

福建东山变质岩中红柱石晶体结构的 再测定及顺磁共振的研究

谢寰克 郭坤一

(中国地质科学院南京地质矿产研究所)

红柱石为铝硅酸盐矿物,在福建沿海低压区域变质作用带的高铝岩石中普遍出现。它经常与石英、白云母、黑云母共生。红柱石为 Al_2SiO_5 多形之一,属于铝硅酸盐类 SiO_4^{4-} 四面体。化学式为 $Al_2SiO_5 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 或 $(AlO)AlSiO_4$ 。红柱石在 Al_2SiO_5 组成的多形稳定矿物中,它的配位数是5与6,夕线石的配位数是4与6,而蓝晶石的配位数只是6。 Al_2SiO_5 矿物的稳定性主要取决于岩压和温度。这三个多形体之间的熵和自由能的差别是很小的,可见它们之间的转化主要表现在同质多相的构造变化。如配位数变化、次邻近原子数的变化和有序—无序排列的构造,以及键性变化等。Holdaway(1971)测得的三相点位于 $501^\circ C$ 和 $3.76 \cdot 10^8 Pa$ 。红柱石的前进演化形成夕线石。

一、红柱石晶体的一般情况

福建沿海变质岩中的红柱石晶体呈粉红色,晶形较好,近乎于四方柱状,在含碳质泥质岩中,见有特殊内部构造的晶体——空晶石。解理明显。光性特征:浅粉红色—无色,柱状、粒状。薄片下为无色,正交镜下干涉色一级黄色,负延长、 $2V(-) = 85-88^\circ (\pm)$, $N_p = 1.631$ 、 $N_m = 1.637$ 、 $N_g = 1.641$ 。

电子探针所测得的氧化物百分含量 $SiO_2 = 37.19$, $Al_2O_3 = 63.46$, $MgO = 0.01$, $FeO = 0.12$, $Cr_2O_3 = 0.03$ 。其分子重量为162.05,成分百分比 $Si = 17.33$ 、 $Al = 33.3$ 、 $O = 49.37$ 。

斜方晶系,空间群 $Pmnn = D_{2h}^{12}$, $V = 341.5 \cdot 10^{-10} m^3$, $D = 3.151 g/cm^3$, $Z = 4$ 。晶胞参数:

	a_0	b_0	c_0
F83L ₅	5.555(0.002) Å	7.789(0.001) Å	7.893(0.001) Å
F84D ₅	5.5618 Å	7.7880 Å	7.8882 Å

二、晶体结构测定

1. 前人研究状况和再测精度

1924年Mark和Rosbaud测定了红柱石的晶胞参数和空间群。随后Taylor(1929)详细测定了红柱石的结构。30多年之后,随着技术的进步Burnham和Buerger(1961)再次对红柱石的晶体结构作了详细测定,精度大大提高,修正了Taylor所公布的结构参数^[1,2]。他们用354个衍射点进行计算,其非加权的结构偏离因子 $R = 5.7\%$ 。Siivola(1971)研究了红柱石Al—O之间的键长和三个多形体原子间不同的能量^[3]。Finger和Prince(1972)运用中子衍

射技术研究红柱石的晶体结构, 研究程度大大提高^[4]。

Winter和 Ghose^[5]等 (1979), 用不同的温度条件对红柱石晶体结构的变化作了相应的研究。Lishi (1979) 和Weiss等 (1981) 用谱学进行研究, 获得了红柱石五配位和六配位 $M_{(1)}-O$ 和 $M_{(2)}-O$ 的平均键长^[6,7,8]。

在前人研究的基础上, 作者对福建东山变质岩层中的非合成红柱石单晶作了详细的结构再测定。

红柱石晶体大小为 $0.175 \times 0.15 \times 0.425$ mm, 颜色为淡粉红色、柱状。测试所用仪器为 CAD4—SDP34C 单晶衍射仪 (荷兰 NONIUS 公司产品)。采用 Mo-K α 射线, 管电压 45 kV, 管电流 20 mA。扫描方式为 $W/2\theta$, 收集数据最大衍射角 $\theta \leq 35^\circ$ 。原子数 7, 变量为 45, 衍射点数为 809 个, 其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的点数为 733 个。结构偏离因子 $R=0.027$ 。从强度为其偏差三倍以上衍射点, 即最可靠点数和 R 值可以看出, 其结构测定精度比 Burnham 和 Buerger (1961) 所测定的 ($R=5.7\%$) 精度高, R 值越小表明结构分析的可靠性越高。

2. 差傅里叶峰值

差傅里叶峰表 (表 1) 所提供的电子云密度最高峰位置对估计误差和结构因子的偏差有关, 在结构分析过程中提供了分析精度的信息。电子云密度最大, 即散射能力最强的区域。而差电子云密度则是扣除了已确定的原子产生的散射贡献后的电子云密度。也就是说, 在这里用来检查单胞中是否尚有应该计入的原子, 如果最终的差电子云密度峰表中已没有值得注意的值, 就说明结构分析所确定的原子已经完全了。其电子云密度估计误差 $\delta(F) =$

