

关于铷的独立矿物

赵振华^{1,2*}, 陈华勇^{1,2}, 韩金生³

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国地质大学(武汉) 资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 虽然自然界铷(Rb)的独立矿物非常罕见, 但至今已有 3 种 Rb 的独立矿物获国际矿物学协会新矿物命名及分类委员会(IMA-CNMNC)批准, 分别为铷微斜长石(RbAlSi₃O₈)、铷拉曼石(RbB₅O₈·4H₂O)和沃罗申石(Rb(LiAl_{1.5}□_{0.5})[Al_{0.5}Si_{3.5}O₁₀]F₂)。它们均产于稀有金属伟晶岩中, 在战略性金属 Rb 矿资源的科学研究、勘查开发中应予以关注。

关键词: 铷独立矿物; 稀有金属伟晶岩

中图分类号: P575 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2020)06-0690-04

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2020.06.009

Data of rubidium-dominant minerals

ZHAO Zhen-hua^{1,2*}, CHEN Hua-yong^{1,2} and HAN Jin-sheng³

1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China;

3. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Three rubidium-dominant minerals have been confirmed by the commission on new minerals, nomenclature and classification of the international mineralogical (IMA-CNMNC), which are rubicline (RbAlSi₃O₈), ramanite (RbB₅O₈·4H₂O) and voloshinite (Rb(LiAl_{1.5}□_{0.5})[Al_{0.5}Si_{3.5}O₁₀]F₂). As essential constituents, they are observed in rare metal pegmatites.

Key words: rubidium-dominant mineral; rare metal pegmatite

0 引言

目前, 国内有关战略性金属 Rb 的研究论文或著作中普遍认为, 自然界没有独立的 Rb 矿物, Rb 分散在锂云母、铁锂云母、铯榴石、盐矿层和矿泉中。Rb 还与 K 呈类质同象赋存于钾矿物中, 如天河石、钾盐和光卤石。例如, 天河石和锂云母中 Rb₂O 含量分别为 1.4%~3.3% 和 1.5%~4.0%^[1-2]。但实际情况并非如此, 就笔者查阅, 目前, 国外已相继发现 3 种 Rb 的独立矿物: (1) 铷微斜长石(rubicline, RbAlSi₃O₈)^[3-4], (2) 富 Rb 硼酸盐-拉曼石(ramanite-(Rb), RbB₅O₈·4H₂O)^[5], (3) 铷云母-沃罗申石(voloshinite, Rb(Li, Al_{1.5}□_{0.5})[Al_{0.5}Si_{3.5}O₁₀]F₂)^[6]。这些 Rb 的独立矿物均已被国际矿物学协会新矿物命名及分类委员会(IMA-CNMNC)批准, 它们的发现为 Rb 地球化学及成矿作用研究提供了新的重要资料。下面概要介绍这几个矿物的基本资料。

1 Rb 的独立矿物

1.1 铷微斜长石

理想化学式为 RbAlSi₃O₈, 发现于意大利 San Piero 的 Elba 岛含铯榴石稀有金属伟晶岩中。电子探针分析其成分为 SiO₂ (58.68%)、Al₂O₃ (16.48%)、K₂O (6.23%)、Rb₂O (17.47%)、Cs₂O (0.92%) 和 Fe₂O₃ (0.12%), 据此计算的分子式为

收稿日期(Received): 2020-11-24; 改回日期(Revised): 2021-01-04; 接受日期(Accepted): 2021-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(41930424, U1603244)

作者简介: 赵振华(1941-), 男, 研究员, 地球化学专业

* 通讯作者(Corresponding author): ZHAO Zhen-hua, E-mail: zhzhao@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290084

$(\text{Rb}_{0.574}\text{K}_{0.407}\text{Cs}_{0.020})_{1.001}(\text{Al}_{0.993}\text{Fe}_{0.005})\text{Si}_{3.001}\text{O}_8$ 。属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, $a = 8.81(3)$, $b = 13.01(3)$, $c = 7.18(4)$ Å; $\alpha = 90.3(1)$, $\beta = 115.7(3)$, $\gamma = 88.2(1)$; $V = 741\text{Å}^3$; $Z=4$ 。

