

雪宝顶绿柱石的谱学研究*

林金辉 曹志敏 刘菁 李佑国

(成都理工学院材料科学与工程系, 成都 610059)

张以云 应三丛

(四川大学物理系, 成都 610065)

主题词 绿柱石 晶体化学 矿物谱学 热释光 流体包裹体 雪宝顶

摘要 本文对雪宝顶绿柱石的晶体化学、矿物谱学、热释光和流体包裹体特征等进行了分析讨论。结果表明,雪宝顶绿柱石化学成分具有富碱、富水,过渡金属离子以 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 为主的特点。碱金属离子、水和 Fe^{2+} 存在于绿柱石结构隧道中,隧道水分为I型和II型两类,I型水可以进一步区分为I₁和I₂两亚类, Fe^{2+} 主要与隧道水结合形成水合离子 $[Fe^{2+}(H_2O)]$ 。 Fe^{3+} 主要占位于绿柱石 AlO_6 八面体中的 Al^{3+} 位,是导致绿柱石呈浅绿色的主要杂质离子。绿柱石的热释光强度和峰温可作为其标型特征之一。成矿溶液属于气成高温热水溶液,且富含大量碳酸或碳酸气。

四川省平武县雪宝顶绿柱石-白钨矿脉状矿床为热液充填型矿床,矿脉主要分布在花岗岩体的边部或外围的上三叠统杂谷脑组下段大理岩与板岩互层的裂隙中,主要有用矿物有绿柱石、白钨矿、水晶等。本文对绿柱石的晶体化学、矿物谱学、热释光和包裹体特征进行了系统的研究,为评价其质量、指导矿物资源的开发利用和探讨矿床成因提供了依据。

1 晶体化学及矿物谱学

雪宝顶绿柱石呈无色-浅绿色,透明-半透明,六方短柱状或沿{0001}发育成板状。经X射线粉末衍射分析,其晶胞参数为 $a_0=0.9188$ nm, $c_0=0.9189$ nm,与纯绿柱石的理论值非常接近。

化学分析(表1)表明,雪宝顶绿柱石化学成分具有如下特征:

表1 雪宝顶绿柱石湿法化学全分析结果

Table 1 Chemical composition of beryls from Xuebaoding

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	H ₂ O ⁺	合计
含量 / %	63.84	17.27	13.28	0.56	0.11	0.15	0.01	0.88	0.03	0.63	1.53	0.05	0.00	0.33	2.16	100.83

测试单位:成都理工学院测试中心。

* 本文得到国家自然科学基金(编号:49873019)和原地矿部百名跨世纪科技人才培养计划项目资助。

第一作者简介 林金辉,男,1965年出生,副教授,从事矿物、矿床、岩石学研究。

收稿日期 1999-09-07, 改回日期 2000-01-13

(1) 碱组分含量高。R₂O(Li₂O+ Na₂O+ K₂O+ Rb₂O+ Cs₂O) 达 2.54%，属碱性绿柱石。Blak 等^[1]曾指出，若碱金属离子以置换绿柱石八面体中的 Al³⁺ 或四面体中的 Be²⁺ 的形式存在，则绿柱石的晶胞参数将明显增大，但位于绿柱石结构隧道中的碱金属离子不会引起晶胞参数的改变。雪宝顶绿柱石富含碱组分，而其晶胞参数并无明显变化，显然碱金属离子是位于绿柱石结构隧道中的。

(2) 过渡金属杂质离子以 Fe³⁺、Fe²⁺ 为主，(Fe₂O₃+ FeO) 含量为 0.67%，不含 Cr³⁺。Fe³⁺、Fe²⁺ 在绿柱石中的占位情况对研究绿柱石形成的物化条件和颜色成因具有重要意义。