表 1. 差傅里叶峰表

Table 1. Difference Fourier Peak search

峰号	相对高度	$E/(\text{\AA}^3)$	X	Y	Z
1	999.0	0.779	0.4395	0.1016	0.6094
2	954.1	0.744	0.3711	0.2363	0.8125
3	879.4	0.686	0.5078	0.1680	0.6777
4	821.5	0.641	0.9824	0.4062	0.1172
5	762.6	0.595	0.0000	0.3887	0.5762
6	716.9	0.559	0.5078	0.3555	0.7109
7	683.6	0.533	0.5078	0.1348	0.5078
8	653.6	0.510	0.2871	0.2871	0.3555
9	638.9	0.498	0.1016	0.4570	0.6270
10	629.3	0.491	0.2695	0.0508	0.9824
11	598.1	0.467	0.0000	0.1016	0.1172
12	588.5	0.459	0.1172	0.0508	0.0840
13	508.5	0.397	0.0508	0.1016	0.0840
14	505.8	0.395	0.5078	0.0156	0.5410
15	502.5	0.392	0.3203	0.0000	0.4902
16	499.1	0.389	0.1016	0.0508	0.1523
17	493.9	0.385	0.1680	0.2187	0.4062
18	400.3	0.303	0.0000	0.4902	0.3333
19	479.4	0.374	0.0000	0.3379	0.7285
20	471.4	0.368	0.1172	0.0000	0.0000

表 2. N(Z) 分布表
Table 2. Table of N(Z) distribution

		Z									
电子壳层	数 目	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
		N(Z)%									
1	104	35	41	48	54	59	62	64	68	69	70
2	121	25	38	42	47	53	54	60	61	65	67
3	122	30	40	48	54	58	62	65	65	69	71
4	134	24	36	45	52	55	58	62	64	65	69
5	123	23	38	43	48	55	60	62	68	69	71
平 均 值		27	39	45	51	56	59	63	65	67	70
A 心格子		10	18	26	33	39	45	50	55	59	63
中心配置		25	35	42	47	52	56	60	63	66	68

表 3. 红柱石晶胞中原子的空间位置和热参数及估计误差表

Table 3. Table of positional and thermal parameters and their estimated standard deviations

原子	X	Y	Z	B (1,1)	B (2,2)	B (3,3)	B (1,2)	B (1,3)	B (2,3)
Si	0.5000(0)	0.24602(9)	-0.25215(9)	0.0036(2)	0.00142(8)	0.00152(7)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0001(1)
Al1	0.2579(1)	0.0000	0.0000	0.0031(2)	0.00242(9)	0.00171(8)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0010(2)
Al2	0.0000	0.37028(9)	-0.13901(9)	0.0039(2)	0.00148(9)	0.00150(8)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0001(2)
O1	0.5000	0.1030(2)	0.5998(2)	0.0086(5)	0.0020(2)	0.0016(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0002(4)
O2	0.0000	0.4231(2)	0.6372(2)	0.0037(4)	0.0021(2)	0.0015(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0003(4)
O3	0.2606(2)	0.2303(1)	0.8661(1)	0.0039(3)	0.0022(1)	0.0019(1)	0.0007(4)	0.0008(4)	0.0007(3)
O4	0.0000	0.0758(2)	0.1369(2)	0.0032(4)	0.0018(2)	0.0019(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	-0.0008(4)

各项异性热参数是根据下列公式获得的。

估计的标准误差有效数字是在表的圆括号内。

The form of the anisotropic thermal parameter is:

$\exp[-B(1,1)h^2 + B(2,2)k^2 + B(3,3)l^2 + B(1,2)hk + B(1,3)hl + B(2,3)kl]$ Estimated standard deviations in the least significant digits are shown in parentheses

表 4. 常规温度因子—B'S表

Table 4. Table of general temperature factor expressions - B'S

	B (1,1)	B (2,2)	B (3,3)	B (1,2)	B (1,3)	B (2,3)	Beqv
Al1	0.38(2)	0.59(2)	0.42(2)	0	0	-0.12(2)	0.46(1)
Al2	0.48(2)	0.36(2)	0.37(2)	0	0	0.01(2)	0.40(1)
Si	0.45(2)	0.34(2)	0.38(2)	0	0	0.01(2)	0.390(9)
O1	1.06(6)	0.49(5)	0.40(5)	0	0	0.03(5)	0.65(3)
O2	0.45(5)	0.52(5)	0.38(5)	0	0	0.04(5)	0.45(3)
O3	0.48(4)	0.53(4)	0.47(3)	0.06(3)	0.07(4)	0.08(3)	0.49(2)
O4	0.40(5)	0.43(5)	0.47(5)	0	0	-0.10(5)	0.43(3)

各项异性热参数是根据下列公式获得的。

这里的 a, b, c 是倒易点阵系数。

The form of the anisotropic thermal parameter is:

$\exp[-0.25(h^2a^2B(1,1) + k^2b^2B(2,2) + l^2c^2B(3,3) + 2hkabB(1,2) + 2h1acB(1,3) + 2k1bcB(2,3))]$ where a, b and c are reciprocal lattice constants.