在很多情况下, 铷微斜长石与寄主微斜长石结构一致, 它通过富 K、Na 和 Rb 的先导物出溶形成, 可能伴有流体改造。铷微斜长石产出的矿物组合电子探针背散射如图 1。

铷微斜长石的透射电镜分析如图 2, 铷微斜长石与微斜长石呈现明显的界面(图 2a), 两矿物高度出溶界面影像指示了它们结构上的连续(图 2b)。铷微斜长石和相邻微斜长石独立衍射型式表明, 它们具有相同的结晶方向。

铷微斜长石是长石族中新端的端员, 与微斜长石形成固溶体系列。它产在含铯榴石稀有金属伟晶岩内部带的低温区, 碱金属发生了高度分异, 原始钾矿物可能是(Al, Si)无序的单斜晶系, 含有比寄主微斜长石较高的 Na、Rb 和 P。在富钾长石中, 单斜-三斜从(Al, Si)无序向有序过渡而来, 并在钠长石之

前出溶, 而不是结构崩塌。

铷长石可由 3 种次固相线过程形成: (1) 从原始(K、Na 和 Rb)长石出溶; (2) 从相同的先导溶液再沉淀; (3) 在铯榴石中与钾长石共沉淀。

在 12 个高分异、含铯榴石的伟晶岩及以钾长石为主但富铷长石为辅的 21 个产地发现晚期低温细粒铷长石, 这表明 Rb、K 长石在世界范围, 特别是含铯榴石的稀有金属伟晶岩中都会大量存在。这种长石近于钾长石(KAlSi_3O_8), Rb_2O 含量可达 26.2%, Cs_2O 为 1.5%。

1.2 铷拉曼石

在上述产出铷微斜长石的意大利 Elba 岛最晚阶段稀有金属伟晶岩的石英中发现了熔融包裹体和共存流体包裹体, 包裹体含有非常高的硼, B_2O_3 达 19.8%, $\text{Cs}_2\text{O} > 5\%$, $\text{Rb}_2\text{O} > 0.5\%$ 。在包裹体中, 除已鉴定出的几种含硼矿物, 如天然硼酸(H_3BO_4)、水硼钾石($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)外, 还发现了两种新的子矿物(图 3)^[5]:

