

DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.065

CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2024.44.065

於祖相石, $\text{Sr}_3\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 一种链状 硅酸盐新矿物

谷湘平^{1,4*}, 杨和雄², 谢先德³, 刘光华¹

(1. 江西应用科技学院 宝石与矿物资源学院, 江西 南昌 330100; 2. 亚利桑那大学地球科学系, 美国图森市第4街1040号, 邮编AZ 85721-0077; 3. 中国科学院地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料重点实验室, 广东 广州 510640; 4. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 於祖相石发现于南非北开普省卡拉哈里锰矿田韦瑟尔锰矿, 呈浅棕色微晶-纳米纤维状集合体产出, 集合体粒度50~200 μm , 共生矿物有硅镁锶钠石 (meieranite)、羟钾锶鱼眼石 [hydroxymcglassonite-(K)]、钠锂大隅石 (sugilite)、针钠钙石 (pectolite)、霓石等, 呈玻璃光泽, 具平行(1 0 0)及(0 0 1)的完全解理, 估测莫氏硬度3-3½, 计算密度3.451 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在光学显微镜下, 於祖相石为无色-浅黄色的针状、纤维状晶体, 单晶体粒径<3 μm , 二轴晶负光性, $\alpha=1.66(3)$, $\beta=1.68(5)$, $\gamma=1.72(3)$ (白光), $2V_{\text{cal}}=72^\circ$ 。其拉曼光谱出现100~1500 cm^{-1} 范围里22个拉曼位移峰, 归属Si—O, Fe—O, Sr—O振动模式, 1500~4000 cm^{-1} 范围里出现5个拉曼位移峰, 归属OH, H₂O的振动模式。其经验化学式为 $(\text{Sr}_{2.94}\text{Pb}_{0.04}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 3}(\text{Fe}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_{\Sigma 1}[(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 4}\text{O}_{12}](\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 理想式 $\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。X射线单晶衍射结构分析确定於祖相石为单斜晶系, 空间群 $P2_1/m$, 晶胞参数 $a=11.1035(10)$ Å, $b=7.8463(7)$ Å, $c=7.8222(7)$ Å, $\beta=101.406(8)^\circ$, $V=668.02(11)$ Å³, $Z=2$ 。於祖相石与水硅钛锶石 (ohmilite) 等结构, 由2条平行的SiO₄四面体单链 (²T_{4p}) 夹FeO₄(OH)₂八面体链形成平行b轴的复合链, 链间空隙分布Sr²⁺和H₂O分子。其X射线粉晶衍射最强线条为: d Å(I%, hkl): 4.632(92, 1 1 1), 3.486(100, 0 2 1), 3.291(67, 0 2 1), 3.065(57, -2 2 1), 2.841(48, 3 1 1), 2.118(49, 3 3 0), 1.956(46, 0 4 0)。於祖相石的命名以致敬和纪念矿物学家於祖相教授 (1930—2019) 的学术贡献。

关键词: 於祖相石; 水硅钛锶石; 新矿物; 链状硅酸盐; 卡拉哈里锰矿田; 南非

中图分类号: P57 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-4734(2024)05-0630-13

第一作者: 谷湘平, 男, 1964年生, 教授, 从事晶体结构及新矿物研究。E-mail: guxp2004@163.com。

Yuzuxiangite, $\text{Sr}_3\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a new inosilicate mineral

GU Xiangping^{1,4*}, YANG Hexiong², XIE Xiande³, LIU Guanghua¹

(1. Guanghua School of Gemmology and Mineral Resources, Jiangxi University of Applied Science and Technology, Nanchang Jiangxi 330100, China; 2. Department of Geosciences, University of Arizona, 1040 E. 4th Street, Tucson, AZ 85721-0077, USA; 3. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, and Guangdong Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Guangdong 510640, China; 4. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha Hunan 410083, China)

Abstract: Yuzuxiangite was discovered in the Wessels Mine, Kalahari Mangnese Field, North Cape Province of Africa. It occurs as agglomerates of acicular and fibrous crystals, 50-200 μm in size of the aggregate, in association with meieranite, hydroxymcglassonite-(K), sugilite, pectolite and aegirine. It has light brown color, vitreous lustre, perfect cleavages parallel to (1 0 0) and (0 0 1), an estimated Mohs hardness of 3-3½, and the calculated desity of 3.451 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Under microscope of

收稿日期: 2024-08-22。

基金项目: 国家自然科学基金资助 (批准号: 41172042、42072054)。

*通信作者, E-mail: guxp2004@163.com。

transmittance light, yuzuxiangite is observed as colorless to light yellow acicular and fibrous crystals with single crystal size less than 3 μm in diameter. It is biaxial crystal (-), $\alpha=1.66(3)$, $\beta=1.68(5)$, $\gamma=1.72(3)$ (white), $2V_{\text{cal}}=72^\circ$. Its Raman spectrum consists of 22 peaks in 100-1500 cm^{-1} , belonging to the Si-O, Fe-O, and Sr-O vibration modes, and 5 peaks in 1500-4000 cm^{-1} belonging to OH and H_2O vibration modes. Its ideal formula is $\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and its empirical formula (based on cation=8) is $(\text{Sr}_{2.94}\text{Pb}_{0.04}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 3}(\text{Fe}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_{\Sigma 1}[(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 4}\text{O}_{12}](\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The X-ray single crystal diffraction analysis confirms that uzuxiangite belongs to the monoclinic crystal system, with cell parameters of space group $P2_1/m$, $a=11.1035(10)$ \AA , $b=7.8463(7)$ \AA , $c=7.8222(7)$ \AA , $\beta=101.406(8)^\circ$, $V=668.02(11)$ \AA^3 , $Z=2$. The crystal structure of yuzuxiangite is same with ohmiite, characterized by a composite chain parallel to the b -axis, composed of a chain of corner-shared $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ octahedra flanked by 2 parallel chains (${}^2T_{4p}$) of corner-shared SiO_4 tetrahedra, leaving the surrounding space occupied by Sr and H_2O . The strongest powder X-ray diffraction lines are of d \AA (I%, hkl), including 4.632(92, 1 1 1), 3.486(100, 0 2 1), 3.291(67, 0 2 1), 3.065(57, -2 2 1), 2.841(48, 3 1 1), 2.118(49, 3 3 0), and 1.956(46, 0 4 0). Yuzuxiangite is named in honor of Prof. YU Zuxiang (1930-2019), an eminent Chinese mineralogist with important contributions to studies of new minerals, especially to studies of platinum-group element minerals in China.

Keywords: yuzuxiangite; ohmiite; inosilicate; new mineral; Kalahari manganese field; South Africa

南非北开普省卡拉哈里锰矿田 (KMF) 是世界最大的锰矿产地, 锰资源量高达40亿吨, 占地球可采锰资源的80%^[1]。该矿田也是世界著名的新矿物产地, 自1981年至今该地已发现27种新矿物, 如表1^[2-25]。根据矿石的富集程度矿田分为高品位矿和低品位矿, 前者由恩其瓦宁三号矿 (N'Chwaning III) 和韦塞尔矿 (Wessels) 组成, 形成于元古代 (1.25~1.0 Ga) 的构造控制的热液富集^[26,27], 矿石矿物主要为黑锰矿 ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$)、方铁锰矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3]$ 、褐锰矿 $[(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}\text{O}_8(\text{SiO}_4)]$ 和水锰矿 $[\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})]$ 。低品位矿又称妈妈团型 (Mamatwan-type), 呈层状分布在古元古代穿瓦尔超群 (Transvaal Supergroup) 的霍塔泽尔泥屑岩建造 (Hotazel Formation), 占矿田资源总量的97%^[1], 矿石矿物主要为微晶质的褐锰矿、锰白云石。表1中的新矿物大多数产于韦塞尔矿和恩其瓦林三号矿。