表 5. 常规温度因子 - U's 表

Table 5. Table of general temperature factor expressions - U's

	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
AL1	0.0048(3)	0.0074(3)	0.0054(3)	0	0	-0.0015(3)
AL2	0.0060(3)	0.0046(3)	0.0047(3)	0	0	0.0002(3)
Si	0.0057(3)	0.0044(2)	0.0048(2)	0	0	0.0001(2)
O1	0.0135(8)	0.0062(7)	0.0051(7)	0	0	0.0003(6)
O2	0.0057(7)	0.0066(6)	0.0048(6)	0	0	0.0005(6)
O3	0.0061(5)	0.0067(4)	0.0059(4)	0.0008(4)	0.0009(5)	0.0011(4)
O4	0.0050(7)	0.0054(6)	0.0059(6)	0	0	-0.0013(6)

各项异性热参数是根据下列公式获得的。

这里的 a, b, c 是倒易点阵系数。

The form of the anisotropic thermal parameter is:

$\exp \{-2\rho I^2 [h^2 a^2 U(1,1) + k^2 b^2 U(2,2) + l^2 c^2 U(3,3) + 2hkabU(1,2) + 2hlacU(1,3) + 2kIBC U(2,3)]\}$ where a, b and c are reciprocal lattice constants.

表 6. 原子热振动均方根振幅表

Table 6. Table of root-mean-square amplitudes of thermal vibration in Angstroms

原子	最 小 值	中 间 值	最 大 值
AL1	0.067	0.069	0.091
AL2	0.067	0.070	0.078
Si	0.066	0.069	0.075
O1	0.070	0.079	0.116
O2	0.068	0.076	0.082
O3	0.071	0.075	0.090
O4	0.066	0.071	0.084

0.051, $\Delta(F) = 0.148$ 。差电子密度公式为:

$$\rho_{\Delta}(x \cdot y \cdot z) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l \left| |F_{\text{实验}}| - |F_{hkl}| \right| \exp \left[-i \{ 2\pi (hx + ky + lz) - \alpha(hkl) \} \right]$$

式中的 V 为单胞体积, F(hkl) 为 (hkl) 面的计算结构因子, $|F(hkl)|$ 为上述结构因子的模数 (绝对值), $|F_{\text{实验}}|$ 为观测结构因子的模数 (绝对值), $\alpha(hkl)$ 为相角。

3. 判别对称中心的 N(Z) 试验

利用统计强度分布的规律, 区分晶体的有无中心对称情况。红柱石的 N(Z) 试验所获得的 0~70 之间的 809 个反射点数目百分数的 N(Z) 对 Z 作图, 表明为非中心对称的 N(Z) 对 Z 的分布曲线 (表 2)。沿 a 轴的投影没有具有对称中心的对称性。

4. 原子的热运动参数

与原子散射因子密切相关的温度因子, 在不同温度条件下, 振动的幅度也不同, 温度愈高, 振动愈猛, 使原子体积变大, 它影响了原子散射因子, 使 f 的数值随着 $\lambda^{-1} \sin \theta$ 的增加而更快的下降。

单胞中各原子的空间位置及热振动情况,是遵循原子在晶体中的振动幅度一般各个方向不同。三轴椭球原子各向异性的运动情况,从表3可以表明每组不等价的原子,它们所取的椭圆轨迹和取向也不同。各向异性的温度因子张量的六个分量表现出以下几个特点(见表3、4、5):

比较明显的是红柱石的硅氧基团为岛状硅酸盐,作为孤立的基团,它的热运动各向异性温度因子张量普遍较大。硅氧基团是Si—O1、Si—O3、Si—O4。该基团的O1原子各向异性温度因子张量 $B(1,1)=0.0086$, $B(2,2)=0.002$ 。其一般温度因子实验值—B'分量 $B(1,1)$ 为1.06, $B(2,2)$ 为0.52。等效各向同性的温度因子0.65。它突出的表明红柱石硅氧基团中氧原子的热参数普遍比晶胞中其它原子的运动轨迹大。

在AlO₆八面体连接成链的热运动振幅,Al1原子的热振幅 $B(2,2)$ 为0.00242, $B(3,3)$ 为0.00171。一般温度因子—B'的Al1原子的 $B(2,2)=0.59$ 、 $B(3,3)=0.42$, 等效各向同性的温度因子也较大,为0.46。氧原子以O3表现较为突出,其各向异性温度因子张量的分量为 $B(1,1)0.0039$, $B(2,2)0.0022$, $B(3,3)0.0019$ 。一般温度因子实验—B'的分量 $B(1,1)0.48$, $B(3,3)0.47$, 等效各向同性温度因子为0.49。它们表现出垂直于长链的热运动振幅,大于平行于链的热运动。

热参数的U矩阵各分量同样显示得很清楚,由于原子的热运动,其B值和原子热振动振幅平方的平均值 \bar{U}^2 成正比, $B=8\pi^2\mu^2$ 。实验计算结果见表6。其原子热振动均方根振幅Al1为0.091, O1为0.116, O3为0.090, 它们的振幅最大。而Si原子最小值为0.066, O4原子也是0.066, 它们的振幅是最小的。

