多磷硅铌钠石	Na ₆ (Na ₄ Ca ₂) ₂ Na ₂ Ti ₂ Na ₂ Ti ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ (PO ₄) ₆ O ₄ F ₄	①
16	saamite	氟铌钡闪叶石	Ba□TiNbNa ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂	①, ③
17	shkatulkalite	什卡图卡石 (羟硅铌钡石)	Na ₂ Nb ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (FO)(H ₂ O) ₄ (H ₂ O) ₃	②, ⑥, ⑦
18	vuonnemite	磷硅铌钡石	Na ₆ Na ₂ Nb ₂ Na ₃ Ti(Si ₂ O ₇) ₂ (PO ₄) ₂ O ₂ (OF)	①, ②
19	zyyaginite	水铌钡闪叶石	Na□Nb ₂ NaZn□Ti(Si ₂ O ₇) ₂ O ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄	①, ③

* Ti (+Nb+ Fe³⁺+Mg) 已用加黑字体标出; ** M²⁺ = Mn, Fe²⁺, Mg, Ca; *** M²⁺ = Fe²⁺, Ca, Mn; 参考文献为: ① Sokolova & Cámara, 2017; ② 何明跃, 2007; ③ 蔡剑辉, 2022; ④ Hälenius *et al.*, 2017; ⑤ 蔡剑辉, 2020a; ⑥ Miyawaki *et al.*, 2022; ⑦ Sokolova *et al.*, 2022。

中国学者对闪叶石族矿物的研究尽管起步较晚,但也取得了一定的成果(北京地质学院矿物教研室 X 光实验室, 1966; 束今赋等, 1982; 彭志忠等, 1983; 李德宁等, 1983; 陈肇博等, 1996; 李国武等, 2007)。例如, 以已故彭志忠先生为首的学术团队, 发现和明示钡闪叶石是闪叶石的两个“异种”(即新种)之一, 并对其晶体结构做了测定(陈肇博等, 1996); 另一个“异种”是斜方闪叶石(北京地质学院矿物教研室 X 光实验室, 1966)。自从确认赛马钠质碱性岩有闪叶石产出以来, 有关研究断断续续走过了约 60 个春秋(彭琪瑞等, 1963; 北京铀矿地质研究所赛马矿床研究组, 1977; 陈肇博等, 1996; 邬斌, 2016)。过去的研究, 一般多不分析 F 和 H_2O^+ 含量, 或者即便分析 F, 但并不考虑 F 的矿物学意义。现在看来, 前人所称的产于赛马钠质碱性岩的闪叶石中, 有些应准确定名为氟闪叶石。

氟闪叶石 (fluorlamprophyllite), 理想式为 $(SrNa)Ti_2Na_3Ti(Si_2O_7)_2O_2F_2$, 是 2013 年在巴西 Serrote 山碱性岩中发现的闪叶石族新矿物种 (Andrade *et al.*, 2018) (以下简称“巴西氟闪叶石”), 在俄罗斯科拉半岛洛沃泽尔地区也曾有过报道^①。沈致富等 (2017) 在研究辽东赛马钠质霞石正长岩中异性石族新矿物凤城石的过程中, 曾发现其中的闪叶石具有新矿物特征, 并做了比较深入的矿物学研究, 获得了化学组成、晶体结构等矿物学参数, 但限于当时的样品量太少, 未能获得该矿物的完整矿物学数据后研究就终止了。近期我们重新利用矿物学研究常用的电子探针、X 射线衍射等分析技术手段, 从化学成分、晶体结构等方面对其进行了系统的矿物学研究, 发现其 X 位富氟, 该矿物与 2013 年在巴西 Serrote 山碱性岩中发现的新矿物氟闪叶石属于同一矿物种, 因此, 产出于辽宁赛马碱性岩体中的氟闪叶石 (以下简称赛马氟闪叶石) 当属国内首次发现。该研究提高了中国学者对闪叶石族矿物的认识, 丰富补充了闪叶石族矿物的研究资料。