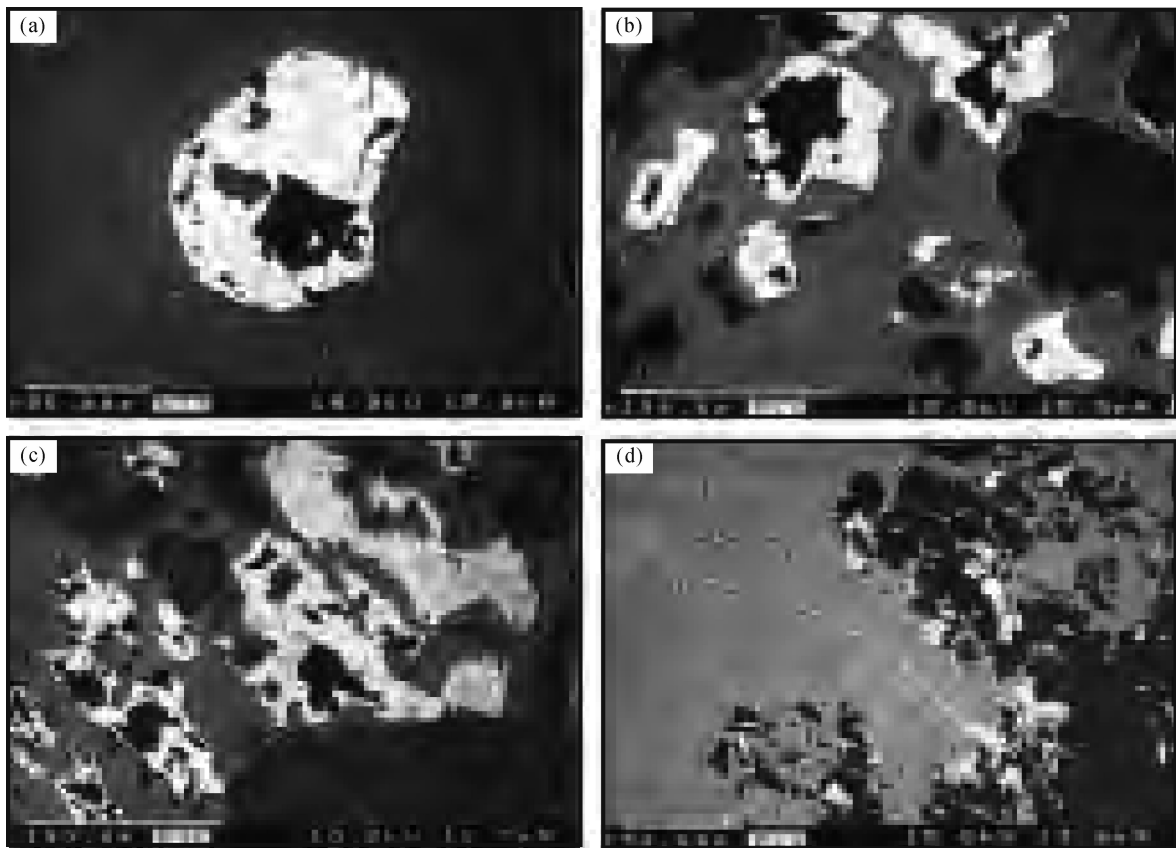


图 1 意大利 Elba 岛伟晶岩中铷微斜长石背散射图(据文献[3-4])

Fig.1 BSE images of rubicline from Elba Italy (after references [3-4])

(a) 微斜长石中(深灰色)大颗粒铷微斜长石(白色)+石英(黑色); (b) 与钠长石(黑色)和白云母(斑驳暗灰色)组合的微斜长石(灰色)中铷微斜长石(白色)包裹了石英(黑色); (c) 在边部与不含铷的冰长石(深灰色)接触的微斜长石中(灰色)铷微斜长石(白色)和石英(黑色); (d) 微斜长石(灰色)中脉状、细粒铷微斜长石(白色)和钠长石(黑色)