5. 红柱石晶体结构——成键原子间的键长和键角

为了表达晶体学的形式,从图1和晶胞中原子坐标参数(表7)了解到红柱石原子间的联系、分子的堆积方式、晶体中离子配位及配位多面体的联结方式^[9]。

红柱石的结构特点是[SiO₄]⁴⁻配位四面体不依公有的角顶与其它的SiO₄四面体相联结;各四面体呈现为孤立的“岛状”,而在电性上通过各自阳离子向SiO₄四面体O所引键保持在晶体的构造内。AlO₆组成的八面体,它们以共棱方式沿c轴联结成链。氧有两种配位,一种与一个Si和两个Al相联结,它参加(SiO₄)四面体;另一种O则只与三个Al相联结,未参加(SiO₄)四面体。

红柱石的原子比率为Si:O>1:4,因为并不是所有的O都联结于Si,在测定的硅氧四面体中Si与O1, O3, O4相联结。O2则与阳离子Al1和Al2相联结。Al₂[O|SiO₄]的红柱石构造式,在方括弧内包含着全部的阴离子,直线分开了直线前的“络离子外阴离子”及络阴离子。由于配位多面体的性质,如果过多的阴离子围集着阳离子,则阴离子—阴离子的排斥力将增大到,阴离子不可能这么接近阳离子,造成阳离子—阴离子距离增大,引起库伦能的增大,将会使压低了的这个结构的稳定。阳离子铝八面体,红柱石的配位是5与6,夕线石是4与6,兰晶石是6,它们是Al₂SiO₅的稳定矿物。红柱石的五个O中的一个O2并不联结[SiO₄]⁴⁻络阴离子。同时,红柱石内,仅半数Al被六个O所联结,另一半数的Al则被五个O所包围。Al1阳离子的六个配位体是O2、O3、O4,它与络阴离子Si共用O4、O3。Al2是五配位,由O1、O2、O3围绕,与Si联结是O1、O3。Al2与Al1联结是通过O2和O3。而Al2—Si—Al联结是通过O3。

硅氧四面体与5配位的Al2—O八面体共用的顶点是O1和O3,与6配位的Al1—O八面体

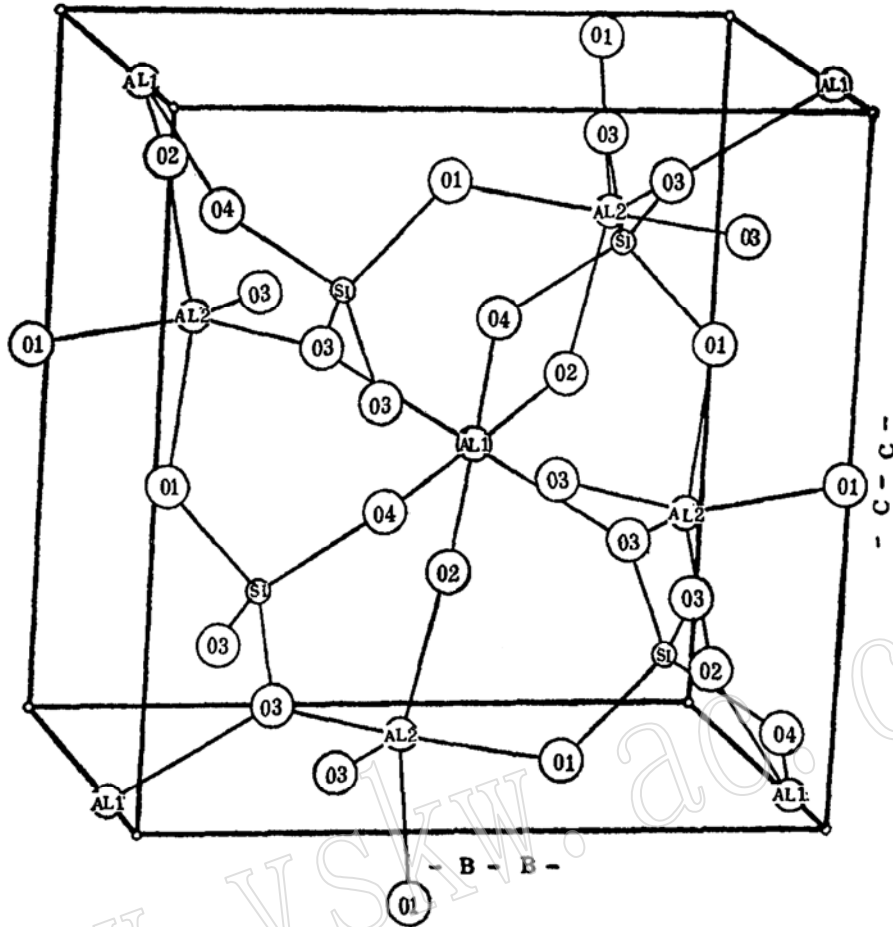


图 1. 红柱石晶体结构

Fig. 1. crystal structure of andalusite

则共有两个顶点O3、O4。只有O3即是Al1八面体和Al2八面体的共用顶点，也是Si四面体的共用顶点，所以它也是比较特殊的配位体。其它的氧均为两个铝八面体共用顶点或为铝八面体与硅四面体共用顶点。它适用于在稳定的离子结构中，每个阴离子的价数，除了符号相反以

