地 质 学 报
1978 年 ACTA GEOLOGICA SINICA 第 1 期

长白矿（$PbNb_2O_6$）——一种铌铅氧化物的新矿物

通化地区综合地质大队八分队
吉林省地质科学研究所岩矿室

一九七一年通化地区综合地质大队八分队，在吉林省通化县岗山花岗岩区内的河流重砂中，发现一种光泽强、比重大的黄褐色矿物。后经吉林省地质科学研究所岩矿室和八分队岩矿组的共同分析研究，确认是迄今尚未在自然界发现的一种铌铅新矿物，与人工合成的偏铌酸铅 $PbNb_2O_6$ 相似。在八分队新矿物普查小组的追索下，找到了该矿物的原生产地。因产出地点位于著名的长白山地区，故命名为长白矿。长白矿的样品保存在地质博物馆。

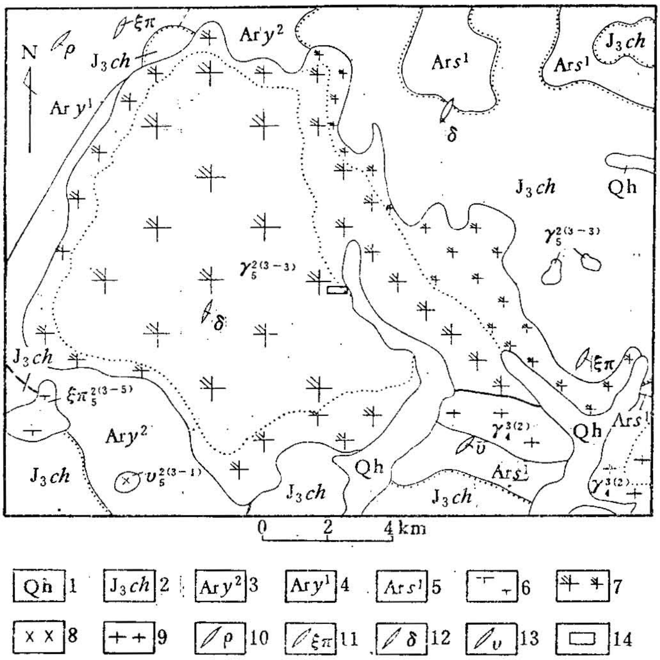
偏铌酸铅早在一九五三年已被合成。目前已知该合成物具有三种同质多像变体，分别属三方、四方和斜方晶系，长白矿与其中的三方晶系变体为同型。三方变体的晶体结构分析已于一九六七年由 Mahé 完成。目前已知偏铌酸铅晶体及其烧结陶瓷在星际航行，深井勘测，超声显示等方面都有应用。

一、地 质 产 状

长白矿产于吉林东南部岗山地区燕山期花岗岩(同位素年龄 142.1 百万年)的裂隙带及其残坡积层中。岩体长轴略呈东西向侵入于太古界铝硅酸盐类岩石及中生界火山岩系中。出露面积一百二十平方公里。花岗岩体从东向西，由细粒递变为粗粒(图 1)。岩石化学成分属铝过饱和系列。主体岩性为钾长花岗岩。主要矿物组合为钾长石(微斜长石、条纹长石)，石英、黑云母及少量钠长石。副矿物成分比较复杂，主要有钇锆石、铌铁矿、氟碳铈矿、钛铁矿、金红石、榍石、萤石和石榴石等。经光谱分析岩体中 Zr、Nb、Y、Yb 具高背景值。花岗岩中晶洞较多，洞中多有石英晶簇出现。

目前已知长白矿在岩体东部产出较多，已经研究的长白矿产地，在岩体中部偏东的中-粗粒花岗岩中。矿化体附近发育着北北西和北东东，北西西和北北东四组裂隙。沿北北西向裂隙有大量正长斑岩，煌斑岩及基性岩脉侵入。前两组可能属新华夏体系；后两组形成较晚，常切割岩脉。

