

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

板状绿柱石晶体的结构测定

郭延军¹⁾ 王汝成¹⁾ 徐士进¹⁾ Francois Fontan²⁾ 骆耀南³⁾ 曹志敏⁴⁾

1) 南京大学内生矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学系, 210093; 2) Laboratoire de Mineralogie, UMR 5536 CNRS, Universite Paul Sabatier, 31000 Toulouse, France; 3) 四川省地质矿产局, 成都, 610081; 4) 成都理工学院资源与经济系, 610059

内容提要 自然界中绿柱石晶体多为柱状, 具板状晶形的绿柱石非常少见。本文对产于四川雪宝顶云英岩晶洞中的无色透明板状绿柱石进行了精确的结构分析, 并与产于阿尔泰三号伟晶岩脉中的柱状绿柱石进行了比较。与阿尔泰柱状绿柱石相比, 雪宝顶板状绿柱石富 Li、Na, c/a 值较高, 为 1.001, 属钠-锂绿柱石或“四面体”绿柱石。本文还对这种特殊形貌绿柱石的形成机制进行了初步讨论, 成矿流体中 Li 的浓度以及 Si 的化学形态可能是影响绿柱石形貌的重要因素。

关键词 绿柱石 板状晶体 晶体结构 四川雪宝顶

绿柱石, 化学通式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, 是一种结构较复杂的硅酸盐矿物, 其空间群为 $P6/mcc$, 由 Si-O_4 四面体连接而成的六元环沿六次轴方向堆砌, 六元环之间由 Be-O_4 四面体及 Al-O_6 八面体连接。上下叠置的六元环错开一定角度, 在环中间, 平行于六次轴的方向上, 形成连通性很好的通道。绿柱石在传统上被归类为环状硅酸盐, 但很多人认为, 由于 Be-O_4 四面体将 Si-O_4 四面体连接起来, 形成具有三维连结性的四面体骨架, 应将其归类为架状硅酸盐 (Zoltai, 1960; Hawthorne et al., 1977)。绿柱石结构中, Be^{2+} 可以被 Li^+ 取代, Al^{3+} 可以被 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 等取代, 而通道中可以含有 H_2O 、 CO_2 以及 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等碱金属离子。因此, 成分不同的绿柱石在结构上有微小的差别 (Sanders et al., 1991; Artioli et al., 1995)。常见的绿柱石晶体为六方长柱状, $\{10\bar{1}0\}$ 柱面充分发育, 但产于四川平武雪宝顶云英岩晶洞中的绿柱石晶体 $\{10\bar{1}0\}$ 面发育不充分, 有的样品甚至没有 $\{10\bar{1}0\}$ 面, 晶体呈板状。这种绿柱石因其形貌奇特、质地纯净、透明度高以及特殊的地质形成环境而受到关注 (秦善等, 1996; 於晓晋等, 1996)。但至目前为止, 国内外对板状绿柱石的研究甚少。本文旨在对这种特殊形态绿柱石进行化学成分分析的基础上, 对其单晶结构进行精确测定, 并讨论其形成的动力学机制。这项研究不仅具有矿物学和结晶学意义, 而且在晶体生长领域也具有理论和实际意义。

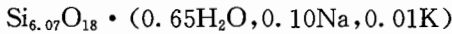
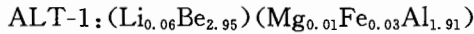
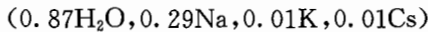
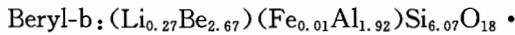
1 样品简述

雪宝顶的绿柱石样品 (编号 Beryl-b) 采自云英岩脉旁的晶洞中, 共生矿物有白云母、白钨矿、锡石等。大部分绿柱石晶体的 c 轴平行于洞壁, 仅个别晶体的 c 轴几乎与洞壁垂直。绿柱石

