

文章编号: 1000-4734(2013)04-0713-09

栾锂云母: 锂云母系列的新成员

范光¹, 李国武², 沈敢富³, 徐金莎³, 戴婕³(1 核工业北京地质研究院, 北京, 100029; 2 中国地质大学(北京)晶体结构实验室,
北京, 100083; 3 成都地质矿产研究所, 成都, 610082)

摘要: 新矿物栾锂云母 $[\text{KLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ 发现于豫西卢氏县官坡镇稀有金属花岗岩伟晶岩密集区 309 号脉。其主要共/伴生矿物有石英、“栾锂云母的富氟类似物”、羟磷锂铝石、铈沸石、钽铌矿及贫 Na、Ca 但富 Li、OH 或 F 电气石等。其次有钽铁矿、钽锰矿、三锂云母、多硅锂云母(?)、细晶石族矿物、钠长石($\text{An}\leq 4$)和锂辉石、氧钠细晶石及氟钙细晶石等细晶石族矿物; 偶尔与白云母等共生。根据产出特征, 借鉴相关成岩-成矿实验和流体包裹体研究成果, 推测栾锂云母主要从一类低熔的富挥发份和活性组份, 以及富亲石性成矿元素的岩浆-热液过渡流体中直接结晶所成。栾锂云母多呈鳞片状集合体产于 309 伟晶岩脉边缘带或/和其内的单矿物细脉中。其单个片径大都小于 1 mm。矿物具玻璃光泽, 解理面显珍珠光泽; 沿(001)面的解理极完全; 显微硬度平均为 102 kg/mm², 约相当于摩氏硬度 3; 实测密度为 2.851 g/cm³, 计算密度值 2.868 g/cm³。正延性, 二轴晶, 负光性, $2V=36^\circ\sim 40^\circ$; 折光率: $N_p=1.5474$, $N_m=1.5700$, $N_g=1.5729$ 。光性定位: $N_p=X=c$, $N_m=Y=b$, $N_g=Z=a$ 。矿物大都发育波状消光。化学成分($w_B/\%$) SiO_2 51.65, TiO_2 0.01, Al_2O_3 23.50, FeO 0.72, CaO 0.02, MnO 0.22, MgO 0.04, Na_2O 0.15, K_2O 11.62, Li_2O 3.80, Rb_2O 0.78, Cs_2O 0.53, F 3.85, H_2O^+ 2.82, $\text{F}=\text{O}^-$ 1.62, 合计 98.09%。根据 $\text{O}+\text{OH}+\text{F}=12$ apfu, 计算的经验化学式为 $(\text{K}_{1.01}\text{Rb}_{0.03}\text{Cs}_{0.02}\text{Na}_{0.02})_{\Sigma 1.08}(\text{Li}_{1.04}\text{Al}_{1.39}\text{Fe}_{0.04}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 2.48}(\text{Si}_{3.51}\text{Al}_{0.49})_{\Sigma 4.00}(\text{O}_{9.89}\text{OH}_{0.11})_{\Sigma 10.00}(\text{OH}_{1.17}\text{F}_{0.83})_{\Sigma 2.00}$ 。简化式: $\text{KLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, 理想化学式为 $\text{KLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。与沃洛欣云母 $\text{RbLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 比较, 新成员是沃洛欣云母间阳离子的钾类似物, 以及附加阴离子的羟占优的类似物。栾锂云母晶体结构的精测显示, 矿物属单斜晶系, 空间群 $C2/c$ 。晶胞参数: $a=0.51861(7)$ nm, $b=0.89857(13)$ nm, $c=1.9970(3)$ nm, $V=0.9265(2)$ nm³; $\beta=95.420(3)^\circ$, $Z=4$ 。栾锂云母为 $2M_1$ 多型。其晶体结构精测的 R 因子($R_1=0.098$)欠佳, 是由于矿物生成后, 受到构造干扰所致。栾锂云母(Luanshiweiite)的命名旨在纪念我国知名的伟晶岩石学家栾世伟教授(1928~2012)。新矿物及其命名, 业已得到 IMA CNMNC 批准(批准文号 IMA 2011-102)。栾锂云母的原型标本典藏在北京中国地质博物馆内(注册号: M11797)。

关键词: 矿物新种; 栾锂云母; 物理性质; 化学成分; 晶体结构; 成因**中图分类号:** P579**文献标识码:** A**作者简介:** 范光, 男, 1966 年生, 高级工程师(研究员级), 硕士学位, 主要从事矿物学研究. E-mail: fanguang2008@163.com

国际矿物协会(IMA)新矿物命名及分类委员会(CNMNC)规定, 传统称谓的锂云母(lepidolite)改作“系列名”, 泛指“位于或者近于三锂云母(trilithionite)到多硅锂云母(polyolithionite)之间的三八面体云母, 亦即富锂的浅色云母”^[1]。属独立锂矿物种的浅色云母目前有 6 个, 它们分别为多硅锂云母 $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、锂珍珠云母 $\text{NaLiAl}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 、索科洛娃云母(sokolovaite) $\text{CsLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (它同时还是独立的铯矿物种)^[2]、沃洛欣云母(Voloshinite) $\text{RbLiAl}_{1.5}$

$\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ (同时也是独立的铷矿物种, 属非端元矿物种)^[3]和本文将要论述的栾锂云母新矿物。栾锂云母的简化式可写成: $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ 。与沃洛欣云母对比, 栾锂云母应视为前者层间阳离子的钾类似物和附加阴离子羟占优的类似物。栾锂云母(Luanshiweiite)的命名旨在纪念成都理工大学栾世伟教授(1928~2012)对中国西北花岗岩伟晶岩矿床所作的系统、深入和建树颇多的研究。

作为锂云母系列新成员, 栾锂云母业已得到 IMA CNMNC 批准(文号: IMA 2011-102)。栾锂云母的原型标本典藏在北京中国地质博物馆

收稿日期: 2013-04-23**基金项目:** 国防科技工业局技术基础项目(编号: J012011A004)