长白矿的产出受北北西和北东东两组裂隙构成的格子式构造控制，形成近等径状含矿体(图 2)，因两组裂隙密集，含矿岩石疏松。高岭石细脉充填裂隙，脉宽 1—5 毫米，薄者呈薄膜状。脉内多见长石和石英碎屑物，长白矿呈晶簇状及球粒状集合体产于高岭土细脉或高岭土充填的细小孔洞中。长白矿有的与石英或长石成连晶。球粒状长白矿亦包有长石和石英碎屑。围岩蚀变极轻微。仅在裂隙壁上染有红色和黑色铁锰氧化物薄膜及



1. 近代冲积层
2. 侏罗系火山岩
3. 鞍山群杨家店上部亚组
4. 鞍山群杨家店下部亚组
5. 鞍山群四道砬子河下部亚组
6. 正长岩、正长斑岩
7. 细粒、中粒、粗粒钾长花岗岩
8. 辉长岩
9. 花岗斑岩
10. 伟晶岩
11. 正长斑岩脉
12. 闪长玢岩脉
13. 辉长岩脉
14. 长白矿产地

图 1　岗山花岗岩岩体图

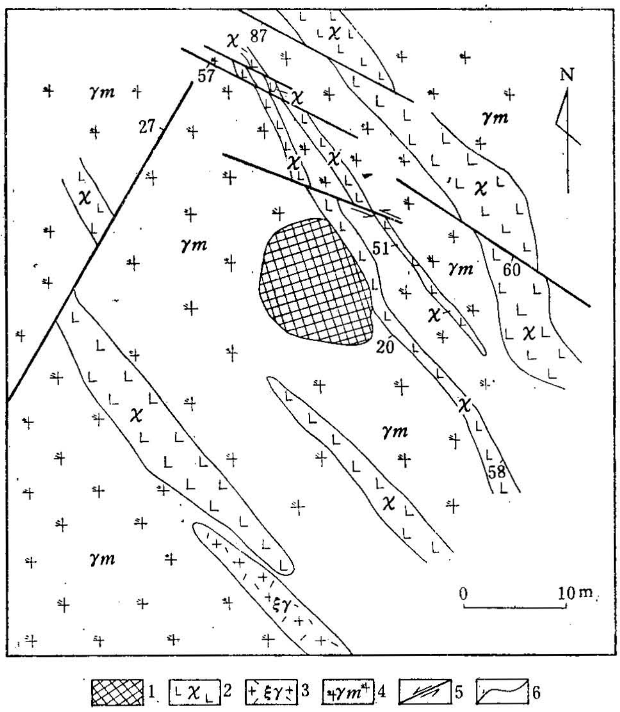


图 2　长白矿矿化地质图

1. 长白矿矿化体　2. 煌斑岩岩脉　3. 石英长石斑岩脉
4. 钾长花岗岩　5. 断层　6. 地质界线

星点状褐铁矿化，绿泥石化。

二、物理性质及光学性质

单个颗粒的长白矿为浅褐、褐黄、浅黄绿、乳白色及无色透明的板状晶体(图版 I，照片 1)，有时呈球粒状(图版 I，照片 2)。球粒断面可见放射状(图版 I，照片 3)和同心环状构造。长白矿呈金刚光泽和珍珠光泽；透明至半透明；性脆；断口一般为参差状，乳白色球粒状者多为贝壳状；条痕为白色。沿{0001}解理极发育，也见有清晰的菱面解理；晶面裂纹发育。晶体及球粒大小不一，最大粒径可达 5 毫米，一般为 0.2—0.4 毫米。经测定长白矿的维氏硬度为 472.4 公斤/平方毫米，相当于摩氏硬度 5.3。实测比重为 6.48；计算理论比重为 6.51。

在阴极射线、紫外线的照射下长白矿均不发光。长白矿不具电磁性。不溶于冷或热的盐酸、硝酸和硫酸，微溶于加热的磷酸，在氢氧化钠或过氧化钠中加热到 650℃，3—5 分钟可全部溶解。