1 地质特征

本文研究的氟闪叶石产出于赛马碱性岩体。该岩体位于辽东风城市赛马镇, 凤城碱性杂岩体西部, 出露面积约 20 km², 呈近东西向展布, 由碱性喷出

岩、侵入岩和伟晶岩脉组成。喷出岩覆盖于侵入岩之上, 并被侵入岩穿插。赛马碱性岩体的岩性主要有响岩、霞石正长岩和异霞正长岩, 其中, 响岩是霞石正长岩的喷出项, 约占岩体的 20%, 霞石正长岩是岩体的主体, 约占 70%, 异常正长岩约占 5%, 其他岩石或岩脉约占 5% (邬斌, 2016); 主要岩体围岩是前震旦系大理岩和寒武系灰岩 (杨主明等, 2001)。赛马岩体的主要造岩矿物有钾长石、霞石、黑云母和霓石等; 副矿物以锆矿物、稀土矿物、楣石和闪叶石等为主, 锆矿物主要有锆石、钾锆石、钠锆石和异性石等, 稀土矿物主要有层硅铈钛矿、绿层硅铈钛矿、铈硅磷灰石、铈铈钙钛矿和何作霖矿等。通过异性石和锆石测得的赛马碱性岩体的 U-Pb 侵入年龄为 224 ± 4 Ma (Wu *et al.*, 2010) 和 230 ~ 224 Ma (Zhu *et al.*, 2016)。

由于岩体富含高场强元素和挥发分, 经历了岩浆分异、热液改造等多阶段, 产出的矿物种类十分丰富, 已达 90 余种 (陈肇博等, 1996), 是富含铀、钍、稀有和稀土等元素的综合性矿床, 尤以铀矿床最为突出, 具有重要的经济价值和成矿理论意义。主要产矿岩体为异霞正长岩, 以稀土和铀矿化为主, 主要矿石矿物为沥青铀矿、铀钍石、铀方钍石以及含铀绿层硅铈钛矿。

碱性岩区以及基性-超基性岩区由于往往蕴含着一些特殊元素组合和形成条件, 相对容易形成具有独特化学组成和晶体结构的新矿物, 发现新矿物的概率高于其他岩类 (蔡剑辉, 2020b)。前人在赛马碱性岩体及其外接触带中先后发现过顾家石 (彭琪瑞等, 1962)、何作霖矿 (Yang *et al.*, 2012)、凤城石 (沈致富等, 2017) 等新矿物, 本文研究的氟闪叶石则属于该矿物在国内的首次发现。

2 赛马氟闪叶石的矿物学特征

2.1 产状及矿物共生组合

赛马钠质碱性岩产出的闪叶石, 有 3 种产状, 即产于异性石霓霞正长岩、霓霞正长岩和“气成热液阶段蚀变岩——钠铁闪石岩”中 (陈肇博等, 1996) 这 3 种。本文研究的氟闪叶石产于异性石霓霞正长岩中, 与其共生的矿物有钾长石、霓石、霞石、富镁铁云母、镁亚铁钠闪石、氟镁亚铁钠闪石、钾镁亚铁钠闪

① <https://zh.mindat.org/min-46037.html>

石、氟钾镁亚铁钠闪石、闪叶石、包括凤城石(沈致富等, 2017)在内的异性石矿物族矿物、“铈铋钙钛矿”(即原子数 $\text{Na} > \text{REE}$ 和/或 Ca 和/或 Sr 的 loparite)、塔乌松石(tausonite)以及不同于 rinkite-(Ce)的氟钠钛锆石超族矿物等。

2.2 物理与光学性质

氟闪叶石矿物单晶呈片状、板状, 偶见板面平行于 $\{100\}$, 组合形成纤维状、块状集合体(图1)。集

合体最大粒径可达 $5 \sim 6 \text{ cm}$ 。发育 $\{100\}$ 完全解理。

氟闪叶石为黄-黄褐色, 条痕灰白色, 丝绢-金刚光泽, 摩氏硬度 $2 \sim 3$ 。根据陈肇博等(1996)资料, 氟闪叶石的密度为 $3.40 \sim 3.50 \text{ g/cm}^3$ 。光学显微镜下, 矿物呈浅黄-浅黄褐色; 具多色性, N_p 为浅黄色, N_m 为稻草黄色, N_g 为黄色; 横切面可见卡氏双晶; 折光率: $N_p = 1.744 \sim 1.745$, $N_m = 1.747 \sim 1.754$, $N_g = 1.773 \sim 1.780$; 二轴正晶。

