

doi:10.3799/dqkx.2025.068

方钠石族矿物的结构构造和化学成分变化研究

梁馨心¹, 王连训^{1,2*}, 邵辉¹, 余振兵¹, 徐畅¹

1 中国地质大学（武汉）地球科学学院, 湖北武汉 430074

2 中国地质大学（武汉）地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 方钠石族矿物 (SGM) 主要包括方钠石、蓝方石、黝方石等, 是一种常产出于碱性-过碱性岩浆岩中并富含挥发性元素 (如 S、Cl 等) 的铝硅酸盐矿物。目前, SGM 的研究程度极低, 特别是关于其结构构造和化学成分变化方面的研究资料非常有限, 这严重制约了对该族矿物分类命名和形成机制的理解。本文选取四川坪河、江苏娘娘山、苏丹敦比尔地区碱性杂岩体中的 SGM, 并系统收集全球其他地区的该族矿物研究资料, 开展了细致的岩相学和矿物化学方面的对比分析。我们提出一种利用 SO_4^{2-}/X ($X = \text{阴离子的 apfu 值}$) 及 X 值对该族矿物种属进行有效区分的方法。从方钠石到黝方石再到蓝方石, 矿物中的 Rb/Sr 、 Ba/Sr 、 Be/Sr 、 B/Sr 随着 Sr 含量增加而显著降低; 而总稀土含量与轻、重稀土分异程度依次升高。方钠石中 S/Cl 比值可以用来约束岩浆性质, Cl-S 含量可以反演岩浆演化过程中熔体挥发分的变化情况。蓝方石中常发育的“格子状构造”和黝方石中的“补丁构造”推测分别为包裹体成因及固态出溶成因。本文加强了对方钠石族矿物成因机制的理解, 为该族矿物分类定名提供了一个新框架, 并强调了该族矿物挥发性元素、结构特征和地球化学演化之间的相互关系。

关键词: 方钠石; 黜方石; 蓝方石; 矿物化学; 挥发分; 格子状构造; 补丁构造

中图分类号: P571; P586 **收稿日期:** 2025-02-22

Textural and Compositional Variation of the Sodalite Group

Minerals

Xinxin LIANG¹, Lianxun WANG^{1,2*}, Hui SHAO¹, Zhenbing SHE¹, Chang XU¹

1. School of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: The sodalite group minerals (SGM), including sodalite, haüyne, nosean, and related species, are aluminium silicate minerals that typically crystallize in alkaline-peralkaline rocks and are enriched in volatile elements such as sulfur (S) and chlorine (Cl). Despite their geochemical significance, research on SGM remains limited, particularly regarding their textural characteristics and geochemical compositions, which has hindered a comprehensive understanding of their classification and formation mechanisms. A detailed comparative study of the petrography and geochemistry of SGM samples was conducted, focusing on specimens from the Pinghe Complex

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.42072082); 地质过程与成矿预测全国重点实验室开放研究基金项目 (No.GPMR202441); 中国地质大学 (武汉) 中央高校基本科研业务费资助项目 (No.2024XLB36).

作者简介: 梁馨心 (2002—), 女, 本科生, 地质学专业. ORCID: 0009-0007-8516-132X. E-mail:

liangxinxin@cug.edu.cn

*通讯作者: 王连训, 男, 教授, 从事碱性岩与关键矿产资源研究. ORCID: 0000-0002-5389-6782. E-mail: lianxunwang@cug.edu.cn

(Sichuan Province, China), Niangniangshan Complex (Jiangsu Province, China), and Jebel Dumbier Complex (Sudan). This analysis was complemented by incorporating global SGM datasets to enhance the scope and robustness of the findings. A novel classification scheme for SGM species is proposed, based on the $\text{SO}_4^{2-}/\text{X}$ ratios (where X represents the anion content in atoms per formula unit, apfu) and X values. This framework distinguishes sodalite, nosean, and haüyne along a continuum of geochemical evolution. From sodalite to nosean and finally to haüyne, the ratios of Rb/Sr, Ba/Sr, Be/Sr, and B/Sr decrease progressively as Sr content increases. Conversely, total rare earth element (REE) concentrations and the degree of differentiation between light rare earth elements (LREE) and heavy rare earth elements (HREE) increase systematically. The S/Cl ratios in sodalite serve as a proxy for magma composition, while variations in Cl and S compositions reflect changes in melt volatile content during magmatic evolution. The clathrate texture observed in haüyne and the patchy texture in nosean are interpreted as resulting from mineral inclusions and solid exsolution processes, respectively. This study advances the understanding of SGM formation mechanisms and provides a refined framework for their classification, emphasizing the interplay between volatile elements, textural features, and geochemical evolution.

Key words: sodalite, nosean, haüyne, mineral chemistry, volatile, clathrate texture, patch texture

0 引言

方钠石族矿物（SGM）是一种常产出于碱性岩-过碱性岩且富含挥发分（Cl、S、F、OH等）的似长石类铝硅酸盐矿物。根据国际矿物学协会（IMA）的分类，方钠石族矿物可分为：方钠石（Sodalite）、蓝方石（Haüyne）、黝方石（Nosean）、青金石（Lazurite）、羟铝黄长石（Bicchulite）、卡羟铝黄长石（Kamaishilite）、硅铍铝钠石（Tugtupite）和铝硅氮氨石（Tsaregorodtsevite）等多个种属（Bruun-Neergard, 1807; Thomson, 1811; Klaproth, 1815; Sørensen, 1962; Henmi et al., 1973; Uchida and Iiyama, 1981; Pautov et al., 1993; Sapozhnikov et al., 2021）。其中，前四个种属相对较为常见，本文重点探讨以岩浆成因为主的前三个种属。方钠石族矿物的化学通式为 $\text{M}_{7-8}(\text{T}_{12}\text{O}_{24})\text{X}_{1.5-2}$ ，其中 M 主要为 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 K^+ ，少量为 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} ；T 位主要为 Al^{3+} 和 Si^{4+} ，偶尔为 Fe^{3+} （Brousse et al., 1969; Balassone et al., 2012）；X 位主要包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 S^{2-} ，少数情况下可被 F^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 充填，形成罕见的氟方钠石、碳酸方钠石和羟基方钠石（Taylor, 1967; Bellatreccia, 2009）。

方钠石族矿物具有极高的观赏价值，广泛应用于宝玉石领域，如青金石和蓝方石（宝石级蓝方石主要在德国埃菲尔地区和摩洛哥产出）。此外，该族矿物还具有独特的“笼状结构”和“骨架倾斜特征”（结晶学特征详见附件 1；Depmeier, 2005），表现出独特的物理化学性质，在材料科学和环境科学等领域展现出重要的应用价值。例如，纳米级合成方钠石材料已被开发为药物载体，能够实现药物的高效包封和运输（于亚鑫等, 2024; Rahmani et al., 2016）。同时，在重金属离子吸附方面表现出优异性能，用于水体污染治理（张旭等, 2023; Kamyab et al., 2020; Kamyab et al., 2021）。在地球科学研究中，方钠石族矿物的重要性日益凸显。其共生组合（如方钠石-黝方石-蓝方石）不仅可用于估算熔/流体中 Cl、S 等元素的含量（Kotel'nikov et al., 2009），还可作为地质温度计计算其结晶温度（Suk et al., 2007），甚至用于指示古海水运移方向（Lowndes, 1953）。

世界范围内已被发现和报道的方钠石族矿物极为稀少，主要分布于意大利（Bellatreccia, 2009; Balassone et al., 2012; Balassone et al., 2016）、德国（Baudouin and Parat, 2015）、俄罗斯（Suk et al., 2007）、格陵兰岛（Eggenkamp et al., 2020; Eggenkamp et al., 2022）和加拿大（Currie et al., 1986; Möller and Williams-Jones, 2016）等地（附图 1 和附表 1）。该族矿物通常产出于硅不饱和的碱性-过碱性岩石中，常见共生矿物包括碱性长石、霞石、霓石-霓辉石、磁黄铁矿及黄铁矿等。由于碱性岩常与碳酸岩形成杂岩体，因此少量该族矿物也见于碳酸岩中。例如，美国阿肯色州碳酸钾硫泉杂岩体（the Potash Sulphur Springs complex）出露的细

粒方解石碳酸岩中含有黝方石 (Heathcote and McCormick, 1989)。我国报道的方钠石族矿物也非常有限, 主要有江苏铜井娘娘山 (黄蕴慧和周秀仲, 1982)、新疆天山 (邹天人和徐钰, 1996) 以及广东从化石岭 (刘昌实等, 2003)。

尽管目前关于方钠石族矿物的研究已经积累了一定量的数据和地质资料, 但仍存在诸多局限性。当前对方钠石族矿物成分变化的认识主要集中在主量成分的变化上, 而对其微量元素及挥发性元素的关注显著不足 (Balassone et al., 2016; Chukanov et al., 2020)。现有的分类方法主要依赖阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+}), 但这种方法在区分不同种属的方钠石族矿物时效果有限 (Lessing and Gout, 1971)。富含挥发性元素是方钠石族矿物的重要特征之一, 研究其挥发性元素含量不仅有助于反演岩浆中挥发分的变化情况, 还能从挥发分的角度深化对岩浆演化过程的理解 (Wang et al., 2014; Baudouin and Parat, 2015; Eggenkamp et al., 2020)。此外, 该族矿物具有典型的结构构造特征, 通过研究这些特征及其与成分之间的关系, 可以更好地理解矿物的形成机制, 并为矿物种属的区分提供依据。因此, 本研究选取了四川坪河碱性杂岩体、江苏娘娘山碱性杂岩体以及苏丹敦比尔碱性杂岩体中的方钠石族矿物, 旨在解决以下三个关键问题: (1) 基于矿物主量和微量元素成分提出一种更为合理的分类方法; (2) 利用矿物内挥发性元素的含量变化约束岩浆性质并反演岩浆演化过程中的挥发分变化情况; (3) 结合岩相学及化学成分变化, 探究方钠石族矿物中的结构构造特征及其成因和指示意义。

1 研究历史和主要特征

1.1 方钠石种属

方钠石于 1806 年由 Karl Ludwig Giesecke 在格陵兰岛的伊利莫萨克 (Ilímaussaq) 碱性侵入体中首次被发现 (Friis, 2011)。1810 年, 化学家 Thomas Thomson 根据其高 Na 含量的化学特征将其命名为方钠石 (Friis, 2011)。作为该族矿物中富 Cl⁻最高的种类, 方钠石的理想化学式为 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ 。在实际样品中, 少量的 K^+ 和 Ca^{2+} 可以替代 M 位置的 Na^+ , 而 X 位置主要为 Cl^- 。然而, 在天然方钠石样品中也可能含有少量的 S, 其主要以 $(\text{S}_n)^-$ 形式存在于矿物晶格内并作为发色团使方钠石呈现出黄色、绿色、蓝色或红色等色调 (Stoliaroff et al., 2021); 或者以 S^{2-} 或 SO_4^{2-} 的形式替代 Cl^- (VanPeteghem and Burley, 1963; Eggenkamp et al., 2020)。方钠石属于等轴晶系, 常以菱形十二面体或立方体形态出现, 偶尔也见细脉状或作为方沸石的包裹体。其不完全解理沿 {110} 方向发育, 空间群为 $\text{P}43n$ 。在显微镜下, 方钠石具有较低的突起, 通常表面洁净, 包裹体少见。

方钠石主要形成于碱性侵入岩中 (如霞石正长岩和霓霞正长岩等), 极少见于火山岩中。与侵入岩体系相比, 火山岩体系更加开放, 通常伴随着强烈的脱气现象。作为卤族元素之一, Cl 具有亲流体和强挥发特性。若岩浆在脱气前其 Cl 含量不足以达到方钠石结晶所需的条件, 则 Cl 更倾向于以气体形式逸出, 难以保存在矿物相中 (Webster and Holloway, 1990; Wang et al., 2014)。目前, 全球著名的方钠石产地包括加拿大安大略省的公主方钠石矿 (Princess Sodalite Mine) 及我国新疆的中国天山方钠石矿床。

1.2 黜方石、蓝方石种属

黝方石最早于 1815 年在 Martin Heinrich Klaproth 的《化学知识对矿物学的贡献》 (第六卷) (*Beiträge zur Chemischen Kenntnis der Mineralkörper*) 中被首次正式描述; 而蓝方石则由 Tønnes Christian Bruun de Neergaard 于 1807 年在《矿山杂志》上首次报道 (崔云昊, 2021)。作为该族矿物中富含 S 的两种矿物, 黜方石和蓝方石的理想组成分别为 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$ 。这两种矿物通常被视作完全固溶体系列的两个端元 (VanPeteghem and Burley, 1963)。黝方石具有较低的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 以及较高的 H_2O 含量, 而蓝方石则含有相对较高的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 。一般而言, 当矿物中的 CaO 含量超过

20%时, 该矿物被归类为蓝方石; 反之, 则为黝方石(Lessing and Grout, 1971)。Taylor (1967) 提出了固溶体系列中阳离子的两种替位机制: (1) $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ 。每两个 Na^+ 被一个 Ca^{2+} 取代, 会形成一个晶格空缺; (2) $2\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 。每两个 Na^+ 发生替位, 需要一个 SO_4^{2-} 平衡电价。Taylor (1967) 认为第二种替位机制更能满足蓝方石高 Ca^{2+} 、高 SO_4^{2-} 的特点。然而, 在自然样品中, 黜方石和蓝方石的成分往往呈现连续变化, 难以明确区分。此外, 单个矿物内部可能会存在成分环带, 这进一步增加了对其精确分类的难度。

黝方石及蓝方石均属于等轴晶系, 但二者的结晶学及结构构造特征存在显著差异。黝方石通常呈现菱形十二面体, 断面多为六边形或八边形, 具有沿{110}方向的不完全解理, 空间群为 $\text{P}\bar{4}3m$ 。此外, 黜方石常表现出显著的糙面, 内部发育大量的气-液包裹体或不透明矿物包裹体。这些不透明矿物包裹体常会使黝方石表面显得混浊, 甚至在正交偏光镜下可观察到微弱的干涉色。在自然条件下, 黜方石和方钠石可以共生并形成“补丁构造”。这种构造是由方钠石和黝方石不规则地相互嵌入形成的, 其中主晶通常为黝方石, 而客晶为方钠石。由于两种矿物之间的接触边界在光学显微镜下难以清晰分辨, 必须借助背散射电子成像技术(BSE)进行观察。值得注意的是, 具有补丁构造的方钠石-黝方石样品极为罕见, 目前仅在俄罗斯科拉半岛的洛沃泽罗(Lovozero)碱性杂岩体中报道过此类构造的方钠石族矿物(Suk et al., 2007)。