内(注册号: M11797)。

若不加特别说明,下文指称的锂云母均泛指锂云母系列。

1 产出的地质特征

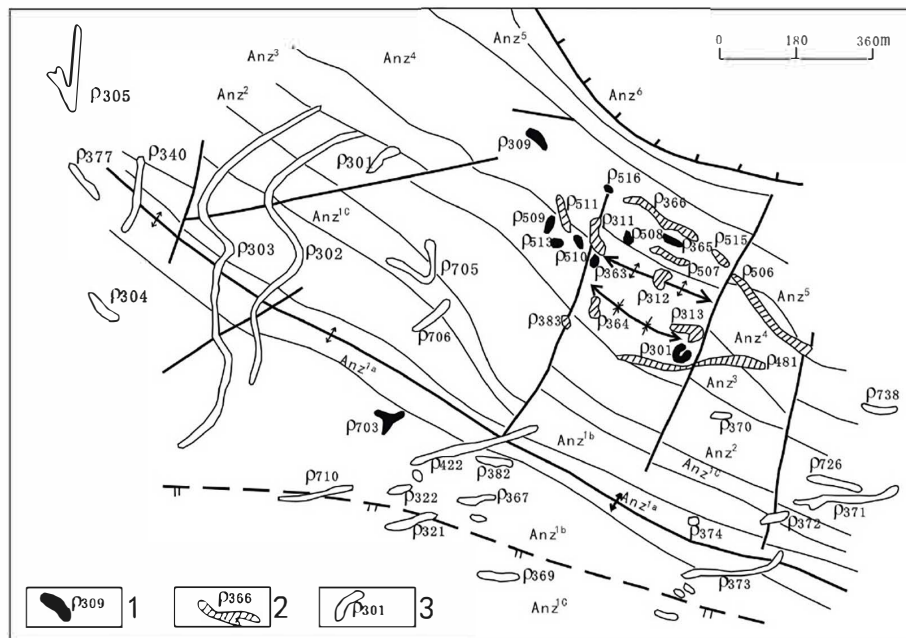
栎锂云母发现于豫西卢氏县官坡镇附近的官坡花岗伟晶岩密集小区(简称官坡矿区,下同)309花岗伟晶岩脉。309脉的地理坐标为33°52.480'N, 110°42.760'E。

按照花岗伟晶岩的矿化类型分类,含栎锂云母的309脉分属Cs-Ta型花岗伟晶岩^[4-6]和LCT(L代表Li, C代表Cs, T代表Ta)型花岗伟晶岩^[7]。其实,发育Cs-Ta矿化的伟晶岩往往同时伴有Li矿化(多呈锂云母或/和锂辉石形式产出)。但按Cerny和 Ercit^[8](2005)的修正分类,309脉则隶属稀有金属花岗伟晶岩类下稀有金属-Li亚类中的综合类型之锂电气石亚型和磷锂铝石亚型。若依花岗伟晶岩成岩-成矿过程的地球化学演化阶段分类^[9],309脉可归属Li-Cs地球化学演化类型。

正如一般规律展现的那样,产出在花岗伟晶岩密集区最外缘的伟晶岩脉,往往特色鲜明。主要表现为,其内的挥发分(F、B、P、CO₂和水等)含量更丰;既是矿化元素,又是助熔剂的稀碱元素(Li、Rb和Cs),以及K、Na的丰度高;亲熔体的其它亲石性矿化元素(诸如Be、Nb、Ta和Sn等)

矿化良好;但脉体规模相对偏小,分带性复杂,等等。位于官坡矿区最西北端的309脉(图1),其地质、地球化学和矿化特征也大抵如此。值得提及的是,除醒目的粗粒-巨粒的伟晶结构外,309脉还发育反差强烈的鳞片状细晶-微晶结构,但又不是一般花岗伟晶岩常见的细晶花岗岩边缘带(图2)。不仅这样,这些细鳞片矿物多由栎锂云母的氟类似物(拟称“氟栎锂云母”)和栎锂云母组成。栎锂云母还可呈相对集中的不规则巢状体或/和细脉见之于其它各带。值得指出的是,注意观察,局部鳞片状栎锂云母和“氟栎锂云母”集合体或带,隐约可见片理构造,昭示后期受到过较强的构造扰动。

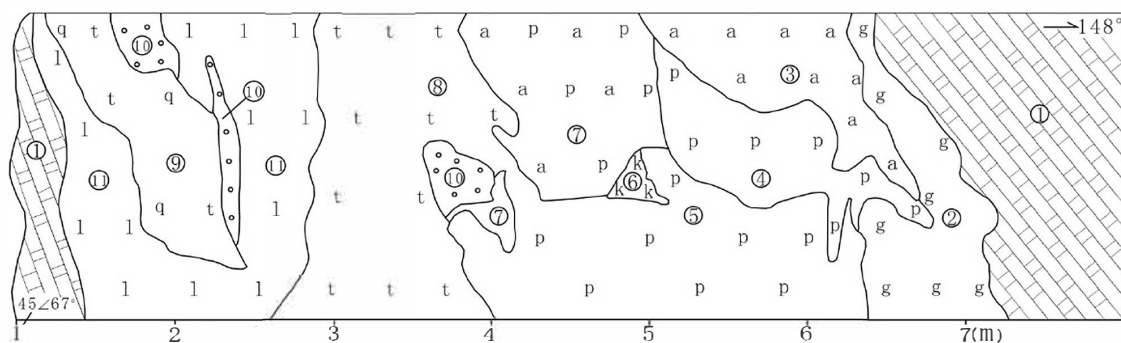
309脉在平面和剖面上发育的分带性(图2),之所以殊异于一般花岗伟晶岩的理想分带^[11, 12],一方面是因为充填在官坡矿区最西北端一组裂隙中的残余酸性岩浆,属液态分异作用相当彻底的产物:挥发分、助熔剂和亲熔体的亲石性矿化元素含量较高。另一方面,因为包括309脉在内的官坡矿区伟晶岩脉群,成岩-成矿时的构造环境相对不太稳定,从而导致非平衡结晶愈发凸显。再一方面是因为这些伟晶岩脉形成之后,仍然受到构造的扰动并叠加了外力地质作用(如化学风化的改造等)。由于后者,309脉中,发育了一般花岗伟晶岩罕见的含高岭石矿物组合(图2)。



1. 锂云母-钠长石型伟晶岩(即 LCT 型伟晶岩^[7])及其编号; 2. 白云母-钠长石-微斜长石伟晶岩(大体相当于 NYF 型伟晶岩^[7])及其编号; 3. 非矿伟晶岩; 官坡镇位于 309 脉北北东方向约 2.7 km 的图幅外。

图 1 官坡矿区花岗伟晶岩分布图(据张玉铭^[10], 注释有修改)

Fig. 1. Distribution of granitic pegmatite dykes in Guanpo ore area.