表 7. 红柱石的结构参数

Table 7. Structural Parameters of Andalusite

编号	原子	原子对应晶轴座标			多重因子	原子散射因子类型	修正用温度因子类型	固定代码	温度因子值
		X	Y	Z					
1	Al1	0.257890	0.000000	0.000000	0.50	2	1	011000110	2.000000
2	Al2	0.000000	0.370280	-0.139008	0.50	2	1	100000110	2.000000
3	Si	0.500000	0.246023	-0.252147	0.50	1	1	100000110	1.000000
4	O1	0.500000	0.102985	0.599754	0.50	3	1	100000110	3.000000
5	O2	0.000000	0.423134	0.637180	0.50	3	1	100000110	3.000000
6	O3	0.260643	0.230336	0.866103	1.00	3	1	000000000	3.000000
7	O4	0.000000	0.075812	0.136941	0.50	3	1	100000110	3.000000

外，恰好符合等于或近似这个阴离子与其邻近阳离子之间的静电键的强度总和这样的假定。红柱石铝、硅配位体反映了同质多象变体的特征，即较大的配位数 兰晶石为 6，相对而

言, 它是在低温以及大的压力下呈稳定状态的晶格内; 相应地在高温及正常压力下稳定的夕线石变体内, 出现较小的配位数4、6; 而红柱石的配位数介于此两者之间, 为5、6, 说明它是中低温、中低压环境下的络合物。

键长特征:

Al八面体的 Al1—O3 键最长, 为 2.082 Å 其键长比 Al1 八面体的 Al1—O2 长 0.255 Å, 比 Al1—O4 长 0.193 Å。

Al2八面体 Al2—O1 有两种键长, 与硅氧四面体共用 O1 的 Al2—O1 长 1.839 Å, 端基键 Al2—O1 长 1.896 Å, 相对短 0.057 Å。O2 作为两个铝八面体的共用顶点, 其键长为 1.814 Å, 八面体中心阳离子之间的距离缩短, 则会由阳离子—阳离子的库仑项使晶格能大大地增高, 引起稳定性的降低。当然, 八面体的影响比四面体要小些。Al2 八面体的 Al2—O3 键长为 1.813 Å。

红柱石晶体结构中硅氧骨架的结构型式是重要的, Si—O 键以 Si—O4 较长, 为 1.641 Å 比 Si—O1 长 0.026 Å。比 Si—O3 长 0.012 Å。Si—O3 键平均长度 1.6283 Å。Si—O 键的长短

表 8. 红柱石键长和键角

Table 8. Andalusite bond length and bond angles

键 长 (Å)		
Al1—O2 1.827	Al2—O1 1.839	Si—O1 1.615
Al1—O2 1.827	Al2—O1 1.896	Si—O1 1.615
Al1—O2 1.827	Al2—O1 1.896	Si—O3 1.629
Al1—O2 1.827	Al2—O1 1.839	Si—O3 1.629
Al1—O3 2.082	Al2—O2 1.814	Si—O4 1.641
Al1—O3 2.082	Al2—O2 1.814	Si—O4 1.641
Al1—O4 1.889	Al2—O3 1.813	
Al1—O4 1.889	Al2—O3 1.813	
Al1—O4 1.889		
Al1—O4 1.889		

键 角 (°)		
02—Al1—02 85.23	01—Al2—01 73.99	01—Si—03 111.28
02—Al1—03 88.63	01—Al2—02 86.58	01—Si—03 111.28
02—Al1—03 90.75	01—Al2—03 126.08	01—Si—04 101.38
02—Al1—04 178.06	01—Al2—03 126.08	03—Si—03 109.41
02—Al1—04 96.70	01—Al2—02 160.58	03—Si—04 111.66
02—Al1—03 90.75	01—Al2—03 92.52	03—Si—04 111.66
02—Al1—03 88.63	01—Al2—03 92.52	
02—Al1—04 96.70	02—Al2—03 99.10	
02—Al1—04 178.06	02—Al2—03 99.10	
03—Al1—03 179.16	03—Al2—03 106.01	
03—Al1—04 91.53		
03—Al1—04 89.11		
03—Al1—04 89.11		
03—Al1—04 91.53		
04—Al1—04 81.37		

与氧原子轨道的S-P杂化作用有关,当S轨道数量较大时, Si—O键的长度较短。

红柱石晶体的岛状 Si—O四面体正硅酸盐中,仅有非桥式氧(n_b)。非桥式氧的键性(Si—O n_b —Al)具有双重特点:它与八面体的阳离子联结基本上是离子性的,而与 Si 的联结却很接近于硅与成桥式氧的联结方式。其键长明显的比桥式氧短。一般桥式氧Si—O b 的平均键长是1.676 Å,而红柱石的Si—O n_b 平均只有1.6283 Å,短了0.0477 Å。比4配位Si—O四面体的平均键长短0.0097 Å。

原子轨道间的相互差别在于它们和电子离核的距离 r 和极角 θ 有关。正是这种依赖关系主要的决定了原子轨道的稳定性。不难看出,红柱石原子用来成键的不同稳定轨道和 r 的依赖关系彼此间差别不大,但它们的角分布可能表现出相当大的差别。从笔者测得的结构图中可以看出, O2—Al1—O4键角为178.06°, O3—Al1—O3键角为179.16°,其余的 Al1 与O的键角都小于96.70°。O1—Al2—O3为126.08°、O3—Al2—O3为106.01°、O1—Al2—O2的键角为160.58°和86.58°,其余的键角都小于99.10°。