蓝方石以菱形十二面体或八面体形态出现, 断面多呈六边形, 解理沿{111}方向发育, 空间群为 $\text{P}\bar{4}3n$ 。蓝方石以其独特的蔚蓝色、低突起和完全解理为显著特征。矿物内部通常干净透明, 偶尔可见少量包裹体; 在某些情况下, 蓝方石中可能含有大量不透明矿物包裹体, 这些包裹体常沿解理面定向排列, 形成格子状构造, 并导致蓝方石矿物内部光学不透明。此外, 蓝方石还常见透明边缘包裹格子状构造的环边结构, 或透明边缘与格子状构造交替出现的环带结构。意大利兀鹫山(Mt. Vulture) (Di Muro, 2004; Caggiani et al., 2022)、德国莱茵地堑(Wang et al., 2014)、西班牙特内里费(Tenerife) (Cooper et al., 2015) 以及我国江苏娘娘山地区(黄蕴慧和周秀仲, 1982)的响岩中均报道了具有上述结构构造特征的蓝方石。然而, 传统观点普遍认为, 格子状构造是识别鉴定黝方石的关键标志(常丽华等, 2006)。

黝方石与蓝方石通常结晶于火山岩中。S 在火山岩体系中不易因脱气作用而强烈散失, 利于富 S 矿物相的稳定结晶。VanPeteghem 和 Burley (1962)的早期实验表明, 在温度低于 475°C、压力介于 1000~2000 bar 的条件下, 黜方石和蓝方石会发生向钙霞石的转变。侵入岩体系中温度的缓慢降低容易促使黝方石和蓝方石发生矿物相转变; 相比之下, 火山岩体系中温度的快速降低更有利该两种矿物的保存。

2 研究样品介绍

本研究选取了三类方钠石族矿物进行分析, 具体包括四川坪河碱性杂岩体中的方钠石、江苏娘娘山碱性杂岩体中的蓝方石、苏丹敦比尔碱性杂岩体中的黝方石(下文分别简称为: 坪河方钠石、娘娘山蓝方石及敦比尔黝方石)。值得注意的是四川地区的方钠石族矿物为首次报道。

2.1 坪河方钠石

四川坪河碱性杂岩体位于四川省巴中市南江县内, 处于扬子板块西北缘的米仓山推覆构造带南端(何利, 2010)。该杂岩体沿北东向延伸, 呈不完整的环状出露, 主要由超基性碱性岩和中性碱性岩两大系列组成。超基性碱性岩包括钛铁霞辉岩、方钠磷霞岩和霓霞岩; 中性碱性岩则包括霞石正长岩和角闪正长岩(图 1a)。方钠石产出于超基性系列的方钠磷霞岩中。方钠磷霞岩为一套碱性侵入岩, 具有中粒结构(局部见伟晶结构), 主要组分矿物为霞石(68.34 vol%)、钙霞石(9.04 vol%)、方解石(7.61 vol%)、黑云母(6.49 vol%)、长石(3.09 vol%)和方钠石(2.88 vol%), 副矿物为氟磷灰石(0.03

vol%) 及少量不透明矿物 (TIMA 结果; 图 2a-b)。根据矿物的自形程度及包含关系, 可以确定方钠磷霞岩中的矿物结晶顺序为: 氟磷灰石>>霞石>>长石>>黑云母>>方钠石>>方解石>>钙霞石。

坪河方钠石具有以下光性特征: 在单偏光下, 方钠石呈现无色透明, 半自形-他形, 表面干净且几乎不含包裹体或其他杂质, 见少量裂纹发育 (图 3a-b)。在正交偏光下, 方钠石表现为全消光特征 (图 3c-d); 在 BSE 下, 矿物表面同样保持干净, 并可见少量裂纹 (图 3e-f)。

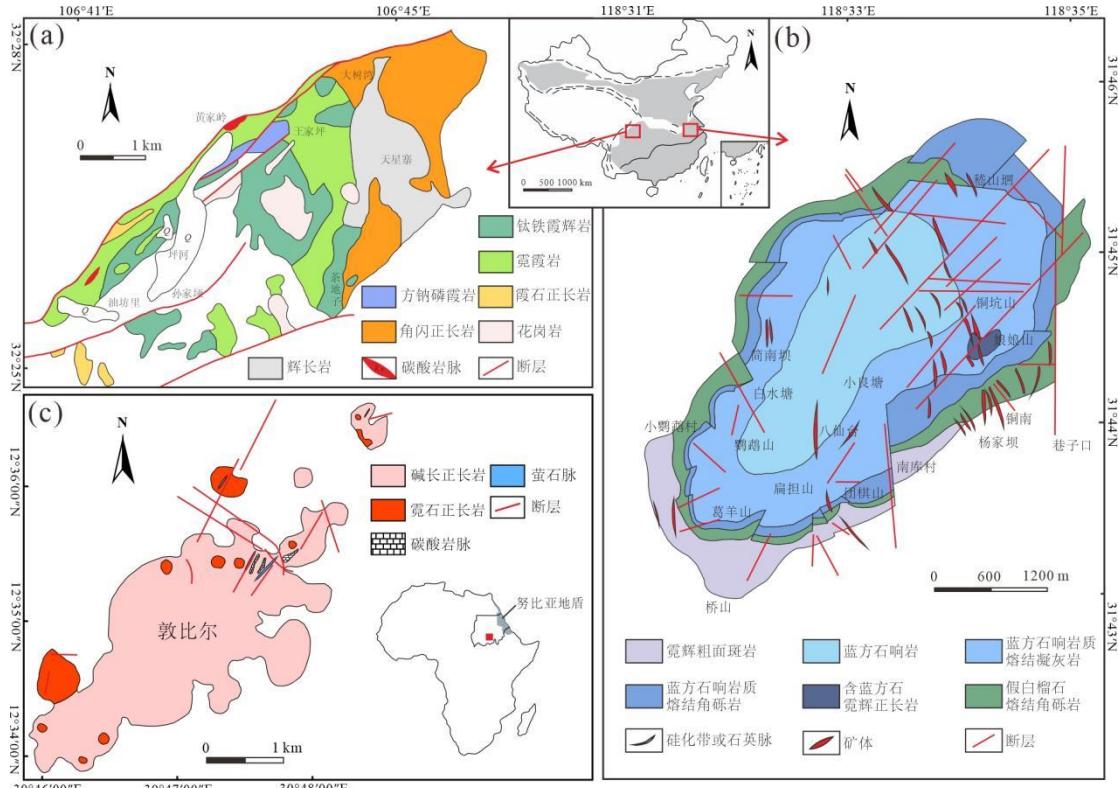


图 1 研究区域地质简图

Fig.1 Sketch maps of study areas

- (a) 四川坪河碱性杂岩体地质简图 (据何利, 2010 修改);
- (b) 江苏娘娘山碱性杂岩体地质简图 (据史磊, 2013; 霍海东, 2024 修改);
- (c) 苏丹敦比尔碱性杂岩体地质简图 (据 Harris et al., 1983 修改)

2.2 娘娘山蓝方石

江苏娘娘山碱性杂岩体位于南京与芜湖市之间的下扬子宁芜断陷盆地中段西翼, 属于长江中下游岩浆岩成矿带内带 (陶奎元, 1979; 李明轩, 2013)。该杂岩体整体呈北北东向展布, 近似环状出露。杂岩体主要由六种岩石类型组成, 分别为霓辉粗面斑岩、蓝方石响岩、蓝方石响岩质熔结凝灰岩、蓝方石响岩质熔结角砾岩、含蓝方石霓辉正长岩和假白榴石熔结角砾岩 (图 1b)。本文研究的蓝方石样品主要来自蓝方石响岩。蓝方石响岩为一套碱性火山岩, 具有斑状结构, 斑晶主要为斜长石 (~5%)、蓝方石 (~3%)、正长石 (~3%) 以及少量的辉石、角闪石和黑云母; 基质主要由微晶至隐晶质的正长石和斜长石组成, 并含有副矿物赤铁矿、磁铁矿、萤石和榍石等。值得注意的是, 部分蓝方石局部发生蚀变, 形成了沸石族矿物。此外, 在其边缘可见萤石、阳起石等富含挥发分的矿物。

娘娘山蓝方石在过去曾一度被错误地鉴定为黝方石。蓝方石斑晶基本保持六边形或四边形的轮廓, 并表现出明显的核边分异特征 (图 4a)。矿物核部发育明显的“格子状构造”。不透明矿物排列方向基本与蓝方石解理面平行, 彼此交错形成格子状形态, 并在交叉处收缩、

逐渐尖灭（图 4c-d）。在同一矿物中，格子的疏密程度不同。格子稀疏时，矿物相对透明；格子密集时，矿物表现出明显的不透明度（图 4b）。在反射光下，不透明矿物呈乳黄色，主要为磁黄铁矿。在 BSE 图像中，磁黄铁矿呈现乳滴状，粒径 $<5\text{ }\mu\text{m}$ ，并沿着蓝方石解理面定向排布（图 4e-f）。格子状核部被外侧无色透明的环边包围，环边宽约 $30\text{-}35\text{ }\mu\text{m}$ ，几乎不含包裹体或其他杂质。部分斑晶存在溶蚀现象，表现为港湾状边缘，推测可能是由于岩浆向上迁移过程中温度和压力变化导致矿物部分熔蚀所致。蓝方石晶体外侧还发育黑色镶边，同港湾状边缘一样均被认为是区别于其他矿物种属的典型特征。

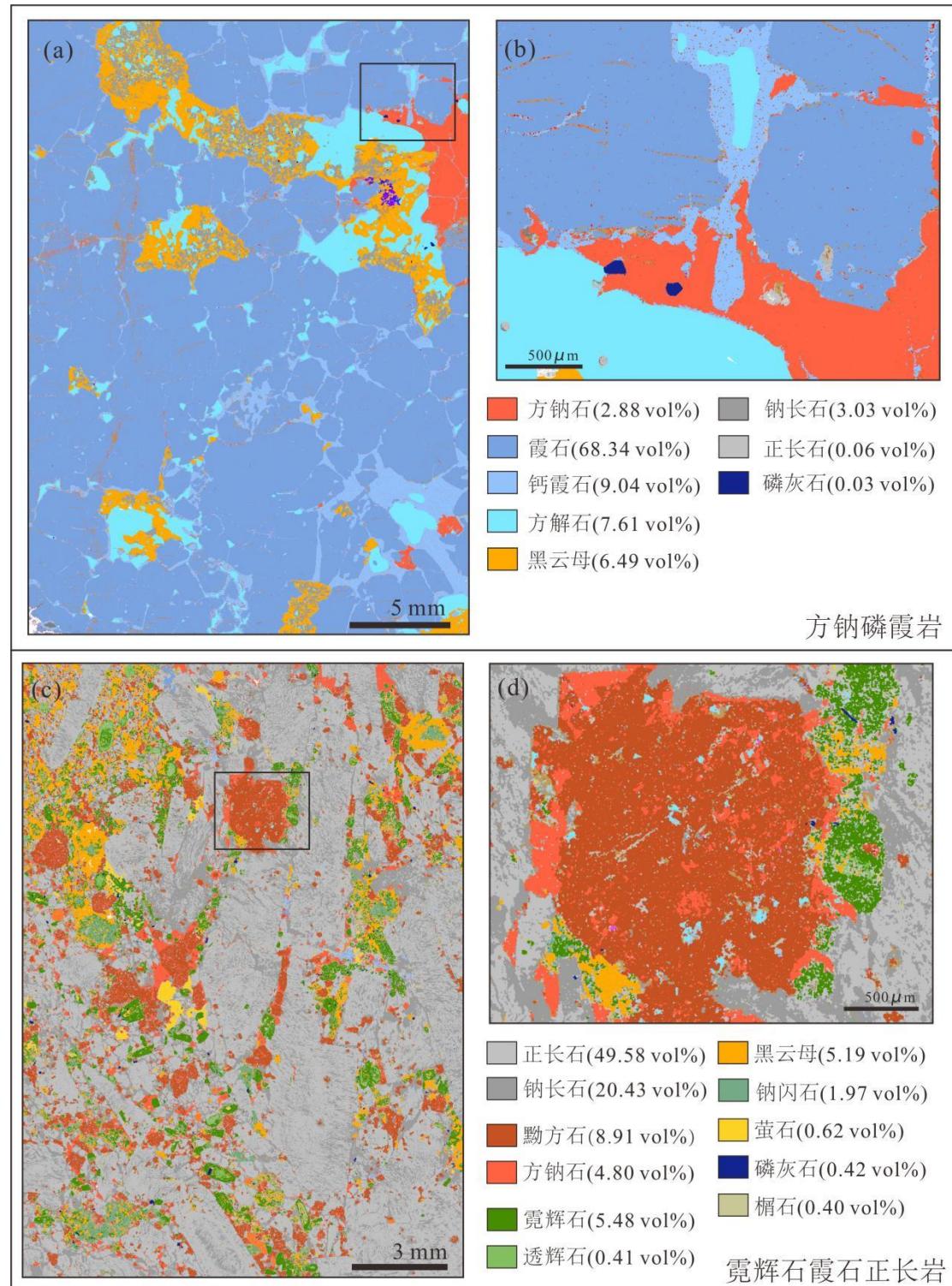


图 2 方钠石族矿物产出岩石 TIMA 图像

Fig. 2 TIMA images of SGM-bearing rocks

(a) 四川坪河方钠磷霞岩 TIMA 图像; (b) 四川坪河方钠磷霞岩局部 TIMA 图像;