在偏光镜下，长白矿为无色透明，一轴晶正光性。有光性异常，故多呈二轴晶，$2V = 0—38°$，$Ne = 2.485$，$No = 2.476$[1)]，$\Delta = 0.009$，$r > v$，具浅蓝色异常干涉色。

用 MPV-1 型光电倍增管测定反射率，以碳化硅作标准，在波长为 546 nm 时，$R = 15.86$[2)]。

三、结　晶　学

晶体形态：完整的长白矿晶体尚未找到，但残缺的晶体多见。镜下精选四个晶面发育较好的晶体，采用底轴面{0001}定向，在 KGO. 3.1 型双圈反射测角仪上进行了测量，绘出了晶体的理想形态图(图 3 和表 1)。

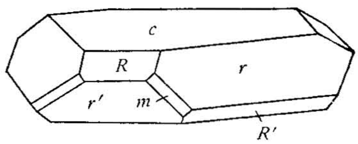


图 3　长白矿晶体的理想形态图

表 1　长白矿晶体测角数据

三方晶系；对称型：$3m$；$c/a = 1.1005$				
单形及符号		φ	ρ	面间夹角
单面	c (0001)	00,00	00,00	$(0001)\wedge(10\bar{1}2) = 32°26'$
	c' (000$\bar{1}$)	00,00	0,000	$(0001)\wedge(01\bar{1}1) = 51°48'$
三方单锥	R {10$\bar{1}$2}	30°00′	32°26′	$(10\bar{1}2)\wedge(01\bar{1}1) = 42°30'$
	R' {01$\bar{1}\bar{2}$}	90°00′	32°26′	$(10\bar{1}2)\wedge(11\bar{2}0) = 62°00'$
	r {01$\bar{1}$1}	90°00′	51°48′	$(01\bar{1}1)\wedge(11\bar{2}0) = 47°00'$
	r' {10$\bar{1}\bar{1}$}	30°00′	51°48′	
六方柱	m {11$\bar{2}$0}	60°00′	90°00′	

1) 由蒋溶先生测试。
2) 由中国地质科学院地矿所陈殿芬测定。

表 2 长白矿与人工合成的偏铌酸铅（$PbNb_2O_6$）X 光粉晶衍射数据

序 号	长白矿				偏铌酸铅 ($PbNb_2O_6$)	
	hkl	I/I_0	*d*（实测）	*d*（计算）	I/I_0	*d*
1	101	1	7.15	7.201	6	7.15
2	110	2	5.23	5.249	16	5.25
3	012	1	4.90	4.892	6	4.88
4	021			4.242	6	4.23
5	113β	2	(3.43)			
6	030β	2	(3.34)			
7	113	10	3.100	3.106	80	3.11
8	030	9	3.028	3.031	100	3.03
9	122			2.957	2	2.954
10	104	1	2.750	2.756	2	2.753
11	220	2	2.622	2.625	6	2.625
12	033	2	2.370	2.381	2	2.382
13	401	1	2.222	2.232	4	2.231
14	223	5	2.160	2.169	25	2.169
15	042	1	2.110	2.117	2	2.116
16	321	1	2.049	2.054	2	2.053
17	140	1	1.980	1.984	2	1.984
18	125	4	1.919	1.919	10	1.926
19	116	1	1.801	1.808	6	1.808
20	051	1	1.780	1.797	2	1.797
21	143	6	1.760	1.764	35	1.764
22	330	3	1.745	1.745		
23	060β	1	(1.670)			
24	422	1	1.640	1.648	2	1.647
25	036	5	1.621	1.625	20	1.625
26	226	1	1.549	1.553	4	1.553
27	060	3	1.513	1.515	10	1.516
28	253β	1	(1.493)			
29	431			1.488	2	1.483
30	342	1	1.442	1.452	2	1.447
31	336β	1	(1.421)			