①围岩大理岩; ②石英-高岭石带; ③石英-钠长石-锂辉石带; ④、⑤含多硅锂云母石英-钠长石-锂辉石带; ⑥微斜长石块体; ⑦石英-钠长石-多硅锂云母; ⑧含多硅锂云母的石英; ⑨石英-红电气石集合体; ⑩块状石英; ⑪鳞片状“氟栎锂云母”、栎锂云母和三锂云母集合体

图2 309伟晶岩脉在剖面上的分带性(据栎世伟等^[5], 注释有修改)

Fig. 2 Zoning of No. 309 granitic pegmatite dyke in the profile

若依传统, 一定要给官坡矿区的伟晶岩脉群认一个“母岩”的话, 那么桃坪伟晶二长花岗岩(在图1图幅以外的南部)的可能性较大。但我们以为, 它们更像“姊妹”。桃坪花岗岩的K-Ar同位素年龄为450 Ma^[4], Rb-Sr同位素年龄为411 Ma^[13]。据此, 我们推测, 309脉的年龄可能稍晚于411 Ma。

在空间上, 和栎锂云母共存的矿物见有: 多硅锂云母(?)、三锂云母、“氟栎锂云母”、石英、钠长石($An \leq 4$)、氧钠细晶石(oxynatromicrolite, 新近, 我们于此发现的钽新矿物种, 批准文号IMA 2013-063。拟另文发表)及其水化衍生物(有被国外学者占位的潜在新矿物hydromicrolite^[14]远景)、氟钙细晶石(fluorcalciomicrolite, IMA 2012-036)、钽锰矿、钽铋矿、铈沸石、锂辉石、羟磷锂铝石、富铈锆石、玫瑰色的贫Na、Ca但是富Li、OH或F电气石、白云母和高岭石等。

顺便说明, 上世纪80年代, 309脉遭到破坏性开采。

2 栎锂云母的物理、光学性质

栎锂云母多呈细鳞片状集合体产出。其单个片径大多小于1 mm (图3)。

手标本上, 栎锂云母为银白色, 透射光下几近无色; 矿物具玻璃光泽, 解理面显珍珠光泽; 沿(001)面的解理极完全; 显微硬度的测值范围: 84.93~119.75 kg/mm²^[15], 均值 102 kg/mm², 约相当于摩氏硬度 3; 实测密度为 2.851 g/cm³, 计算密度值 2.868 g/cm³。

单偏光显微镜下, 矿物无色透明, 未观察到多色性, 色散极弱; 在正交镜下, 矿物的干涉色为二级鲜艳, 平行消光, 但大都发育波状消光,

可能系构造扰动所致; 正延性, 二轴晶, 负光性, $2V=36^\circ \sim 40^\circ$; 油浸法测栎锂云母的折光率: $N_p=1.5474$, $N_m=1.5700$, $N_g=1.5729$ ^[15]。光性定位为: $N_p=X=c$, $N_m=Y=b$, $N_g=Z=a$ 。

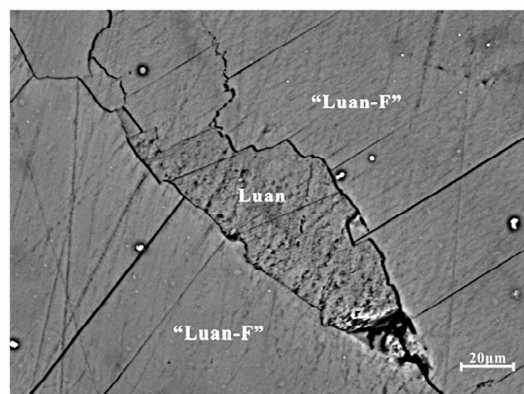


图3 栎锂云母(Luan)和“氟栎锂云母”(Luan-F)的背散射电子像

Fig. 3. BSE image for luanshiweiite and “F-dominant analog of luanshiweiite”.

3 栎锂云母的化学成分

本世纪初, 栎锂云母的化学成分由电子探针、原子吸收光谱和湿法分析所测, 其值与上世纪70年代末的湿法分析值可大体相当(表1)。在栎锂云母申报表决过程中, 惟一投反对票的委员质疑我们F的分析值。鉴此, 新近采用电子探针分析对氟及其他化学成分作了再复核。因我们现存的栎锂云母样品中, 栎锂云母与“氟栎锂云母”紧密共生(图3)。只凭肉眼, 在高倍双目镜下, 将两者完全分开, 几乎不现实。但是, 在电子探针分析时, 前者相对略暗(图3), 据此, 可有效加以区别。为此, 化学成分再复核过程中, 矿物的结

构水含量未实测,改用矿物的阴离子数和为 12, 附加阴离子数和为 2, 等化学方法计算。依据申报成分、再复核成分计算了栾锂云母单位分子式中其它离子数(以下简称 apfu)(表 1)。列入表 1 的还有沃洛欣云母的化学成分,以资比较。

云母的结构通式为 $IM_{2-3}\square_{1-0}T_4O_{10}A_2$ 。式中, $I=K、Na、NH_4、Rb、Cs、Ba$ 和 Ca ; $M=Fe^{2+}、Fe^{3+}、Li、Mg、Mn、Al$ 和 Ti ; $\square$ 表示空位; $T=Al、Si$ 和 Fe^{3+} ; $A=OH、F、O、Cl$ 和 $S^{[1]}$ 。结合栾锂云母的晶体结构精测,分别对上世纪 70 年代湿法成分、申报成分和再复核成分的栾锂云母的 apfu 作了计算,并对其经验化学式与简化式分别加以表达:

——按上世纪 70 年代湿法分析成分并 $O+OH+F=12$ apfu, 计算所得的栾锂云母的经验化学式: $(K_{0.91}Rb_{0.07}Na_{0.07}Cs_{0.03})_{1.08}Li_{1.04}Mg_{0.06}Mn_{0.01}Al_{1.29}(Si_{3.21}Al_{0.79})_{4.00}(O_{9.51}OH_{0.49})_{10.00}(OH_{1.11}F_{0.89})_{2.00}$, 简化式: $KLiAl_{1.5}\square_{0.5}(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH,F)_2$ 。