O—Si—O的键角都在101.38°—111.66°之间。键角超过90°,是否由于中心原子和较大原子结合时的空间排斥所造成。在杂化键轨道,键轨道的成键能力(强度)取决于它的角分布。从角度依赖关系来说,键能大致与两个原子的键轨道大小的乘积成正比;所以S—P键的键能约为S—S键的 $\sqrt{3}$ 倍,而P—P键则大约为S—S键强度的三倍。所以把键轨道在角分布部分的大小称为键轨道的强度。较大的O—Si—O键角,可能与氧的s、p杂化态中较大数量的s轨道相对应。同时,键角也反映出各配位基的范德华半径的差异^[10]。

红柱石的键长及键角测定见表8。

三、红柱石粉晶的ESR谱研究

通过四园X射线的自然单晶研究,在晶胞中未发现有阳离子性的取代现象。但红柱石粉晶的ESR研究中(图2),检测出了顺磁性杂质离子(电子探针测定资料偶见有Fe出现, FeO=0.12)。g因子决定吸收谱线在谱图中位置变化,当射频量子的能量 $h\nu$ 与磁场 H 相同时,它依赖于样品中顺磁性电子态的特点,g因子是共振条件下的物质的一个特性,在一定条件下g因子在本质上反映出局部磁性的特征,因而它就成为能提供分子结构信息的一个重要参数,它表明红柱石晶体离子自旋的磁分裂^[11、12]。

红柱石磨细粉末实验,获得的各向异性g因子张量为5.768。据F. Holuj(1966)的研究^[13],他认为在红柱石中两个不等效Al³⁺位有Fe³⁺,ESR谱显示出大的零场分裂,汉密顿算符拟合谱得到I位各向同性的 $g=2.001\pm 0.002$;II位的各向同性 $g=2.004\pm 0.0005$ 。Sand_g(1955)研究了玻璃的电子自旋共振(ESR),认为有两个共振,一个 $g=4.2$ 和另一个 $g=6$,与Fe³⁺高晶场效应一致。造成g因子各向异性的原因是,晶场通过自旋轨道相互作用形成斜方对称的附加场。这种附加场影响电子的自旋,因而决定它沿附加场的轴实现量子化。所以当加上外磁场时,自旋是由它同晶场的相互作用定向的,并且磁分裂的发生取决于晶场轴相对的取向。

所测红柱石ESR谱的数目, $S=5/2$,五条谱线的强度比是20:32:36:32:20=5:8:9:8:5,它的中心谱线最强。这些精细结构的谱线之间的最大距离愈大,其“初始分裂”也愈大。

描述晶场分裂参数 B_{Γ}^n 在斜方对称场中,当 $S=5/2$ 时为: $B_{\Gamma_2}^2$ 、 $B_{\Gamma_2}^4$ 、 $B_{\Gamma_2}^6$ 、 $B_{\Gamma_1}^2$ 、 $B_{\Gamma_1}^4$,在铁

族里参数 B_2^0 和 B_4^0 通常是主要的。经测定红柱石 Fe^{3+} 谱斜方对称汉密顿算符拟合的精细结构参数 (Holuj等, 1966) I位 $b_2^0 = 15.0 \pm 0.1kG$, $b_4^0 = 5.0 \pm 0.1kG$; II位 $b_2^0 = 20.1 \pm 0.1kG$, $b_4^0 = 0.075 \pm 0.010kG$ 。

从红柱石的粉末(多晶的)样品的ESR谱的研究中,从谱线检测结果,有 Fe^{3+} 的杂质离子存在,从所得信息初步认为 Fe^{3+} 没有取代Al离子(单晶研究)改变晶格或空位的几何形状,不过仍需进一步深入探讨。 Fe^{3+} 可能是出现在红柱石的镶嵌构造内及电子显微镜级杂质离子