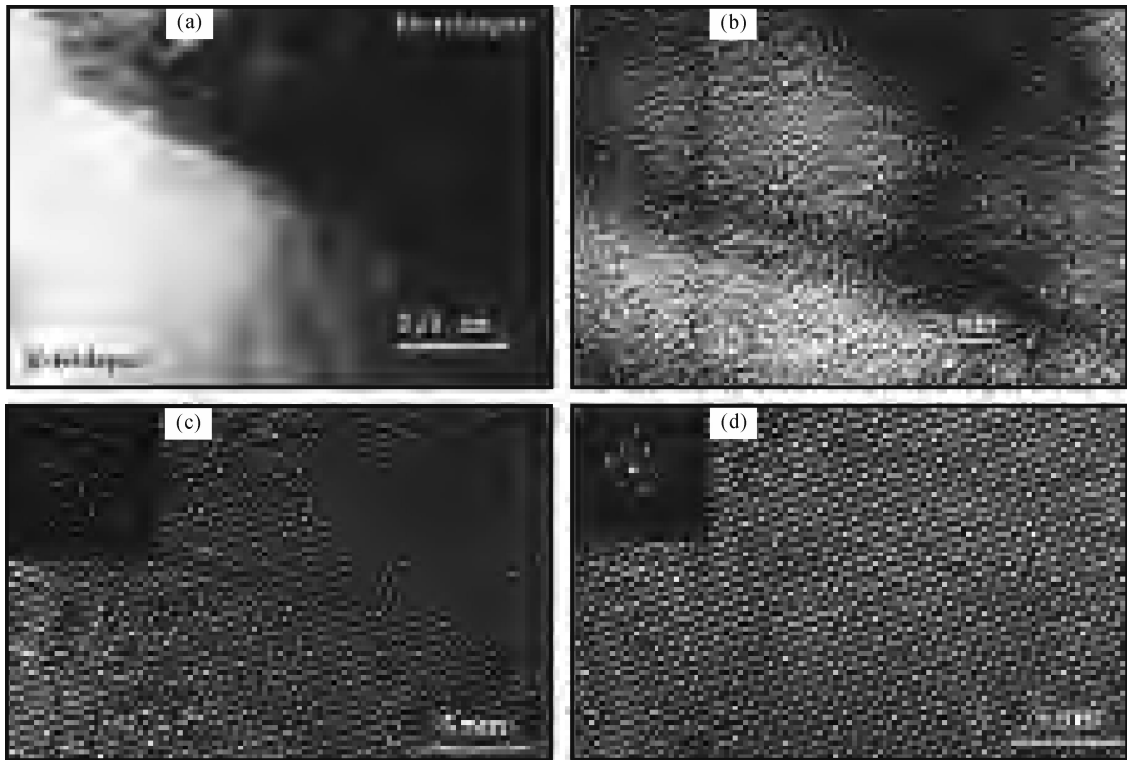


图2 铷微斜长石的透射电镜显微照片(据文献[3-4])

Fig.2 TEM micrographs of rubicline (after references [3-4])

(a)-(b) 铷微斜长石与微斜长石之间的界面; (c) 高分辨晶格影像及铷微斜长石电子衍射(SAED)型式; (d) 与微斜长石选区的电子衍射型式

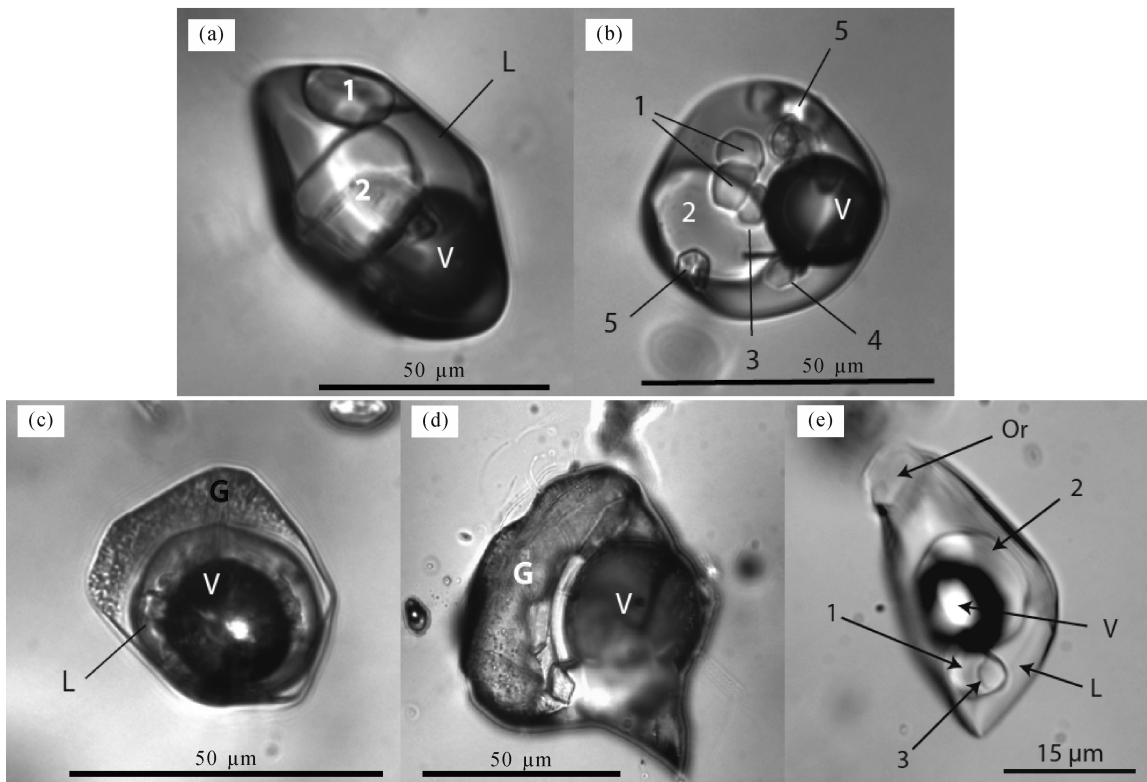


图3 Elba 岛伟晶岩文象石英中 B 型熔融包裹体中的子矿物(据文献[5])