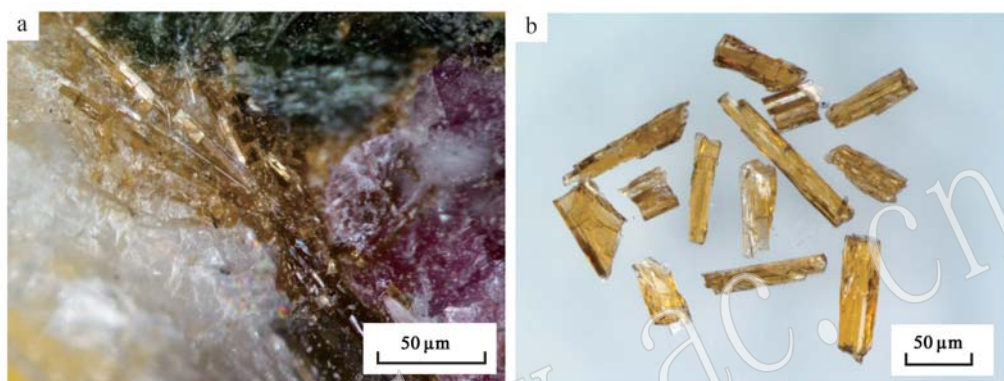


图1 赛马氟闪叶石的显微图像

Fig. 1 Microscopic images of fluorlamprophyllite from Saima

2.3 矿物化学成分

利用核工业北京地质研究院分析测试研究中心的 JXA-8100 型电子探针测定了产出在赛马钠质碱性岩中闪叶石 12 个点的化学成分, 测试条件为加速电压 20 kV , 束流 20 nA , 束斑直径 $10 \mu\text{m}$, 测试数据详见表 2。表 2 中还列出了与其共生的富氟闪叶石、赛马“早期自形闪叶石”和“晚期脉状他形闪叶石”(郇斌, 2016)以及巴西发现的氟闪叶石新种(Andrade *et al.*, 2018)的有关数据。为便于比较, 依 $(\text{O} + \text{OH} + \text{F} + \text{Cl}) = 18 \text{ apfu}$ 和 $(\text{OH} + \text{F} + \text{Cl}) = 2 \text{ apfu}$ 计算了上述闪叶石的 apfu。

根据 Sokolova & Cámara(2017)提出的理想结构式 $\text{A}_2\text{M}_2\text{M}_4^{\text{O}}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{X}_\text{M}^{\text{O}})_2(\text{X}_\text{A}^{\text{O}})_2$, 本文研究的两种赛马闪叶石的经验化学式可以分别写成 $(\text{Sr}_{1.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2(\text{Na}_{1.98}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.26}\text{K}_{0.12}\text{Mg}_{0.10}\text{Ca}_{0.09}\text{Ba}_{0.05})_{\Sigma 2.93}(\text{Ti}_{0.69}\text{Fe}_{0.33}^{3+}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.04}(\text{Si}_{3.80}\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{F}_{1.16}\text{OH}_{0.84})_{\Sigma 2.00}$ 和 $(\text{Sr}_{1.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2(\text{Na}_{2.02}\text{Sr}_{0.44}\text{Mn}_{0.25}\text{K}_{0.11}\text{Mg}_{0.10}\text{Ca}_{0.07}\text{Zr}_{0.01}\text{Nb}_{0.01})_{\Sigma 3.01}(\text{Ti}_{0.68}\text{Fe}_{0.31}^{3+}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 3.01}(\text{Si}_{3.87}\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{OH}_{1.08}\text{F}_{0.92})_{\Sigma 2.00}$, 简化式分别为 $(\text{SrNa})\text{Ti}_2(\text{Na}, \text{Sr}, \text{Mn})_3(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{F}, \text{OH})_2$ 和 $(\text{SrNa})\text{Ti}_2(\text{Na}, \text{Sr}, \text{Mn})_3(\text{TiFe}^{3+})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{F})_2$, 前者可命名为氟闪叶石, 后者则属闪叶石矿物种。根据郇斌(2016)测

试的赛马碱性岩产出的早期自形和晚期脉状他形闪叶石化学成分计算得到的经验化学式分别为 $(\text{Sr}_{1.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2(\text{Na}_{1.60}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.25}^{3+}\text{Mg}_{0.11}\text{K}_{0.10}\text{Ca}_{0.08}\text{Al}_{0.06}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.03})_{\Sigma 2.60}(\text{Ti}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}^{3+})_{\Sigma 3.00}(\text{Si}_{3.86}\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{OH}_{1.23}\text{F}_{0.77})_{\Sigma 2.00}$ 和 $(\text{Sr}_{1.00}\text{Na}_{1.00})_{\Sigma 2.00}\text{Ti}_2(\text{Na}_{1.59}\text{Mn}_{0.32}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{K}_{0.11}\text{Mg}_{0.10}\text{Ca}_{0.07}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.03}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 2.55}(\text{Ti}_{0.91}\text{Fe}_{0.09}^{3+})_{\Sigma 3.00}(\text{Si}_{3.90}\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{OH}_{1.22}\text{F}_{0.78})_{\Sigma 2.00}$, 简化式均为 $(\text{SrNa})\text{Ti}_2(\text{Na}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{F})_2$, 均属于闪叶石矿物种。由此可以断定, 赛马碱性岩产出有两种闪叶石族矿物, 一种是国内首次发现的氟闪叶石, 另一种即郇斌(2016)所研究的闪叶石矿物种。