——按申报成分并 $O+OH+F=12$ apfu, 计算的栾锂云母经验化学式为: $(K_{1.01}Rb_{0.03}Cs_{0.02}Na_{0.02})_{\Sigma 1.08}(Li_{1.04}Al_{1.39}Fe_{0.04}Mn_{0.01})_{\Sigma 2.48}(Si_{3.51}Al_{0.49})_{\Sigma 4.00}(O_{9.89}OH_{0.11})_{\Sigma 10.00}(OH_{1.17}F_{0.83})_{\Sigma 2.00}$, 简化式: KLi

$Al_{1.5}\square_{0.5}(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH,F)_2$ 。

——按再复核成分,依 $O+OH+F=12$ 并 $OH+F=2$ apfu, 计算所得的栾锂云母经验化学式: $(K_{0.91}Rb_{0.02}Cs_{0.01}Na_{0.01})_{0.95}Li_{1.02}Al_{1.41}Fe_{0.05}Mn_{0.02}(Si_{3.51}Al_{0.49})_{4.00}O_{10}(OH_{1.11}F_{0.89})_{2.00}$, 简化式: $KLiAl_{1.5}\square_{0.5}(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH,F)_2$ 。

从上述计算的经验化学式的比较可知,不论是上世纪 70 年末所测的栾锂云母成分,还是本世纪之初和新近复核所测的栾锂云母成分,彼此类似,其差异都在允许误差范围内。它们的理想式均为 $KLiAl_{1.5}\square_{0.5}(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH)_2$ 。沃洛欣云母是俄国学者前些年发现的锂云母系列新成员(同时,也是铷矿物新种)。其理想的化学式为 $RbLiAl_{1.5}\square_{0.5}(Si_{3.5}Al_{0.5})_{4.0}O_{10}F_2^{[3]}$ 。不难看出,栾锂云母的理想式与沃洛欣云母相较,二者之间的差异在于,前者是后者层间阳离子的钾类似物,以及附加阴离子的羟占优的类似物,同其余 5 种富 Li 的浅色云母相比,差别分明(详见表 5)。因此,栾锂云母应该视为锂云母系列的新成员。

栾锂云母的 Mandarino(1981)相容系数^[16](0.048)良好。这暗示矿物的化学性质与物理常数之间对应关系和谐,彼此可相互印证。

表 1 栾锂云母的化学成分($w_B/\%$)及计算的单位分子式中离子数(apfu)

Table 1 Chemical composition of luanshiweiite and its apfu calculated

组分	申报成分*				再复核成分**		1978 年测湿法	沃洛欣云母
	w _B /%	测值范围	apfu		w _B /%	测值范围	成分	
SiO ₂	51.65	50.91-53.38	Si	3.51	52.57	49.39-55.48	48.07	53.14
TiO ₂	0.01	0.00-0.07	Al ^{IV}	0.49	0.02	0.00-0.03	-	-
Al ₂ O ₃	23.50	22.49-24.80	(T)	4.00	24.12	21.29-26.91	26.40	21.33
FeO ^{▲▲}	0.72	0.34-0.78	Al ^{VI}	1.39	0.82	0.43-1.16	0.09	-
CaO	0.02	0.00-0.09	Fc	0.04	0.01	0.00-0.01	0.00	0.03
MnO	0.22	0.04-1.07	Ca	0.00	0.43	0.29-0.53	0.26	0.14
MgO	0.04	0.00-0.09	Mn	0.01	0.05	0.02-0.09	0.58	0.02
Li ₂ O	3.80 [*]		Mg	0.00	3.80 [*]		3.86	4.00
Na ₂ O	0.15	0.05-0.25	Li ⁺	1.04	0.10	0.03-0.21	0.56	0.03
K ₂ O	11.62	10.60-12.39	(M)	2.48	10.73	10.30-11.04	10.69	3.70
Rb ₂ O	0.78 [*]		K	1.01	0.38	0.29-0.50	1.70	12.18
Cs ₂ O	0.53 [*]		Na	0.02	0.37	0.22-0.63	1.02	2.02
P ₂ O ₅	-		Rb	0.03	0.02	0.00-0.05	-	-
F	3.85 ^{**}		Cs	0.02	4.20	3.20-4.90	4.23	6.41
H ₂ O ⁻	2.82 ^{**}		(I)	1.08	2.49 ^{**}		3.58	-
Σ	99.71		F	0.83	100.11		101.04	103.00
F≡O	-1.62		OH	1.17	-1.77		-1.78	-2.70
总量	98.09		(A)	2.00	98.34		99.26	100.30
文献	本文				本文		[5]	[3]

注: *2005 年, EPMA-1600 型探针分析 25 点均值; **2012 年, JXA-8100 型探针分析 17 点均值; ▲1978 年, 湿法(含原子吸收光谱)分析(测试者: 原西南地质科学研究所化验室); ▲▲以 FeO 表示全铁; *2003 年, 原子吸收光谱分析(测试者: 成都理工大学材料与生物工程学院实验中心); **2003 年, 湿法分析(测试者: 成都理工大学材料与生物工程学院实验中心); **等化学计算。

4 栾锂云母的红外光谱判释

栾锂云母的红外光谱如图4所示。其中, 3620 cm^{-1} 处为高强度且清晰的羟基伸缩振动吸收带。3441 cm^{-1} 处为副振动, 1644 cm^{-1} 处是羟基弯曲振动。998 cm^{-1} 表示 Si-O 的伸缩振动。600-900 cm^{-1} 谱带, 分别在 691 cm^{-1} 、760 cm^{-1} 、798 cm^{-1} 和 891 cm^{-1} 处。534 cm^{-1} 和 477 cm^{-1} 属 Si-O 弯曲振动分裂而成的二个吸收带。Si-O-Li 的振动出现在 443 cm^{-1} 处。381 cm^{-1} 和 319 cm^{-1} 的肩状吸收可能代表羟基摆动。基此, 红外光谱可以定性地佐证, 栾锂云母中羟占优的趋势较明显。

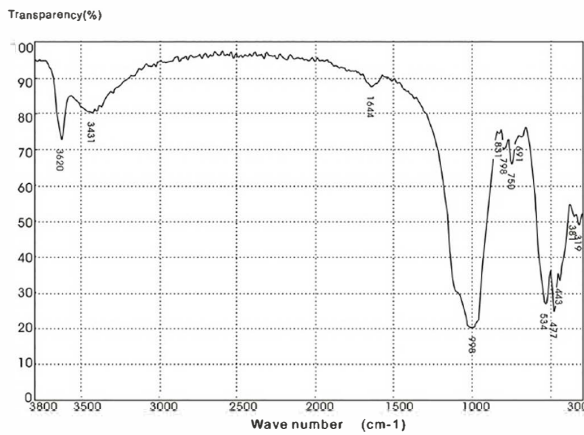


图4 栾锂云母的红外光谱图

Fig. 4. Infrared spectrum for luanshiweite.