注: 本文为国家自然科学基金资助项目 (编号 49972062) 的成果。

本文 1999 年 9 月收到, 12 月改回, 刘淑春编辑。

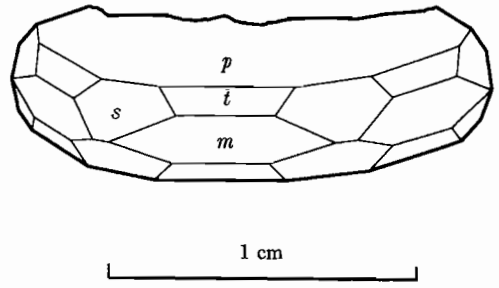
晶体{10 $\bar{1}0$ }柱面发育较差,{11 $\bar{2}1$ }、{10 $\bar{1}1$ }锥面中等发育,而{0001}底面发育较好,底面直径与柱面高度之比普遍>3,形成特殊的六方板状晶体(图1)。晶体呈淡黄至无色透明。为便于比较,研究中还选用了产于阿尔泰三号伟晶岩脉中的绿柱石样品(编号 ALT-1),其为六方长柱状晶体,尺寸为 3.2 cm×3.2 cm×4.0 cm,淡蓝绿色,不透明。用于本研究的样品均为单晶。样品化学成分采用湿法化学分析(比利时 Liege 大学矿物研究所 Jean-Maris Speetjens 分析)。四川雪宝顶绿柱石的化学成分为(%):SiO₂ 65.07,Al₂O₃ 17.46,Fe₂O₃ 0.20,MnO 0.01,MgO 0.03,CaO 0.01,BeO 11.91,Na₂O 1.59,K₂O 0.04,Li₂O 0.71,Cs₂O 0.26,H₂O 2.80,总量 100.09。新疆阿尔泰绿柱石的化学成分为(%):SiO₂ 65.39,Al₂O₃ 17.66,Fe₂O₃ 0.49,MnO 0.01,MgO 0.04,CaO 0.01,BeO 13.35,Na₂O 0.53,K₂O 0.05,Li₂O 0.16,Cs₂O 0.07,H₂O 2.11,总量 99.87。电子探针分析显示,两地绿柱石的成分都较均一,未观察到成分环带。以除去 H₂O 中的 O 之外的 O=18 为基准计算得到它们的晶体化学式分别为:



2 实验结果

从两个单晶样品上分别切取细小晶片,在 Siemens P4 四圆衍射仪上收集衍射强度数据。使用 Mo-K α 线($\lambda=0.71073$), $\omega/2\theta$ 扫描模式, ω 圆的扫描速度于 4.0°~60.0°/min 之间可变。用 XSCANS 程序进行数据还原(Simens, 1994),同时进行 Lorantz 效应及极化效应的校正。晶体结构通过直接法解出,所有非氢原子均用全矩阵最小二乘法进行各向异性精化。水分子中的氢原子通过差值傅立叶图找出,所有氢原子的各向同性温度因子都被固定为与之相连的氧原子的 1.2 倍。在计算结构因子时,考虑了氢原子的贡献。所有计算都是在 PC-586 上使用 SHELXTL-PC 软件包完成的(Simens, 1995)。

在精化过程中,笔者把 Li⁺ 固定在与 Be²⁺ 相同的四面体位置,Fe³⁺、Mg²⁺ 固定在与 Al³⁺



($p=0001$ $t=11\bar{2}1$ $m=10\bar{1}0$ $s=10\bar{1}1$)

图 1 雪宝顶绿柱石(Beryl-b)的晶体形貌图

Fig. 1 Morphology of beryl crystal from Xuebaoding (sample Beryl-b)