绿柱石中除了有宽阔的隧道结构外，还有 AlO₆ 八面体和 SiO₄、BeO₄ 两种四面体。因此，Fe²⁺ 在绿柱石中可能有多种占位。由于典型的四次配位的 Fe—O 间距(0.198 nm) 远大于 Be—O 或 Si—O 间距(0.166 nm)，因而 Fe²⁺ 不可能占据四面体位置。Wood 等^[2]和 Parkin 等^[3]研究认为，绿柱石吸收光谱中的 810 nm(⊥C) 吸收带归因于六次配位的 Fe²⁺，810 nm(∥C) 吸收带归因于隧道 Fe²⁺。图 1 是雪宝顶绿柱石的光吸收谱，在 ∥C 轴的光吸收谱中，810 nm 附近出现了一强而宽的吸收带，而该吸收带在 ⊥C 轴光吸收谱中无明显显示，证明 Fe²⁺ 占位于绿柱石的隧道结构中。此外，在 2100 nm(∥C) 附近还出现了一弱而宽的吸收带，Goldman 等^[4]证明了堇青石光吸收谱中 2200 nm(∥C) 吸收带与隧道 Fe²⁺ 有关，由于绿柱石与堇青石具有相似的结构，故认为雪宝顶绿柱石光吸收谱中 2100 nm(∥C) 吸收带也是由隧道 Fe²⁺ 引起的。吸收带变宽可能是 Fe²⁺ 与隧道水结合成水合离子[Fe²⁺(H₂O)]的缘故。370 nm、430 nm 和 465 nm 附近的一组弱吸收带是由绿柱石八面体中取代

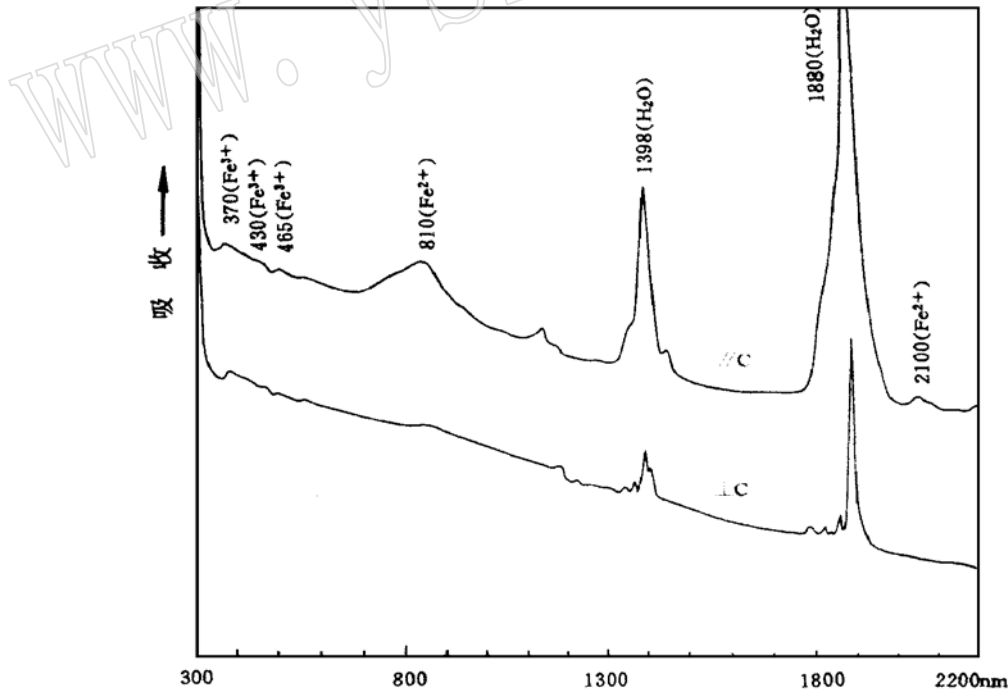


图 1 雪宝顶绿柱石光吸收谱

(测试单位:成都理工学院测试中心)

Fig. 1 Optical spectrum of beryls from Xuebaoding

Al^{3+} 的 Fe^{3+} 引起的。由于 Fe^{3+} 属于自旋禁戒跃迁, 所以只产生较弱的吸收。

图2是雪宝顶绿柱石的顺磁共振谱, 在3480 G附近出现了一条强的共振吸收信号, 该谱线是由 Fe^{3+} 置换 Al^{3+} 引起的, 说明 Fe^{3+} 占位于绿柱石 AlO_6 八面体中的 Al^{3+} 位; 其附近5条弱谱线是由 Mn^{2+} 引起的^[1], 由于 Mn^{2+} 的离子半径 ($r = 0.80$) 均远大于 Be^{2+} ($r = 0.35$)、 Al^{3+} ($r = 0.51$) 和 Si^{4+} ($r = 0.42$), 从晶体化学特征分析, Mn^{2+} 可能位于隧道当中。