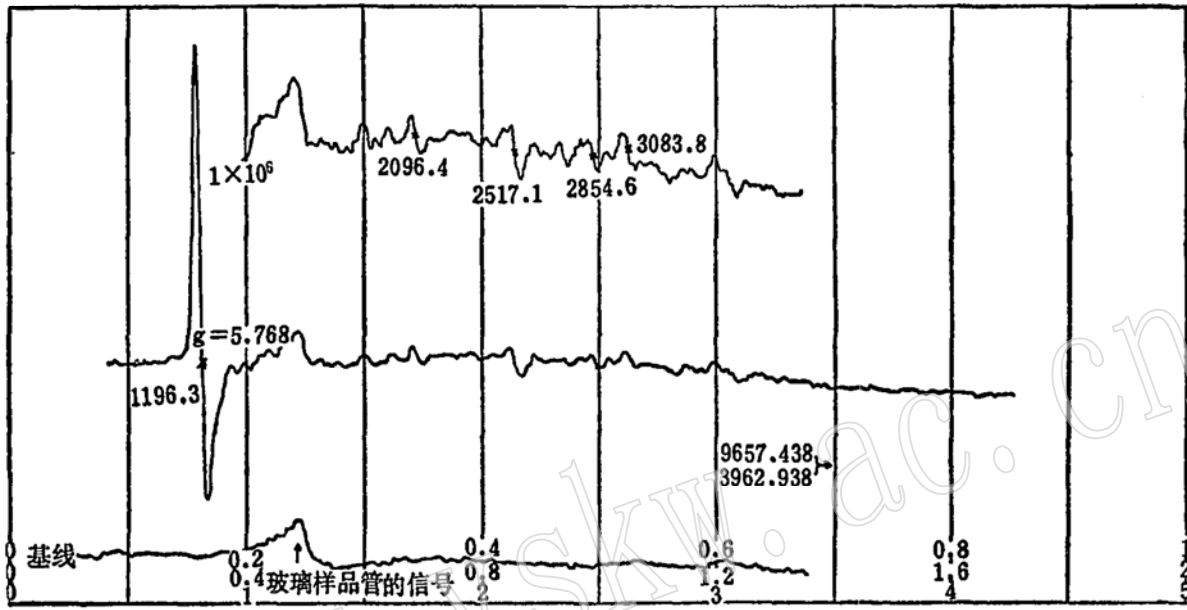


图 2. 红柱石 Fe^{3+} 的ESR谱

Fig. 2. The ESR of Fe^{3+} in andalusite

测试条件: 粉末晶, 室温, 微波频率9.657438GHz, 微波功率8dB, 调制频率100KHz, 增益 4×10^5 及 $\times 10^6$, 场调制强度20GPP, 中心磁场3000G, 扫场范围SK G/60cm.

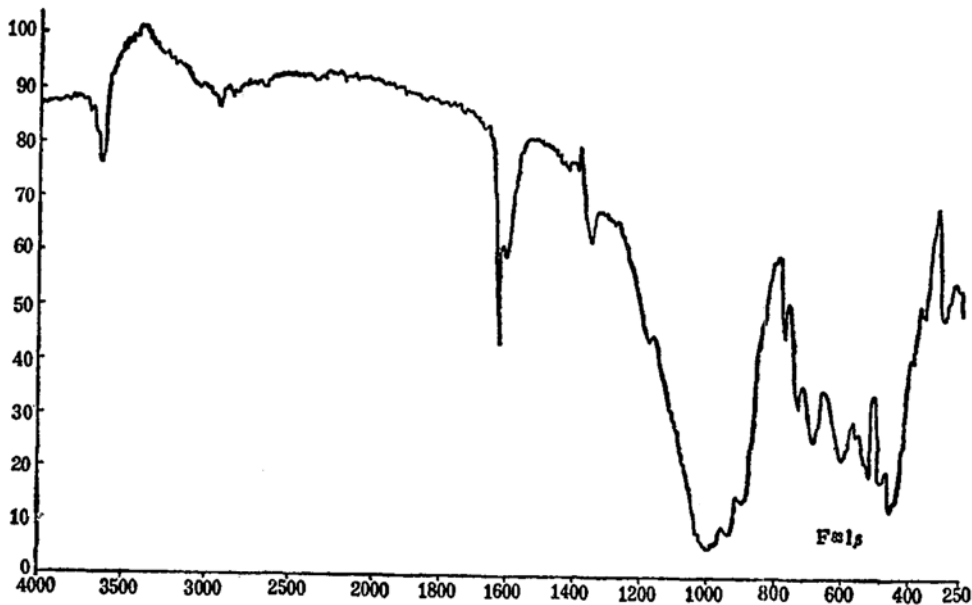


图 3. 红柱石的红外光谱

Fig. 3. The infrared spectrum of andalusite

微包裹体, 抑或大晶体附着的小晶体所造成。

四、红外光谱测定

红外光谱测定结果, 红柱石的吸收谱线如下: 360、392、422、440、460、492、520、560、604、692、740、778、900、940、970、990、1000、1100 cm^{-1} 。这些谱都清楚的反映了Si—O伸缩振动和O—Al—O及O—Si—O变形振动的特征, 大多数正硅酸盐类中变形振动低于650 cm^{-1} , 而红柱石延伸到778 cm^{-1} 。这些谱线与标准谱相比较十分相似。其谱线的位置没有发现有畸变和强度的明显变化, 它反映了红柱石晶格没有其它的杂质进入晶格置换阳离子。(图3)

五、几点结论

1. 本文主要阐述福建东山变质岩层中红柱石矿物晶体结构各项参数的再次测定。Taylor (1939)、Burnham和Buerger (1961)曾进行过红柱石的结构测定, 他们用354个衍射点进行计算, $R=5.7\%$ 。著者在809个衍射点数中, 其 $I \geq 3\sigma(I)$ 的点数为733个, $R=0.027$, 再测精度明显提高。晶胞中八面体键长, 四个Al1—O2为1.827, 两个Al1—O3为2.082, 四个Al1—O4为1.889 Å, Al2—O1两个为1.839, 两个为1.896, Al2—O2两个为1.814, 两个为1.813 Å。Si—O四面体键长两个Si—O1为1.615, 两个Si—O3为1.629, 两个Si—O4为1.641 Å。

通过结构研究揭示了红柱石的阳离子Al有两种配位方式, 一种是畸变八面体6配位(Al1)、一种是5配位(Al2)。硅氧基团为硅氧四面体, 硅氧四面体之间由Al联结, 形成具有分立式的 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 硅酸盐。而 AlO_6 八面体则联结成链, 链间以另一半配位数为5的Al和 SiO_4 四面体相联结。氧有两种配位。红柱石的原子热运动参数反映出岛状硅氧基团和端基原子的几率增高, 温度因子B值增大。