续 表 2

序 号	长白矿				偏铌酸铅 ($PbNb_2O_6$)	
	hkl	I/I_0	*d* (实测)	*d* (计算)	I/I_0	*d*
32	146	1	1.380	1.382	6	1.382
33	253	3	1.359	1.362	10	1.362
34	407	1	1.331	1.337	2	1.336
35	066 β	1	(1.310)			
36	336	3	1.294	1.295	10	1.295
37	173 β	1	(1.265)			
38	621	1	1.250	1.254	2	1.253
39	119	1	1.240	1.247	4	1.247
40	443	1	1.242	1.243	6	1.242
41	170	1	1.204	1.204	2	1.204
42	066	2	1.191	1.191	4	1.191
43	247	1	1.189	1.190	2	1.190
44	354			1.185	2	1.185
45	229	1	1.151	1.153	2	1.153
46	173	2	1.149	1.149	10	1.150
47	360	1	1.146	1.146	4	1.146
48	452			1.141	2	1.141
49	508. 081	1	1.131	1.131	2	1.131
50	802	1	1.106	1.115	2	1.116
51	446	1	1.084	1.084	2	1.085
52	149	2	1.077	1.079	10	1.078
53	641	1	1.038	1.039		
54	553	1	1.012	1.013		
55	636	3	0.985 α_1	0.985		
		1	0.982 α_2			

晶系	三方	三方
空间群	$R3m$	$R3m$
晶胞轴长	$a = 10.499$ Å	$a = 10.501$ Å
	$c = 11.553$ Å	$c = 11.555$ Å
晶胞体积	$V = 1102.8$ Å^3	$V = 1103.4$ Å^3
单位晶胞分子数	$Z = 9$	$Z = 9$
计算比重	$D_x = 6.51$	$D_x' = 6.6$

长白矿属 $3m$ ($L^3 3P$) 对称型，由极发育的两个单面和较发育的四个三方单锥构成的近六方形的板状晶体，偶见有六方柱的晶面。根据 $\{01\bar{1}1\}$ 的六个晶面 ($\rho = 51°48'$) 和 $\{10\bar{1}2\}$ 的四个晶面 ($\rho = 32°26'$) 的实测数据，按六方轴计算了晶体的轴率 $c/a = 1.1005$。

X 光衍射研究：用 CuK_α 射线对两个晶体沿 **a**、**c** 方向拍摄了迴摆图及华森堡图，华森堡图经指标化，发现有以下系统消光现象：

$$hkil: \ h - k + l = 3n; \qquad 000l: \ l = 3n$$

晶体的衍射符号为 $\bar{3}mR$---，可能空间群为 $R\bar{3}m$、$R3m$ 或 $R32$；与人工偏铌酸铅比较，确定晶体的空间群为：$C_{3v}^5 = R3m$。

长白矿为菱面体格子，按六方晶胞求得：$a = 10.499\,Å \pm 0.025$；$c = 11.553\,Å \pm 0.015$[1)]，$Z = 9$，$V = 1102.8\,Å^3$，X 光轴率 $c/a = 1.1003$。

经 X 射线分析摄得了长白矿的粉晶 X 射线图谱(图版 I，照片 4)。衍射数据列于表 2。谱线的相对强度是目估的，参考了 X 光衍射仪获得的衍射图谱(图 4)的相对强度。根据单晶求得的轴长，对经 NaCl 校正的衍射数据进行了指标化(参照了偏铌酸铅的数据)。