表 1 绿柱石晶体结构精化参数

Table 1 Refinement parameters of beryls

样品号	Beryl-b	ALT-1
温度(K)	293(2)	293(2)
晶胞参数 a (0.1nm)	9.209(2)	9.212(2)
c (0.1nm)	9.2221(9)	9.1937(8)
晶胞体积(0.1nm ³)	677.4(2)	675.7(2)
Z	2	2
c/a	1.001	0.998
计算密度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2.773	2.711
吸收系数(mm^{-1})	1.003	0.892
透射因子范围	0.9221~0.8025	0.9535~0.8225
$F(000)$	561	547
θ 范围(°)	2.55~24.99	2.55~24.85
收集到的衍射点	775	773
有效衍射点	203($R_{\text{int}}=0.0352$)	202($R_{\text{int}}=0.0226$)
GOF	1.159	1.171
$R[I>2\sigma(I)]$		
R1	0.0355	0.0246
$wR2$	0.1103	0.0745
R(所有点)		
R1	0.0371	0.0263
$wR2$	0.1123	0.0759

注:括号中数字为 1 σ 标准方差。

表 2 绿柱石的原子坐标

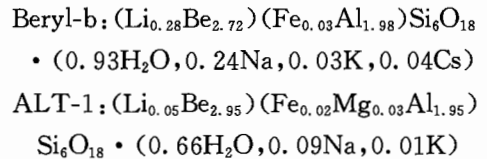
Table 2 Atomic positions of beryls

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq) (0.1nm ³)	Uani
Beryl-b					
Si	0.8821(1)	0.2708(1)	0	0.007(1)	1
Be	0	1/2	1/4	0.009(1)	0.9047(2)
Li	0	1/2	1/4	0.009(1)	0.0950(2)
Al	2/3	1/3	1/4	0.007(1)	0.9870(2)
Fe	2/3	1/3	1/4	0.007(1)	0.0121(2)
O(1)	0.8531(1)	0.3514(1)	0.1446(1)	0.012(1)	1
O(2)	0.7651(1)	0.0714(1)	0	0.014(1)	1
O(1W)	0	0	1/4	0.048(1)	0.4648(1)
Cs	0	0	1/4	0.048(1)	0.0353(1)
O(2W)	0	0	0	0.086(1)	0.4663(2)
Na	0	0	0	0.086(1)	0.2418(2)
K	0	0	0	0.086(1)	0.0267(2)
ALT1					
Si	0.8841(1)	0.2716(1)	0	0.005(1)	1
Be	0	1/2	1/4	0.007(2)	0.9815(2)
Li	0	1/2	1/4	0.007(2)	0.0183(2)
Al	2/3	1/3	1/4	0.005(1)	0.9755(2)
Fe	2/3	1/3	1/4	0.005(1)	0.0109(2)
Mg	2/3	1/3	1/4	0.005(1)	0.0127(2)
O(1)	0.8544(1)	0.3530(1)	0.1450(1)	0.007(1)	1
O(2)	0.7639(1)	0.0730(1)	0	0.010(1)	1
O(1W)	0	0	1/4	0.074(1)	0.50
O(2W)	0	0	0	0.191(5)	0.1589(0)
Na	0	0	0	0.191(5)	0.0864(0)
K	0	0	0	0.191(5)	0.0046(0)