关于 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 对绿柱石颜色的影响, Blak等^[1]认为, 隧道中的 Fe^{2+} 能够导致绿柱石呈色; 但笔者发现, 无色绿柱石在810 nm ($\parallel C$) 附近同样具有强而宽的吸收带, 说明雪宝顶绿柱石的颜色与隧道中的 Fe^{2+} 并无多大联系。对于置换八面体 AlO_6 中 Al^{3+} 的 Fe^{3+} , 从光吸收谱中可以看出, 370 nm 处于紫外区, 不影响矿物的颜色, 430 nm、465 nm 处于紫区, 吸收紫色, 呈现黄绿色, 但由于属于自旋禁戒跃迁, 吸收峰较弱, 所以呈现的颜色也较浅。此外, 雪宝顶绿柱石光吸收谱中并没有出现电荷转移谱。因此, 雪宝顶绿柱石的颜色主要是由八面体中杂质离子 Fe^{3+} 引起的。

(3) 富含水分。 H_2O^+ 高达2.15%, 存在于结构隧道中。红外光谱(图3)显示, 雪宝顶绿柱石中的水分子在隧道中占据两种不同的位置, 即I型水分子, C_2 (水分子二次对称轴) $\perp C_6$ (绿柱石六次对称轴); II型水分子, $C_2 \parallel C_6$, II型水分子的含量随绿柱石中碱含量的增加而增高。I型水的吸收峰相对较弱, 振动频率为 3698 cm^{-1} (ϵ), II型水的吸收峰强, 振动频率为 1632 cm^{-1} (ϵ)、 3595 cm^{-1} (ϵ)、 3655 cm^{-1} (ω) 和 3660 cm^{-1} (ω)。彭明生^[5]曾对在不同温度下处理过的绿柱石红外光谱进行过研究, 随着温度的升高, I型水 3698 cm^{-1} (ϵ) 吸收峰和II型水 3595 cm^{-1} (ϵ) 吸收峰同时减弱, 特别是加热至 900°C 时, I型水 3698 cm^{-1} 吸收峰和II型水 3595 cm^{-1} 吸收峰才同时消失, 说明部分I型水(I_1)可能与II型水一样和隧道中的杂质离子形成水合离子, 部分I型水(I_2)可能以“自由水”形式存在于结构隧道中, 其模式可能如图4所示, 尚有待结构分析的进一步证实。

2 热释光

很多矿物具有热发光性质, 矿床中不同矿物及不同成因(或期次)的同种矿物, 因成矿的地质、地球化学条件不同, 其晶格缺陷、杂质元素含量、接受外界辐射剂量及热历史有差异, 所以在加热过程中产生的热发光效应也有所不同。热发光性不仅可作为某些主要矿物的标型特征, 而且可反映其热历史和矿床成因。

矿物热发光性质与晶体中的杂质元素及晶格缺陷有关, 杂质、缺陷越多, 热发光强度越

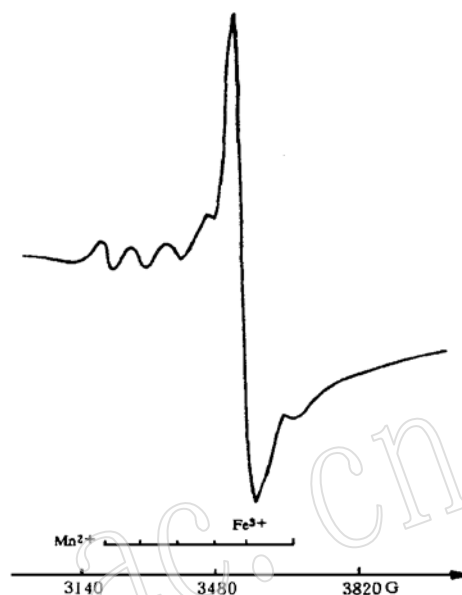


图2 雪宝顶绿柱石电子顺磁共振谱图
(测试单位: 南京大学成矿作用国家重点实验室)