5 栾锂云母的 X 射线研究

5.1 粉晶衍射分析

栾锂云母的粉晶衍射分析, 用的是李国武方法^[17]。栾锂云母的面网指数、面网间距和相对衍射强度值见表2。由表2可见, 栾锂云母的强衍射线(依实测面网间距 nm 、衍射相对强度和面网指数 hkl 排序)有: 0.25652, 100 和 (116); 0.34675, 42 和 ($\bar{1}$ 14); 0.33140, 36 和 (006); 0.98905, 35 和 (002); 0.29731, 34 和 (025); 0.16473, 32 和 ($\bar{3}$ 14); 0.44511, 31 和 ($\bar{1}$ 11); 0.23783, 31 和 (133); 0.19856, 30 和 (0010)等。

5.2 栾锂云母的晶体结构精测

栾锂云母的结构精测, 使用的仪器是 Bruker Smart CCD 单晶衍射仪。精测结果表明, 栾锂云母与三八面体真云母的晶体结构极其相似。矿物属单斜晶系, 空间群 $C2/c$ 。晶胞参数: $a=0.51861(7)$ nm, $b=0.89857(13)$ nm, $c=1.9970(3)$ nm, $V=0.9265(2)$ nm^3 ; $\beta=95.420(3)^\circ$, $Z=4$ 。栾锂云母的 c 轴长是锂云母-1M 的 2 倍。换言之, 栾锂云母发育多型。故准确表述 309 脉产出的栾锂云母应是栾锂云母-2M₁。

栾锂云母-2M₁ 的结晶学位置、离子占位、原子坐标如表3所示。它们的各向异性温度因子参数见表4。

表2 栾锂云母的 X 射线衍射数据

Table 2 X-ray powder-diffraction data for luanshiweite

h	k	l	$d_{\text{obs}}(\text{nm})$	$d_{\text{calc}}(\text{nm})$	I/I_0	h	k	l	$d_{\text{obs}}(\text{nm})$	$d_{\text{calc}}(\text{nm})$	I/I_0
0	0	2	0.98905	0.99360	35	-3	1	4	0.16473	0.16481	32
0	0	4	0.49580	0.49680	27	-1	1	12	0.15963	0.15963	2
-1	1	1	0.44511	0.44476	31	3	1	4	0.15595	0.15573	2
-1	1	3	0.38699	0.38596	11	0	6	0	0.15000	0.14979	26
0	2	3	0.37032	0.37187	12	3	1	6	0.14525	0.14525	1
-1	1	4	0.34675	0.34707	42	-1	3	13	0.13453	0.13448	14
0	0	6	0.33140	0.33120	36	-2	0	14	0.12969	0.12967	15
1	1	4	0.31894	0.31986	26	-2	2	14	0.12461	0.12459	4
-1	1	5	0.30896	0.31014	4	1	3	14	0.12205	0.12208	3
0	2	5	0.29731	0.29770	34	1	7	4	0.12013	0.12021	3
1	1	5	0.28615	0.28586	3	4	4	1	0.11126	0.11127	9
-1	1	6	0.27691	0.27737	24	-4	2	11	0.10694	0.10693	2
1	1	6	0.25652	0.25643	100	-2	0	18	0.10517	0.10517	1
-1	3	3	0.24535	0.24531	12	-3	7	7	0.09855	0.09856	1
1	3	3	0.23783	0.23754	31	-2	0	20	0.09586	0.09582	2
-2	2	1	0.22428	0.22456	11	3	7	10	0.08932	0.08935	3
0	4	3	0.21301	0.21277	27	-4	4	16	0.08677	0.08677	2
0	0	10	0.19856	0.19872	30	2	6	18	0.08214	0.08213	3
-1	3	9	0.17215	0.17214	8						

表 3 栎锂云母的威可夫(Wyck.)位置、占位度及其原子坐标

Table 3 Crystallographic sites, occupation probability and coordinates of ionics in luanshiweiite-2M₁

离子	Wyck.	占位度	x	y	z
K	4e	1.000	1.00000	0.4082(2)	1/4
Li	4d	1.000	1/4	1/4	1/2
Al	8f	0.731	0.7555(4)	0.0835(3)	0.50006(11)
Si1	8f	0.922	1.0441(3)	-0.25561(17)	0.36582(8)
Si2	8f	0.913	1.0369(3)	0.07499(16)	0.36575(8)
O1	8f	1.000	1.2602(9)	-0.3568(5)	0.3325(2)
O2	8f	1.000	1.0923(8)	-0.2517(5)	0.4470(2)
O3	8f	1.000	1.0639(10)	-0.0894(5)	0.3334(2)
O4	8f	1.000	1.2598(9)	0.1802(6)	0.3385(2)
O5	8f	1.000	1.0514(8)	0.0690(5)	0.4468(2)
O6	8f	1.000	0.4482(10)	0.0694(5)	0.5501(2)

表 4 栎锂云母占位离子的各向异性温度因子参数

Table 4 Anisotropic displacement parameters(in nm²×10²) of ionics in luanshiweiite-2M₁