(c) 苏丹敦比尔霓辉石霞石正长岩 TIMA 图像; (d) 苏丹敦比尔霓辉石霞石正长岩局部 TIMA 图像

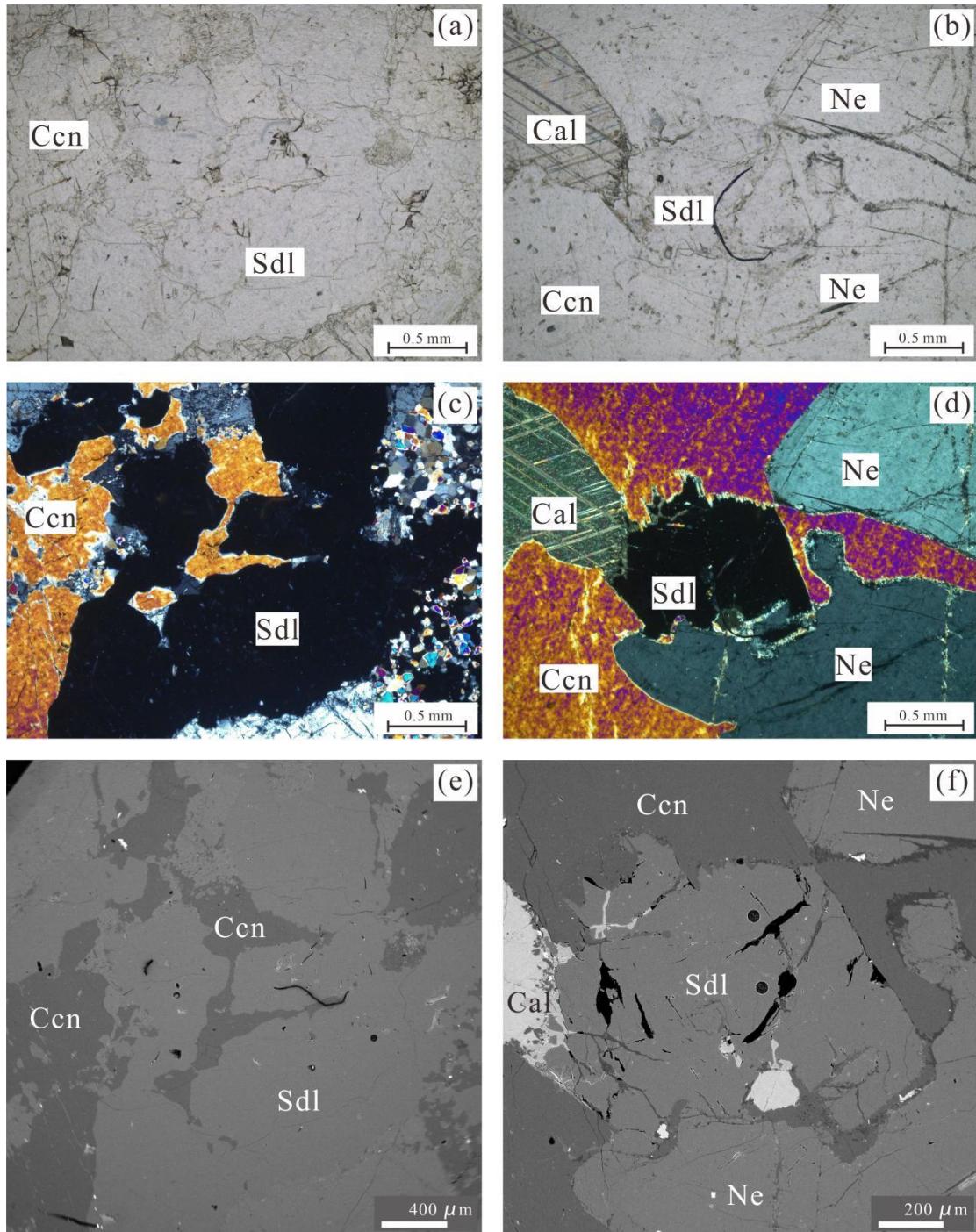


图 3 坪河方钠石岩相学特征

Fig. 3 Petrography of Pinghe sodalite

Cal-方解石; Ccn-钙霞石; Ne-霞石; Sdl-方钠石

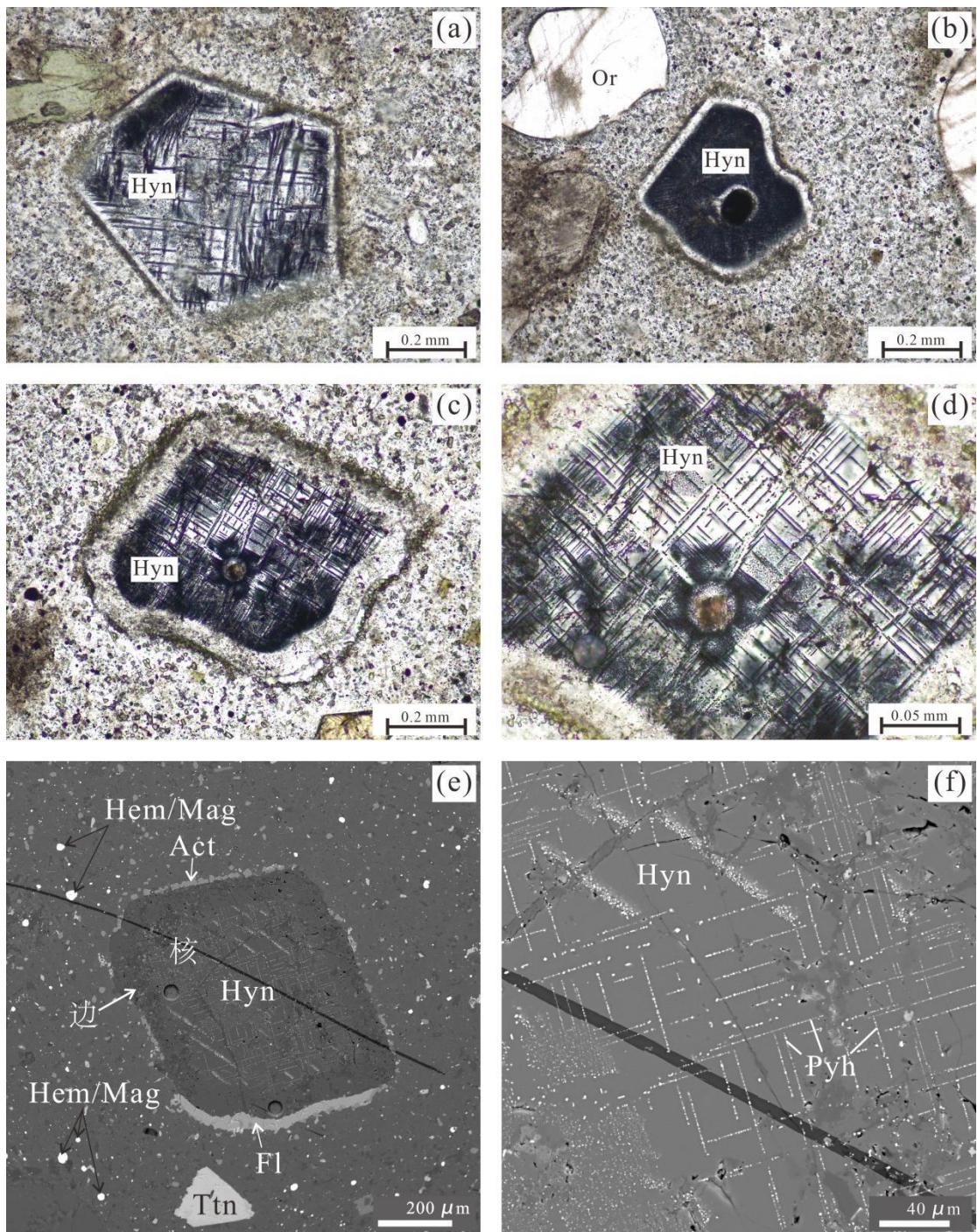


图 4 娘娘山蓝方石岩相学特征

Fig.4 Petrography of Niangniangshan haüyne

Act-阳起石; Fl-萤石; Hem-赤铁矿; Hyn-蓝方石; Mag-磁铁矿; Or-正长石; Pyh-磁黄铁矿; Ttn-榍石

2.3 敦比尔黝方石

苏丹敦比尔碱性杂岩体位于北苏丹欧拜伊德 (El Obeid) 市东南~140 km 处, 地处非洲东北部努巴造山带北缘, 位于撒哈拉元克拉通与阿拉伯-努比亚地盾的交界线上, 属于努比亚地盾的西部地区 (Baioumy, 2021; Gahlan et al., 2023; Tong et al., 2023)。该杂岩体呈椭圆形丘陵状出露, 受控于一套 NNE 向的走滑断层。其主要组成岩石为霓石正长岩和碱长正长岩, 并穿插有少量碳酸岩脉和萤石脉 (图 1c)。霓石正长岩又可进一步细分为霓石霞石正长岩和霓辉石霞石正长岩。本文的黝方石样品即采自霓辉石霞石正长岩中。霓辉石霞石正长岩

为一套碱性侵入岩，其主要组成矿物为：正长石（49.58 vol%）、钠长石（20.43 vol%）、黝方石（8.91 vol%）、方钠石（4.80 vol%）、霓辉石（5.48 vol%）、透辉石（0.41 vol%）、黑云母（5.19 vol%）和钠闪石（1.97 vol%），以及副矿物萤石（0.62 vol%）、氟磷灰石（0.42 vol%）和榍石（0.40 vol%）（图 2c-d）。据矿物的自形程度及包含关系，可以判断霓辉石霞石正长岩中的矿物结晶顺序依次为：氟磷灰石>>长石>>透辉石及霓辉石>>钠闪石>>黑云母>>黝方石及方钠石。

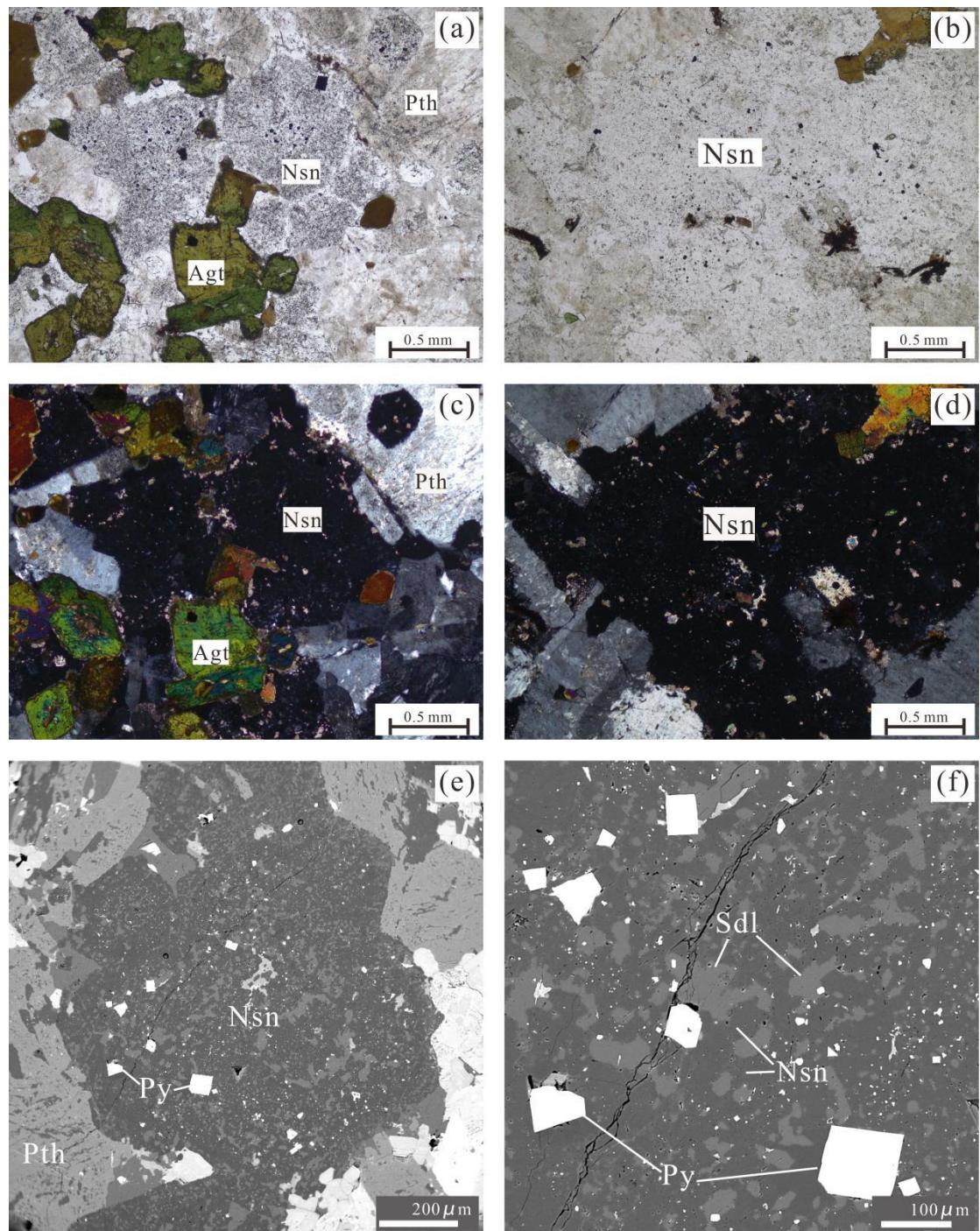


图 5 敦比尔方钠石族矿物岩相学特征

Fig.5 Petrography of Dumbier nosean

Agt-霓辉石；Nsn-黝方石；Pth-条纹长石；Py-黄铁矿；Sdl-方钠石

敦比尔方钠石族矿物包含黝方石和方钠石两种，以黝方石为主。在单偏光下，大部分方

钠石族矿物整体保留了近六边形轮廓（图 5a）；少数呈现他形或不规则状（图 5b）。黝方石内部含有大量无序分布的黄铁矿包裹体（图 5a-b），这些包裹体大小为 0.05-0.1 mm 之间，较大粒径的包裹体形态更为规则。正交偏光镜下，矿物表现为全消光（图 5c-d）。反射光下，黄铁矿呈现淡黄色。BSE 图像显示，方钠石族矿物内部存在深色和浅色两种区域，二者分界线明显且边缘平滑（图 5e-f）。深色区域富 S，属于黝方石；浅色区域富 Cl，属于方钠石。黝方石含量高，作为主晶；方钠石为客晶。方钠石切面多呈不规则圆状和椭圆状以类似“包裹体”的形式嵌入黝方石中，形成典型的“补丁构造”。