注:括号中数字为1 σ 标准方差。

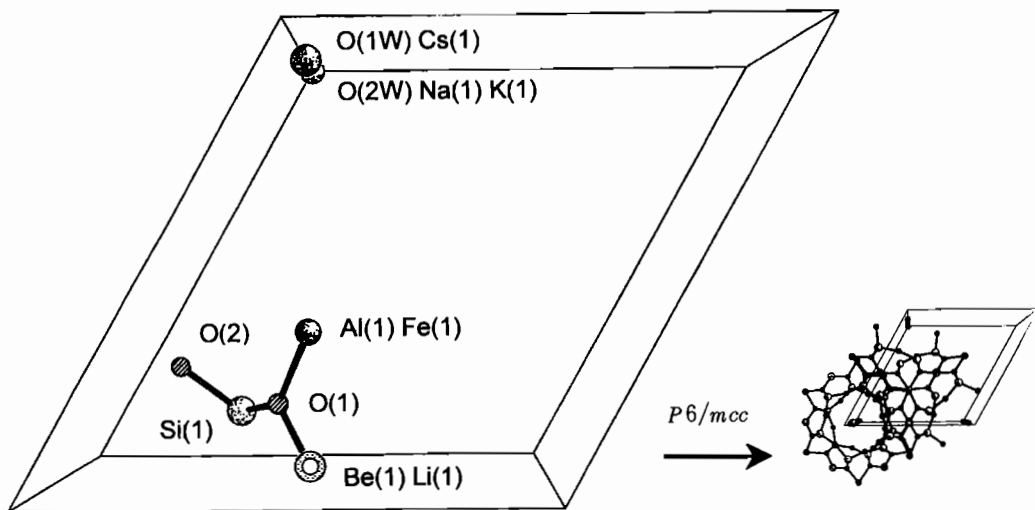
素。Beus(1960)曾根据碱金属含量将绿柱石分为无碱绿柱石(碱金属含量 $<0.1\%$)、低钾及钠-钾绿柱石($K_2O=0.5\% \sim 1.0\%$)、钠绿柱石($Na_2O=0.5\% \sim 1.0\%$)、钠-锂绿柱石($Na_2O=0.0$

相同的八面体位置。让处于通道中的 H_2O 、 Cs^+ 优先占据较大的 $2a(0,0,1/4)$ 位置,剩余的 H_2O 与 Na^+ 、 K^+ 占据通道中较小的 $2b(0,0,0)$ 位置。依据化学分析结果确定各种离子的初始占位率,然后进行精化计算,同时引入电荷平衡条件,经多次计算,使结构趋于稳定,残差最小。精化结果如表1至表3及图2所示。对于Beryl-b,笔者曾尝试将部分 Li^+ 置于通道中,但未能得到稳定结果。考虑到 Li^+ 在占据四面体位置后并无剩余,可以认为,通道中不存在 Li^+ 。由精化结果得到的晶体化学式与由化学分析得到的结果略有不同,如下:



3 讨论

碱金属是绿柱石中的主要微量元素。

图 2 雪宝顶绿柱石晶体中原子在晶胞中的位置(沿 c 轴投影)Fig. 2 Locations of atoms in unit cell of beryl from Xuebaoding (projected along $[0001]$)