2.4 X 射线粉晶衍射数据

利用核工业北京地质研究院分析测试研究中心的 Bruker D8 QUEST 型单晶衍射仪采集了赛马氟闪叶石的二维粉晶衍射数据。测试条件为钨靶微焦斑光源($\text{Mo K}\alpha 0.71073 \text{ \AA}$), 电压 50 kV , 电流 1 mA 。本文测得的赛马氟闪叶石与 Andrade 等(2018)中的巴西氟闪叶石粉晶数据对比结果列于表 3。从表 3 中可以看出, 两个不同产地的氟闪叶石粉晶数据基本一致, 8 个最强峰位也基本相同, 仅在相对强度上略有差别。

表2 闪叶石的化学成分与 apfu 计算

Table 2 The chemical composition and apfu calculation of lamprophyllite

矿物产地	赛马异性石霞霞正长岩				赛马碱性岩 (郭斌, 2016)				巴西碱性岩 (Andrade <i>et al.</i> , 2018)	
	(本文)				早期自形		晚期脉状他形			
	氟闪叶石				闪叶石				氟闪叶石	
分析点数	12		5		4		4		9	
组分	w _B /%	apfu	w _B /%	apfu	w _B /%	apfu	w _B /%	apfu	w _B /%	apfu
SiO ₂	29.96	3.80	30.44	3.87	31.38	3.86	31.51	3.90	30.51	3.89
TiO ₂	28.17	2.69	27.99	2.68	31.32	2.92	31.28	2.91	27.41	2.63
ZrO ₂	0.07	0.00	0.10	0.01	0.05	0.00	0.06	0.00		
HfO ₂	0.05	0.00	0.00	0.00	0.18	0.01	0.00	0.00		
Al ₂ O ₃	0.13	0.02	0.15	0.02	0.42	0.06	0.17	0.03	0.23	0.04
Nb ₂ O ₅	0.08	0.00	0.17	0.01	0.04	0.00	0.07	0.00		
Ta ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00						
Fe ₂ O ₃	3.38	0.33	3.25	0.31	3.52	0.33	3.77	0.35	2.45	0.24
CaO	0.63	0.09	0.54	0.07	0.56	0.08	0.54	0.07	1.11	0.15
MgO	0.50	0.10	0.51	0.10	0.59	0.11	0.55	0.10	0.81	0.15
MnO	2.45	0.26	2.31	0.25	3.09	0.33	3.03	0.32	5.03	0.54
SrO	18.04	1.33	19.49	1.44	14.49	1.04	14.44	1.04	18.30	1.35
BaO	1.01	0.05			0.62	0.03	0.61	0.03	0.00	0.00
Na ₂ O	12.12	2.98	12.24	3.02	10.81	2.60	10.77	2.59	10.63	2.63
K ₂ O	0.73	0.12	0.71	0.11	0.68	0.10	0.70	0.11	0.47	0.08
F	2.90	1.16	2.29	0.92	1.97	0.77	1.99	0.78	2.86	1.15
Cl	0.02	0.00	0.00	0.00						
F=O	-1.22		-0.96		-0.83		-0.84		-1.20	
H ₂ O**	0.99	0.84	0.94	1.08	1.49	1.23	1.48	1.22	1.00	0.85
Σ	100.01		100.17		100.38		100.13		99.61	

* 代表等化学计量值。

2.5 单晶晶体结构精修

赛马氟闪叶石的晶体结构精测在核工业北京地质研究院分析测试研究中心的 Bruker D8 QUEST 单晶衍射仪上完成。单晶衍射数据采集自一颗 0.02 mm×0.09 mm×0.22 mm 的薄板状晶体,测试条件为钨靶微焦斑光源 (Mo K α 0.710 73 Å),电压 50 kV,电流 1 mA,晶体与 COMS 探测器距离 34 mm, θ 角收集范围 3.07°~39.39°;倒易空间指标范围 $-34 \leq h \leq 34$, $-12 \leq k \leq 12$, $-9 \leq l \leq 9$;衍射点个数 13 247,独立衍射点数 2 305,独立衍射点覆盖范围 99.9%。

使用直接法解析晶体结构、SHELXTL 软件包精修晶体结构 (Sheldrick, 2015),晶体结构图使用

VAETA 软件绘制 (Momma and Izumi, 2008)。结果表明,赛马氟闪叶石为单斜晶系,空间群 $C2/m$, $Z=2$;晶胞参数 $a=19.2719(8)$ Å, $b=7.0779(3)$ Å, $c=5.3882(2)$ Å, $\beta=96.780(2)^\circ$, $V=729.84(5)$ Å³,分子量 773.82 g/mol,计算密度 3.521 g/cm³,其晶体结构参数与巴西氟闪叶石的晶体结构参数一致。赛马氟闪叶石结构式为 $(\text{Sr}_{1.48}\text{Na}_{0.52})(\text{Na}_{2.49}, \text{Mn}_{0.51})\text{Ti}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{F}_{1.16}, \text{OH}_{0.84})_2$,结构精修的 R 因子为 3.51%,GOF 为 1.028。赛马氟闪叶石原子坐标、结晶学位置、占位度、各向异性位移参数、代表性原子间距(表 4、表 5)等数据表明,其晶体结构信息与 Andrade 等 (2018) 一致。由晶体结构模型(图 2)可以看出,赛马氟闪叶石结构由 3 种多面体单元