3 化学成分变化及成因分析

方钠石 ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$)、黝方石 ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$)、蓝方石 ($\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$) 的主要区别在于 Na^+ 、 Ca^{2+} 阳离子的占比以及阴离子/阴离子团种类不同。具体而言，富 Na^+ 和 Cl^- 的种属为方钠石；富 Na^+ 和 SO_4^{2-} 和 H_2O 的种属为黝方石；而蓝方石则表现为 Na^+ 部分被 Ca^{2+} 替代且富含 SO_4^{2-} 。本文对坪河方钠石、娘娘山蓝方石、敦比尔黝方石进行了主量元素和微量元素的测定，并收集了全球范围内具有代表性的方钠石、黝方石及蓝方石样品的相关数据，对其主微量元素的变化特征及分类定名规则进行了分析与讨论。此外，我们还测定了坪河方钠石赋存的磷霞岩中的全岩 Cl 含量，以探讨挥发性元素在岩浆演化过程中的富集迁移规律。

3.1 主量元素变化与分类命名

本文样品主量元素数据见附表 2。根据统一标准对收集的方钠石族矿物探针数据进行了重新处理。基于 $\text{Si} + \text{Al} + \text{Ti} = 12\text{T}$ 计算 apfu 值；检测出的 Fe_2O_3 或 FeO 均被转换为 Fe^{2+} ，并占据 M 位。对黝方石种属计算出-OH 数及 H_2O 含量。部分文献中其 H_2O 和 CO_2 含量由 SIMS 或 IR 直接测定，可以直接采用。对于原文已确定具体种属的矿物，充分尊重原作者的分类结果；对于未确定具体种类的矿物，则依据 K_2O - Na_2O - CaO 梯形图（见下文）进行补充分类定名。重新处理结果与补充定名结果见附表 3。

在以往的研究中，用于划分方钠石族矿物种属和表征阳离子占比的图解通常采用 K_2O - Na_2O - CaO 梯形图，其中端元以氧化物的质量分数表示（图 6a；Lessing and Grout, 1971）。坪河方钠石分布于梯形图左下角顶点，其阳离子以 Na^+ 为主，几乎不含 Ca^{2+} 和 K^+ 。娘娘山蓝方石分布于梯形图底界，跨越蓝方石和黝方石区域。阳离子中几乎不含 K^+ ，而 Na^+ 含量较高，约占三种离子总量的 80%，并有 17%-30% 的 Ca^{2+} 替位。敦比尔方钠石和黝方石均位于梯形图左下角的方钠石区域内，其方钠石位于顶点处，成分与坪河方钠石近似；而黝方石则远离顶点，阳离子仍以 Na^+ 为主，但存在 <10% 的 K^+ 和 Ca^{2+} 替位。文献中的方钠石族矿物表现出相似规律：大多数方钠石样品位于梯形图左下角的方钠石区域，阳离子以 Na^+ 为主，含有极少量的 K^+ 和 Ca^{2+} 替位，与坪河及敦比尔样品特征相近。除个别异常点外，文献中的蓝方石分散在梯形图右侧的蓝方石区域内，具有最高的 Ca 含量 (>20%)。文献中的黝方石阳离子含量变化较大，总体分布在黝方石与蓝方石分界线两侧，相比方钠石有较高的 K 和 Ca 含量，部分黝方石的 Ca 含量可达到 ~30%，但仍低于蓝方石。综上， K_2O - Na_2O - CaO 梯形图虽然能较好地区分方钠石和蓝方石，但在系统性区分方钠石族矿物种属时存在一定的局限性，各类矿物之间存在一定程度的重叠，表明仅依靠阳离子组成难以完全区分该族矿物。

尽管如此，方钠石族矿物阳离子中 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 之间存在显著的替位关系（图 6b）。坪河方钠石、敦比尔方钠石及文献中方钠石的成分与理想组成方钠石非常接近。娘娘山蓝方石则位于三个种属的理想组成之间。文献中记录的蓝方石分布于其理想组成附近，部分蓝方石表现出 $(\text{Ca}+\text{K})$ 富集现象，其 apfu 值可达到 3-4。敦比尔黝方石的 Na 含量变化非常大，分散在方钠石理想组成的下侧区域，显示出明显的阳离子缺失现象。结合图 6a，推测可能是后期地质事件改造导致敦比尔黝方石中的 Ca^{2+} 与 K^+ 发生了不同程度的丢失。图 6b 显示文献中

记录的黝方石成分更接近蓝方石的理想组成，基本符合图 6a 所呈现的特点。这三种矿物呈现线性排列，表明其阳离子替位关系基本遵循 $8\text{Na}^+ \leftrightarrow 6\text{Na}^+ + 2(\text{Ca}^{2+}, \text{K}^+)$ 的规律。

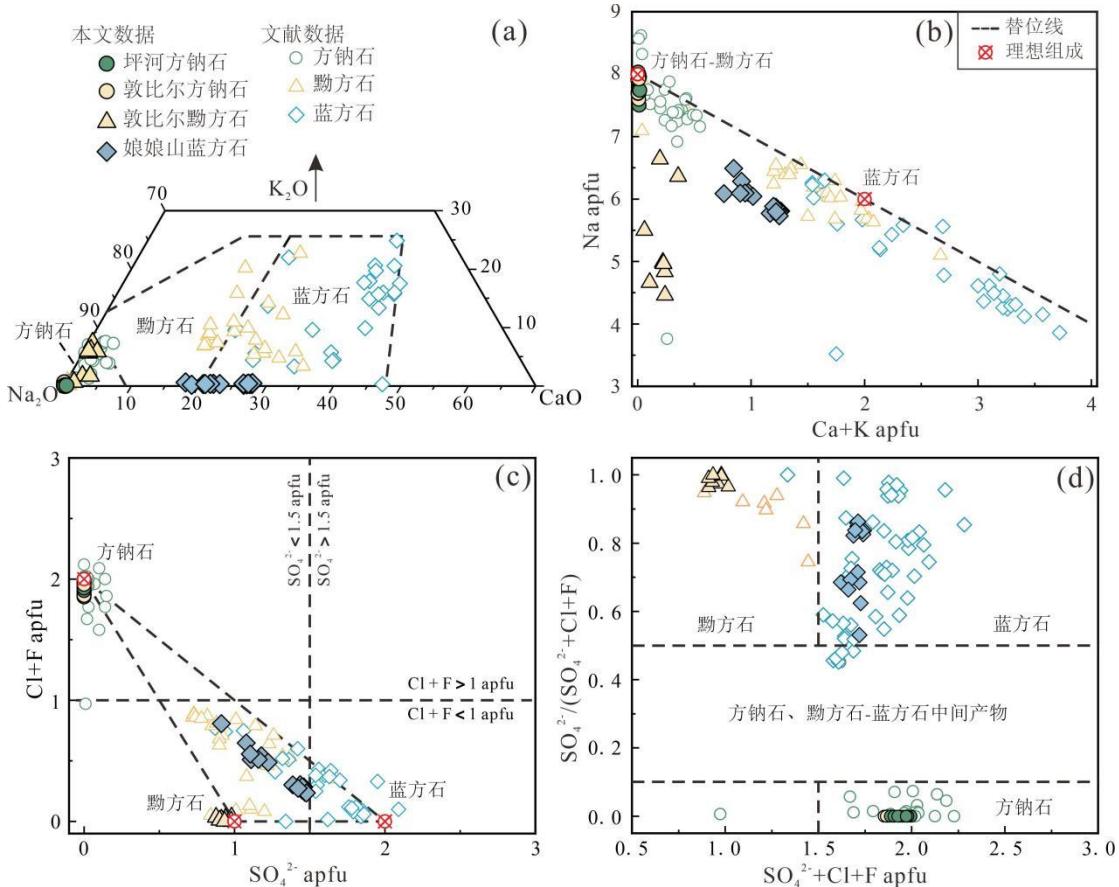


图 6 方钠石族矿物主量元素图解

Fig.6 The diagrams of major elements of SGM

(a) K₂O-Na₂O-CaO 图解 (Lessing and Grout, 1971)；(b) Na-(Ca+K)图解 (改自 Balassone et al., 2012)；(c) Cl+F-SO₄²⁻图解 (改自 Balassone et al., 2012)；(d) 基于阴离子相对含量的方钠石族矿物分类图

引用数据参考文献见附表 3

图 6c 展示了方钠石族矿物中阴离子/阴离子团的组成特征。坪河方钠石、敦比尔方钠石及文献中方钠石均接近理想组成的方钠石。敦比尔黝方石更接近理想组成的黝方石，而娘娘山蓝方石也表现出接近黝方石理想组成的特征。绝大多数文献中的黝方石和蓝方石分布在由理想组成方钠石、黝方石与蓝方石构成的三角形区域内，显示出存在一定的(Cl⁻+F⁻)替位，但仍然 Cl+F<1 apfu。该三角形三边分别代表以下关系：(1)方钠石-黝方石： $2(\text{Cl}^- + \text{F}^-) \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ；(2)方钠石-蓝方石： $8\text{Na}^+ + 2(\text{Cl}^- + \text{F}^-) \leftrightarrow 6\text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ ；(3)黝方石-蓝方石： $8\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow 6\text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ 。图 6c 表明，黝方石与蓝方石的离子组成介于上述三种线性关系之间。

尽管现有的方钠石族矿物分类图解可以展示不同元素的组成和替位关系，但对于具体种属的划分效果并不理想。这可能也是造成收集文献数据中的方钠石族矿物定名标准不一致的主要原因。基于这些问题，本文提出了一种新的方钠石族矿物划分方法，并对所收集到的文献数据进行重新定名，定名结果见附表 3，结合本文分析样品，最终结果如图 6d 所示。

新分类方法遵循以下四点原则：

(1) 重点关注阴离子相对含量。研究发现，方钠石、黝方石和蓝方石的理想组成中阳离子种类仅涉及 Na⁺ 和 Ca²⁺。虽然 Ca 的含量可以作为区分黝方石和蓝方石的标准，但仅根据

Na 的含量无法有效区分方钠石与黝方石。此外, 敦比尔黝方石样品中存在阳离子缺失的现象。鉴于该族矿物中不同离子在晶体结构中的占位情况, 阳离子相较阴离子表现出较低的稳定性。因此, 我们选择阴离子的相对含量作为分类标准之一, 并采取 $\text{SO}_4^{2-}/\text{X} > 0.5$, 种属属于为富 SO_4^{2-} 端元 (即黝方石与蓝方石), $\text{SO}_4^{2-}/\text{X} < 0.5$, 为富 Cl^- 的方钠石端元。然而, 方钠石中 SO_4^{2-} 的占比通常低于 0.1, 因此最终采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{X} = 0.1$ 的经验线进行划分, 即 $\text{SO}_4^{2-}/\text{X} < 0.1$ 为方钠石, $\text{SO}_4^{2-}/\text{X}$ 介于 0.1-0.5 之间的为方钠石、黝方石和蓝方石的中间产物。

(2) 严格遵循标准化学式的组成原则。尽管黝方石和蓝方石都属于富 SO_4^{2-} 的端元种属, 但它们的 X 位的 apfu 值不同。理想情况下, 黜方石中 X 为 1 apfu, 而蓝方石 X 为 2 apfu。根据国际矿物学会制定的分类标准, 连续固溶体矿物应依据中间成分划分为两个端元。因此, 我们选择 $\text{X}=1.5$ apfu 作为划分标准: 当 $\text{X} < 1.5$ apfu 时, 归类为黝方石; 当 $\text{X} > 1.5$ apfu 时, 归类为蓝方石。

(3) 就近原则。对于分布在方钠石、黝方石-蓝方石的中间产物区域的样品, 采用就近原则进行分类命名, 即根据数据点与三个区域的距离远近来确定其归属。对于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{X} < 0.1$ 且 $\text{X} > 1.5$ apfu 的样品, 我们倾向于认为这些样品可能经历了阴离子丢失现象或不属于该族矿物。

(4) 该分类方法仅用于区分方钠石、黝方石和蓝方石三类矿物。对于方钠石族的特殊矿物 (如氟方钠石、碳酸方钠石等), 不纳入考虑范围。

3.2 微量成分变化

本文样品的微量元素数据见附表 4。方钠石族矿物整体上微量元素含量较低, 其中 Sr、Rb、Ba、Be 和 B 四种元素的含量相对较高。具体而言, 方钠石的 Sr 含量变化范围最大, 介于 0.01-411 ppm 之间, 变化幅度可达四个数量级。相比之下, 蓝方石的 Sr 含量变化较小, 介于 22.9-775 ppm 之间。黝方石的 Sr 含量与蓝方石相近。总体而言, 蓝方石和黝方石的 Sr 含量显著高于方钠石 (图 7a-d)。在 Rb、Ba、Be 和 B 的绝对含量方面, 蓝方石同样明显高于方钠石 (附表 4-5)。然而, 方钠石的 Rb/Sr 、 Ba/Sr 、 Be/Sr 和 B/Sr 比值整体上高于蓝方石。两种矿物表现出随着 Sr 含量的增加, 上述四种比值逐渐减小的趋势 (图 7a-d)。由于缺乏大量可靠的黝方石微量数据, 我们无法全面了解其微量成分的特点。但根据现有数据, 黜方石在 Rb/Sr 和 Ba/Sr 比值上更加接近蓝方石 (图 7a-b)。通过对比这 5 种元素的相对含量, 可以明显区分方钠石与蓝方石。

方钠石族矿物的稀土元素含量同样很低。总稀土元素含量表现为: 方钠石 < 黜方石 < 蓝方石 (图 7e)。坪河方钠石与文献中方钠石的总稀土含量非常接近, 总体约为 0 ppm。少数文献中方钠石的总稀土含量相对较高, 最高可达到~70 ppm。黝方石的总稀土含量高于方钠石, 介于 15-25 ppm 之间。蓝方石的总稀土含量在三者中最高, 均值约为 40 ppm。娘娘山蓝方石的总稀土变化范围较大, 最低不足 20 ppm, 最高可达到~100 ppm, 但其中位值与文献中蓝方石接近。轻重稀土含量也表现出相似的规律 (图 7f)。除个别极高的数据点外, 文献及坪河方钠石的轻重稀土元素近似为 0。黝方石的轻稀土元素含量与总稀土含量近似, 约为 20 ppm, 而重稀土元素含量近 0 ppm。文献和娘娘山蓝方石的轻稀土元素含量最高, 均值为~40 ppm, 同样几乎不含重稀土元素。综上所述, 方钠石族矿物总稀土含量极低, 但相对富集轻稀土元素, 重稀土元素则严重贫化。矿物中的总稀土元素含量主要由轻稀土元素提供。轻稀土含量表现为: 方钠石 < 黜方石 < 蓝方石; 轻重稀土元素分异程度亦为: 方钠石 < 黜方石 < 蓝方石。