表1 卡拉哈里锰矿田发现的新矿物

Table 1. List of new minerals discovered in the Kalahari Manganese Field

IMA批准号	矿物名	化学式	空间群	参考文献
	Braunite-II 褐锰矿-II*	$\text{Ca}(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_{14}\text{SiO}_{24}$	I4 ₁ /acd	文献[2]
1981-011	Sturmanite 硼铁钙矾	$\text{Ca}_6\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_{2.5}[\text{B}(\text{OH})_4](\text{OH})_{12} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$	$P3_1c$	文献[3]
1988-029	Orlymanite 奥硅钙锰石	$\text{Ca}_4\text{Mn}_3^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P-3$ or $P3$	文献[4]
1991-031	Vonbezingerite 冯铜钙矾	$\text{Ca}_6\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	文献[5]
1992-033	Henomartinite 锶锰硬柱石	$\text{SrMn}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cmcm	文献[6]
1992-012	Poldervaartite 羟硅钙石	$(\text{Ca}, \text{Mn}^{2+})_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$	$Pbca$	文献[7]
1993-036	Effenbergerite 硅铜钡石	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$	$P4/ncc$	文献[8]
1994-002	Nchwaningite 水羟硅锰石	$\text{Mn}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$Pca2_1$	文献[9]
1994-055	Wesselsite 硅铜锶石	$\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	$P4/ncc$	文献[10]
2000-040	Manganvesuvianite 锰符山石	$\text{Ca}_{19}\text{Mn Al}_{10}\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})_9$	$P4/n$	文献[11]
2001-014	Tweddillite 锰锶红帘石	$\text{CaSr}(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Al}[\text{Si}_5\text{O}_{12}](\text{OH})$	$P2_1/m$	文献[11]
2006-026	Olmiite 羟硅锰钙石	$\text{CaMn}[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$	$Pbca$	文献[12]
2009-061	Guidottiite 锰铁蛇纹石	$(\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+})(\text{SiFe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$	$P6_3$	文献[13]
2012-027	Scottyite 斯硅铜钡石	$\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$Pnma$	文献[14]
2012-028	Lavinskyite 硅铜锂钾石	$\text{K}(\text{LiCu})\text{Cu}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_4$	$Pcnb$	文献[15]
2012-060	Colinowensite 紫硅铜钡石	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$	I4 ₁ /acd	文献[16]
2012-096	Diegogattaite 硅铜钙钠石	$\text{Na}_2\text{CaCu}_2\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	文献[17]

(续表1)

IMA批准号	矿物名	化学式	空间群	参考文献
2012 s.p.	Potassic-mangani-leakeite 钾锰利克闪石	$\text{KNa}_2(\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$P2_1/m$ or $P2_1/a$	文献[6,18]
2013-012	Cairncrossite 硅钠钙锶石	$\text{Sr}_2\text{Ca}_7(\text{Si}_4\text{O}_{10})_4(\text{OH})_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$P-1$	文献[19]
2014-085	Lipuite 李璞石	$\text{KNa}_8\text{Mn}_3^{3+}\text{Mg}_{0.5}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4](\text{PO}_4)\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$Pnmm$	文献[20]
2014-107	Taniajacoite 塔雅锶锰石	$\text{SrCaMn}^{3+}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C1$	文献[21]
2015-009	Meieranite 硅镁锶钠石	$\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{MgSi}_6\text{O}_{17}$	$P2_1/nb$	文献[22]
2015-044	Cyprine 铜符山石	$\text{Ca}_{19}\text{Cu}^{2+}(\text{Al}_{10}\text{Mg}_2)\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH})_{10}$	$P4/n$	文献[23]
2017-045	Strontioruizite 水硅锰锶石	$\text{Sr}_2\text{Mn}_3^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C2$	文献[22]
2019-056	Saccoite 羟氟钙锰矾	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{3+}\text{F}(\text{OH})_8 \cdot 0.5(\text{SO}_4)$	$P4/ncc$	文献[24]
2020-066	Hydroxymglassonite-(K) 羟钾锶鱼眼石	$\text{KSr}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P4/mnc$	文献[25]
2020-084	Yuzuxiangite 於祖相石	$\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$	本文

*未经CNMNC批准矿物。

於祖相石是该矿田发现的第27种新矿物，该新矿物种及命名经国际矿物学会新矿物命名及分类委员会（IMA-CNMNC）投票批准，批准号IMA-2020-084。该矿物的命名以纪念和致敬矿物学家於祖相教授（1930—2019）。於祖相出生于中医世家，1953年毕业于北京地质学院[现中国地质大学（北京）]，随后进入中国地质科学院地质研究所工作。在66年的地质科研生涯中，於祖相教授致力于矿物学、矿床学的基础研究，尤其是贵金属、铂族元素的矿物学和找矿研究，作为第一作者共报道了22种新矿物，其中14种被IMA-CNMNC批准（含12种铂族元素矿物），为中国的新矿物发现和研究做出了重要贡献，曾获国家自然科学基金、地矿部科技进步奖等多项奖励，并担任IMA-CNMNC的委员（2000—2008）。於祖相石的原型标本存放中国地质博物馆（物件号M16111），同型标本存放在亚利桑那大学博物馆（物件号22692）和RRUFF开放项目（存件号R200008）。

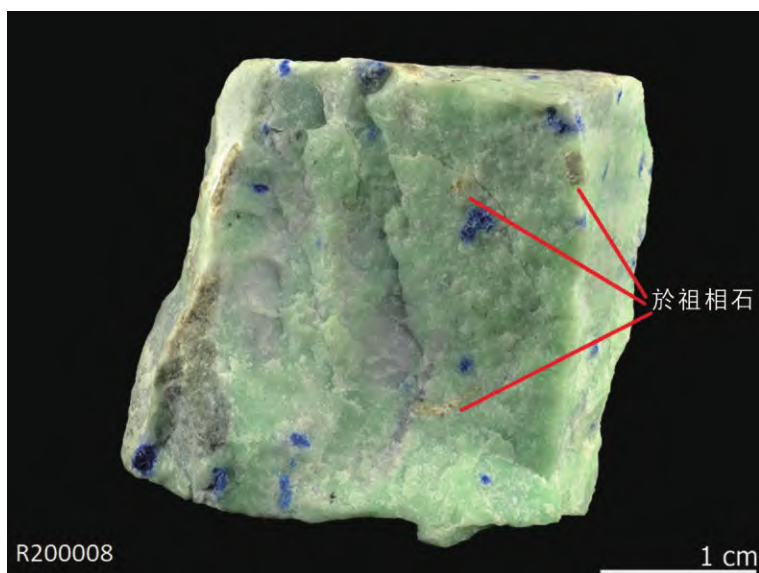
1 产状及物理性质

於祖相石发现于南非北开普省卡拉哈里锰矿田韦塞尔矿，地理坐标：27°6′51.82″S，22°51′18.31″E，呈纤维集合体产于块状淡绿色钠锂大隅石（sugilite）中，集合体粒度50~200 μm（图1），肉眼淡棕色，无色条痕，油脂光泽，脆性，参差状断口，估测莫氏硬度3~3½。可见沿纤维方向平行(1 0 0)或(0 0 1)的完全解理，计算密度3.455 g·cm⁻³。在X射线及阴极射线照射下无发光性，磁针测试无磁性。在光学显微镜下，於祖相石与硅镁锶钠石（meieranite）、羟钾锶鱼眼石（hydroxymglassonite-(K)）、霓石（aegirine）和针钠钙石（pectolite）共生，呈星点浸染状分布在钠锂大隅石基体中（图2a, b），单偏光透射视域下，於祖相石呈无色-浅黄棕色微晶-纳米集合体，显棕黄色内反射，具微弱多色性，正交偏光视域下显一级灰白至一级红色干涉色（图2c, d），单晶体粒径不足3 μm。根据抛光片反射率转换及共生矿物的对比，测得白光下於祖相石的光性参数为，二轴晶正光性， $\alpha=1.66(3)$ ， $\beta=1.68(5)$ ， $\gamma=1.72(3)$ ， $2V_{\text{cal}}=72^\circ$ 。