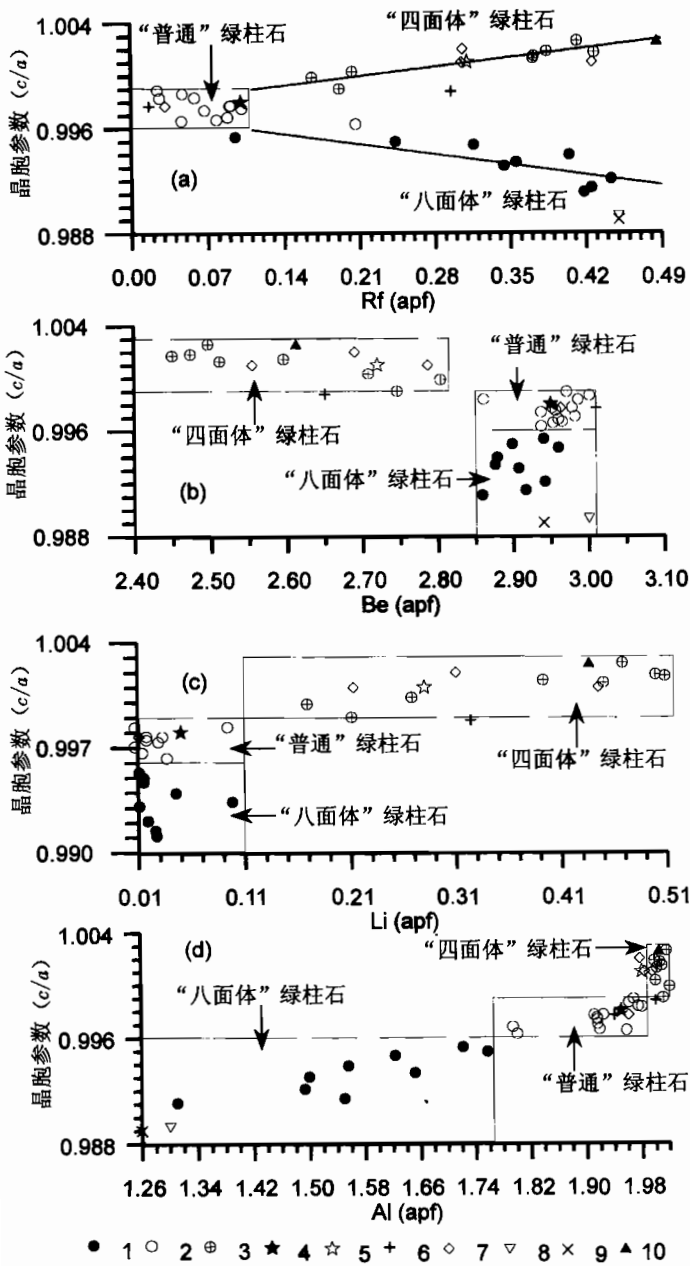


图 3 绿柱石的 c/a 值变化与所含隧道碱金属 Rf(a)、Be(b)、Li(c)、Al (d) 之间的关系

Fig. 3 Variation in c/a as a function of contents of total alkali Rf (a) and Be (b), Li (c), Al (d) in beryl apf 为标准晶体化学式中阳离子数; 1—Auriscchio 等(1988)中的“八面体”绿柱石; 2—Auriscchio 等(1988)中的“普通”绿柱石; 3—Auriscchio 等(1988)中的“四面体”绿柱石; 4—本文样号 ALT-1 绿柱石; 5—本文样号 Beryl-b 绿柱石; 6—Artioli 等(1993)中的绿柱石; 7—Sherriff 等(1991)中的绿柱石; 8—Artioli 等(1995)中的绿柱石; 9—Sanders 等(1991)中的绿柱石; 10—Hawthorne 等(1977)中的绿柱石 apf—Atoms per formula unit; 1—“octahedral” beryls in Auriscchio et al. (1988); 2—“normal” beryls in Auriscchio et al. (1988); 3—“tetrahedral” beryls in Auriscchio et al. (1988); 4—sample ALT-1 beryls in this work; 5—sample Beryl-b beryls in this work; 6—beryls in Artioli et al. (1993); 7—beryls in Sherriff et al. (1991); 8—beryls in Artioli et al. (1995); 9—beryls in Sanders et al. (1991); 10—beryls in Hawthorne et al. (1977)

~2.0%, Li_2O 最高至 0.6%) 和锂-铯绿柱石 (Na 、 Li 含量高, $\text{Cs}_2\text{O} > 0.5\%$) 等。Auriscchio 等(1988)则根据绿柱石中 Be-O_4 四面体和 Al-O_6 八面体的置换情况提出绿柱石的“三端元模式”, 即“正常”绿柱石 ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$)、“八面体”绿

柱石 ($\text{Rf}^+ \text{AlMe}^{2+} \text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$) 和“四面体”绿柱石 ($\text{Rf}^+ \text{Al}_2\text{Be}_2\text{LiSi}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$), 其中 Rf^+ 为隧道碱金属离子, Me^{2+} 为二价金属阳离子。