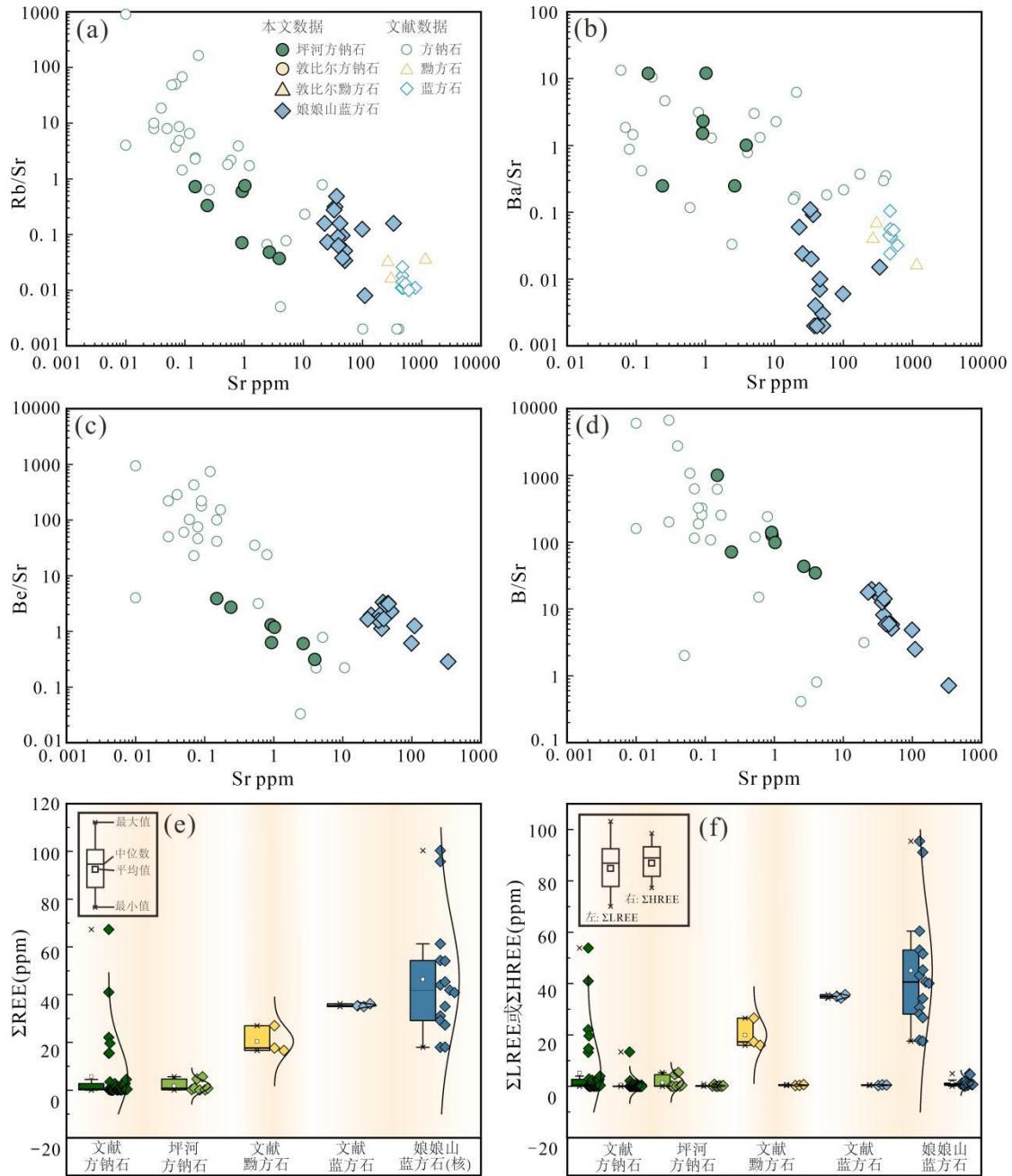


图 7 方钠石族矿物微量元素图解

Fig.7 The diagrams of trace elements of SGM

(a) Ba/Sr-Sr 图解; (b) Rb/Sr-Sr 图解; (c) Be/Sr-Sr 图解;
 (d) B/Sr-Sr 图解; (e) 总稀土元素含量箱线图; (f) 轻、重稀土元素含量箱线图

引用数据参考文献见附表 5

3.3 挥发性元素含量及研究意义

挥发分通常指岩浆中易挥发的组分,如Cl、S、F、B、CO₂、H₂O等。了解挥发分在岩浆中的变化对于揭示岩浆演化过程、约束其物理化学条件以及探究金属成矿作用具有重要意义。然而,由于这些挥发性元素具有极不相容性,通常富集在熔/流体中,难以进入矿物相保存。值得注意的是,方钠石的Cl含量可高达到~7.3 wt.%,黝方石和蓝方石的Cl含量也可达到~2 wt.% (附表 2),三者均可视作富Cl矿物相。此外,方钠石族矿物在岩浆及热液阶段均可结晶,能够系统记录岩浆演化过程中的挥发分变化情况,为我们研究岩浆挥发分提供了

天然样品 (Eggenkamp et al., 2020)。

南格陵兰岛的伊利莫萨克过碱性杂岩体中, 不同演化阶段的岩石出露非常完整, 方钠石也较为丰富。地层序列从上至下依次为方钠-流霞正长岩、方钠霞石正长岩和条纹霞石正长岩, 演化程度依次增加。这三套碱性岩内部均穿插了岩浆演化晚期形成的热液脉, 并在其中结晶了热液方钠石 (Krumrei et al., 2007; Eggenkamp et al., 2020)。Eggenkamp 等人 (2020) 提出利用方钠石中 S/Cl 比值变化约束过碱性岩浆的演化情况。因此, 我们将四川坪河、苏丹敦比尔产出的方钠石的 S/Cl 比值与伊利莫萨克方钠石进行对比 (图 8)。结果表明, 坪河方钠石中的 S 含量变化较小, 整体低于 500 ppm; Cl 含量相对均匀, 约为 70000 ppm; S/Cl 比值介于 0.67-6.02, 接近伊利莫萨克方钠-流霞正长岩和方钠霞石正长岩的 S/Cl 比值。敦比尔方钠石的 S 含量变化较大, 主要介于 1248 到 5159 ppm 之间; Cl 含量相对稳定, 介于 67760 到 70740 ppm; S/Cl 比值变化范围较广, 介于 17.6 到 73.5 之间, 更接近伊利莫萨克的热液方钠石。两个地区方钠石均为岩浆产物, 不具有热液成因, 但它们在 S/Cl 比值上的显著差异暗示了磷霞岩岩浆与霓辉石霞石正长岩岩浆演化路径的不同。通常情况下, S 含量较高的方钠石形成于高水活度和高氧逸度的岩浆体系中 (Markl et al., 2001), 此时方钠石中的 S 主要以 SO_4^{2-} 形式存在 (Eggenkamp et al., 2020)。因此, 可以推断苏丹敦比尔的霓辉石霞石正长岩岩浆具有较高的氧逸度, 其中的 S 主要以高价态形式存在, 且水活度变化较大, 导致结晶出的方钠石 S/Cl 比值变化显著。而四川坪河的方钠磷霞岩岩浆则较为还原, 水活度较低, 结晶出的方钠石中 S 主要以 S^{2-} 形式存在, 因此其 S/Cl 比值相对较低。

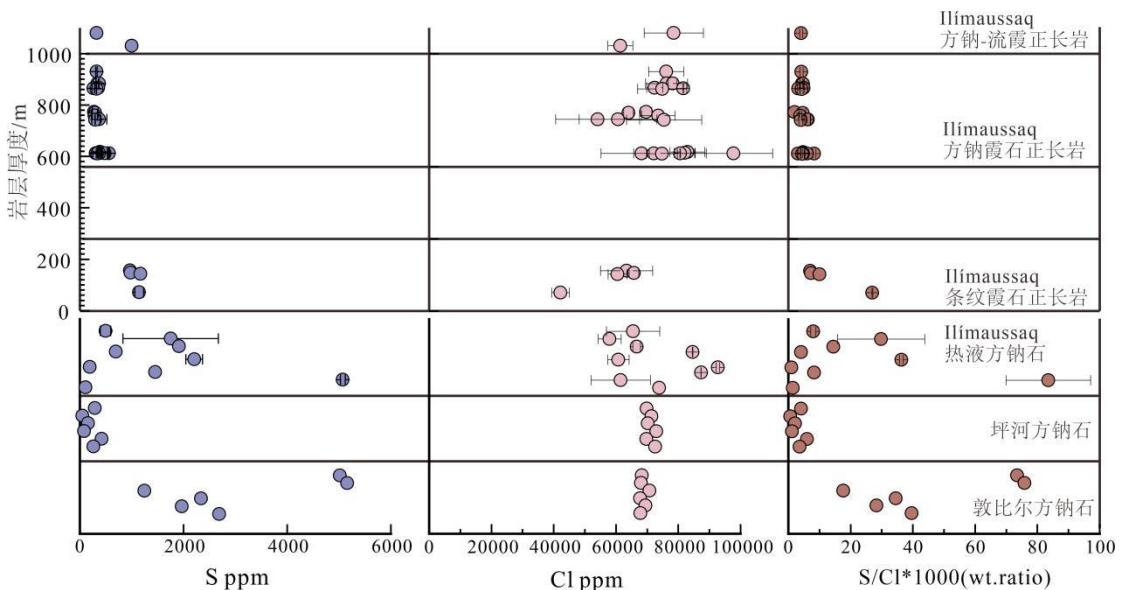


图 8 方钠石 S 、 Cl 含量图解

Fig.8 The diagram of S and Cl contents of sodalite

伊利莫萨克方钠石数据引自 Eggenkamp et al. (2020)

方钠石族矿物的结晶会导致全岩 Cl 含量显著上升 (Eggenkamp et al., 2020)。坪河方钠磷霞岩的全岩 Cl 含量介于 581 到 1253 ppm 之间 (附表 6), 表现出明显的高 Cl 特征。其他地区含有方钠石族矿物的岩石同样具有较高的 Cl 含量, 例如: 德国拉赫湖 (Laacher See) 的蓝方石响岩 Cl 含量约为 820 ppm (Baudouin and Parat, 2015); 摩洛哥萨格豪 (Saghro) 的黝方石响岩 Cl 含量达到 2520 ppm (Baudouin and Parat, 2015); 德国莱茵地堑的蓝方石粗面岩中 Cl 含量高达 7634 ppm (Wang et al., 2014); 格陵兰岛的方钠-流霞正长岩 Cl 含量甚至高达 23400 ppm (Bailey et al., 2001)。岩浆演化过程中, 广泛存在的流体出溶或脱气现象会导致最终保存在岩石中的 Cl 含量远远低于原生岩浆中的 Cl 含量。这些岩石中结晶的方钠

石族矿物可以作为指示矿物，反映曾经高 $f\text{Cl}_2$ 条件的岩浆环境。通过岩相学分析，我们发现坪河方钠石、敦比尔黝方石和娘娘山蓝方石具有不同的结晶次序，暗示它们初始岩浆中 Cl 含量存在差异。因此，根据该族矿物的结晶顺序，可以反演岩浆演化过程中 Cl 含量的变化特征。

坪河碱性杂岩体中方钠磷霞岩的初始岩浆的 Cl 含量相对较低，首先结晶出的矿物为氟磷灰石。随着霞石、长石和黑云母的相继结晶，岩浆中的 K、Na、Ca 元素逐渐被消耗。而 Cl 元素在这个过程中不断富集，直至达到方钠石过饱和的含量，从而结晶出方钠石。最终，Cl 元素被保存在方钠石矿物中。方钠石形成后，岩浆中未再结晶出其他富 Cl 矿物，剩余的 Cl 也通过流体出溶而散失。苏丹敦比尔杂岩体中霓辉石霞石正长岩的初始岩浆 Cl 含量同样较低，但 F 含量较高。首先结晶出的矿物为氟磷灰石，随后随着长石、透辉石、霓辉石、钠闪石和黑云母的结晶，岩浆逐渐富集了 Cl 元素，并进一步结晶出方钠石和黝方石。岩浆中剩余的 Cl 也通过流体出溶而丢失。然而，娘娘山蓝方石响岩的情况有所不同。蓝方石作为斑晶之一，在响岩岩浆作用的早期与正长石和斜长石几乎同时结晶（图 9）。这表明初始响岩岩浆中已含有较高的 Cl 含量。蓝方石结晶后，由于强烈的火山脱气作用，大量 Cl 以气体形式逸出，导致后期无法再次结晶出富 Cl 矿物相。

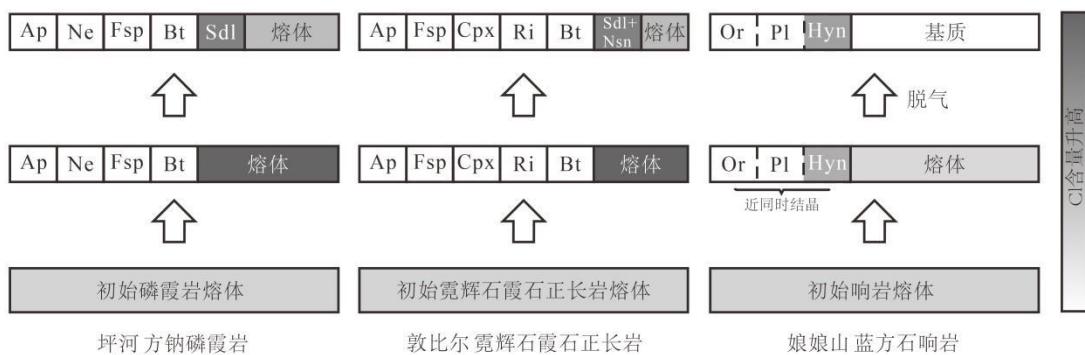


图 9 岩浆结晶过程中 Cl 含量变化模式图

Fig.9 The model of Cl contents variation during magmatic process

Ap-磷灰石；Bt-黑云母；Cpx-单斜辉石（包括透辉石、霓辉石）；Fsp-长石；Hyn-蓝方石；Ne-霞石；Nsn-黝方石；Or-正长石；Pl-斜长石；Ri-钠闪石；Sdl-方钠石