据Kleyenstuber^[28]及Gutzmer and Beukes^[26]的研究，与於祖相石共生的矿物组合形成于元古代的一次富碱热液事件，其形成温度条件为270~420 °C，压力20~100 MPa。

2 化学成分

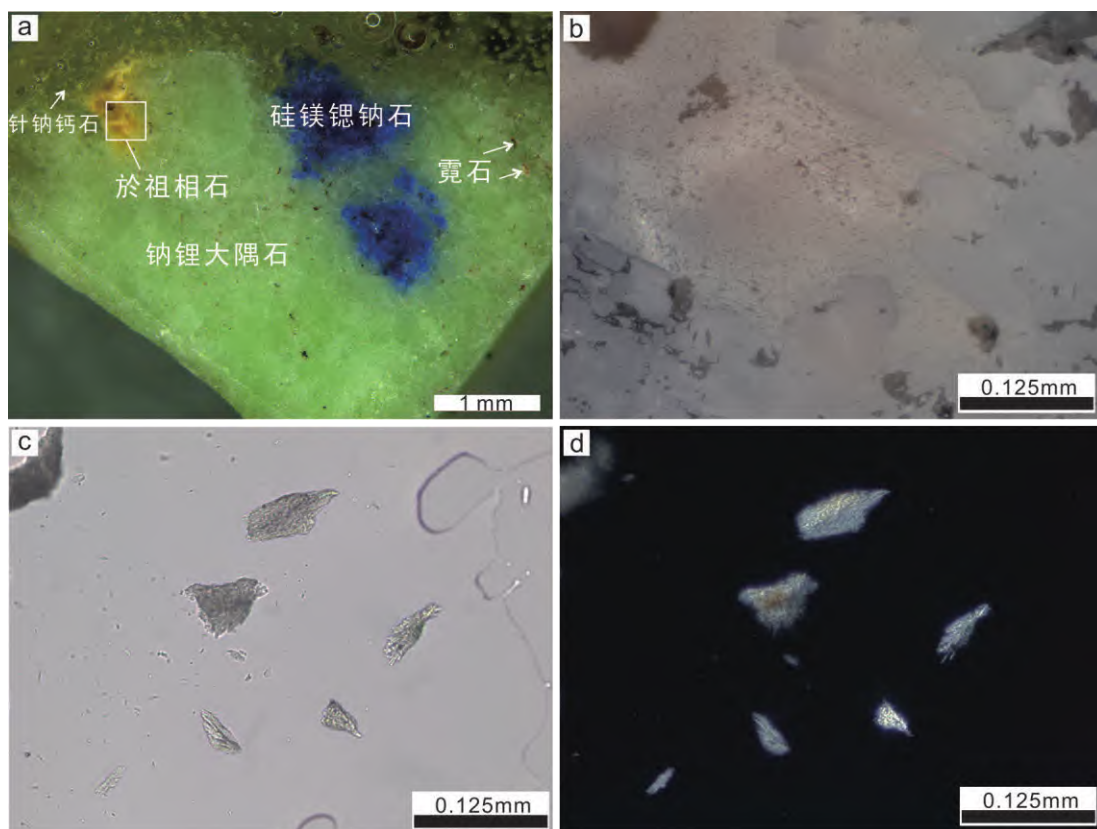
於祖相石的化学成分采用岛津EPMA-1720电子探针仪分析，加速电压15 kV，束流10 nA，束径1 μm。定性分析显示主要元素为Si、Fe、Sr，及少量Al、Ca、Pb。波谱定量分析采用纯相石英（SiO₂）、赤铁矿（Fe₂O₃）、天青石（SrSO₄）、刚玉（Al₂O₃）、硅灰石（CaSiO₃）及硫酸铅矿



rruff项目标号R200008 (catalogue #R200008 in <http://rruff.info/>)。

图1 含於祖相石的浅绿色块状钠锂大隅石标本, 蓝色斑点为硅镁锶钠石

Fig. 1. A specimen containing light brown yuzuxiangite and dark blue meieranite disseminated in light green sugilite matrix



a. 体视显微镜下, 星点状棕色於祖相石与蓝色硅镁锶钠石 (meieranite)、无色的针钠钙石 (pectolite) 及暗褐色霓石 (aegerine) 产于块状浅绿色钠锂大隅石 (sugilite) 中; b. 反光显微镜下, 於祖相石呈灰色纤维集合体分布在钠锂大隅石间隙; c. 透射单偏光下, 於祖相石的微米-纳米纤维集合体颗粒; d. 透射正交偏光下, 於祖相石的微米-纳米纤维集合体颗粒的一级灰白至红色干涉色。

图2 於祖相石 (yuzuxiangite) 在显微镜下的特征

Fig. 2. Microscopic features of yuzuxiangite

(PbSO_4) 做标样。分析过程中不停地移动样品台以减少样品的电子束损伤。计数结束后按仪器提供

的ZAF3程序进行含量校正, 并按理想式给出 H_2O 含量(9.09%), 分析结果如表2。根据9个分析数据的平均, 按8个非氢阳离子数, 结合晶体结构设定O、OH及 H_2O 的系数, 计算经验化学式为:
 $(Sr_{2.94}Pb_{0.04}Ca_{0.02})_{\Sigma 3}[(Fe_{0.91}Al_{0.09})_{\Sigma 1}[(Si_{3.98}Al_{0.02})_{\Sigma 4}O_{12}](OH) \cdot 3H_2O$, 理想式 $Sr_3Fe(Si_2O_6)_2(OH) \cdot 3H_2O$ 。

表2 於祖相石的化学成份 ($w_B/\%$)

Table 2. Analytical data for yuzuxiangite ($w_B/\%$)

组分	平均值	范围	标准差	apfu	标样
SiO ₂	34.54	33.57~35.30	0.56	3.98	Pure SiO ₂
Al ₂ O ₃	0.80	0.55~1.09	0.16	0.11	Pure corundum Al ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	10.56	9.92~10.94	0.32	0.91	Pure Fe ₂ O ₃
SrO	44.06	41.05~45.85	1.33	2.94	Pure SrSO ₄
PbO	1.24	0.43~2.72	0.80	0.04	Pure PbSO ₄
CaO	0.17	0.09~0.24	0.05	0.02	Pure CaSiO ₃
H ₂ O*	9.09			6.98	
Total	100.46	99.53~101.42	0.28		

*H₂O的含量按理想化学式的含量。

3 拉曼光谱

於祖相石的拉曼光谱在Horiba LabRamis显微激光拉曼光谱仪上测定, 采用He-Ne激光, 波长633 nm, 功率2 mW, 100倍物镜, 谱图收集时间20 min, 分辨率2 cm⁻¹, 共测定了6个随意定向的晶体, 代表性谱图如图3。