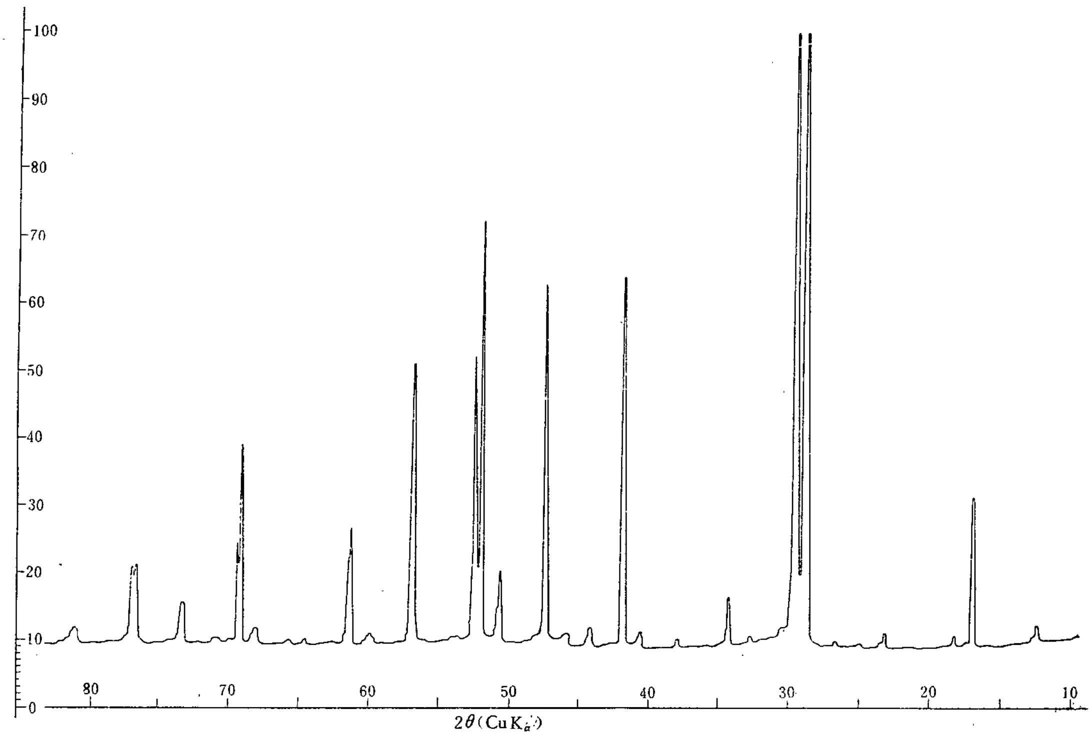


图 4 长 白 矿 衍 射 图 谱

四、化 学 成 分

长白矿的单个晶体颗粒，经 X 光检查后作了电子探针分析(表 3)。从分析的结果和与 $PbNb_2O_6$ 的理论值相比较，可以看出，除少量的钛和铁外，长白矿的成分与偏铌酸铅的

1) 单晶工作是在吉林应用化学研究所林永华同志帮助下测试的，晶胞参数我们根据粉晶作了修正。

表 3　长白矿电子探针分析结果与 $PbNb_2O_6$ 理论值的比较

氧 化 物	长 白 矿* 重 量 %	$PbNb_2O_6$ 重 量 %
PbO	41.51	45.64
FeO	0.94	
Nb_2O_5	55.62	54.36
TiO_2	0.95	
	99.02	100.00

* 分析者：桂林冶金地质研究所　陈振玠

成分是十分接近的。晶体的反射电子图像，铌和铅的 L_α 射线图像分别见图版 I，照片 5、6、7（中国地质科学院地矿所电子探针组拍摄）。从照片中可以清楚地看出铌和铅在矿物中的分布是均匀的。

在镜下挑选的长白矿样品，在分析之前，经 X 光粉晶检查，发现个别矿物颗粒混入高岭石等少量矿物杂质。矿物样品分别作了光谱半定量分析（表 4）和化学分析（表 5）。从

表 4　长白矿光谱半定量分析结果

元 素	Pb	Nb	Fe	Ti	Ta	Sb	Si
含 量	>10	>10	0.1—0.3	0.1—0.3	0.1—0.3	~0.3	0.1
元 素	Ba	Ca	As	Al	Mg	Cu	Mn
含 量	0.2	~0.1	0.05—0.03	0.001—0.003	0.003	~0.003	<0.001