Fig.3 Type-B melt inclusions in graphic quartz from the Elba pegmatite (after reference [5])

(a)-(b) 未加热的; (c)-(d) 来自同一生长带 700 °C, 2×10^8 Pa, 20 h 冷封压力釜均一化。1-铯拉曼石; 2-天然硼酸; 3-铷拉曼石; 4-水硼钾石; 5-黄玉; Or-正长石; V 表示气相; L 表示硼酸饱和液体; G 表示富硼酸盐玻璃

(1) 铯拉曼石(ramanite-(Cs), $\text{CsB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 其空间群为 C_2/c ; (2) 铷拉曼石(ramanite-(Rb), $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 斜方晶系, 为铷五硼酸盐四水合物, 空间群为 $Ab a_2$ 。

由于样品有限, 该研究未能直接测定作为新矿物传统所需的某些性质, 但该作者认为至少在富硼伟晶岩中该矿物普遍。上述独立矿物的拉曼光谱及定性化学成分与合成的铷五硼酸盐($\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)相同。光性测定也困难, 但它们特征的拉曼谱可简单与其他在许多超盐度流体包裹体中发现的透明相区别开, 最明显的特征是在 547 cm^{-1} 、 95 cm^{-1} 、 768 cm^{-1} 和 907 cm^{-1} 处出现的拉曼峰。该矿物已被国际矿物学协会新矿物命名及分类委员会接受为新矿物。

1.3 沃罗申石(铷云母, voloshinite)

Pekov *et al.*^[6]在俄罗斯克拉半岛的 Vasin_Myl'k 山 Voron'i Tundras 稀有金属伟晶岩发现了与锂云母类似的铷锂云母, 伟晶岩脉产在新太古代角闪岩相变质沉积岩中。该矿物与铯榴石、锂云母密切组合, 伴有白云母和石英。钾、铷长石、铷微斜长石、锂辉石、磷锂铝石和锂电气石也在组合矿物中。该矿物含 Rb_2O 达 12.18%, 为纪念俄罗斯著名矿物学家沃罗申而命名为沃罗申石(voloshinite)。

沃罗申石一般是在铯榴石之后形成的晚期矿物, 充填在多矿物脉和铯榴石集合体中; 围绕锂云母周围, 厚度可达 0.5 mm, 呈板状晶体集合体, 大小 0.25 mm, 有时置换锂云母(图 4); 无色, 密度为 2.95 g/cm^3 , 二轴晶(-), $2\theta = 25^\circ (2)$ 。

计算的 $\alpha = 1.511$, $\beta = 1.586$, $\gamma = 1.590$, 光学定向 $Y = b$, $Z = a$ 。

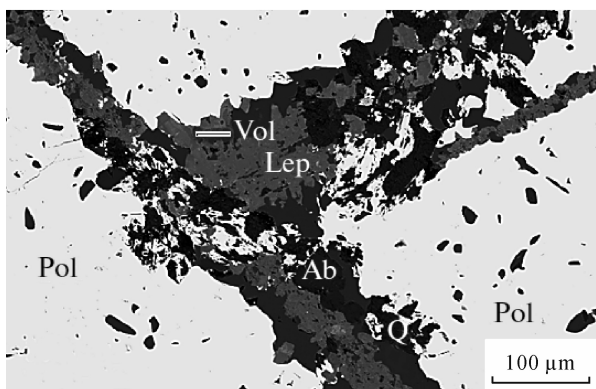


图 4 沃罗申石背散射图(据文献[6])