Fig. 2 EPR spectrum of beryls
from Xuebaoding

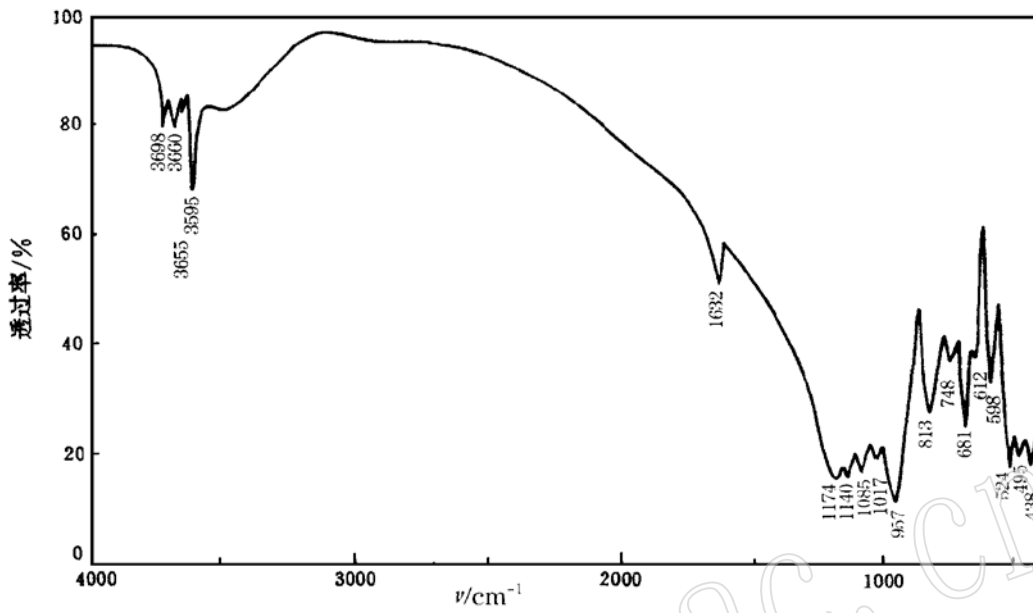


图3 雪宝顶绿柱石红外光谱图

(测试单位: 南京大学成矿作用国家重点实验室)

Fig. 3 Infrared spectrum of beryls from Xuebaoding

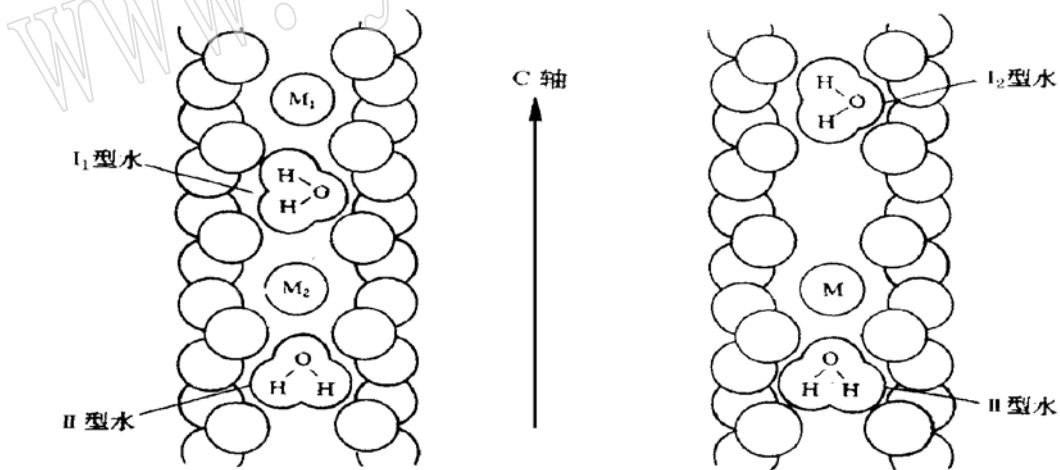


图4 绿柱石隧道中水分子的可能分布模式

$M_1, M - Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; $M_2, M - Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$

Fig. 4 Probable models of water molecules in the channel structure of beryls

大; 而热发光峰的温度则与俘获电子陷入晶格陷阱的能级深度有关, 一般生成时代较老的矿物, 俘获电子陷入较深能级的陷阱, 热发光峰的温度较高。笔者试图利用绿柱石的热发光性质来探讨其受热历史和提供一些成因信息。