离子	U ₁₁ / 10 ² nm ²	U ₂₂ / 10 ² nm ²	U ₃₃ / 10 ² nm ²	U ₁₂ / 10 ² nm ²	U ₁₃ / 10 ² nm ²	U ₂₃ / 10 ² nm ²
K	0.0251(9)	0.0267(9)	0.0280(9)	0.00000	0.0031(7)	0.00000
Li	0.015(6)	0.036(9)	0.014(6)	0.005(6)	0.001(5)	-0.007(6)
Al	0.0109(9)	0.0111(10)	0.0152(11)	0.0010(7)	0.0027(7)	0.0013(7)
Si1	0.0101(7)	0.0130(7)	0.0135(8)	-0.0002(5)	0.0016(5)	0.0005(5)
Si2	0.0094(7)	0.0082(7)	0.0140(7)	0.0003(5)	0.0027(5)	0.0017(5)
O1	0.023(2)	0.029(2)	0.024(2)	0.0104(18)	0.0043(17)	0.0011(18)
O2	0.0227(19)	0.027(2)	0.0160(19)	-0.0023(17)	0.0017(15)	0.0034(16)
O3	0.035(2)	0.0165(19)	0.027(2)	0.0006(18)	0.0030(18)	0.0006(17)
O4	0.020(2)	0.036(3)	0.022(2)	-0.0097(18)	-0.0007(16)	0.0046(19)
O5	0.0154(18)	0.026(2)	0.0197(19)	0.0033(15)	0.0038(14)	0.0045(16)
O6	0.041(3)	0.025(2)	0.0137(19)	0.0132(19)	0.0046(17)	0.0014(16)

应该承认, 栎锂云母-2M₁ 晶体结构精测的 R 因子并不理想($R_1=0.098$)。究其原因, 正如前面指出的过的那样, 包括栎锂云母赖以赋存的 309 脉在内的官坡矿区所有伟晶岩脉, 均程度不等地受到构造变形的扰动(甚者, 309 脉局部隐约可见片理构造), 极可能导致栎锂云母晶格畸变, 从而影响了衍射数据质量。

6 基于新视角的栎锂云母成因探讨

传统观点认定, 锂云母属典型的岩浆期后交代蚀变产物^[18]。难能可贵的是, 上世纪 70 年代初, 前苏联学者表述过“锂云母成于岩浆阶段的可能性”^[19]。1983 年春, 锂云母以岩浆成因为主的多成因观点高调问世^[20]。同年, 前苏联学者再提“锂云母(特别是三锂云母)岩浆结晶的可能性”^[21]。这之后第三年头, 主要基于成岩-成矿实验成果, 苏俄学者撰写的《锂矿物的生成条件》专著出版。其内, 直截了当论述道“活性最大而温度

低的氟-锂熔体, 沿 Бикит 花岗伟晶岩的边部, 生成了实质上锂云母组成的透镜体”^[22]。值得强调, 产出栎锂云母的 309 脉, 其岩石化学、矿物成分及其共生组合, 含矿性和产出部位等, 同相关成岩-成矿试验的试料组分、反应生成物及其据此作出的推论之间, 几可全方位类比。

栎锂云母发现者之一, 曾推出过有别于传统伟晶岩成因假说的异见, 即“一类低熔硅酸盐浆液, 侵位在先期封闭良好、后期有所开放的介质环境中主要通过缓慢而充分结晶, 便成生了稀有金属花岗伟晶岩, 云英质伟晶岩”^[23, 24](囿于篇幅, 恕未展开)。而今, 国外日占上风的新说认为: 试验和野外证据表明, 伟晶岩的结晶作用以过冷和不平衡结晶为主。富挥发分和助熔剂熔体的成岩-成矿实验及流体包裹体的研究揭示, 富挥发份的硅酸盐熔体的固结点可以大大低于 500 °C, 乃至低于 350 °C。在任何伟晶岩的成因模式中, 必须考虑液态分异作用^[22, 25, 26]。两相对照, 前述“异

见”与“新说”不乏相似。

我们不妨大致设想, 赋存栎锂云母的 309 花岗伟晶岩脉的成生过程:

前已指出, 贯入到官坡矿区最西北端成矿裂隙中的残浆, 属于液态分异作用相当彻底的产物。用 London(1986)术语, 称为岩浆-热液过渡流体^[27]。它既具有岩浆的重要特征, 又拥有某些热液的性状, 因此, 作者之一用浆液代指^[23,24]。贯入初期, 外在环境封闭度高, 浆液的热容量不易散失; 加之挥发分富, 熔融状态延续的温度下限可大大低于 500 °C; 并且, 不混溶作用仍将继续; 伴随过冷结晶, 便生成了具有粗晶-巨晶结构的分带, 以及锂辉石和大片、肉眼可见球体状的多硅锂云母(?), 还有贫 Na、Ca 但是富 Li、F 电气石等。而且, 不发育一般花岗伟晶岩常见的细晶花岗岩边。

不难想象, 多硅锂云母(?)等晶出后的浆液中, Li 的丰度会有所降低, 后面形成的锂云母的 Li 含量应有所减少, 这便是三锂云母(相对多硅锂云母, 前者单位晶胞内的 Li 离子数减少了 1 个)的析出。随同晶出的矿物可能有钽铁矿、钽锰矿、氟钙细晶石、铯沸石和富铈锆石等。同理, 接下来生成的锂云母, 其 Li 的含量会进一步下降, “氟栎锂云母”(与三锂云母对比, 前者的 Li 离子数又减少了 1 个)结晶。随之晶出的矿石矿物, 也许还有钽铋矿等。

可以想像, 至此, 亲熔体的氟之浓度已大为减少。或者, 换句话说, 浆液逐渐从浆占比重大, 演变成了液大于浆的状态。但是, Li 的浓度仍大体与“氟栎锂云母”成生时相当。这就为栎锂云母的结晶, 垫定了物质前提。和栎锂云母同时晶出的矿物还有羟磷锂铝石和贫 Na、Ca 但是富 Li、OH 电气石等。

由栎锂云母、“氟栎锂云母”的粒度以细晶和微晶为主推测, 它们析出时, 其环境相对开放, 过冷度骤升。此外, London^[28] (1992)的实验也表明, 水的含量变化关系到成核密度和晶体的生长速度。也就是说, 相对开放的环境和液占比重大等, 共同作用导致栎锂云母和“氟栎锂云母”的粒度偏细。

可以推测, 309 脉的生成过程中, 不论是继续发生的熔离作用, 过冷结晶, 还是环境的封闭程度、构造的干扰等, 都具有不平衡性。由此造成栎锂云母既可以相对集中, 也可以相对分散产出, 还可以在“氟栎锂云母”内呈“孤立岛状”存在(但二者之间的界限多为渐变过渡), 乃至呈细脉状赋存在先期有所固化的其它各带的裂隙里。

成岩-成矿后的 309 脉, 依然经受热动力和外力地质作用的影响, 故而栎锂云母也可以被白云母交代。诚然, 栎锂云母和白云母共存, 亦可以用栎锂云母形成后的浆液, Li 的丰度减少如此之烈, 以致于只能形成含锂的白云母来解释。