2. 几个红柱石单晶的研究, 均未发现阳离子位的取代现象。显示了福建沿海变质带红柱石的成因环境大致相同。在高温—低压条件下为5.6配位数、稳定状态的晶格内, 没有配位数的变化, 更没有出现键性变化和晶体的构造残缺。

3. 红柱石粉末的ESR谱及电子探针检测出有微量的 Fe^{3+} 离子的杂质存在。这种杂质可能由于镶嵌构造及附着小晶体所造成。

致谢

在本专题的研究过程中, 承蒙福建省区测队林文祥、李昌泽同志的帮助。周贡生、史华生同志参加野外地质工作。矿物的各项测试分别由物质结构所吴镛金、孙琼丽同志和我所徐妙珍、王关华协助测定。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Burnham, C. W. and Buerger, M. J., 1961. Refinement of the crystal structure of andalusite. *Z. Krist.*, 115, 269—290.
- [2] Taylor, W. H., 1961. The crystal structure of andalusite. *Z. Krist.*, 115, 314—315.
- [3] Siivola, J., 1971. The aluminium K-band structure of andalusite, sillimanite and kyanite. *Bull. Geol.*

Soc. Finland, 43, 1—6.

[4] Finger, L. W. and Prince, E., 1972. Neutron diffraction studies; andalusite and sillimanite. Carnegie inst., Washington, Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab., 1971—72, 496—500.

[5] Winder, J. K. and Ghose, S., 1979. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. Amer. Min., 64, 573—586.

[6] Lishi, K., Salje, E. and Werneke, C., 1979. Phonon spectra and rigid-ion model calculation on andalusite. phys. Chem. Min., 4, 173—188.

[7] Vaughan, M. T. and Weidner, D. J., 1978. The relationship of elasticity and crystal structure in andalusite and sillimanite. phys. chem. Min., 3, 133—144.

[8] Halenius, U. 1978. A spectroscopic investigation of manganian andalusite. Can. Min., 16, 567—575.

[9] 周公度, 1981, 晶体结构测定, 科学出版社。

[10] L. 鲍林著, 卢嘉锡等译, 1984, 化学键的本质, 上海科学出版社。

[11] H. L. 施莱弗, G. 格里曼 著, 配体场理论基本原理, 江苏科学出版社。

[12] A. C. 马尔富宁 著, 1984, 矿物的谱学、发光和辐射中心。科学出版社。

[13] Holuj F., Thyer J. R., Hedgecock, N. E., 1966. ESR spectra of Fe^{3+} in single crystals of andalusite. Canad. J. phys., V. 44, No. 3, P. 509—523.

Refinement of the Crystal Structure and ESR: a Study of Andalusite from Metamorphic Rock, Dongshan, Fujian

Xie Douke

Guo Kunyi

Abstract

Refinement of the crystal structure of andalusite from metamorphic rock in Dongshan, Fujian, is shown in this paper. The structure of andalusite was demonstrated independently by Taylor (1939), Burnham and Buerger (1961) who refined the structure to a final R value of 5.7% for 354 reflections. In this paper, the reflections ($I \geq 3\delta(I)$) are 733 for 809, and $R=0.027$, which suggests that the precision of refinement is enhanced obviously. In the chains of aluminium, four of the Al1-O2 bond distances are 1.827 Å, two of the Al1-O3 bond distances are 2.082 Å, four of the Al1-O4 bond distances are 1.889 Å; and two of the Al2-O1 bond lengths are 1.839 Å, two are 1.896 Å; two of the Al2-O2 bond lengths are 1.814 Å, two are 1.813 Å; in Si-O tetrahedroid, two of the Si-O1 bond lengths are 1.615 Å, two of the Si-O3 bond lengths are 1.629 Å, two of the Si-O4 bond lengths are 1.641 Å.

The determine of absolute construction model of andalusite monocrystal reveals that its positive ion Al has two kinds of coordinate pattern: one is the

six coordinate of distortional octahedral (Al1), another is five coordinate (Al2). Silicon-oxide group consists of Si-O tetrahedroid linked by Al, which forms silicate having isolate tetrahedroid $(SiO_4)^{4-}$. AlO_6 octahedrons joined each other take shapes of chain. The thermal parameters of atom motion of andalusite shows that the probability of island silicon-oxide group and end-group atoms rises and the factor of temperature i. e., B value, increases.

No replacement phenomenon of positive ion place has been discovered in the research of several monocrystals of andalusite, which suggests that the formation environment of metamorphic belt along the Fujian coast is similar in places. The value of coordinate has no change. The metamorphic environment of low temperature-high pressure reveals that the value of coordinate is bigger and is steady in the lattice, whereas under the condition of high temperature-low pressure the value is smaller and is in the steady state. Meanwhile, in the research. No change of bond character and constructional fragment of crystal have been found, which indicates that the andalusite belongs to the low pressure-moderate high temperature type during the progressive metamorphism.

Using the ESR and electronic probe, we find a little foreign substance of Fe^{3+} in the andalusite powder, probably, the foreign substance is caused by mosaic structure and small adherent crystal.