分析者：中国地质科学院地质矿产所　光谱组

表 5　长白矿化学分析结果及化学式的计算

氧 化 物	重 量 % (1) 分 析 值	重 量 % (1) 修 正 值	分 子 数	阴离子数	阳离子数	以氧 6 计算阳离子数	重 量 % (2)
FeO	0.74	0.77	0.0107	0.0107	0.0107	0.0514	
PbO	42.52	44.12	0.1977	0.1977	0.1977	0.9509	45.64
Al_2O_3	1.60	—*					
Fe_2O_3	0.40	0.42	0.0026	0.0078	0.0052	0.0249	
SiO_2	1.19	—*					
TiO_2	0.86	0.89	0.0111	0.0222	0.0111	0.0533	
Nb_2O_5	51.50	53.43	0.2010	1.0050	0.4020	1.9336	54.36
Ta_2O_5	0.36	0.37	0.0008	0.0040	0.0016	0.0077	
烧失量	0.40	—*					
	99.57	100.00		1.2474/6 = 0.2079			100.00

化　学　式：　$(Pb_{0.95}Fe^{2+}_{0.05})_{1.00}(Nb_{1.93}Ta_{0.01}Ti_{0.05}Fe^{3+}_{0.02})_{2.01}O_6$.

简化的化学式：　$PbNb_2O_6$.

(1)　分析者：　本所化验室　　邵雅贤、童振声。

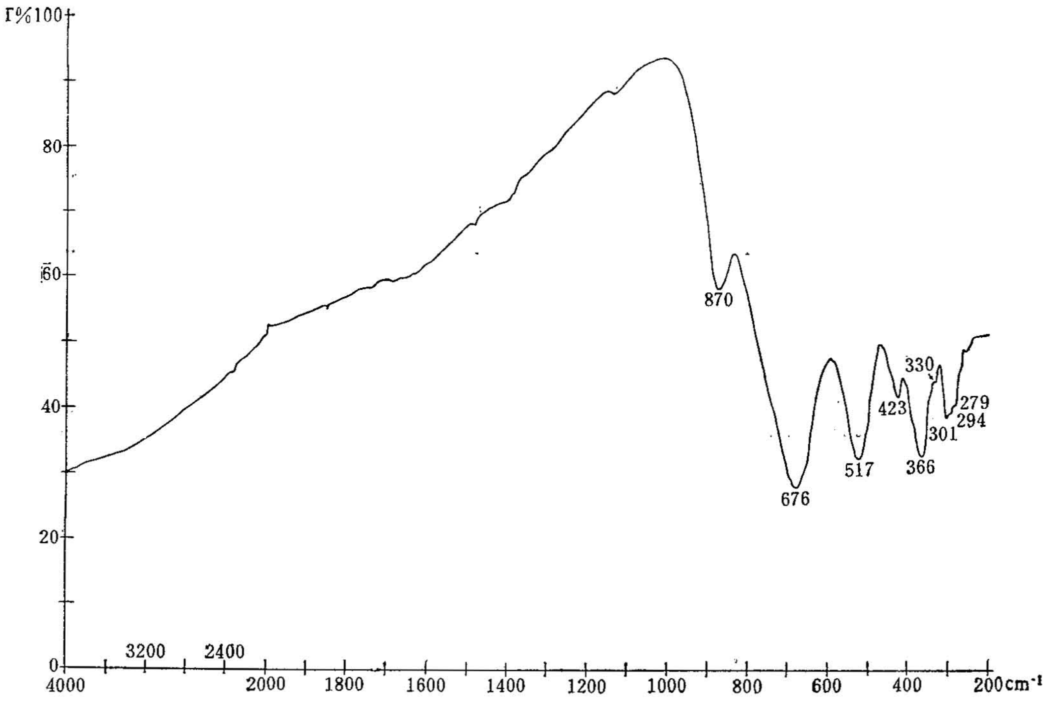
(2)　人工合成 $PbNb_2O_6$ 的理论值。

*　以高岭石的形式扣除。

光谱和化学分析结果可以清楚地看出，长白矿除少量的钛、铁和钽元素外，铌和铅的含量极高，与电子探针分析的结果基本一致。长白矿的化学式与理论式 $PbNb_2O_6$ 极其近似，几乎接近纯铌铅氧化物。化学分析中的硅、铝等元素以高岭石矿物杂质形式一并扣除。光谱分析中的锑，可能以类质同象的形式在长白矿中存在，而钡和砷等元素为混入的其它矿物杂质所致。