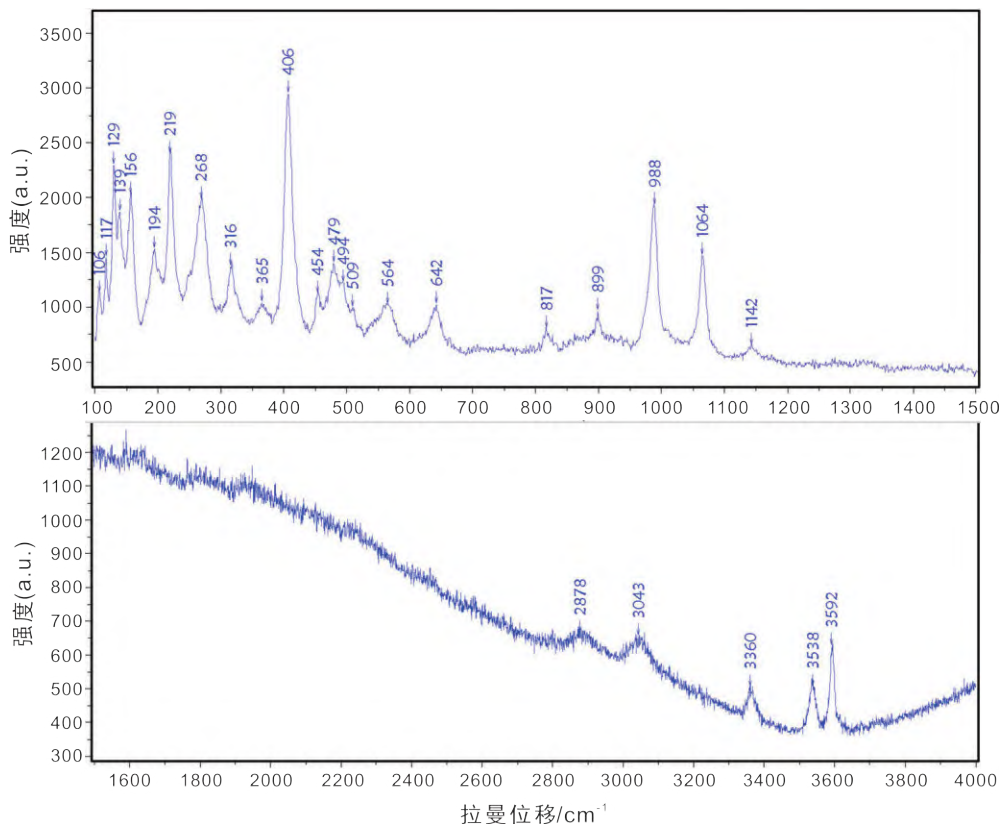


图3 於祖相石的拉曼光谱

Fig. 3. Raman spectrum of yuzuxiangite

於祖相石的拉曼光谱中, $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围里出现10个拉曼位移峰, 可归属Fe—O, Sr—O伸缩振动模式或晶格平动模式, $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围里出现7个拉曼位移峰, 可归属Si—O键的弯曲振动模式, $800\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 范围里出现5个拉曼位移峰, 可归属Si—O键的伸缩振动模式, $1500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围里出现5个拉曼位移峰, 归属OH, H_2O 的振动模式(图3)。

4 X射线衍射及晶体结构

晶体结构采用Rigaku Synergy 单晶衍射仪测定, X射线光管加速电压 50 kV, 电流 1 mA, 阳极钼靶产生的 $\text{MoK}\alpha$ (波长 0.71073 \AA) 为光源, 经多层膜聚焦至样品位, 焦斑直径约 $200\text{ }\mu\text{m}$, 检测器为Hypix 6000。在显微镜下挑选粒径约 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的样品颗粒, 预实验显示样品为集合体颗粒, 晶胞指标化率不足50%, 按获得的单斜晶胞收集衍射数据, 帧曝光时间140 s, 总曝光时间50 h。衍射数据及样品吸收处理采用厂商配套的CrysAlisPro软件, 结构求解及精修采用SHELX软件^[29,30]及Olex2软件包^[31]。

粉末衍射数据在Rigaku Synergy 单晶衍射仪上采用铜靶 $\text{CuK}\alpha$ (波长 1.54184 \AA) 按甘多菲方式收集, 获得的 2θ -I一维数据用随机软件进行寻峰和强度提取, 如表3。按单晶衍射得到的结构模型对数据指标化, 采用免费软件Unitcell^[32]计算晶胞参数为: $a=11.0867(6)\text{ \AA}$, $b=7.8316(4)\text{ \AA}$, $c=7.8085(5)\text{ \AA}$, $\beta=101.382(4)^\circ$, $V=664.65(4)\text{ \AA}^3$, $Z=2$ 。

表3 於祖相石的X-射线粉末衍射数据 ($d/\text{\AA}$, $I/\%$)
Table 3. X-ray powder diffraction data of yuzuxiangite ($d/\text{\AA}$, $I/\%$)

I_{meas}	d_{meas}	d_{calc}	hkl	I_{meas}	d_{meas}	d_{calc}	hkl
28.8	10.838	10.869	1 0 0	8.0	1.983	1.983	3 3 1
15.1	6.9644	6.936	-1 0 1	11.9	1.970	1.969	4 1 2
13.0	5.462	5.434	2 0 0	46.2	1.956	1.958	0 4 0
21.3	5.201	5.192	-1 1 1	12.3	1.926	1.928	-2 0 4
21.1	4.923	4.912	-2 0 1	7.2	1.902	1.901	5 2 0
92.4	4.632	4.633	1 1 1	6.4	1.884	1.882	4 3 0
3.9	4.173	4.161	-2 1 1	2.7	1.845	1.844	-5 0 3
2.7	3.915	3.916	0 2 0	3.6	1.837	1.834	4 2 -3
10.2	3.859	3.856	-1 0 2	6.8	1.816	1.819	-2 4 1
16.8	3.685	3.684	1 2 0	7.0	1.776	1.779	-6 0 2
10.6	3.611	3.610	2 1 1	9.8	1.747	1.747	-1 2 4
6.7	3.563	3.557	-3 0 1	12.4	1.730	1.731	-3 3 3
100.0	3.486	3.486	0 2 1	3.5	1.720	1.719	0 2 4
67.1	3.291	3.288	3 1 0	13.1	1.689	1.690	6 0 1
23.8	3.239	3.236	1 2 1	8.6	1.661	1.664	2 1 4
37.7	3.175	3.171	-2 1 2	7.9	1.644	1.648	3 4 1
17.4	3.122	3.123	1 1 2	4.0	1.621	1.625	-4 3 3
57.1	3.065	3.062	-2 2 1	7.1	1.602	1.605	4 3 2
3.0	2.938	2.936	-3 0 2	3.9	1.591	1.592	-4 4 1
7.0	2.877	2.874	2 0 2	11.4	1.566	1.564	-1 4 3
48.0	2.841	2.842	3 1 1	3.4	1.552	1.553	7 0 0
28.0	2.821	2.821	2 2 1	1.3	1.525	1.526	-2 1 5

(续表3)

I_{meas}	d_{meas}	d_{calc}	hkl	I_{meas}	d_{meas}	d_{calc}	hkl
32.9	2.743	2.749	-3 1 2	10.1	1.511	1.511	-6 2 3
22.9	2.635	2.633	-3 2 1	4.2	1.494	1.495	1 3 4
35.2	2.598	2.601	-1 0 3	1.3	1.486	1.476	1 0 5
27.1	2.571	2.570	1 2 2	9.1	1.467	1.468	-7 2 1
7.2	2.508	2.508	-2 0 3	2.8	1.446	1.446	-2 2 5
7.7	2.466	2.468	-1 1 3	2.3	1.437	1.438	3 5 0
11.4	2.411	2.405	3 0 2	3.4	1.425	1.427	-2 5 2
3.5	2.381	2.382	1 0 3	7.2	1.413	1.411	4 4 2
5.4	2.378	2.377	1 3 1	3.2	1.390	1.393	3 5 1
7.0	2.348	2.344	-4 1 2	8.7	1.372	1.374	-2 4 4
2.7	2.312	2.317	2 2 2	3.3	1.370	1.365	-5 3 4
5.0	2.242	2.243	-4 2 1	1.1	1.342	1.342	-5 4 3
23.4	2.220	2.217	-3 1 3	1.9	1.333	1.329	7 1 2
7.8	2.165	2.167	-1 2 3	3.2	1.327	1.321	2 2 5
12.4	2.134	2.138	0 2 3	8.0	1.317	1.317	-6 4 2
49.4	2.118	2.118	3 3 0	2.7	1.307	1.308	-5 2 5
3.9	2.083	2.086	-2 3 2	2.2	1.295	1.297	-3 5 3
19.1	2.073	2.072	1 3 2	1.9	1.283	1.287	0 6 1
27.6	2.054	2.055	4 2 1	10.1	1.2784	1.279	6 4 1
16.6	2.034	2.034	4 0 2	3.4	1.278	1.275	7 2 2
4.5	2.009	2.006	-4 1 3	3.4	1.265	1.266	2 5 3