4 矿物结构构造成因分析

4.1 格子状构造

目前，关于蓝方石“格子状构造”的成因存在两种主流观点：磁黄铁矿固溶出溶成因和磁黄铁矿包裹体成因。研究表明，磁黄铁矿呈乳滴状分散于蓝方石内部，通常被视为一种固溶体分离结构（卢静文等，2010）。黄蕴秀和周秀仲（1982）通过对娘娘山蓝方石的岩相学观察，支持这种“格子状构造”为固溶体出溶成因，并将其中的磁黄铁矿称为“析离体”。Cooper 等人（2015）基于西班牙特内里费蓝方石的研究，提出该构造为包裹体成因，并指出其发育情况受方钠石结晶速度影响。为进一步探讨“格子状构造”的成因机制，我们对比了娘娘山蓝方石、意大利兀鹫山蓝方石、意大利阿尔巴诺拉齐亚莱（Albano Laziale）蓝方石以及德国拉赫湖蓝方石的主量成分（Di Muro et al., 2004; Bellatreccia et al., 2009; Baudouin and Parat, 2015）。

面扫结果显示，娘娘山蓝方石的核部明显富含较高的 Fe 和 S 元素，并沿着格子状构造富集（图 10b,d）；而其边部则相对富集 Cl 元素（图 10c）。Fe 和 S 元素含量的显著差异有助于我们进一步探讨格子状构造的形成机制。首先，我们假设未发育格子状构造的蓝方石成分可以代表磁黄铁矿出溶前的固溶体成分。如图 11a 所示，娘娘山蓝方石核部 Fe^{2+}/M 和 SO_4^{2-}

/X 比值明显高于边部, 但其 $\text{SO}_4^{2-}/\text{X}$ 比值与阿尔巴诺拉齐亚莱和拉赫湖的蓝方石相比略低约 0.1 左右。总体而言, 这三个地区的 Fe^{2+}/M 比值相当, 介于 0.002-0.005 之间。值得注意的是, 兀鹫山蓝方石的 Fe^{2+}/M 比值极高, 可达到 0.01-0.05 左右, 与前三个地区的蓝方石相比高出一个数量级, 因此未在图 11a 中显示。上述结果中无格子构造蓝方石的 Fe、S 含量未普遍高于格子构造蓝方石, 这表明其格子状构造不太可能为固溶体出溶成因。我们更倾向于认为, 大量小颗粒磁黄铁矿是在蓝方石晶体生长过程中被包裹进入矿物内部, 并沿着晶体薄弱面定向排列。

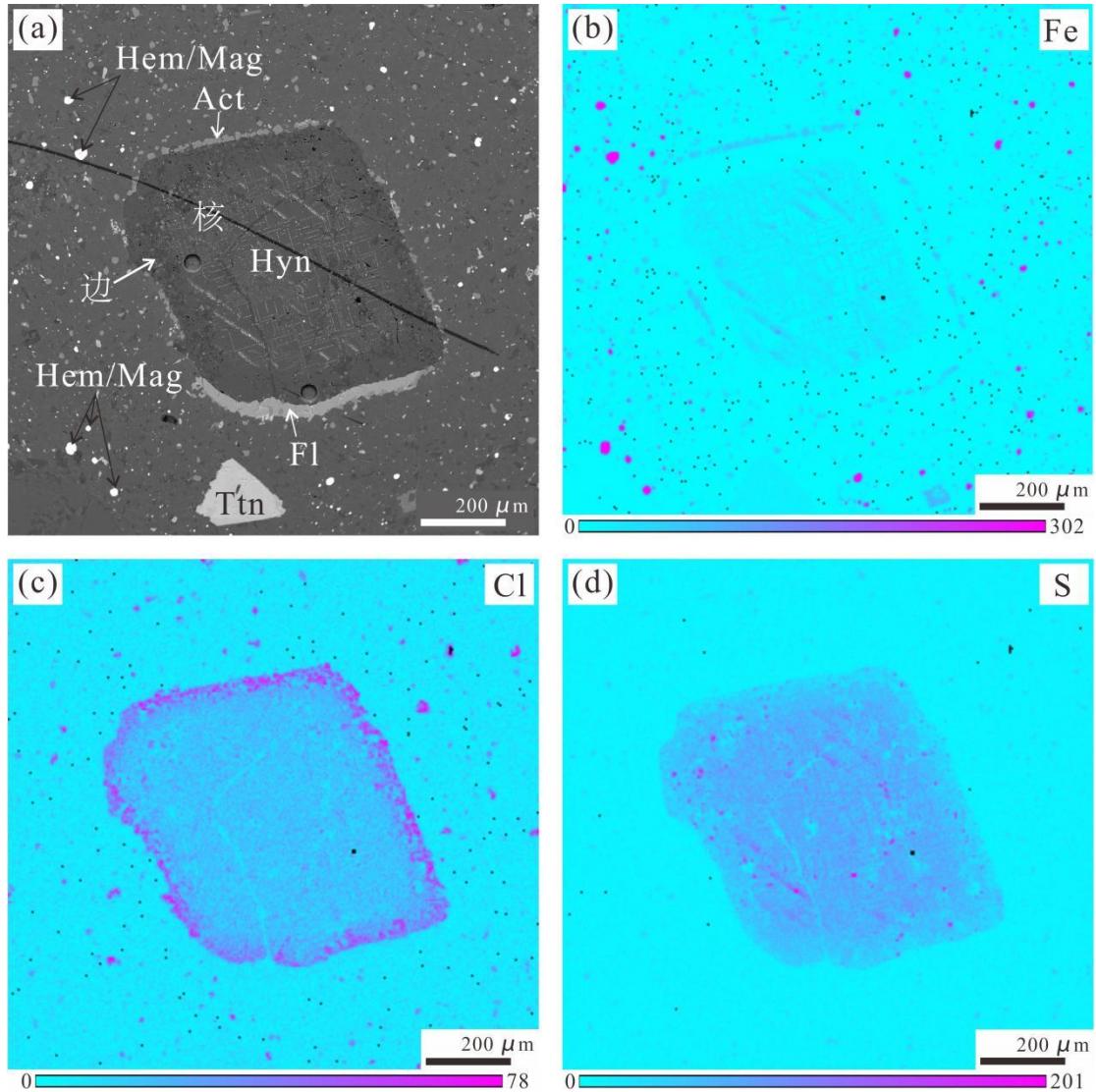


图 10 娘娘山蓝方石 BSE 图像及元素分布图

Fig.10 BSE and elements distribution images of Niangniangshan haüyne

Act-阳起石; Fl-萤石; Hem-赤铁矿; Hyn-蓝方石; Mag-磁铁矿; Ttn-榍石

意大利兀鹫山蓝方石高 Fe 的特点促使我们推测, “格子状构造”可能与蓝方石结晶时熔体中的 Fe 含量密切相关。由于 Fe 不是流体活动性元素, 我们可以近似地将全岩 FeO 含量视为岩浆演化早期蓝方石结晶时熔体中的 FeO 含量。如图 11b 所示, 兀鹫山蓝方石斑岩的 FeO 含量明显高于其他地区岩石的 FeO 含量。尽管娘娘山响岩的 FeO 含量低于兀鹫山蓝方石斑岩, 但也明显高于拉赫湖响岩。因此, 熔体中相对高的 Fe 含量也可能是导致格子状构造形成的一个诱发因素。Cooper 等人 (2015) 的研究表明, 岩浆中的 S 含量同样会影响格子状构造的形成。早期岩浆中 S 过饱和使得蓝方石快速结晶, 此时蓝方石周围岩浆中的

Fe 来不及扩散便被捕获进矿物内部。岩浆的局部还原促进了铁硫化物包裹体的形成；随着岩浆中的 S 逐渐消耗，蓝方石的结晶速度变慢，此时蓝方石周围的 Fe 有足够的时间扩散，不会被捕获至矿物内部。因此，岩浆中的 Fe 和 S 含量共同控制了蓝方石格子状构造的发育。

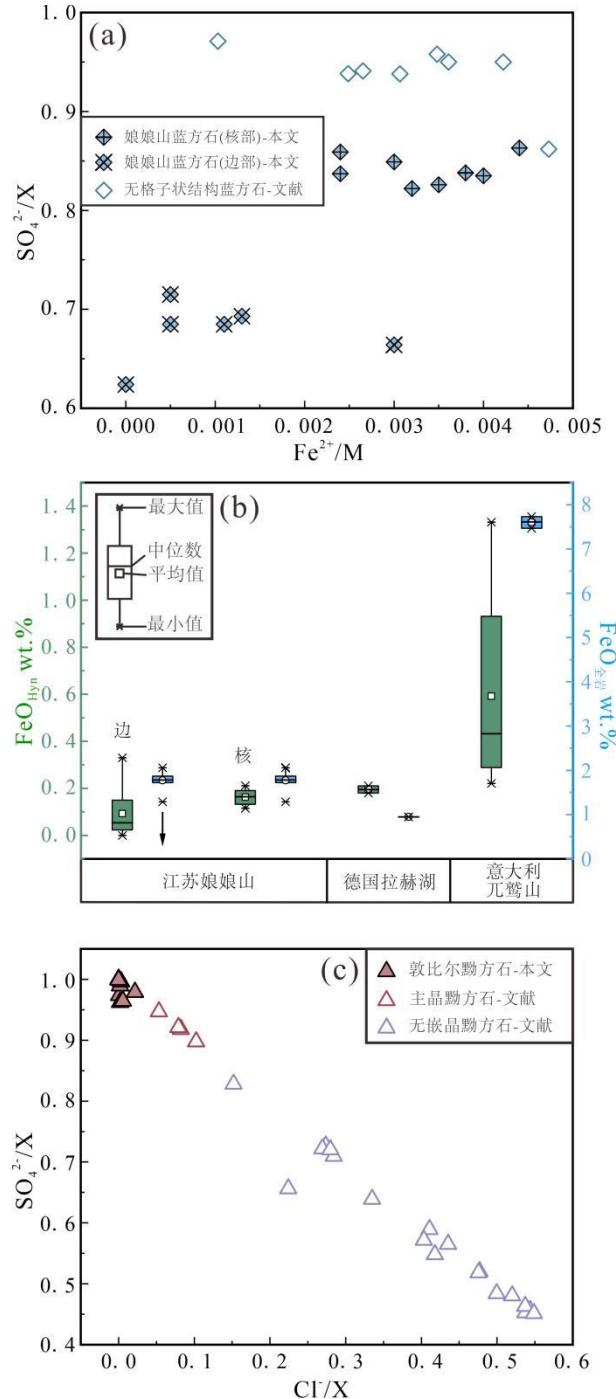


图 11 方钠石族矿物构造与成分变化图解

Fig.11 The diagrams of textural and composition change of SGM

(a) 蓝方石 $\text{SO}_4^{2-}/X\text{-Fe}^{2+}/M$ 图解；(b) 蓝方石与贮存岩石 FeO 含量箱线图（箭头代表实际 FeO 含量略低）；(c) 黢方石 SO_4^{2-}/X 、 Cl^-/X 图解；文献蓝方石数据引自 Baudouin and Parat (2015); Bellatreccia (2009); 娘娘山响岩全岩数据引自史磊 (2014)；德国拉赫湖响岩全岩数据引自 Baudouin and Parat (2015)；意大利兀鹫山蓝方石斑岩全岩数据引自 Beccaluva et al. (2002)；主晶 黢方石文献数据引自 Suk et al. (2007)；无嵌晶 黐方石数据引自 Balassone et al. (2012); Balassone et al. (2016)

基于以上认识, 娘娘山蓝方石的形成经历了两个主要结晶阶段(图 13a)。(1) 第一阶段, 早期岩浆中 S 和 Fe 的含量极高, 高 S 含量促进了蓝方石的快速结晶, 高 Fe 含量则导致大量的 Fe 元素进入矿物内部。在过碱度与 fO_2 的共同作用下, 岩浆体系中同时存在 SO_4^{2-} 与 S^{2-} 离子(Krumrei et al., 2007)。多余的 Fe^{2+} 和 S^{2-} 结合, 形成了大量的磁黄铁矿包裹体, 并沿蓝方石的解理面定向排列, 形成了具有“格子状构造”的核部。(2) 第二阶段, 随着蓝方石的持续结晶, 岩浆中的 S 和 Fe 含量逐渐减少, 蓝方石的结晶速率也显著降低。与此同时, 岩浆的氧逸度逐渐升高, 由于缺乏足够的 S^{2-} , 剩余的 Fe 只能以磁铁矿或赤铁矿的形式析出, 并分布于基质中。此外, 岩浆中 SO_4^{2-} 的相对浓度的增加促使蓝方石再次结晶。因此, 这一阶段形成的蓝方石通常较为纯净透明, 且围绕已经形成的格子状核部生长。其成分中 Fe、S 含量也相对偏低。

4.2 补丁构造

自然界中方钠石与黝方石共生形成“补丁构造”的样品极为罕见。方钠石族矿物属于似长石类矿物, 其“补丁构造”在形态上类似于条纹长石的嵌晶结构(Pandit, 2015)。两者的区别主要体现在嵌晶形态的不同。在苏丹敦比尔碱性杂岩体中, 我们观察到许多和黝方石共生的条纹长石。在岩浆体系中, 条纹长石的形成机制较为复杂, 主要观点包括交代置换和固态出溶(Alling, 1932; Yuguchi and Nishiyama, 2007; Pandit, 2015)。鉴于二者在结构形态和空间分布上的相似性, 我们推测方钠石族矿物的补丁构造也可能由上述两种机制之一形成。但根据现有研究, 我们更倾向于认为“补丁构造”为固态出溶成因, 理由如下:

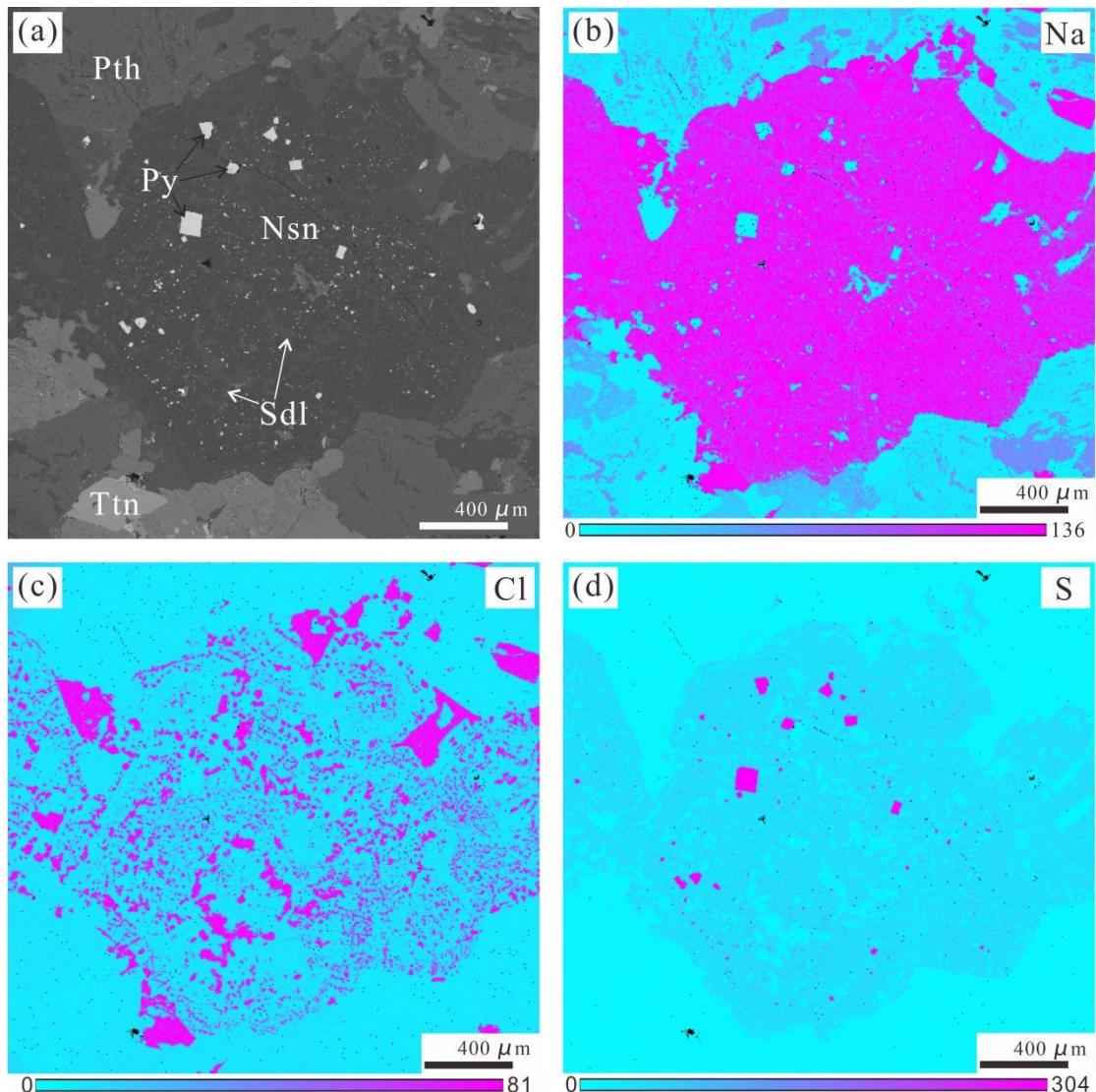


图 12 敦比尔黝方石 BSE 图像及元素分布图

Fig.12 BSE and elements distribution images of Dumbier nosean

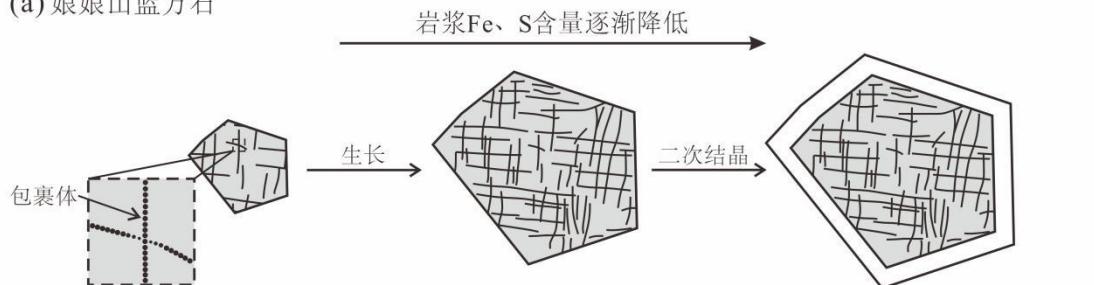
Nsn-黝方石; Pth-条纹长石; Py-黄铁矿; Sdl-方钠石; Ttn-榍石

(1) 岩相学特征。苏丹敦比尔杂岩体的霓辉石霞石正长岩中, 黜方石普遍发育“补丁构造”, 且矿物组合较为单一。黝方石含量较高, 作为主晶; 方钠石含量较低, 作为客晶。方钠石呈不规则状弥散分布在黝方石内部, 并未沿晶体解理面或破裂面排列。在黝方石中未观察到交代边, 客晶方钠石边缘相对平滑, 未呈现流体交代后的锯齿状特征。(2) 地球化学特征。敦比尔黝方石的面扫结果显示, 晶体内部 Cl 和 S 元素的含量存在明显差异: 黜方石区域富集 S 元素, 方钠石区域富集 Na 和 Cl 元素(图 12b-d)。进一步对比分析表明, 发育补丁构造的敦比尔黝方石比全球其他地区未发育该构造的黝方石, 具有更高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{X}$ 比值和更低的 Cl^-/X 比值(图 11c), 更加接近黝方石的理想组成(图 6c)。假设“补丁构造”为流体交代形成, 那么主晶黝方石的 Cl 含量应高于大多数无该构造的黝方石, 这与我们的研究结果相反。(3) 晶体结构约束。假设“补丁构造”是由流体交代置换形成。鉴于 Cl 元素具有亲流体和强挥发性, 早期形成的黝方石难以被富 Cl 流体交代转化为方钠石; 更可能是方钠石先结晶, 随后受到富 SO_4^{2-} 流体的交代置换作用。然而, 方钠石晶体结构存在“骨架倾斜”现象(详见附件 1 结晶学特征介绍), 其微孔结构限制了流体中较大直径的 SO_4^{2-} 进入方钠石晶格内部并置换 Cl^- 。因此, 补丁构造不太可能为交代置换成因。(4) 实验岩石

学证据。VanPeteghem 和 Burley (1963)的研究证实, 100%~75%的黝方石和 0~25%的方钠石可以形成不连续固溶体, 这与我们观察到的黝方石为主晶, 方钠石为客晶的现象完全一致。部分黝方石外侧存在一些较大颗粒的他形方钠石, 这也与二者为不连续固溶体的现象相关。

由此, 我们提出敦比尔黝方石的两阶段成因模式 (图 13b)。首先, 在早期岩浆中, S 和 Cl 含量达到了方钠石族矿物的结晶条件, 进而结晶出了 Cl 和 S 的混合固相的方钠石族矿物。随着岩浆温度和压力逐渐降低, 富 Cl 相和富 S 相发生了分离。由于总含量较高, 富 S 相聚集并形成了具有早期混合固相晶体形态的黝方石。而总含量较低的富 Cl 相则相互聚集, 形成了不规则状分布于黝方石内部的客晶方钠石。

(a) 娘娘山蓝方石



(b) 敦比尔黝方石

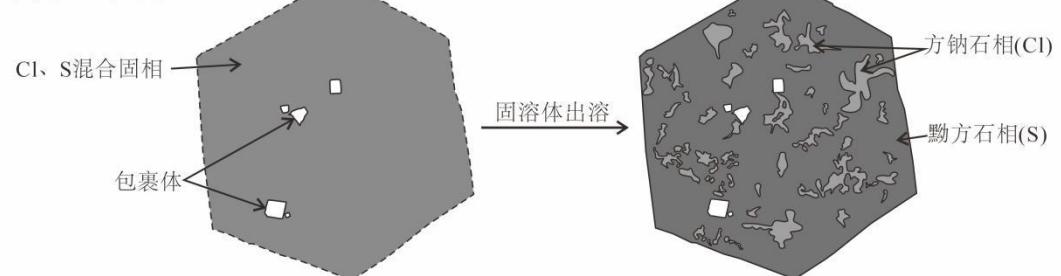


图 13 格子状构造、补丁构造成因模式图

Fig.13 The model of clathrate texture and patch texture

5 存在问题与未来研究展望

本文对方钠石族矿物的岩相学特征和化学成分变化进行了详细研究, 加深了对该族矿物分类命名和成因机制方面的理解。然而, 由于自然条件的多变, 矿物结晶过程显示出复杂性。为了获得对该族矿物更为全面的认识, 需要未来从以下方面开展更加深入的研究工作:

(1) 天然方钠石族矿物除了本文提到的 8 个矿物种属外, 还存在众多种类。然而, 本文提出的方钠石族矿物分类方法仅适用于区分方钠石、黝方石和蓝方石, 暂未考虑变价元素 (Fe、S 等) 的影响。未来对于该族矿物的分类命名应综合考虑方钠石族矿物中各种元素的占位情况以及元素价态对化学组成的影响, 甚至需要引进机器学习等新方法以加深研究。

(2) 方钠石族矿物作为天然的富挥发分矿物相, 在岩浆挥发分研究中具有重要意义。本文定量地分析了岩浆演化过程中 Cl 含量的变化情况, 但由于缺乏 Cl、S 在矿物和熔体中的分配系数, 限制了我们进一步精确计算岩浆体系中这两种元素的具体含量。未来应加强矿物-熔体间挥发分分配行为的研究, 进一步拓展该族矿物在反演挥发分含量变化方面的应用。

(3) 矿物构造特征与化学组成密切相关。本文从主量元素的角度推断“格子状构造”和“补丁构造”分别可能是包裹体成因和固溶体出溶成因, 受限于方钠石族矿物中微量元素含量普遍较低, 未能探讨微量元素在矿物构造成因方面的指示意义。未来的工作应依托更精密的测试技术, 以深入探究方钠石族矿物微量元素乃至同位素的研究价值。

致谢：本文受国家自然科学基金（42072082）、地质过程与成矿预测全国重点实验室开放研究基金（GPMR202441）及中国地质大学（武汉）中央高校基本科研业务费资助项目（2024XLB36）联合资助。感谢中国地质大学（武汉）朱煜翔、李乐广、杨丽莎、祝颖雪等同志在工作中给予的支持；感谢黄龙辉、于帆等实验室有关工作人员在测试过程中给予的指导和帮助。感谢两位审稿人对本文提出的建设性意见，极大提升了本文的质量和学术价值。

References

Alling, H. L., 1932. Perthites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 17(2), 43-65.

Bailey J. C., Gwozdz R., Rose-Hansen J., et al., 2001. Geochemical Overview of the Ilímaussaq Alkaline Complex, South Greenland. *Geology of Greenland Survey Bulletin*, 190: 35-53. <https://doi.org/10.34194/ggub.v190.5172>

Baioumy, H., 2021. Geochemistry and Origin of High-Sr Carbonatite from the Nuba Mountains, Arabian-Nubian Shield, Sudan. *Journal of Asian Earth Sciences*, 214: 104773. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2021.104773>

Balassone, G., Bellatreccia, F., Mormone, A., et al., 2012. Sodalite-Group Minerals from the Somma-Vesuvius Volcanic Complex, Italy: A Case Study of K-feldspar-rich Xenoliths. *Mineralogical Magazine*, 76(1): 191-212. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.1.191>

Balassone, G., Bellatreccia, F., Ottolini, L., et al., 2016. Sodalite-Group Minerals from Somma-Vesuvius Volcano (Naples, Italy): a Combined EPMA, SIMS and FTIR Crystal Chemical Study. *The Canadian Mineralogist*, 54(3): 583-604. <https://doi.org/10.3749/canmin.1500083>

Baudouin, C., Parat, F., 2015. Role of Volatiles (S, Cl, H₂O) and Silica Activity on the Crystallization of Haüyne and Nosean in Phonolitic Magmas (Eifel, Germany and Saghro, Morocco). *American Mineralogist*, 100(10): 2308-2322. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5318>

Beccaluva, L., Coltorti, M., Di Girolamo, P., et al., 2002. Petrogenesis and Evolution of Mt. Vulture Alkaline Volcanism (Southern Italy). *Mineralogy and Petrology*, 74: 277-297. <https://doi.org/10.1007/s007100200007>

Bellatreccia, F., Della Ventura, G., Piccinini, M., et al., 2009. H₂O and CO₂ in Minerals of the Haüyne-Sodalite Group: An FTIR Spectroscopy Study. *Mineralogical Magazine*, 73(3): 399-413. <https://doi.org/10.1180/minmag.2009.073.3.399>

Brousse, R., Varet, J., Bizouard, H., 1969. Iron in the Minerals of the Sodalite Group. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 22(3): 169-184. <https://doi.org/10.1007/bf00387951>

Bruun-Neergard, T. C., 1807. De la haüyne, nouvelle substance minérale. *Journal des Mines*, 21: 365-380.