表 3 赛马氟闪叶石与巴西氟闪叶石的粉晶衍射数据对比

Table 3 Comparison of X-ray powder diffraction data of fluorlamprophyllite from Saima and Brazil

赛马氟闪叶石					巴西氟闪叶石 (Andrade <i>et al.</i> , 2018)				
<i>d</i> 值/Å	相对强度/%	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> 值/Å	相对强度/%	<i>h</i> [*]	<i>k</i> [*]	<i>l</i> [*]
0.471 8	13	3	1	0	0.472 2	7	3	1	0
0.424 0	18	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$					
0.408 3	20	1	1	1	0.412 0	63	1	1	1
0.370 6	26	3	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0.370 4	40	$\bar{3}$	1	1
0.339 1	28	4	0	1	0.336 3	22	4	0	1
0.319 0	20	6	0	0	0.318 5	23	6	0	0
0.298 1	18	5	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0.298 3	15	$\bar{5}$	1	1
0.286 7	25	6	0	$\bar{1}$	0.285 7	26	$\bar{6}$	0	1
0.276 7	100	2	2	1	0.276 2	100	2	2	1
0.266 3	35	2	0	$\bar{2}$	0.265 5	25	$\bar{2}$	0	2
0.258 7	18	4	$\bar{2}$	$\bar{1}$	0.258 7	24	$\bar{4}$	2	1
0.244 4	11	4	2	1	0.244 8	15	4	2	1
0.223 9	7	4	0	2	0.222 4	9	3	1	2
0.213 0	42	1	3	1	0.212 6	33	1	3	1
0.201 9	14	4	$\bar{2}$	$\bar{2}$	0.201 4	15	$\bar{4}$	2	2
0.195 0	5	7	$\bar{1}$	$\bar{2}$	0.194 5	10	$\bar{7}$	1	2
0.176 5	31	0	4	0	0.176 4	25	0	4	0
0.164 0	7	5	$\bar{1}$	$\bar{3}$	0.164 5	10	$\bar{5}$	1	3
0.159 5	51	0	2	3	0.159 5	28	0	2	3
0.155 3	6	9	$\bar{3}$	$\bar{1}$	0.154 6	10	6	4	0
0.147 1	14	2	$\bar{4}$	2	0.147 5	16	$\bar{2}$	4	2
0.143 4	8	7	3	2	0.144 0	11	7	3	2

* 为理论计算值。

表 4 赛马氟闪叶石的原子坐标、结晶学位置、占位度及各向异性位移参数

Table 4 Atomic coordinates, crystallographic positions, occupancies and anisotropic displacement parameters of fluorlamprophyllite from Saima