由于样品呈微晶-纳米集合体,未能提取到好的单晶颗粒,获得的单晶衍射数据质量不高,但仍然求解出空间群为 $P2_1/m$ 的合理结构模型。在结构精修过程中,为避免不合理的各向异性位移参数, O、Si原子位置仅按各向同性位移精修, Fe、Sr位置按各向异性位移精修,所有原子位置占位率均固定为1,氢原子位置根据可能的氢键构型手工设定。表4列出了衍射实验及精修的综合信息。表5为获得的原子分数坐标及位移参数。表6为代表性的键长及键角数据。

由表4可知,虽然精修参数 $R1$ 、 $wR2$ 、 R_{int} 、 R_{σ} 及剩余电荷密度等偏高,但获得的结构模型是合理的(表5),与水硅钛锶石(Ohmilite)^[33,34]的结构对应,为其 Fe^{3+} 端元。在该结构的非对称单元中,存在2个Si位(Si1、Si2),3个Sr位(Sr1、Sr2、Sr3),1个Fe位,及11个阴离子O位(O1-O11)。BVS及电价平衡计算表明(表5),Fe为三价铁,O1为OH,O9、O10、O11为 H_2O ,故其结构式为 $\text{Sr}_3\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。如图4所示,结构中存在由 $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ 八面体共用角顶OH链接形成平行 b 轴的八面体链,和由 SiO_4 四面体共顶形成的横竖折形单链。一条 $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ 链与两侧的二条 SiO_4 四面体单链共顶形成平行 b 轴的复合链 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot\text{Fe}_2(\text{OH})_2\cdot\text{Si}_4\text{O}_{12}]$,Sr、 H_2O 沿该复合链的之间的空隙分布,Sr与复合链的O及空隙的 H_2O 形成配位数为8~9的配位多面体。 SiO_4 四面体中,Si—O间距为1.576~1.661 Å(平均1.625 Å), $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ 八面体中,Fe—O间距为1.975~2.05 Å(平均2.007 Å),Sr的配位多面体中,Sr—O(OH, H_2O)的间距为2.517~2.847 Å(平均2.671 Å)(如表6)。此外,根据 $\text{O}\cdots\text{O}$ 间距范围(2.7~3.2 Å)判定,存在O1—H \cdots O4, O9—H \cdots O3, O10—H \cdots O6, O11—H \cdots O5, O11—H \cdots O6的氢键(表6)。在 SiO_4 四面体横竖折形单链中,Si—Si—Si横竖的夹角为104.3°,而非垂直关系。

表 4 於祖相石晶体及精修综合信息

Table 4. Information on crystal and structural refinement for yuzuxiangite

晶体数据	
结构式	$\text{Sr}_3\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
分子量	694.13
晶体尺寸/ mm^3	$0.01 \times 0.008 \times 0.006$
晶系	monoclinic
空间群	$P2_1/m$ (#11)
晶胞参数	$a=11.1035(10) \text{ \AA}$, $b=7.8463(7) \text{ \AA}$, $c=7.8222(7) \text{ \AA}$, $\beta=101.406(8)^\circ$
晶胞体积	$668.02(11) \text{ \AA}^3$
Z	2
计算密度	3.451 g/cm^3
数据收集及结构精修	
仪器	Rigaku Synergy
射线, 波长, 温度	Mo $K\alpha$, 0.71073 \AA , $293(2) \text{ K}$
2θ 范围 ($^\circ$)	$5.312 \sim 52.732$
总反射数	10424
独立反射数	1457
独立反射数 [$I > 4\sigma(I)$]	1171
R_{int}	0.1828
R_σ	0.1003
h, k, l 范围	$-13 \leq h \leq 13$; $-9 \leq k \leq 9$; $-9 \leq l \leq 9$
R_1, wR_2 [反射 $I > 4\sigma(I)$]	$R_1=0.1458$, $wR_2=0.3408$
R_1, wR_2 [全部反射]	$R_1=0.1714$, $wR_2=0.3557$
拟合优度	1.198
精修参数, 限定数	75, 5
最大/最小残余电荷密度 (e \AA^{-3})	$6.02/-2.85$

表 5 於祖相石原子分数坐标、位移参数 (\AA^2) 及键价和 (BVS, *v.u.*)Table 5. Fractional atomic coordinates, displacement parameters (\AA^2) and bond valence sums (BVS, *v.u.*) of atoms in yuzuxiangite

原子位置	Wyck.	x	y	z	占位率	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$	BVS*
Sr1	2e	0.1094(3)	0.25	0.3552(4)	1	0.0149(9)	2.06
Sr2	2e	0.5825(3)	0.75	0.2792(4)	1	0.0159(9)	2.02
Sr3	2e	0.2680(3)	0.75	0.3953(4)	1	0.0157(9)	1.89
Fe	2a	0	0.5	1	1	0.0210(13)	3.08
Si1	4f	0.2960(6)	0.4527(9)	0.1221(9)	1	0.0137(15)	4.01
Si2	4f	0.2014(6)	0.5479(9)	0.7435(9)	1	0.0113(14)	4.00
O1 (OH)	2e	-0.031(3)	0.75	1.000(4)	1	0.030(7)	1.24
H1	2e	-0.111 219	0.75	0.907 24	1	0.02	
O2	4f	0.1641(15)	0.527(2)	0.148(2)	1	0.015(4)	1.92
O3	4f	0.0623(16)	0.529(3)	0.772(2)	1	0.021(4)	1.77
O4	2e	0.285(2)	0.25	0.168(3)	1	0.016(5)	2.14

(续表5)

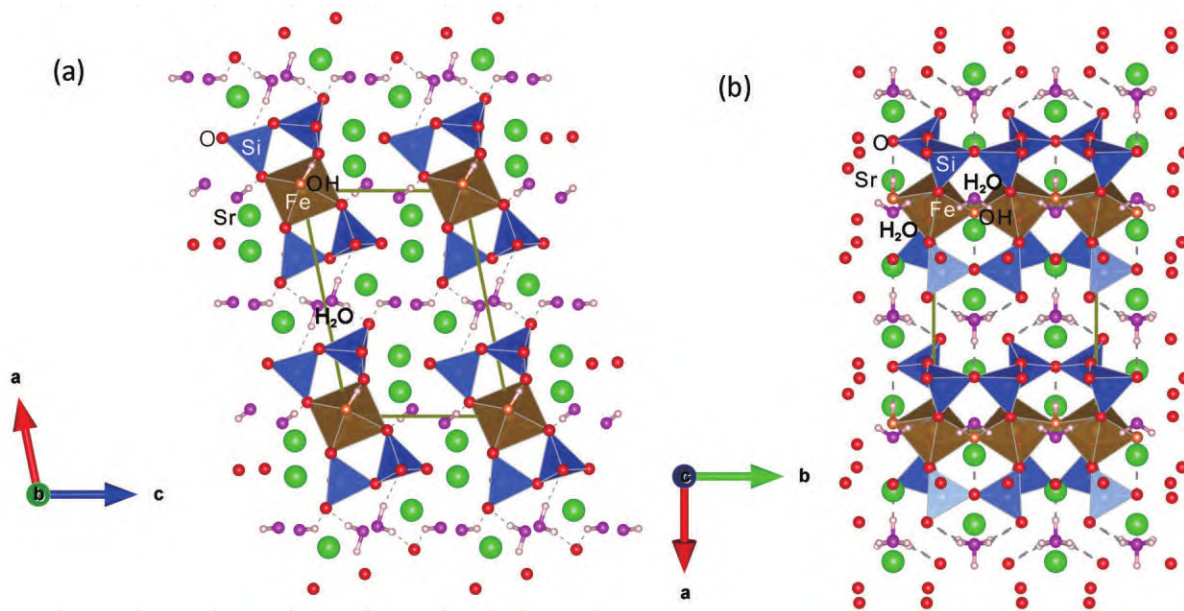
原子位置	Wyck.	x	y	z	占位率	U_{eq}/U_{iso}	BVS*
O5	2e	0.239(2)	0.75	0.737(3)	1	0.011(5)	2.09
O6	4f	0.4081(15)	0.541(2)	0.247(2)	1	0.017(4)	1.70
O7	4f	0.2338(16)	0.457(2)	0.575(2)	1	0.019(4)	1.77
O8	4f	0.2994(15)	0.465(2)	0.911(2)	1	0.014(4)	1.99
O9 (W1)	2e	0.031(2)	0.75	0.410(3)	1	0.009(5)	0.48
H9	4f	-0.0107	0.65949	0.32506	1	0.013	
O10 (W2)	2e	0.495(2)	0.75	0.563(2)	1	0.023(6)	0.50
H10	4f	0.5006	0.66378	0.65902	1	0.02	
O11 (W3)	2e	0.489(3)	0.75	-0.047(4)	1	0.024(6)	0.30
H11A	4f	0.513 436	0.847 819	-0.131 03	0.5	0.037	
H11B	2e	0.39947	0.75	-0.1099	1	0.037	
原子位置	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}	
Sr1	0.0285(19)	0.0123(17)	0.0038(16)	0	0.0027(13)	0	
Sr2	0.029(2)	0.0096(16)	0.0099(17)	0	0.0065(14)	0	
Sr3	0.034(2)	0.0073(16)	0.0071(16)	0	0.0060(14)	0	
Fe	0.038(3)	0.015(3)	0.012(3)	0.005(2)	0.008(2)	0.003(2)	