一般认为,绿柱石的发光性质与晶体中的杂质离子 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等有关^[6]。雪宝顶绿柱石的热发光以单峰型和双峰型为特征(图5)。产于岩体边部接触带的绿柱石多为单峰型,发光强度相对较弱,但峰温较高,发光峰位置为 329~402 °C(高温);产于围岩裂隙中的绿柱石多为双峰型,发光强度较大,但峰温相对较低,发光峰位置为 198~230 °C(中温)、278~365 °C(高温)。由此可见,岩体边部绿柱石和围岩裂隙中的绿柱石形成时的地球化学条件略有差异,岩体边部绿柱石结晶初期,成矿溶液富含碱性组分,而过渡金属离子 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 含量较低,此时结晶形成的绿柱石含碱性离子相对较多,含与发光性质有关的杂质 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 相对较少,故热发光强度较弱;当成矿溶液进入围岩之后,随着含碱性组分矿物(如白云母)的析出,矿液中碱性组分浓度降低, Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 离子浓度增大,此时结晶形成的绿柱石含杂质 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 相对增多,热发光强度较大。同时,从发光峰差异也可以看出,由岩体边部到外围,成矿温度逐渐降低,且岩体边部绿柱石形成时间略早于围岩裂隙中的绿柱石。

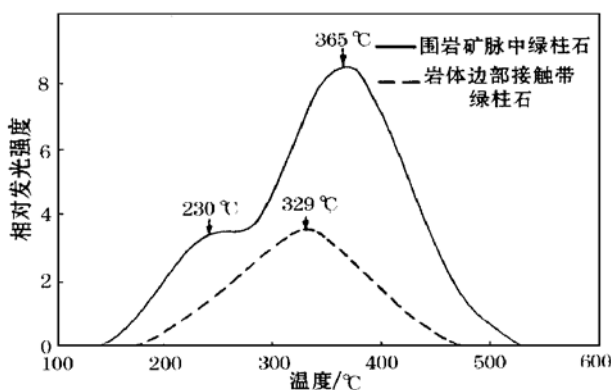


图5 雪宝顶绿柱石热释光谱图
(测试单位: 四川大学测试中心)

Fig. 5 Thermoluminescence spectrum of beryls from Xuebaoding

3 流体包裹体特征

雪宝顶绿柱石中的流体包裹体主要为气液包裹体和三相包裹体(含液态 CO_2),少数为气体包裹体。包裹体呈椭圆状、不规则状,少数呈规则的长方形、平行四边形。包裹体大小一般为 6~8 μm 。 CO_2 相所占比例约 30%~80%。包裹体无色透明,气液界面清楚。

对雪宝顶绿柱石中流体包裹体的均一温度和盐度进行了测定(表2、表3和图6),确定其均一温度范围为 265~310 °C,且集中在 270~290 °C之间,平均 288 °C。盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}}) = 2.5\% \sim 11.4\%$,平均 6.54%。

根据雪宝顶绿柱石中流体包裹体的特征及形成温度和含盐度的测定结果,并结合地质特征及绝大多数流体包裹体含 CO_2 相,认为成矿介质中含大量碳酸或碳酸气体,从包裹体形成温度可以看出,成矿溶液属气成高温热水溶液。

4 结论

(1) 雪宝顶绿柱石化学成分具富碱、水、过渡金属杂质离子以 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 为主的特点。

(2) 碱金属离子、水和过渡金属离子 Fe^{2+} 主要存在于结构隧道中。隧道水分为 I 型水和 II 型水两种, I 型水可以进一步区分为 I_1 和 I_2 两亚类。 Fe^{2+} 主要与隧道水结合成水合离子 [$\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$]。

表 2 雪宝顶绿柱石中流体包裹体均一温度测定结果

Table 2 Homogenization temperatures of fluid inclusions in beryls from Xuebaoding

包裹体 序号	大小 /μm	气相 CO ₂ 体积/ %	部分均一 温度/ °C	完全均一 温度/ °C	包裹体 序号	大小 /μm	气相 CO ₂ 体积/ %	部分均一 温度/ °C	完全均一 温度/ °C
1	9	40		290	17	6	50		289.7
2	5	30		280	18	12	30		300
3	8	50		288	19	7	80	30.2	301.2
4	10	70		310	20	6	70	29.6	305.1
5	8	50		285	21	8	80	28.7	298.3
6	7	60		282	22	5	30		285.4
7	6	70		265	23	10	60	27.1	283.7
8	4	30		281	24	8	40		289.2
9	10	80	29	265	25	6	70		294.5
10	9	70	29	271	26	10	40		272.3
11	7	60		304	27	7	40		267.9
12	12	60		287.3	28	6	30		283.5
13	7	50		292.1	29	7	30		301.5
14	6	50		292.1	30	6	60		270.6
15	10	35		295.7	31	6	50		282.6
16	8	40		315					