位置	原子	Wyck 指数	占位率	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂	各向异性位移参数/Å ²
A ^P	Sr1	4i	0.741	0.284 79(2)	0.5	0.762 30(6)	0.013 69(16)	0.007 67(14)	0.006 54(13)	0	0.001 45(9)	0	
	Na3	4i	0.259	0.284 79(2)	0.5	0.762 30(6)	0.013 69(16)	0.007 67(14)	0.006 54(13)	0	0.001 45(9)	0	
M ^H	Ti2	4i	0.493	0.493 54(9)	0.5	0.527 2(3)	0.006 8(7)	0.005 8(3)	0.005 6(7)	0	0.000 5(4)	0	
M ^O (1)	Ti1	4i	1	0.349 59(2)	0.0	0.792 16(8)	0.006 59(17)	0.005 56(17)	0.003 78(16)	0	0.001 00(12)	0	
M ^O (3)	Na1	4g	0.746	0.5	0.740 22(12)	0.0	0.014 7(4)	0.009 5(4)	0.008 6(4)	0	0.004 9(3)	0	
	Mn1	4g	0.254	0.5	0.740 22(12)	0.0	0.014 7(4)	0.009 5(4)	0.008 6(4)	0	0.004 9(3)	0	
Si	Si1	8j	1	0.356 64(3)	0.715 79(7)	0.295 33(9)	0.006 58(19)	0.003 82(19)	0.004 94(19)	0.000 00(14)	0.000 82(14)	0.000 17(15)	
M ^O (2)	Na2	2d	1	0.5	0.0	0.5	0.016 7(8)	0.016 0(8)	0.015 0(8)	0	0.007 1(6)	0	
O	F1	4i	0.58	0.559 26(12)	0.5	0.230 1(4)	0.023 3(10)	0.023 2(11)	0.020 1(10)	0	0.008 3(8)	0	
	O1	4i	0.42	0.559 26(12)	0.5	0.230 1(4)	0.023 3(10)	0.023 2(11)	0.020 1(10)	0	0.008 3(8)	0	
	O2	8j	1	0.440 55(7)	0.704 7(2)	0.328 1(3)	0.006 2(5)	0.010 0(6)	0.013 6(6)	-0.000 2(4)	0.000 3(4)	0.000 5(4)	
	O3	4i	1	0.437 27(11)	0.0	0.830 6(4)	0.007 6(8)	0.029 8(12)	0.010 9(8)	0	0.001 9(7)	0	
	O4	8j	1	0.324 35(7)	0.812 2(2)	0.527 6(3)	0.013 0(6)	0.010 1(6)	0.008 6(5)	-0.004 7(4)	0.002 9(4)	-0.000 5(5)	
	O5	8j	1	0.325 06(8)	0.810 8(2)	0.033 1(3)	0.013 7(6)	0.010 5(6)	0.007 9(5)	0.005 0(4)	-0.000 8(4)	-0.002 0(5)	
	O6	4i	1	0.322 69(10)	0.5	0.280 1(4)	0.009 2(8)	0.004 0(7)	0.011 9(8)	0	0.000 6(6)	0	

表5 赛马氟闪叶石的代表性原子间距 \AA
Table 5 Selected bond distances in fluorlamprophyllite from Saima

键型	键长	键型	键长
Sr1—F	3.000 9	Si1—O2	1.607 8
Sr1—O4×2	2.700 1	Si1—O4	1.613 1
Sr1—O4×2	2.802 7	Si1—O5	1.617 2
Sr1—O5×2	2.702 3	Si1—O6	1.659 7
Sr1—O5×2	2.835 8	<Si1—O>	1.624 0
Sr1—O6	2.780 7		
Sr1—O6	2.799 4		
<Sr1—O>	2.788 0		
Ti1—O3	1.678 0	Ti2—F1	1.749 1
Ti1—O4×2	1.968 0	Ti2—F1	2.155 2
Ti1—O5×2	1.961 6	Ti2—O2×2	2.008 3
<Ti1—O>	1.907 0	Ti2—O2×2	2.021 3
		<Ti2—O>	1.994 0
Na1—F1×2	2.323 4	Na2—O2×4	2.508 0
Na1—O2×2	2.231 7	Na2—O3×2	2.268 0
Na1—O3×2	2.327 0	<Na2—O>	2.428 0
<Na1—O>	2.294 0		

组成,形成3种平行于(100)的不同层,包括由(Si_2O_7)和(TiO_5)共角顶组成多面体层的A层,由(NaO_6)、(NaO_4F_2)和(TiO_4F_2)共边组成多面体层的B层,由 SrO_{10}F 多面体组成的C层(图3)。

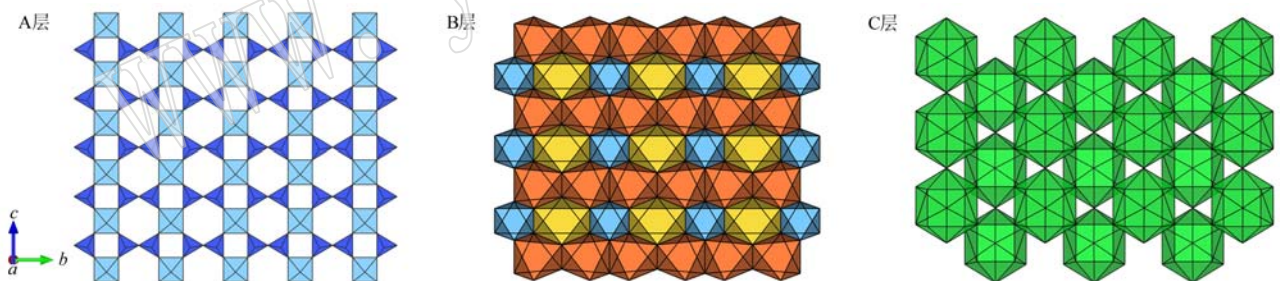


图2 赛马氟闪叶石的晶体结构图
Fig. 2 The crystal structure of fluorlamprophyllite from Saima

图3 赛马氟闪叶石平行于(100)面的3种多面体层
Fig. 3 Three types of polyhedral layers of fluorlamprophyllite from Saima parallel to the (100) plane