*键价和计算参数数据Brese & O'Keeffe^[35]。

表6 於祖相石中典型的键长 (Å) 及键角数据 (°)

Table 6. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for yuzuxiangite

键	长度	键	长度	键	长度
Fe—O2 ^{x2}	1.975(16)	Sr1—O7 ^{x2}	2.559(18)	Sr2—O6 ^{x2}	2.517(17)
—O1 ^{x2} (OH)	1.995(5)	—O3 ^{x2}	2.624(18)	—O11 ^{x1} (W3)	2.563(27)
—O3 ^{x2}	2.050(18)	—O9 ^{x1} (W1)	2.636(22)	—O10 ^{x1} (W2)	2.643(27)
		—O4 ^{x1}	2.663(24)	—O7 ^{x2}	2.680(17)
		—O1 ^{x1} (OH)	2.738(32)	—O8 ^{x2}	2.754(16)
		—O2 ^{x2}	2.847(17)		
平均	2.007	平均	2.677	平均	2.638
Sr3—O10 ^{x1} (W2)	2.620(26)	Si1—O6 ^{x1}	1.576(18)	Si2—O7 ^{x1}	1.599(18)
—O9 ^{x1} (W1)	2.660(22)	—O2 ^{x1}	1.622(17)	—O3 ^{x1}	1.602(18)
—O6 ^{x2}	2.674(17)	—O4 ^{x1}	1.641(9)	—O5 ^{x1}	1.642(9)
—O2 ^{x2}	2.686(17)	—O8 ^{x1}	1.661(18)	—O8 ^{x1}	1.659(9)
—O5 ^{x1}	2.749(24)				
—O7 ^{x2}	2.768(18)				
平均	2.698	平均	1.625	平均	1.625
O1(OH)···O4	2.87(4)	O9(W1)···O3 ^{x2}	2.70(3)	O10(W2)···O6 ^{x2}	2.82(2)
O11(W3)···O5	2.95(4)	O11(W3)···O6	3.11(3)		
键	夹角	键	夹角	键	夹角
O1—Fe—O1	160.2(2)	Si1—O4—Si1	151.7(2)	Si2—O5—Si2	149.6(2)
Si1—O8—Si2	131.8(2)	Si1—Si2—Si2	104.3(2)	O3—O9—O3	108.1(1)
O6—O10—O6	109.5(1)	O4—O11—O8	127.2(1)		



a. 沿b轴视域; b. 沿c轴视域; 用VESTA软件绘制^[36]; 棕绿色实线为晶胞范围。

图4 於祖相石的晶体结构

Fig. 4. Crystal structure of yuzuxiangite

5 与相似矿物的晶体化学关系

於祖相石与水硅钛锶石为等结构的不同固溶体端元, 其类质同象替换关系为: $\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$ 。表7列出了二者主要结晶学参数, 可见与水硅钛锶石相比, 於祖相石具有更大的晶胞体积和 Sr—O、Fe—O 键长。同时, 由于硅酸盐矿物中存在的各种复杂的类质同象替换, 可以预测会出现更多的固溶体端元, 如 $\text{Al}^{3+} (\text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Ba}^{2+} (\text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}) \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$ 。

表 7 於祖相石和水硅钛锶石的晶体化学参数对比

Table 7. Comparison of crystal chemical parameters between yuzuxiangite and ohmilite

参数	於祖相石	水硅钛锶石*
理想式	$\text{Sr}_3\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}_3\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
经验式	$(\text{Sr}_{2.94}\text{Pb}_{0.04}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 3}(\text{Fe}_{0.91}\text{Al}_{0.09})_{\Sigma 1}(\text{Si}_{3.98}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 4}\text{O}_{12}(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}_{3.10}(\text{Ti}_{0.97}\text{Fe}_{0.02})_{\Sigma 0.99}(\text{Si}_{3.92}\text{O}_{12})[\text{O}_{0.79}(\text{OH})_{0.21}]\cdot 2.41\text{H}_2\text{O}$
空间群	$P2_1/m$	$P2_1/m$
晶胞参数	$a = 11.1035(10) \text{ \AA}$	$a = 10.979(6) \text{ \AA}$
	$b = 7.8463(7) \text{ \AA}$	$b = 7.799(5) \text{ \AA}$
	$c = 7.8222(7) \text{ \AA}$	$c = 7.818(4) \text{ \AA}$
	$\beta = 101.406(8)^\circ$	$\beta = 100.90(3)^\circ$
	$V = 668.02(11) \text{ \AA}^3$	$V = 657.4(6) \text{ \AA}^3$
	$Z = 2$	$Z = 2$
<Fe(Ti)—O>键长	2.007 Å	1.992 Å
<Sr1—O>键长	2.677 Å	2.674 Å
<Sr2—O>键长	2.638 Å	2.594 Å
<Sr3—O>键长	2.698 Å	2.674 Å
<Si1—O>键长	1.625 Å	1.623 Å
<Si2—O>键长	1.625 Å	1.626 Å
O1(OH)—O2键长	2.748 Å	2.767 Å

(续表7)

参数	於祖相石	水硅钛锶石*
O9(W1)—O3键长	2.709 Å	2.688 Å
O10(W2)—O6键长	2.796 Å	2.831 Å
O11(W3)—O4键长	2.833 Å	2.830 Å
O1-Fe(Ti)-O1键角	159.0°	162.4°
Si1-O4-Si1键角	152.1°	150.3°
Si2-O5-Si2键角	150.0°	151.0°
Si1-O8-Si2键角	132.0°	130.3°
Si1-Si2-Si2键角	104.2°	104.1°

*水硅钛锶石数据来自Komatsu等^[33]及 Mizota等^[34]。

於祖相石、水硅钛锶石^[34]、硅钽钛石 (batisite)^[37,38]、硅铈钛碱石 (shcherbakovite)^[39]等具有类似的横竖折形的硅氧四面体单链 (图5c)。根据Day and Hawthorne^[40]对链状硅酸盐所做的系统全面的分析总结, 於祖相石等类似矿物的硅氧四面体单链的特点是具有4个硅氧四面体和2个共用角顶的重复周期, 记为 2T_4 , 考虑结构中链条平行, 可记为 ${}^2T_{4p}$ 。推而广之, 我们根据重复周期的硅氧四面体数 (r) 和共用角顶数 (c), 以及是否平行 (p/j) 的规律对单链硅酸盐 (共用角顶数 $c=2$) 作如下简单归类 (${}^2T_{rp/j}$) (如图5示):