五、红外吸收光谱及差热分析

长白矿的红外吸收光谱分析是用 KBr 压片法（含 0.32%（0.8 mg）样品）。在 IR-450 型双光束红外分光光度计进行的(测试条件：能量 1；狭缝 N；增益 4；扫描 8 分)。其红外吸收光谱振动频率图谱见图 5。长白矿的红外吸收光谱振动频率及强度列于表 6。



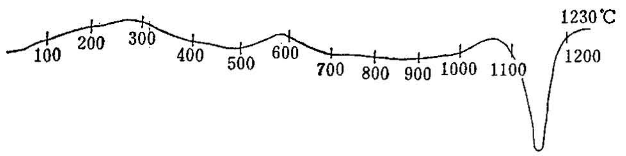
分析者：中国地质科学院地质矿产研究所 红外光谱组

图 5 长白矿红外吸收光谱图

表 6 长白矿红外吸收光谱的吸收峰值

吸收峰频率 cm^{-1}	吸 收 峰 强 度
870	中 等
676	极 强
517	极 强
423	弱
366	强
330	弱 肩
301	中 等
279	弱 肩

对长白矿进行了微量快速的差热分析，升温速度为100℃/分，差热曲线见图6，在1100—1200℃有一个明显的吸热谷，可能是矿物受热融熔发生相变的缘故。



分析者：北京大学地质地理系　地球化学教研室　任磊夫

图6　长白矿的差热曲线

结　　语

一、铌和铅以氧化物的形式直接结合成矿物，在自然界还是罕见的，因此长白矿的发现，不仅对矿物学和结晶化学具有一定意义，而且对进一步揭示铌和铅的地球化学行为有一定意义。

二、已知人工合成的偏铌酸铅是较好的铁电材料，已为现代工业部门应用，因此对长白矿的深入研究，可能提供 $PbNb_2O_6$ 的天然矿物原料而具有经济意义。

三、长白矿的地质成因研究刚刚开始，据初步分析，具有风化淋积成因的某些特征。正确的认识还有待进一步工作和探讨。

在研究长白矿的工作过程中，得到了中国地质科学院地质矿产研究所、中国科学院吉林应用化学研究所、北京大学地质地理系、长春地质学院和桂林冶金地质研究所等单位的大力协助；得到了陈正和蒋溶先生的指导；得到了彭志忠同志的指导，并审阅了原稿。特此致谢。

CHANGBAIITE ($PbNb_2O_6$), A NEW MINERAL OF LEAD AND NIOBIUM FROM EASTERN KIRIN, CHINA

Detachment No. 8, Comprehensive Geological Brigade of Tong-hua Region
and the Laboratory of Petrology and Mineralogy
and Jilin Institute of Geological Science

Abstract

Changbaiite is a new oxide of lead and niobium occurring in kaolin veinlets in kaligranite of east Kirin, China. It occurs as pale brown, yellow brown, creamy white or colourless transparent tabular crystals, and spherulite of 0.2—5 mm in diameter; strongly adamantine to pearly, brittle with cleavage {0001} perfect, transparent to translucent, and white streak. Microhardness 472.4 kg/mm^2, Mohs' hardness 5.3, Dmeas. = 6.47, Dcalc. = 6.51.

The crystal morphology of this new mineral as studied on a two-circle goniometer shows forms {0001} $\{000\bar{1}\}$, $\{01\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{01\bar{1}\bar{2}\}$ and $\{11\bar{2}0\}$ in order of decreasing prominence. The point group is 3 m. The morphological axial ratio c/a is 1.1005 (X-ray axial ratio c/a is 1.1003)

Changbaiite belongs to the trigonal system with a space group R3 m having $a = 10.499Å \pm 0.025$, $c = 11.553Å \pm 0.015$ (from hexagonal cell), $Z = 9$. The strongest diffraction line of the powdered patterns is shown to be 3.100 (10), 3.028 (9), 2.160 (5), 1.919 (4), 1.760 (6), 1.621 (5).