由化学分析结果可以看出, 雪宝顶绿柱石中, Li 、 Na 含量较高 (Li_2O 和 Na_2O 分别为 0.71% 和 1.59%), 可将其归类为钠-锂绿柱石 (闵乃本, 1982), 而阿尔泰绿柱石成分接近绿柱石的理想成分, 可以被视为“普通”绿柱石。晶胞参数 c/a 值也显示两地绿柱石属于两种不同的绿柱石。图 3 是根据 Auriscchio 等(1988)的资料绘制的不同元素含量- c/a 判别图。阿尔泰绿柱石的 a 大于 c , c/a 值为 0.998, 为典型的“普通”绿柱石 ($c/a = 0.996 \sim 0.998$); 而雪宝顶绿柱

石的 c 大于 a , c/a 值为 1.001, 对应于“四面体”绿柱石 ($c/a=0.999\sim 1.003$)。

由晶体结构数据看, Beryl-b, 因部分 Be^{2+} 被 Li^+ 取代, 使 Be-O 键键长增大(表 3)。在绿柱石结构中, Be-O₄ 连接 4 个相临的由 Si-O₄ 连接的六元环。在一个晶胞内, c 轴方向上有两个 Be-O₄ 四面体, 在 a 轴方向上只有一个, 因此 Be-O 键键长变化对晶胞参数 c 影响应比 a 大。所以, Li^+ 置换 Be^{2+} 引起 Be-O 键键长增加是导致绿柱石 c/a 值增大主要原因(图 3c)。

表 3 绿柱石的键长(0.1nm)

Table 3 Interatomic distances (0.1nm) of beryls

	Beryl-b	ALT-1
Si-O(1)×2	1.6118(5)	1.6182(3)
Si-O(2)	1.5985(7)	1.5964(4)
Si-O(2)	1.6054(6)	1.5961(4)
Al-O(1)×6	1.9065(6)	1.9083(4)
Be-O(1)×4	1.6722(5)	1.6582(3)

注: 括号中数字为 1σ 标准方差。

晶体形貌是晶体生长的结果, 而晶体生长受环境因素、热力学、动力学等的影响, 是一个极为复杂过程。雪宝顶板状绿柱石产于晶洞中, 多数晶体 c 轴平行洞壁, 在 c 轴方向上生长空间受一定限制, 但有个别晶体 c 轴几乎与洞壁垂直。因此, 生长空间并不是控制板状晶体形成决定因素。另外, Li^+ 置换 Be^{2+} 造成绿柱石的 c/a 值的变化虽然较小, 但这一变化可以使 $\{10\bar{1}0\}$ 面与 $\{0001\}$ 面相对面网密度发生相应变化, 使 $\{0001\}$ 有可能成为主要晶面。笔者认为, c/a 值的变化可能是影响其形貌的因素之一。遗憾的是文献中缺乏对 c/a 值 >1

的绿柱石形貌的系统描述。

晶体生长形态学的周期链理论(闵乃本, 1982)及从分子级层次上探讨晶体各个面族的显露机理的配位多面体方法(仲维卓等, 1992)都认为, 晶体的生长基元对晶体的形貌有重要影响, 而生长基元的大小和形态与结晶时的物理、化学条件密切相关。因此, 通过研究矿物晶体的形貌, 结合晶体生长理论, 可以推测矿物结晶时生长基元的形态, 进而可以得到成矿流体的温度、压力、成分、饱和度等重要信息。笔者认为, 雪宝顶绿柱石的特殊形貌与生长基元的形态有关。由于绿柱石中具有 Si-O₄ 四面体六元环结构, 结晶时成矿流体中 Si 的化学形态对晶体在不同方向上的生长速率有重要影响。成矿流体中 Si 的缔合度较高可能是形成板状绿柱石晶体的关键因素。研究矿物晶体的形貌, 推测矿物晶体生长基元的形态, 可以得到成矿流体的物理、化学性质等重要信息, 有关这方面进一步的定量研究工作正在进行。