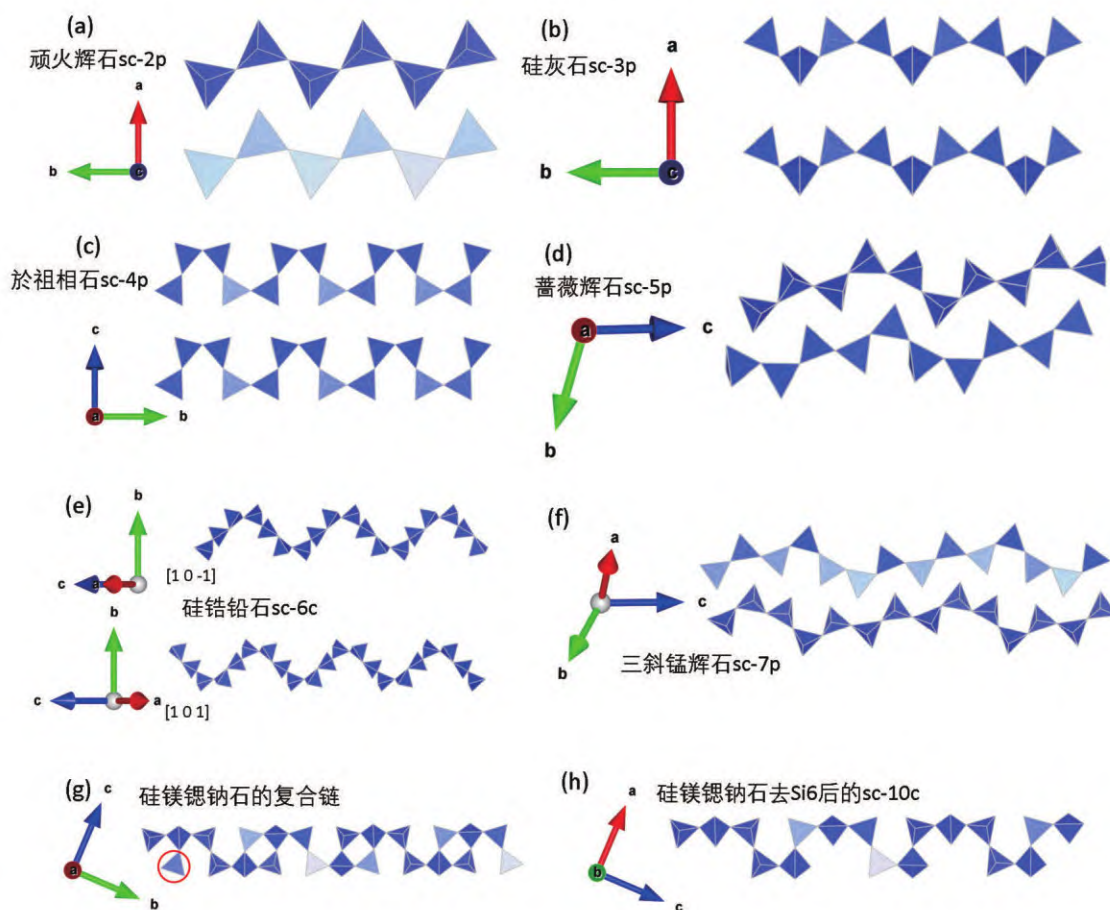


图5 硅氧四面体单链的不同重复周期及延展方向

Fig. 5. Variation of periodicity and direction in single chains of SiO_4 tetrahedra

- 1) 2个硅氧四面体重复周期的平行链条, 简写为 ${}^2\text{T}_{2\text{p}}$, 如辉石类的顽火辉石^[41] (图5a)。
- 2) 3个硅氧四面体重复周期的平行链条, 简写为 ${}^2\text{T}_{3\text{p}}$, 如硅灰石^[42] (图5b)。
- 3) 4个硅氧四面体重复周期的平行链条, 简写为 ${}^2\text{T}_{4\text{p}}$, 如於祖相石 (图5c)。
- 4) 5个硅氧四面体重复周期的平行链条, 简写为 ${}^2\text{T}_{5\text{p}}$, 如蔷薇辉石^[43] (图5d)。
- 5) 6个硅氧四面体重复周期的交叉链条, 简写为 ${}^2\text{T}_{6\text{j}}$, 如铅铅石 (plumbogaidonnayite)^[44] (图5e)。
- 6) 7个硅氧四面体重复周期的平行链条, 简写为 ${}^2\text{T}_{7\text{p}}$, 如三斜锰辉石 (pyroxmangite)^[43] (图5f)。

根据硅氧四面体的复杂连接方式, 可以预见还会存在更多形式的硅氧四面体单链, 如从硅镁锶钠石 (meieranite)^[22] (${}^2\text{T}_{8\text{j}}^3\text{T}_{4\text{j}}$) 中去掉一个硅氧四面体后即可得到 ${}^2\text{T}_{10\text{j}}$ 的单链 (图5g, h)。

6 结论

於祖相石呈浅棕色纤维状微晶-纳米晶集合体产于南非北开普省卡拉哈里锰矿田韦塞尔矿区, 化学式 $\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 单斜晶系, 空间群 $P2_1/m$, 晶胞参数 $a=11.1035(10)\text{Å}$, $b=7.8463(7)\text{Å}$, $c=7.8222(7)\text{Å}$, $\beta=101.406(8)^\circ$, $V=668.02(11)\text{Å}^3$, $Z=2$ 。其粉末衍射主要峰值数据为, $d\text{Å}(I\%, hkl)$: 4.632(92, 1 1 1), 3.486(100, 0 2 1), 3.291(67, 0 2 1), 3.065(57, -2 2 1), 2.841(48, 3 1 1), 2.118(49, 3 3 0), 1.956(46, 0 4 0)。於祖相石与水硅钛锶石按 $\text{Fe}^{3+}+\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}+\text{O}^{2-}$ 替换关系构成等结构的固溶体端元, 结构中存在共角顶的 $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ 八面体链和硅氧四面体单链组成的平行 b 轴的复合链, 其硅氧四面体单链为4个硅氧四面体重复周期的平行链条 (${}^2\text{T}_{4\text{p}}$)。

致谢: 谨以此文致敬谢先德院士九十华诞, 感谢专辑组织者朱建喜研究员和审稿人细致审稿和有益建议。

参考文献:

- [1] Beukes N J. Chapter 4 palaeoenvironmental setting of iron-formations in the depositional basin of the Transvaal supergroup, South Africa[M]// Developments in Precambrian Geology. Amsterdam: Elsevier, 1983: 131-198.
- [2] de VILLIERS P R & HERBSTSTEIN F H. Distinction between two members of the braunite group [J]. American Mineralogist, 1967, 52: 20-30.
- [3] PEACOR D R, DUNN P J, and DUGGAN M. Sturmanite, a ferric iron, boron analogue of ettringite [J]. Canadian Mineralogist, 1983, 21: 705-709.
- [4] PEACOR D R, DUNN P J, and NELEN J A. Orlymanite, $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; a new mineral from South Africa: a link between gyrolite-family and conventional phyllosilicate minerals [J]. American Mineralogist, 1990, 75: 923-927.
- [5] DAI Y, HARLOW G E. Description and crystal structure of vonbezingerite, a new Ca-Cu-SO₄-H₂O mineral from the Kalahari manganese field, South Africa [J]. American Mineralogist, 1992, 77: 1292-1300.
- [6] ARMBRUSTER T, OBERHÄNSLI R, BERMANEC V, and DIXON R. Hennomartinite and kornite, two new Mn³⁺ rich silicates from the Wessels mine, Kalahari, South Africa [J]. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1993, 73, 349-355.
- [7] DAI Y, HARLOW G E, and MCGHIE A R. Poldervaartite, $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})$; a new acid nesosilicate from the Kalahari manganese field, South Africa: crystal structure and description [J]. American Mineralogist, 1993, 78: 1082-1087.
- [8] Giester G, Rieck B. Effenbergerite, $\text{BaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, a new mineral from the kalahari manganese field, South Africa: Description and crystal structure[J]. Mineralogical Magazine, 1994, 58(393): 663-670.
- [9] Nyfeler D, Armbruster T, Dixon R, et al. Nchwangingite, $\text{Mn}^{2+} 2\text{SiO}_3(\text{OH})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new pyroxene-related chain silicate from the N'chwanging Mine, Kalahari manganese field, South Africa[J]. American Mineralogist, 1995, 80(3/4): 377-386.
- [10] Giester G, Rieck B. Wesselsite, $\text{SrCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, a further new gillespite-group mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa[J]. Mineralogical Magazine, 1996, 60(402): 795-798.
- [11] Armbruster T, Gnos E, Dixon R, et al. Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn³⁺-silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa[J]. Mineralogical Magazine, 2002, 66(1): 137-150.
- [12] Bonazzi P, Bindi L, Medenbach O, et al. Olmiite, $\text{CaMn}[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$, the Mn-dominant analogue of poldervaartite, a new mineral species from Kalahari manganese fields (Republic of South Africa)[J]. Mineralogical Magazine, 2007, 71(2): 193-201.
- [13] Wahle M W, Bujnowski T J, Guggenheim S, et al. Guidottiite, the Mn-analogue of cronstedtite: A new serpentine-group mineral from South Africa[J]. Clays and Clay Minerals, 2010, 58(3): 364-376.