测试单位: 南京大学成矿作用国家重点实验室

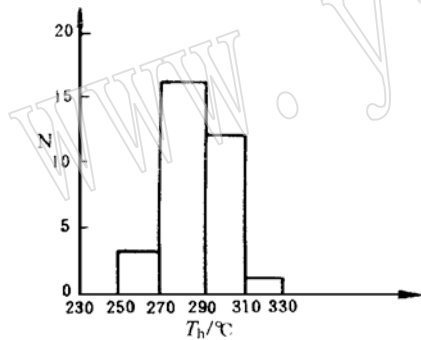


图 6 雪宝顶绿柱石中流体包裹体的均一温度频率直方图

(测试单位: 南京大学成矿作用国家重点实验室)

Fig. 6 Histograms showing homogenization temperatures of fluid inclusions in beryls from Xuebaoding

表 3 雪宝顶绿柱石中包裹体的盐度测定结果

Table 3 Salinities of fluid inclusions in beryls from Xuebaoding

包裹体 序号	大小 /μm	气相 CO ₂ 体积/ %	部分均一 温度/ °C	笼形化合物 消失温度/ °C	盐度 w (NaCl _{eq}) / %
1	10	50	17.9	4.3	11.4
2	12	40		8.2	4.1
3	10	85		5.1	9.4
4	8	30		4.5	10.3
5	10	40		5.8	8.2
6	10	30		7.9	4.6
7	12	50		9.2	2.5
8	10	25		8.7	3.2
9	12	30	12.6	7.5	5.1
10	8	25		7.0	6.6

测试单位: 南京大学成矿作用国家重点实验室。

(3) Fe³⁺ 主要占位于绿柱石 AlO₆ 八面体中的 Al³⁺ 位, 是导致雪宝顶绿柱石呈色的主要杂质离子。

(4) 产于岩体边部接触带的绿柱石的热发光为单峰型, 发光强度相对较弱, 但峰温较高; 产于围岩裂隙中的绿柱石多为双峰型, 发光强度较强, 但峰温相对较低, 可作为绿柱石的标型特征之一。这反映了由岩体边部到外围, 成矿温度逐渐降低, 且岩体边部绿柱石的形成

略早于围岩裂隙中的绿柱石。

(5) 雪宝顶绿柱石- 白钨矿脉状矿床的成矿介质含大量碳酸或碳酸气, 成矿溶液为气成高温热水溶液。

参 考 文 献

- 1 Blak A R, Isotani S, Watanabe S, *et al.* Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Phys. Chem. Mineral*, 1982, (8): 161~ 166.
- 2 Wood D L, Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *Am. Min.*, 1968, 53: 777~ 800.
- 3 Parkin K M, Loeffler B M, Burns R G, *et al.* Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine, and cordierite showing intervalence charge transfer. *Phys. Chem. Mineral*, 1977, 1: 301~ 311.
- 4 Goldman D S, Rossman G R. Channel constituents in cordierite. *Am. Min.*, 1977, 62: 1144~ 1157.
- 5 彭明生, 郑楚生, 温元凯, 等. 阿尔泰海蓝宝石的谱学研究. *矿物学报*, 1985, 5(2): 140~ 146.
- 6 Марфушин А С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. Москва, Недра, 1975.

Mineral Spectroscopic Studies of Beryls from Xuebaoding, Sichuan

Lin Jinhui, Cao Zhimin, Liu, Jing, Li Youguo

(Department of Materials Science and Engineering, Chengdu Institute of Technology, Chengdu 610059)

Zhang Yiyun, Ying Sancong

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

Key Words: beryls; crystal chemistry; mineral spectroscopy; thermoluminescence; fluid inclusion; Xuebaoding

Abstract

Studies of beryls from Xuebaoding by means of crystal chemistry, optical analysis, EPR and infrared spectroscopy indicate that beryls have high alkali ions and water content. Ferric ions(Fe^{3+}) occupy octahedral sites, whereas ferrous ions(Fe^{2+}), alkali ions and water molecules exist in the channel sites. There are two types of water molecules in the channel structure, namely I type and II type. I type water molecules can probably be further divided into two subtypes(I_1 and I_2). The combination of ferrous ions(Fe^{2+}) with water molecules in the channel structure results in hydrated ferrous ions[$\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$]. The green colour of beryls is caused by ferric ions(Fe^{3+}). The thermoluminescence strengths and peak temperatures of beryls can be regarded as the typomorphic characteristics. The deposit is genetically of hypothermal type. Ore-forming solutions have abundant acidulous water and mephitic air.