7 小结

IMA CNMNC 规定: “若一矿物的化学组成和/或结晶学性质, 与已知矿物明显不同, 则该矿物有新种的可能性。对于化学组成的基本要求是, 先存矿物的等效结构位置, 一种可能的新种至少要求有一个结构位置应主要由一种不同的化学元素为所占”^[29]。作为锂云母的新成员, 栎锂云母完全符合 IMA CNMNC 的有关规定(表 5)。

栎锂云母的 Mandarino 相容系数良好, 寓示矿物的化学成分与物理常数对应和谐。我们推断, 其所以栎锂云母晶体结构精测的 R 因子欠佳, 主

表 5 已知锂云母成员的主要矿物学特征

Table 5 Correlation of main mineralogical characters among the known members of lepidolite series

矿物	结晶学位置及占位元素				晶胞参数				空间群	已知多型	文献
	<i>I</i>	<i>M</i>	<i>T</i>	<i>A</i>	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	β°			
栎锂云母-2 <i>M</i> ₁	K	LiAl _{1.5} □ _{0.5}	Si _{3.5} Al _{0.5}	(OH,F) ₂	0.51861(7)	0.89857(13)	1.9970(3)	95.420(3)	C2/c	2 <i>M</i> ₁	本文
沃洛欣云母-2 <i>M</i> ₁	Rb	LiAl _{1.5} □ _{0.5}	Si _{3.5} Al _{0.5}	F ₂	0.5191	0.9025	2.040	95.37	C2/c	2 <i>M</i> ₁	[3]
锂珍珠云母	Na	LiAl ₂	Si ₂ Al ₂	(OH) ₂	0.5123(2)	0.8872(3)	1.9307(3)	95.15(2)	C2/m, C1	2 <i>M</i> ₁ , 2 <i>M</i> ₂	[30, 31]
三锂云母-2 <i>M</i> ₂	K	Li _{1.5} Al _{1.5}	Si ₃ Al	F ₂	0.5216(2)	0.9056(3)	2.0282(5)	99.64	C2/c	1 <i>M</i> , 2 <i>M</i> ₂ , 3 <i>T</i>	JCPDS
多硅锂云母-2 <i>M</i> ₂	K	Li ₂ Al	Si ₄	F ₂	0.5203(1)	0.9029(4)	2.0201(6)	99.35	C2/c	1 <i>M</i> , 2 <i>M</i> ₂	JCPDS
索科洛娃云母	Cs	Li ₂ Al	Si ₄	F ₂	0.5182	0.9005	1.0692	99.82	C2/m	1 <i>M</i>	[2]

要是包括精测样品在内的几乎所有的栎锂云母,均受到构造干扰。可以成为佐证的是,栎锂云母普遍具有程度不等的波状消光。甚至,局部栎锂云母、“氟栎锂云母”集合体,依稀可辨片理构造。

新视域下的栎锂云母成因探讨,可以为新的

花岗伟晶岩成因范式,提供一个有说服力的范例。

致谢: 感谢核工业北京地质研究院葛祥坤工程师在该矿物研究中的协助。感谢 IMA CNMNC 主席 Peter A. Williams 教授在新矿物申报过程中的指导和帮助。感谢 IMA CNMNC 云母分委会主席 Milan Rieder 教授的帮助。

参 考 文 献:

- [1] Rieder M, Cavazzi G, D'yakonov Y S, et al. Nomenclature of the micas [J]. *Can Mineral*, 1998, 36: 905-912.
- [2] Pautov L, Agakhanov A A, Beknova G K. Sokolovaite $\text{CsLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ - a new mineral species of the mica group [J]. *New data on Minerals*, 2006, 41: 5-13.
- [3] Псков И В, Кононкова Н Н, Агаханов А А и др. Волошинит. новая рубидисвая слюда из гранитных пегматитов Вороньих Турндр (Кольский полуостров) [J]. *ЗРМО*, 2009, (3): 90-100.
- [4] 成都地质学院第七教研室. 东秦岭东段稀有金属花岗伟晶岩研究中的几个问题[A]. 全国稀有元素地质会议论文集(第一集) [M]. 北京: 科学出版社, 1975: 95-105.
- [5] 栎世伟, 等. 东秦岭稀有金属花岗伟晶岩矿物学、地球化学及矿床学(内部科研报告) [R]. 成都理工大学科研报告, 1985.
- [6] 栎世伟, 毛玉元, 范良明, 等. 可可托海地区稀有金属成矿与找矿[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1995: 272.
- [7] Cerny P. Rare-clement granitic pegmatites: Part 1: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits; Part 2: Regional to global environments and petrogenesis[J]. *Geosci Canada*, 1991, 18: 49-81.
- [8] Cerny P, Ercit T S. Classification of granitic pegmatites revisited[J]. *Can Mineral*, 2005, 43: 2005-2026.
- [9] 易爽庭, 等. 中国阿尔泰稀有元素矿床矿物志[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1989: 27-29.
- [10] 张玉铭. 河南某矿区花岗伟晶岩的交代作用和锆铍矿化特征[A]. 全国稀有元素地质会议论文集(第二集)[M]. 北京: 地质出版社: 1974: 218-228.
- [11] Ферсман А Е. Пегматиты. I. Гранитные пегматиты[M]. М.: АН СССР, 1960, 1940: 588.
- [12] Власов К А. Принципы классификации гранитных пегматиты и их текстурно-парагенетические типы [J]. *Изв АН СССР Сер геол*, 1961, (1): 15-22.
- [13] 卢欣祥. 东秦岭花岗岩大地构造图(附说明) [M]. 西安: 西安地图出版社, 2000: 2
- [14] Tencio D, et al. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature [J]. *Ame Mineral*, 2010, 48: 673-698.
- [15] 张志兰. 秦东银白色富铯锂云母[J]. 成都地质学院学报, 1984, (1): 31-35.
- [16] Mandarino J A. The Gladstone-dale relationship: IV. The compatibility concept and its application [J]. *Can Mineral*, 1981, 19: 441-450.
- [17] 李国武, 等. CCD 单晶衍射仪进行单晶德拜衍射[J]. 矿物学报, 2005, 25(1): 10-14.
- [18] Власов К А, и др. Минералогия Редких Элементов (Том 2) [M]. М: Наука, 1964: 829.
- [19] Мелентьев Г Б. Лепидолит-альбитовые пегматиты и их генезис [D]. Автореф дис на соиск учен степ канд геол- мин наук -М, 1972, 38с
- [20] 沈致富. 鹅髓岩——一种新的火成岩[J]. 科学通报, 1983, (2): 100-105.
- [21] Скосырева М В, Власова Е В. Первая находка полилитнионита из редкометалльных пегматитов [J]. *ДАН СССР*, 1983, 272(3): 694-697.
- [22] Труфаоова Л Г, Глюк Д С. Условия Образования Литиевых Минералов [M]. М: Наука, 1986: 149.
- [23] 沈致富, 吕伯西. 西南三江地区新生代火成岩的成岩与成矿[M]. 北京: 地质出版社, 2000: 189.
- [24] 沈致富. 湘南香花铺云英伟晶岩研探[J]. 地质论评, 1994, 40(4): 296-306.
- [25] “Skip” Simmons W B, Webber K L. Pegmatite genesis: state of the art[J]. *Eur J Mineral*, 2008, 20: 321-438.
- [26] London D. Pegmatites[J]. *Mineralogical Association of Canada*. 2008: 368.
- [27] London D. The magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-clement pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase equilibrium experiments [J]. *Ame Mineral*, 1986, 71: 376-395.
- [28] London D. The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites[J]. *Can Mineral*, 1992, 30: 499-540.
- [29] Nickel E H, Grice J D. IMA CNMNC: procedures and guidelines on mineral nomenclature [J]. *Can Mineral*, 1998, 36: 913-926.
- [30] Slade P G, Schultz P K, Dean C. Refinement of the ephesite structure in C1 symmetry [J]. *N Jb Miner. Mh Jg*. H. 1987, 6: 275-287.
- [31] Back M E, Mandarino J A. Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008 [M]. Tucson: The Mineral Record Inc, 2008: 65.