Fig.4 BSE image of voloshinite

穿过铯榴石(Pol)的带状细脉, 轴线带由锂云母(Lep)组成, 其边缘有时为沃罗申石(Vol)和钠长石(Ab); 石英(Q)以镶边形式产出

电子探针分析的化学成分分别为 Na_2O (0.03%)、 K_2O (3.70%)、 Rb_2O (12.18%)、 Cs_2O (2.02%)、 Li_2O (4.0%)、 CaO (0.03%)、 MgO (0.02%)、 MnO (0.14%)、 Al_2O_3 (21.33%)、 SiO_2 (53.14%)和 F (6.41%)。

经验分子式($\text{Rb}_{0.54}\text{K}_{0.33}\text{Cs}_{0.06}$) $_{\Sigma 0.93}$ ($\text{Al}_{1.42}\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{0.01}$) $_{\Sigma 2.54}$ ($\text{Si}_{3.68}\text{Al}_{0.32}$) $_{\Sigma 4}\text{O}_{10}$ ($\text{F}_{1.40}(\text{OH})_{0.60}$) $_2$ 。

理论分子式 $\text{Rb}(\text{LiAl}_{1.5}\square_{0.5})[\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}]\text{F}_2$ 。

沃罗申石与锂云母形成连续固溶体, 单晶 X 射线衍射显示为单斜晶系, 空间群为 C_2/c , 单位晶胞大小(\AA): $a=5.191$, $b=9.025$, $c=20.4$; $\beta=95.37$, $V=951.5 \text{\AA}^3$, $Z=4$, 为 2M 多型。

X 射线粉末最强反射(d (\AA)- I [hkl]): 101-60 (001); 4.55-80 [020, 110, 111]; 3.49-50 [114]; 3.35-60 [024, 006]; 3.02-45 [025]; 2.575-100 [116, 131, 202, 132], 2.017-50 [136, 0.0.10]。

2 结 语

我国在新疆可可托海三号脉、福建南平西坑和河南官坡等稀有金属伟晶岩中均产出有铯榴石, 江西宜春钽铌钠长石花岗岩产出大量锂云母, 深入研究它们的矿物组合有可能发现 Rb 的独立矿物。

参考文献(References):

- [1] 王瑞江, 王登红, 李健康, 孙艳, 李德先, 郭春丽, 赵芝, 于扬, 黄凡, 王成辉, 刘家军, 何哈哈, 郑国栋, 黄文斌, 周园园, 李晓妹, 刘丽君, 蔡肖, 赵汀, 宋扬. 稀有稀土矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 2015: 125-134. Wang Rui-jiang, Wang Deng-hong, Li Jian-kang, Sun Yan, Li De-xian, Guo Chun-li, Zhao Zhi, Yu Yang, Huang Fan, Wang Cheng-hui, Liu Jia-jun, He Han-han, Zheng Guo-dong, Huang Wen-bin, Zhou Yuan-yuan, Li Xiao-mei, Liu Li-jun, Cai Xiao, Zhao Ting, Song Yang. Exploitation and Utilization of Rare, Rare Earth and Dissipated Metals Resources [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2015: 125-134 (in Chinese).
- [2] 孙艳, 我国铷典型矿床及其成矿构造背景研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013. Sun Yan. Research on typical rubidium deposits and tectonic background in China [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013 (in Chinese with English abstract).
- [3] Teertstra D K, Černý P, Hawthorne F C, Pier J, Wang L M, Ewing R C. Rubicline, a new feldspar from San Piero in Campo, Elba, Italy [J]. Am Mineral, 1998, 83(11): 1335-1339.
- [4] Teertstra D K, Černý P, Hawthorne F C. Rubidium feldspars in granitic pegmatites [J]. Can Mineral, 1998, 36: 483-496.
- [5] Thomas R, Davidson P, Hahn A. Ramanite-(Cs) and ramanite-(Rb): New cesium and rubidium pentaborate tetrahydrate minerals identified with Raman spectroscopy [J]. Am Mineral, 2008, 93(7): 1034-1042.
- [6] Pekov I V, Kononkova N N, Agakhanov A A, Belakovskiy D I, Kazantsev S S, Zubkova N V. Voloshinite, a new rubidium mica from granitic pegmatite of Voron'i Tundras, Kola Peninsula, Russia [J]. Geol Ore Deposit, 2010, 52(7): 591-598.