Caggiani, M. C., Mangone, A., Acquafredda, P., 2022. Blue Coloured Haüyne from Mt. Vulture (Italy) Volcanic Rocks: SEM-EDS and Raman Investigation of Natural and Heated Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 53(5): 956-968. <https://doi.org/10.1002/jrs.6310>

Chang, L. H., Chen, M. Y., Jin, W., et al., 2006. Handbook for the Identification of Transparent Mineral Flakes. Beijing: Geological Publishing, 10-12. (in Chinese)

Chukanov, N. V., Vigasina, M. F., Zubkova, N. V., et al., 2020. Extra-framework Content in Sodalite-Group Minerals: Complexity and New Aspects of its Study Using Infrared and Raman Spectroscopy. *Minerals*, 10(4): 363. <https://doi.org/10.3390/min10040363>

Cooper, L. B., Bachmann, O., Huber, C., 2015. Volatile Budget of Tenerife Phonolites Inferred from Textural Zonation of S-rich Haüyne. *Geology*, 43(5): 423-426. <https://doi.org/10.1130/G36505.1>

Cui, Y. H., 2021. Etymology of Mineral Names. Wuhan: China University of Geosciences Press, 157, 427, 746-747, 1090. (in Chinese)

Currie, K. L., Eby, G. N., Gittins, J., 1986. The petrology of the Mont Saint Hilaire complex, southern Quebec: An alkaline gabbro-peralkaline syenite association. *Lithos*, 19(1): 65-81. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(86\)90016-2](https://doi.org/10.1016/0024-4937(86)90016-2)

Depmeier, W., 2005. The Sodalite Family—A Simple but Versatile Framework Structure. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 57(1): 203-240. <https://doi.org/10.2138/rmg.2005.57.7>

Di Muro, A., Bonaccorsi, E., Principe, C., 2004. Complex Colour and Chemical Zoning of Sodalite-Group Phases in a Hauynophyre Lava from Mt. Vulture, Italy. *Mineralogical Magazine*, 68(4): 591-614. <https://doi.org/10.1180/0026461046840206>

Eggenkamp, H. G. M., Marks, M. A. W., Atanasova, P., et al., 2020. Changes in Halogen (F, Cl, Br, and I) and S Ratios in Rock-forming Minerals as Monitors for Magmatic Differentiation, Volatile-loss, and Hydrothermal Overprint: The Case for Peralkaline Systems. *Minerals*, 10(11): 995. <https://doi.org/10.3390/min10110995>

Eggenkamp, H. G. M., Marks, M. A. W., Bonifacie, M., et al., 2022. Cl Isotope Fractionation in Magmatic and Hydrothermal Eudialyte, Sodalite and Tugtupite (Ilímaussaq Intrusion, South Greenland). *Chemical Geology*, 604: 120932. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120932>

Friis, H., 2011. Sodalite—A Mineralogical Chameleon. *Geology Today*, 27(5): 194-198. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2451.2011.00809.x>

Gahlan, H. A., Azer, M. K., Asimow, P. D., et al., 2023. Geochemistry, petrogenesis and alteration of rare-metal-bearing granitoids and mineralized silexite of the Al-Ghurayyah stock, Arabian Shield, Saudi Arabia. *Journal of Earth Science*, 34(5): 1488-1510. <https://doi.org/10.1007/s12583-022-1708-z>

Harris, N. B. W., Mohammed, A., Shaddad, M. Z., 1983. Geochemistry and Petrogenesis of a Nepheline Syenite-carbonatite Complex from the Sudan. *Geological Magazine*, 120(2): 115-127. <https://doi.org/10.1017/S0016756800025279>

Heathcote, R. C., McCormick, G. R., 1989. Major-cation Substitution in Phlogopite and Evolution of Carbonatite in the Potash Sulphur Springs Complex, Garland County, Arkansas. *American Mineralogist*, 74(1-2): 132-140.

He, L., 2010. Characteristics and Structural Setting of the Pinghe Alkaline Complex in Northern Sichuan (Dissertation). Chengdu University of Technology, Chengdu: 13-14. (in Chinese with English abstract)

Henmi, C., Kusachi, I., Henmi, K., et al., 1973. A new mineral bicchulite, the natural analogue of gehlenite hydrate, from Fuka, Okayama Prefecture, Japan and Carneal, County Antrim, Northern Ireland. *Mineralogical Journal*, 7: 243-251

Huang, Y. H., Zhou, X. Z., 1982. Corrective Name of “Nosean” — Hauyne of the Alkaline Volcanic Complex of Niangniang Shan, Nanjing. *Rock and Mineral Analysis*, 1(3): 25-30. (in Chinese with English abstract)

Huo, H. D., Yang, Z. L., Hong, W. T., 2024. Inverse Reaction Rim of Biotite in Early Cretaceous Nosean Phonolite of Niangniangshan, Niangwu Basin: Mineralogical Evidence of Magma Mixing Triggered Volcanic Eruption. *East China Geology*, 45(1): 115-133. (in Chinese with English abstract) 10.16788/j.hddz.32-1865/ P.2024.01.009

Kamyab, S. M., Modabberi, S., Williams, C. D., et al., 2020. Synthesis of Sodalite from Sepiolite by Alkali Fusion Method and its Application to Remove Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Cd^{2+} from Aqueous Solutions. *Environmental Engineering Science*, 37(10): 689-701. <https://doi.org/10.1089/ees.2019.0492>

Kamyab, S. M., Modabberi, S., Williams, C. D., et al., 2021. Pure Sodalite Synthesis, Characterization and Application for Heavy Metal Ions Removal from Aqueous Solutions. *Environmental Engineering &*

Management Journal (EEMJ), 20(5): 687-700. 10.30638/eemj.2021.066

Klaproth, M. H., 1815. Chemische Untersuchung des Spinellan's. *Beiträge zur Chemischen Kenntniss der Mineralkörper*. 6: 371-376.

Kotel'nikov, A. R., Tikhomirova, V. I., Kotel'nikova, Z. A., et al., 2009. An Experimental Study of Cl and S Distribution between Sodalite and Fluid. *Geochemistry International*, 47: 568-577. <https://doi.org/10.1134/S0016702909060032>

Krumrei, T. V., Pernicka, E., Kaliwoda, M., et al., 2007. Volatiles in a Peralkaline System: Abiogenic Hydrocarbons and F-Cl-Br Systematics in the Naujaite of the Ilímaussaq Intrusion, South Greenland. *Lithos*, 95(3-4): 298-314. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.08.003>

Lessing, P., Grout, C. M. D., 1971. Haünite from Edwards, New York. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 56(5-6): 1096-1100.

Li, M. X., Du, Y. S., Li, D. P., et al., 2013. Petrographic and Mineralogical Characteristics of Volcanic Rocks of the Niangniangshan Formation in the Ningwu Basin and Their Geological Significance. *Mineralogy and Petrology*, (1): 27-34. (in Chinese with English abstract)

Liu, C. S., Chen, X. M., Wang, R. C., et al., 2003. Characteristic and Origin of the Shiling Sodalite Syenite, Conghua City, Guangdong Province. *Geological Review*, 49(1): 28-29. (in Chinese with English abstract)

Lowndes, A. G., 1953. Nosean as a Tracer Mineral. *Nature*, 172(4379): 636-636. <https://doi.org/10.1038/172636a0>

Lu, J. W., Peng, X. L., 2010. *Handbook of Microscopic Identification of Metallic Minerals*. Beijing: Geological Publishing, 62-65. (in Chinese)

Markl, G., Marks, M., Schwinn, G., et al., 2001. Phase Equilibrium Constraints on Intensive Crystallization Parameters of the Ilímaussaq Complex, South Greenland. *Journal of Petrology*, 42(12): 2231-2257. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2231>

Möller, V., Williams-Jones, A. E., 2016. Petrogenesis of the Nechalacho Layered Suite, Canada: Magmatic Evolution of A REE-Nb-rich Nepheline Syenite Intrusion. *Journal of Petrology*, 57(2): 229-276. <https://doi.org/10.1093/petrology/egw003>

Pandit, D., 2015. Geochemistry of Feldspar Intergrowth Microtextures from Paleoproterozoic Granitoids in Central India: Implications to Exsolution Processes in Granitic System. *Journal of the Geological Society of India*, 85: 163-182. <https://doi.org/10.1007/s12594-015-0204-9>

Pautov, L. A., Karpenko, V. Y., Sokolova, E. V., et al., 1993. Tsaregorodtsevite $N(CH_3)_4[Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]^{2-}$ a new mineral. *Zapiski Vserossijskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*. 128(1): 128-135.

Rahmani, S., Azizi, S. N., Asemi, N., 2016. Application of Synthetic Nanozeolite Sodalite in Drug Delivery. *International Current Pharmaceutical Journal*, 5(6): 55-58. 10.3329/icpj.v5i6.27710

Sapozhnikov, A. N., Tauson, V. L., Lipko, S. V., 2021. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)(S_3)^{-} \cdot nH_2O$. *American Mineralogist*. 106: 226-234.

Shi, L., 2014. Petrogenesis of K-rich Volcanic Rocks of Niangniangshan Formation in Ningwu Basin. Hefei University of Technology (Dissertation), Hefei: 12, 26. (in Chinese with English abstract)

Sørensen, H., 1962. On the occurrence of steenstrupine in the Ilímaussaq massif, Southwest Greenland. *Meddelelser om Grønland*. 167: 1-251.

Stoliaroff, A., Schira, R., Blumentritt, F., et al., 2021. Point Defects Modeling Explains Multiple Sulfur Species in Sulfur-Doped $Na_4(Al_3Si_3O_{12})Cl$ Sodalite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(30): 16674-16680. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02423>

Suk, N. I., Kotel'nikov, A. R., Koval'skii, A. M., 2007. Mineral Thermometry and the Composition of Fluids of the Sodalite Syenites of the Lovozero Alkaline Massif. *Petrology*, 15: 441-458. <https://doi.org/10.1134/S1063102407010077>

1134/ S0869591107050025

Tao, K. Y., Huang, G. Z., Wang, M. X., 1979. Petrology and Origin of the Alkaline Volcanic Complex of Niangniang Shan, Nanjing. *Acta geologica Sinca*, (00): 121-133, 143-144. (in Chinese with English abstract)

Taylor, D., 1967. The Sodalite Group of Minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 16(2): 172-188. <https://doi.org/10.1007/BF00372796>

Thomson, T., 1811. A chemical analysis of sodalite, a new mineral from Greenland. *A Journal of Natural Philosophy, Chemistry, and the Arts*, 29: 285-292.

Tong, Q., Li, Z., Fan, H., et al., 2023. Petrogenesis and Tectonic Implications of the Jabal Hadb Ad Dayheen Granitic Complex, Central Arabian Shield. *Journal of Earth Science*, 34(1): 20-36. doi: 10.1007/s12583-020-1355-1

Uchida, E., Iiyama, J. T., 1981. On kamaishilite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6(\text{OH})_2$, a new mineral dimorphous (tetragonal) with bicchulite from the Kamaishi mine, Japan. *Proceedings of the Japan Academy*. 57B: 239-243.

VanPeteghem, J., Burley, B. J., 1962. Studies on the Sodalite Group of Minerals. *Transactions of the Royal Society of Canada*. 56, 37-53.

VanPeteghem, J., Burley, B. J., 1963. Studies on Solid Solution between Sodalite, Nosean and Hauyne. *The Canadian Mineralogist*, 7(5): 808-813.

Wang, L. X., Marks, M. A. W., Keller, J. et al., 2014. Halogen Variations in Alkaline Rocks from the Upper Rhine Graben (SW Germany): Insights into F, Cl and Br Behavior during Magmatic Processes. *Chemical Geology*. 380: 133-144. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.003>

Webster, J. D., Holloway, J. R., 1990. Partitioning of F and Cl between Magmatic Hydrothermal Fluids and Highly Evolved Granitic Magmas. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 246: 21-34. <https://doi.org/10.1130/SPE246-p21>

Yuguchi, T., Nishiyama, T., 2007. Cooling process of a granitic body deduced from the extents of exsolution and deuteric subsolidus reactions: Case study of the Okueyama granitic body, Kyushu, Japan. *Lithos*, 97: 395-421. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.01.005>

Yu, Y. X., Liu, Z. G., Wang, C. M., et al., 2024. Preparation of Nano-sodalite and Its Drug-loading and Antibacterial Properties. *Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 46(01): 89-96. (in Chinese with English abstract)

Zhang, X., Liu, S. Q., Chen, L. F., et al., 2023. Preparation of sodalite crystals under room-temperature condition, characterization and adsorption performance to lead ion. *Chemical Research and Application*, 35(02): 419-426. (in Chinese with English abstract)

Zhou, T. R., Xu, Y., 1996. Tianshan Blue — the Sodalite Deposit in Tianshan, China. *Mineral Deposits*, 15(S1): 40-41. (in Chinese)

附中文参考文献

常丽华, 陈曼云, 金巍, 等, 2006. 透明矿物薄片鉴定手册. 北京: 地质出版社, 10-12.

崔云昊, 2021. 矿物名称词源. 武汉: 中国地质大学出版社, 157, 427, 746-747, 1090.

何利, 2010. 川北坪河碱性杂岩体特征及其构造背景 (硕士学位论文). 成都理工大学, 成都: 13-14.

黄蕴慧, 周秀仲, 1982. 江苏铜井娘娘山碱性火山杂岩体中黝方石之正名——蓝方石. 岩矿测试, 1(3): 25-30.

霍海东, 杨祝良, 洪文涛, 2024. 宁芜盆地娘娘山早白垩世黝方石响岩中黑云母逆反应边结构: 岩浆混合触发火山喷发的矿物学证据. 华东地质, 45(1): 115-133.

李明轩, 杜杨松, 李大鹏, 等, 2013. 宁芜盆地娘娘山组钾质火山岩的岩相学和矿物学特征及其地质意

义. 矿物岩石, (1): 27-34.

刘昌实, 陈小明, 王汝成, 等, 2003. 广东从化石岭方钠石正长岩特征及其起源. 地质论评, 49(1): 28-29.

卢静文, 彭晓蕾, 2010. 金属矿物鉴定手册. 北京: 地质出版社, 62-65.

史磊, 2014. 宁芜盆地娘娘山组富钾火山岩的成因 (硕士学位论文). 合肥工业大学, 合肥: 12, 26.

陶奎元, 黄光昭, 王美星, 1979. 南京南部娘娘山碱性火山杂岩及其成因. 地球学报, (00): 121-133, 143-144.

于亚鑫, 刘志刚, 王春梅, 等, 2024. 纳米方钠石的制备及其载药抗菌性能. 华北理工大学学报(自然科学版), 46(01): 89-96.

张旭, 刘苏琪, 陈利锋, 等, 2023. 室温下方钠石的制备、表征及其对 Pb^{2+} 的吸附性能. 化学研究与应用, 35(02): 419-426.

邹天人, 徐珏, 1996. 天山蓝——中国天山方钠石矿床. 矿床地质, 15(S1): 40-41.