3 结论

通过电子探针和X射线衍射等分析技术手段,重点研究了赛马氟闪叶石的晶体化学和晶体结构特征。在化学成分上,赛马氟闪叶石与巴西发现的氟闪叶石极其类似,阴离子以O和F为主,有别于闪叶石以O和OH为主的成分特征;在晶体结构上,二者亦相差无几,均为单斜晶系,空间群 $C2/m$,晶胞参数一致,晶体结构均是由A、B、C等3种平行于(100)

的多面体层组成。

因此,赛马氟闪叶石为该矿物种在国内的首次发现,其赖以赋存的赛马钠质霞石正长岩位于辽东风城碱性杂岩区中,是迄今为止国内研究程度最高的同类岩体之一。前人已在该岩体内发现了多个新矿物种,其岩石类型复杂,矿物组成丰富,岩石化学和地球化学性质较为特殊,暗示着在该岩体仍有良好的发现新矿物的前景,应充分利用现代分析测试技术,加强岩体内矿物学特征以及矿物分类命名的研究,力争发现更多的新矿物,提升矿物学研究水

平, 补充完善矿物学数据库。

致谢 十分感谢两位审稿专家的意见。

References

- Andrade M B, He X Y, Downs R T, *et al.* 2018. Fluorlamprophyllite, $\text{Na}_3(\text{SrNa})\text{Ti}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$, a new mineral from Pocos de Caldas alkaline massif, Morro do Serrote, Minas Gerais, Brazil[J]. *Mineralogical Magazine*, 82(1): 121~131.
- Back M E. 2018. Fleischer's Glossary of Mineral Species[M]. Tucson: The Mineralogical Record Inc., 376~379.
- Cai Jianhui. 2020a. New minerals approved in 2017[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 39(2): 218~256(in Chinese with English abstract).
- Cai Jianhui. 2020b. Research progresses of new minerals discovered in China from 2000 to 2019[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39: 1~21(in Chinese with English abstract).
- Cai Jianhui. 2022. New minerals approved in 2013[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 41(1): 112~176(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhaobo, Fan Jun, Guo Zhitian, *et al.* 1996. Saima Alkaline Rock and Mineralization[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 136~139(in Chinese).
- Hälenius U, Hatert F, Pasero M, *et al.* 2017. IMA commission on new minerals, nomenclature and classification (CNMNC) newsletter 35: New minerals and nomenclature modifications approved in 2016 and 2017[J]. *Mineralogical Magazine*, 81(1): 209~213.
- He Mingyue. 2007. New English-Chinese Glossary of Mineral Species[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~96(in Chinese).
- Li Dening and Wang Peiling. 1983. Crystal structure of (stron)lamprophyllite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 11(2): 181~188(in Chinese with English abstract).
- Li Guowu, Ma Zhesheng, Shi Nicheng, *et al.* 2007. Determination of the crystal structure of Saimalamprophyllite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26 (Supplement): 252~254(in Chinese with English abstract).
- Miyawaki R, Hatert F, Pasero M, *et al.* 2022. IMA commission on new minerals, nomenclature and classification (CNMNC) newsletter 68[J]. *Mineralogical Magazine*, 86: 854~859.
- Momma K and Izumi F. 2008. VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 41: 653~658.
- Peng Qirui, Cao Ronglong, Zou Zurong, *et al.* 1962. Gugiaite, a new beryllium bearing mineral belonging to yellow feldspar [J]. *Acta Geologica Sinica*, 42(3): 259~274(in Chinese with English abstract).
- Peng Qirui, Zou Zurong and Cao Ronglong. 1963. Fengcheng Mineralogy [M]. Beijing: Science Press, 61(in Chinese).
- Peng Zhizhong, Zhang Jianhong and Shu Jinfu. 1983. Crystal structure of barytolamprophyllite[J]. *Chinese Science Bulletin*, 28(4): 237~240(in Chinese).
- Saima Deposit Research Group of Beijing Research Institute of Uranium Geology. 1977. Uranium deposits in the Saima alkaline pluton, Northeast China[J]. *Science China*, 7(5): 466~483(in Chinese with English abstract).
- Sheldrick G M. 2015. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination[J]. *Acta Crystallographica*, A71: 3~8.
- Shen Ganfu, Xu Jinsha, Yao Peng, *et al.* 2017. Fengchengite: A new species with the Na-poor but vacancy-dominant N (5) Site in the eudialyte group[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(1~2): 140~151(in Chinese with English abstract).
- Shu Jinfu, Peng Zhizhong and Zhang Jianhong. 1982. Crystal structure and crystal chemistry of barytolamprophyllite [J]. *Earth Science*, (3): 159~209(in Chinese).
- Sokolova E and Cámara F. 2017. The seidozerite supergroup of TS-block minerals: Nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), haimite to hainite-(Y) and innelite-IT to innelite-1A[J]. *Mineralogical Magazine*, 81(6): 1457~1484.
- Sokolova E, Day M C and Hawthorne F C. 2022. From structure topology to chemical composition. XXX. Refinement of the crystal structure and chemical formula of shkatulkalite, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{Na}_3\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{FO})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_3$, a lamprophyllite-group (seidozerite supergroup) TS-block mineral from the Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia[J]. *The Canadian Mineralogist*, 60: 493~512.
- Woodrow P J. 1964. Crystal structure of lamprophyllite [J]. *Nature*, 204: 375.
- Wu Bin. 2016. Mineralogical Study of the Saima Alkaline Pluton in Liaoning Province and Its Implications for Magmatic Hydrothermal Evolution[D]. Nanjing: Nanjing University(in Chinese with English abstract).
- Wu F Y, Yang Y H, Marks M A W, *et al.* 2010. In situ U-Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-(MC)-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 273: 8~34.