- [14] Yang H, Downs R T, Evans S H, et al. Scottyite, the natural analog of synthetic $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, a new mineral from the Wessels mine, Kalahari Manganese Fields, South Africa[J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(2/3): 478–484.
- [15] Yang H, Downs R T, Evans S H, et al. Lavinskyite, $\text{K}(\text{LiCu})\text{Cu}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_4$, isotypic with plancheite, a new mineral from the Wessels mine, Kalahari Manganese Fields, South Africa[J]. *American Mineralogist*, 2014, 99(2/3): 525–530.
- [16] Rieck B, Pristacz H, Giester G. Colinowensite, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, a new mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa and new data on wesselsite, $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ [J]. *Mineralogical Magazine*, 2015, 79(7): 1769–1778.
- [17] Rumsey M S, Welch M D, Kampf A R, et al. Diegogattaite, $\text{Na}_2\text{CaCu}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot\text{H}_2\text{O}$: A new nanoporous copper sheet silicate from Wessels Mine, Kalahari Manganese Fields, Republic of South Africa[J]. *Mineralogical Magazine*, 2013, 77(8): 3155–3162.
- [18] Hawthorne F C, Oberti R, Harlow G E, et al. Nomenclature of the amphibole supergroup[J]. *American Mineralogist*, 2012, 97(11/12): 2031–2048.
- [19] Giester G, Lengauer C L, Pristacz H, et al. Cairncrossite, a new Ca-Sr (-Na) phyllosilicate from the Wessels Mine, Kalahari Manganese Field, South Africa[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2016, 28(2): 495–505.
- [20] Gu X P, Yang H X, Xie X D, et al. Lipuite, a new manganese phyllosilicate mineral from the N'Chwaning III mine, Kalahari Manganese Fields, South Africa[J]. *Mineralogical Magazine*, 2019, 83(5): 645–654.
- [21] Yang H X, Gu X P, Cairncross B, et al. Taniajacoite and strontioruizite, two new minerals isostructural with ruizite from the N'Chwaning III mine, kalahari manganese field, South Africa[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2021, 59(2): 431–444.
- [22] Yang H X, Gu X P, Downs R T, et al. Meieranite, $\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{MgSi}_6\text{O}_{17}$, a new mineral from the wessels mine, kalahari manganese fields, South Africa[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2019, 57(4): 457–466.
- [23] Panikorovskii T L, Shilovskikh V V, Avdontseva E Y, et al. Cyprine, $\text{Ca}_{19}\text{Cu}^{2+}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Mn})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianite-group mineral from the Wessels mine, South Africa[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2017, 29(2): 295–306.
- [24] Giester G, Lengauer C L, Chanmuang N C, et al. Saccoite, $\text{Ca}_2\text{Mn}+3\text{F}(\text{OH})_8\cdot 0.5(\text{SO}_4)$, a new, microporous mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa[J]. *Mineralogical Magazine*, 2022, 86(5): 814–820.
- [25] Yang H X, Gu X P, Scott M M. Hydroxymcglassonite-(K), $\text{KSr}_7\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, the first Sr-bearing member of the apophyllite group, from the Wessels mine, Kalahari Manganese Field, South Africa[J]. *American Mineralogist*, 2022, 107(9): 1818–1822.
- [26] Gutzmer J, Beukes N J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa[J]. *Ore Geology Reviews*, 1996, 11(6): 405–428.
- [27] DIXON R D. Sugilite and associated metamorphic silicate minerals from Wessels mine, Kalahari manganese field [J]. *Geological Survey of South Africa Pretoria Bulletin*, 1989, 93: 47 pp.
- [28] KLEYENSTUBER A S E. The mineralogy of the manganese bearing Hotazel formation of the Proterozoic Transvaal sequence of Griqualand West, South Africa [J]. *Transaction of the Geological Society of South Africa*, 1984, 87: 267–275.
- [29] Sheldrick G M. *SHELXT*—Integrated space-group and crystal-structure determination[J]. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 2015, 71(1): 3–8.
- [30] Sheldrick G M. Crystal structure refinement with *SHELXL*[J]. *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry*, 2015, 71(Pt 1): 3–8.
- [31] Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. *OLEX2*: A complete structure solution, refinement and analysis program[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2009, 42(2): 339–341.
- [32] Holland T J B. Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics[J]. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61(404): 65–77.
- [33] Komatsu M, Chihara K, Mizota T. A new strontium-titanium hydrous silicate mineral from ohmi, Niigata prefecture, central Japan[J]. *Mineralogical Journal*, 1973, 7(3): 298–301.
- [34] MIZOTA T, KOMATSU M and CHIHARA K. A refinement of the crystal structure of ohmilite, $\text{Sr}_3(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})(\text{O}, \text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_6)_2\cdot 2\text{--}3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *American Mineralogist*, 1983, 68: 811–817.
- [35] Brese N E, O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids[J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 1991, 47(2): 192–197.
- [36] Momma K, Izumi F. *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, 44: 1272–1276.
- [37] NIKITIN AV and BELOV NV. Crystal structure of batisite $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} = \text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ [J]. *Doklady Acad. Nauk SSSR*, 1962, 146: 1401–1403 (in Russian).
- [38] 张文兰, 谷湘平, 汤志敏, 等. 科洛荡子山硅钡钛石的发现、晶体结构及成因机制[J]. *科学通报*, 2023, 68(33):4585–4596.
- [39] ES'KOVA E M and KAZAKOVA M E. Shcherbakovite - a new mineral [J]. *Doklady Acad. Nauk SSSR*, 1954, 99: 837–841 (in Russian).
- [40] Day M C, Hawthorne F C. A structure hierarchy for silicate minerals: Chain, ribbon, and tube silicates[J]. *Mineralogical Magazine*, 2020, 84(2): 165–244.
- [41] Morimoto N, Fabries J, Ferguson A K, et al. Nomenclature of pyroxenes[J]. *Mineralogical Magazine*, 1988, 52(367): 535–550.
- [42] Hesse K F. Refinement of the crystal structure of wollastonite-2M (parawollastonite)[J]. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 1984, 168(1/2/3/4): 93–98.
- [43] Narita H, Koto K, Morimoto N. The crystal structures of MnSiO_3 polymorphs (rhodonite- and pyroxmangite-type)[J]. *Mineralogical Journal*, 1977, 8(6): 329–342.
- [44] Wu B, Gu X P, Gui X, et al. Plumbogaidonnayite, $\text{PbZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new Pb-member of the gaidonnayite group from the Saima alkaline complex, Liaoning Province, China[J]. *Mineralogical Magazine*, 2024, 88(2): 185–194.