南京大学段春迎副教授进行了单晶四圆衍射分析, 刘昌实教授提供了新疆阿尔泰的绿柱石样品, 在此谨表谢忱。

参 考 文 献

- 闵乃本. 1982. 晶体生长的物理基础. 上海科技文献出版社, 437~440.
- 秦善, 曹正民, 朱炜炯. 1996. 天然绿柱石的电子自旋共振和红外光谱研究. 见: 岩石圈地质科学(四). 北京: 地震出版社, 125~130.
- 於晓晋, 邹天人, 李荫清. 1996. 四川白钨矿-锡石-透绿宝石晶体的形成条件. 矿床地质, 15(增刊): 167~168.
- 仲维卓, 华素坤. 1992. 晶体中正负配位多面体的结晶方位与晶体形貌. 化学通报, 12: 17~22.
- Artioli G, Rinaldi R, Stahl K et al. 1993. Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction. Am. Mineral., 78: 762~768.
- Artioli G, Rinaldi R, Wilson C C et al. 1995. Single-crystal pulsed neutron diffraction of a highly hydrous beryl. Acta Cryst., B51: 73~737.
- Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O et al. 1988. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. Am. Mineral., 73: 826~837.
- Beus A A. 1960. Geochemistry of Beryllium Deposits. Moscow: Publ. House Acad. Sci.
- Hawthorne F C, Cerny P. 1977. The alkali-metal positions in Cs-Li Beryl. Can. Mineral., 15: 414~421.

- Sanders I S, Doff D H. 1991. A blue sodic beryl from southeast Ireland. *Mineral Mag.*, 55: 167~172.
- Sherriff B L, Grundy H D, Hartman J S et al. 1991. The incorporation of alkalis in beryl; multi-nuclear MAS NMR and crystal-structure study. *Can. Mineral.*, 29: 271~285.
- Simens. 1994. XSCANS(Version 2.1). Simens Analytical X-ray Instruments Inc. Madison USA.
- Simens. 1995. SHELXTL(Version 5.0) Reference Manual. Simens Industrial Automation, Inc. Analytical Instrumentation, USA.
- Zoltai T. 1960. Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. *Am. Mineral.*, 45:960~973.

A Study of the Structure of a Rare Tabular Crystal of Beryl

Guo Yanjun¹⁾ Wang Rucheng¹⁾ Xu Shijin¹⁾ Francois Fontan²⁾
Luo Yaonan³⁾ Cao Zhimin⁴⁾

1) *State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing, 210093, China;* 2) *Laboratoire de Mineralogie, UMR 5536 CNRS, Universite Paul Sabatier, 31000 Toulouse, France;* 3) *Bureau of Geology and Mineral Resources of Sichuan Province, Chengdu, 610081, China;* 4) *Department of Resources and Economics, Chengdu Institute of Technology, Chengdu, 610059, China*

Abstract

Beryl crystals occurring in nature are mostly prismatic, tabular ones are rarely observed. This paper presents a study of the structure of a tabular crystal of beryl from the Xuebaoding greisen, and a comparisons with a prismatic crystal sample of beryl from the Altay pegmatite. The beryl of Xuebaoding is rich in Li and Na, containing 0.71 % of Li_2O and 1.59 % of Na_2O . And it has a relatively high c/a ratio of 1.001. These facts show that the beryl of Xuebaoding belongs to the Na-Li beryl or "tetrahedral" beryl. The data of diffraction intensity of the crystal structure were obtained with the Siemens P4 four-circle diffractometer. The structures were solved by direct methods and were refined to R indices of 2%~3%. The results show that substitution of Be by Li caused the Be-O bond distance to expand. The formation mechanism of the tabular morphology of beryl is also discussed in the paper. The content of and/or chemical form of Si in the ore-forming fluid may be one of the important factors affecting the morphology of beryl crystals.

Key words: beryl; tabular crystal; crystal structure; Xuebaoding, Sichuan Province

作者简介

郭延军,男,1975年生。现为南京大学地球科学系矿物学专业97级硕士研究生。通讯地址:210093,南京大学地球科学系97研。