- X-ray Laboratory of Minerals Teaching and Research Section, Beijing Institute of Geology. 1966. New species of lamprophyllite-barytolamprophyllite and orthorhombiclamprophyllite [J]. Chinese Science Bulletin, 17(1): 44~48 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z M, Giester G, Ding K S, *et al.* 2012. Hezuolinite, $(\text{Sr}, \text{REE})_4\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a new mineral species of the chevkinite group from Saima alkaline complex, Liaoning Province, NE China[J]. European Journal of Mineralogy, 24(1): 189~196.
- Yang Zhuming, Tao Kejie and Zhang Peishan. 2001. Composition characteristics and alteration of “Fenghuangite” [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 19(3): 200~204 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y S, Yang J H, Sun J F, *et al.* 2016. Petrogenesis of coeval silica-saturated and silica-undersaturated alkaline rocks: Mineralogical and geochemical evidence from the Saima alkaline complex, NE China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 117: 184~207.
- 蔡剑辉. 2020b. 本世纪我国新矿物的发现与研究进展(2000~2019年)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 39: 1~21.
- 蔡剑辉. 2022. 2013年全球发现的新矿物种[J]. 岩石矿物学杂志, 41(1): 112~176.
- 陈肇博, 范军, 郭智添, 等. 1996. 赛马碱性岩与成矿作用[M]. 北京: 原子能出版社, 136~139.
- 何明跃. 2007. 新英汉矿物种名称[M]. 北京: 地质出版社, 1~96.
- 李德宁, 王佩玲. 1983. (铈)闪叶石的晶体结构[J]. 硅酸盐学报, 11(2): 181~188.
- 李国武, 马喆生, 施倪承, 等. 2007. 赛马闪叶石的晶体结构测定[J]. 矿物岩石地球化学通报, 26(增刊): 252~254.
- 彭琪瑞, 曹荣龙, 邹祖荣, 等. 1962. 顾家石, 一个属于黄长石类的新的含铍矿物[J]. 地质学报, 42(3): 259~274.
- 彭琪瑞, 邹祖荣, 曹荣龙. 1963. 凤城矿物志[M]. 北京: 科学出版社, 61.
- 彭志忠, 张建洪, 束今赋. 1983. 钽闪叶石的晶体结构[J]. 科学通报, 28(4): 237~240.
- 沈敢富, 徐金沙, 姚鹏, 等. 2017. 凤城石: 异性石族矿物 N(5)位贫钠的空位类似物新种[J]. 矿物学报, 37(1~2): 140~151.
- 束今赋, 彭志忠, 张建洪. 1982. 钽闪叶石的晶体结构和晶体化学[J]. 地球科学, (3): 195~209.
- 郭斌. 2016. 辽宁赛马碱性岩体矿物学研究及其对岩浆-热液演化的指示意义[D]. 南京: 南京大学.
- 杨主明, 陶克捷, 张培善. 2001. “凤凰石”的成分特征及其形成的蚀变作用[J]. 中国稀土学报, 19(3): 200~204.

附中文参考文献

- 北京地质学院矿物教研室 X 光实验室. 1966. 闪叶石的新异种——钽闪叶石和斜方闪叶石[J]. 科学通报, 17(1): 44~48.
- 北京铀矿地质研究所赛马矿床研究组. 1977. 我国东北赛马碱性岩体中的铀矿床[J]. 中国科学, 7(5): 466~483.
- 蔡剑辉. 2020a. 2017年全球发现的新矿物种[J]. 岩石矿物学杂志, 39(2): 218~256.