This mineral is optically uniaxial positive, but often biaxial because of its optical anomaly; $N_e = 2.485$, $N_o = 2.476$. Reflectance is 15.86 at 546 *nm*.

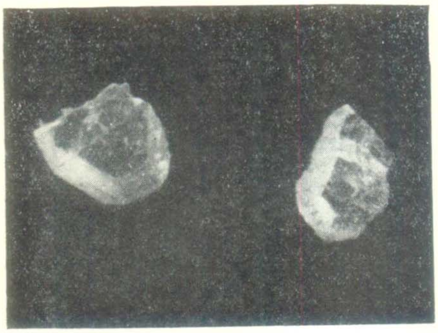
Electron microprobe and chemical analysis of the changbaiite lead to the idealized formula $PbNb_2O_6$.

The results of both infrared absorbtion spectrum and the differential thermal analysis are given.

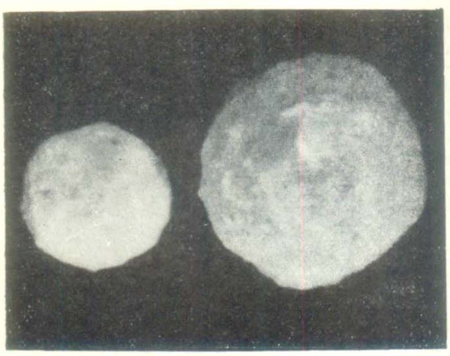
The mineral is named from its discovery site near the Changbai mountain in east Kirin, China.

通化地区综合地质大队八分队等：

长白矿（$PbNb_2O_6$）——一种铌铅氧化物的新矿物　　　　图版 I



照片 1　长白矿板状晶体

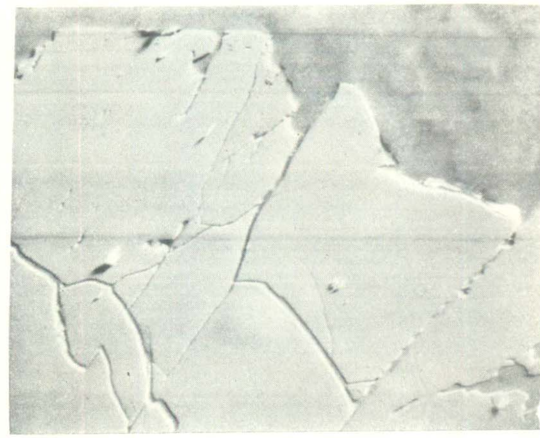


照片 2　球粒状长白矿

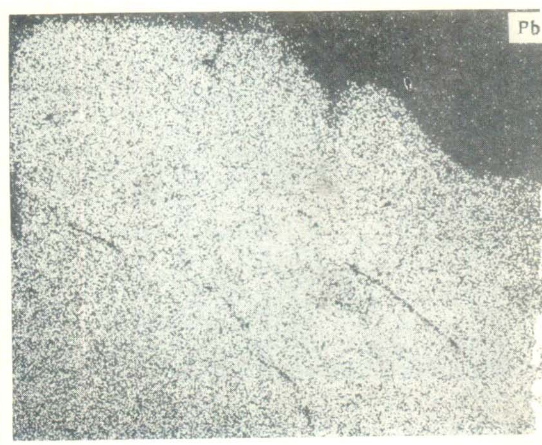
照片 3　放射状长白矿

照片 4　长白矿 X 光粉晶衍射图

($FeK_{\alpha\beta}$. $\phi=57.3$)



照片 5　长白矿背散射电子像



照片 6　Pb X-射线像

照片 7　Nb X-射线像