Luanshiweiite: A New Member of Lepidolite Series

FAN Guang¹, LI Guo-wu², SHEN Gan-fu³, XU Jin-sha³, Dai Jie³

(1. Beijing Research Institute of Uranium Geology, 100029 Beijing, China;

2. Laboratory of Crystal Structure, China University of Geosciences (Beijing), 100083 Beijing, China;

3. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, 610082 Chengdu, China)

Abstract: A new mineral luanshiweiite, $\text{KLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, was found in No.309 rare-metal granitic pegmatite dike, located in closely spaced region of the pegmatites in Guonpo town, Lushi country, Henan Province, China (33°52.480'N, 110°42.760'E). The mineral is closely associated with quartz, a “F-dominant analog of luanshiweiite”, montebrazite, pollucite and bismutotantalite as well as Na-, and Ca-poor but Li-, and OH- or F-rich tourmaline etc.; secondly, it is associated with microlite group minerals including tantalite, tantalite-Mn, trillithionite, polyolithionite(?), microlite group minerals, albite ($\text{An}\leq 4$), spodumene and oxynatromicrolite, fluorcalciomicrolite etc, and occasionally muscovite etc. According to the occurrence features of luanshiweiite, it may be suggested that luanshiweiite is crystallized basically from a subsolvus volatile- and flux-rich acid magma-hydrothermal transition fluid directly. The mineral occurs typically in scale aggregate in the polymineralic edge zone or/and in monomineralic veinlets in other zones in No.309 dike. Most individual grains of luanshiweiite are less than 1 mm². Cleavage is {001} perfect. The scales are flexible. Micro-indentation is 102kg/mm², Mohs ≈ 3 . D (means.)= 2.851 g/mm³; D (calc.)= 2.868 g/mm³. Optically biaxial (-), $2V=36^\circ-40^\circ$, $N_p=1.5474$, $N_m=1.5700$, $N_g=1.5729$. Orientation: $N_p=X=c$, $N_m=Y=b$, $N_g=Z=a$. Luanshiweiite has widely wavy extinction. Chemical composition of the mineral (EPMA, averaged for 25 analyses; Li, Rb and Cs were determined by atom absorption spectra; F and H_2O^+ were determined by wet analyses. Recently, the wet F content has been examined by EPMA, and H_2O^+ content was calculated isochemically, which shows that the wet values are feasible) is: SiO_2 51.65, TiO_2 0.01, Al_2O_3 23.50, FeO 0.72, CaO 0.02, MnO 0.22, MgO 0.04, Na_2O 0.15, K_2O 11.62, Li_2O 3.80, Rb_2O 0.78, Cs_2O 0.53, F 3.85, H_2O^+ 2.82, $\text{F}\equiv\text{O}^-$ 1.62, total 98.09%. On the basis of $\text{O}+\text{OH}+\text{F}=12$ and $\text{OH}+\text{F}=2$ apfu, the empirical formula is: $(\text{K}_{1.01}\text{Rb}_{0.03}\text{Cs}_{0.02}\text{Na}_{0.02})_{\Sigma 1.08}(\text{Li}_{1.04}\text{Al}_{1.39}\text{Fe}_{0.04}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 2.48}(\text{Si}_{3.51}\text{Al}_{0.49})_{\Sigma 4.00}(\text{O}_{9.89}\text{OH}_{0.11})_{\Sigma 10.00}(\text{OH}_{1.17}\text{F}_{0.83})_{\Sigma 2.00}$. The simple formula is: $\text{KLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, and the ideal Formula is: $\text{KLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. In contrast with voloshinite, $\text{RbLiAl}_{1.5}\square_{0.5}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})_{4.0}\text{O}_{10}\text{F}_2$, luanshiweiite is the potassium analog at the interstratified cations and OH-dominant analog at the attached anion site of voloshinite. From the structural refinement of the mineral, luanshiweiite is monoclinic, space group $C2/c$, unit-cell dimension: $a=0.51861(7)$ nm, $b=0.89857(3)$ nm, $c=1.9970(3)$ nm, $\beta=95.42^\circ$, $V=0.9265\text{nm}^3$, $Z=4$, polytype $2M_1$. The reason behind non-ideal structural refinement factor ($R_1=0.098$) is that the mineral was troubled by the tectogenesis. The mineral was named in honor of the known Chinese pegmatitic petrologist Prof. Luanshiwei (1928-2012). Type material has been deposited in the Geological Museum of China, Beijing (Registration number is M11797).

Key words: new mineral; luanshiweiite; physical property; chemical composition; crystal structure