

文章编号:1000-4734(2003)04-0319-04

草莓红“绿柱石”的晶体化学研究

廖尚宜, 彭明生

(中山大学 宝石矿物材料研究所, 广东 广州 510275)

摘要:利用扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)、电子探针(EPMA)、高分辨等离子质谱仪(HR-ICP-MS)和X-射线单晶衍射仪等方法,对一种新的含高铯矿物进行了分析,发现其成分、结构和光学特征等均异于常见的含Cs绿柱石(Morganite)。它是一种含高铯属三方晶系的、新发现的宝石矿物,称此宝石矿物为草莓红“绿柱石”(Raspberry “Beryl”)。晶体化学式为: $(\text{Cs}_{0.627} \text{Na}_{0.095} \text{K}_{0.041} \text{Rb}_{0.031} \text{Ca}_{0.028})_{0.822} (\text{Be}_{2.099} \text{Li}_{0.869})_{2.968} (\text{Al}_{1.964} \text{Fe}_{0.010})_{1.974} \text{Si}_{6.040} \text{O}_{18}$ 。晶胞参数 $a = 1.59735 \text{ nm}$, $c = 2.78444 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 6.15274 \text{ nm}^3$ 。折射率 $N_o = 1.615 \sim 1.616$, $N_e = 1.607 \pm$, 双折射率为 $0.008 \sim 0.009$, S.G. 为 $3.00 \sim 3.10$ 。

关键词:绿柱石;超结构;三方晶系;马达加斯加

中图分类号:P579;TB332 **文献标识码:**A

作者简介:廖尚宜,男,1968年生,硕士研究生,矿物物理与矿物材料专业。

在2002年11月,马达加斯加中南部 Ambatofinandrahana 以西的 Mandrosonoro 村东南偏南 22.3 km 的 Ambatovita 附近的一个花岗伟晶岩中发现了一种新的含铯很高的矿物品种。由于其颜色美丽,紫粉红色很像草莓的颜色,晶形像绿柱石,我们将该宝石矿物称为草莓红“绿柱石”,与商业名 Raspberry “Beryl”保持一致。

已知带红色调的绿柱石只有两个种类,一种是碱性含量较高,富Li、Cs的粉红色绿柱石——摩根石(Morganite)^[1],一般Cs₂O含量为3.79%;另一种是不含水(或水含量低于0.002%),富Mn、Ti、Li的红色绿柱石(Bixbite)^[1~3]。但是,以往报道中的绿柱石并没有见过有像上述草莓红“绿柱石”的紫粉红色调,以及如此高含量(15.78%)的Cs。Hänni和Krzemnicki等^[4]仍然称此矿物为摩根石(Morganite),可能是错误的。初步研究发现,草莓红“绿柱石”除了晶形类似于红绿柱石外,其高折射率和其它异常光学性质等均不同于常见的红(粉红)色绿柱石,作者对此极大的兴趣,到了该矿物产地进行了实地考察和研究。

1 矿床的地理位置及地质特征

矿床位于马达加斯加中南部 Fianarantsoa 地区内的 Mandrosonoro 村东南偏南 22.3 km 的

Ambatovita 附近,而并非一般作者所指的位于 Ambatovita 或 Mandrosonoro 或其以南数千米地区^[4,5]。根据作者的观察,并与 Dr Pezzotta^[6]马达加斯加伟晶岩分类作对比,该岩体应属于复杂的锂-铯-钽(LCT)型稀有金属伟晶岩,产于花岗岩外接触带的片麻岩中。矿体呈脉状产出,十余米,长约数十米,沿褶皱轴的延伸方向成南北走向,并成45°~55°陡倾斜。矿床中交代作用如钾长石化、钠长石化和锂云母化等广泛发育,带状构造明显。

2 常规鉴定

2.1 肉眼观察

该矿物为透明至半透明,颜色与常见的粉红色含铯绿柱石不同,呈独特的紫粉红色调,且具明显多色性现象,由粉(橙)红色(平行光轴方向)至紫粉红色(垂直光轴方向)。晶体主要呈//{0001}发育的六方板柱状。常见单形为六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 、六方双锥 $p\{10\bar{1}1\}$ 和平行双面 $c\{0001\}$ 。晶体一端常成规则阶梯状凸起;而柱面上多显被熔蚀现象,并呈风化橙黄色调。其共生矿物有叶钠长石、烟水晶、黄水晶、天河石、锂云母、紫色及黄绿色锂辉石、赛黄晶和钙锂电气石(柱身外层多为深墨绿色而内层为多色)等,多为伟晶岩晚期交代作用阶段的产物。利用折射仪及电子天秤以静水称重法作验测,获得此矿物的折射率、双折射率和比重都较天然铯绿柱石和红色绿柱石为高(表1)。

收稿日期:2003-04-20

基金项目:广东省自然科学基金项目(编号:980269)

表 1 草莓红“绿柱石”与摩根石及红色绿柱石的物理性质比较

Table 1. Physical properties of raspberry “beryl”, bixbite and morganite

	N_o	N_e	$N_o - N_e$	S.G./(g/cm^3)	资料来源
天然摩根石	1.578 ~ 1.600	1.572 ~ 1.592	0.006 ~ 0.008	2.80 ~ 2.91	[7]
天然红色绿柱石	1.568 ~ 1.572	1.564 ~ 1.569	0.006 ~ 0.008	2.66 ~ 2.70	[3]
本文样品	1.615 ~ 1.616	1.607 ±	0.008 ~ 0.009	3.00 ~ 3.10	本文

2.2 偏光显微镜鉴定

将原石制成 0.03 mm 厚薄片在偏光显微镜下观察,其光学特性与绿柱石相似。其中常见愈合裂隙和平行光轴方向的细而长的管(针)状液相或气液相包裹体。矿物样品呈明显多色性。在正交偏光镜下,其干涉色低,主要为一轴晶负光性,有时出现异常二轴晶现象,2V 角很少。此外,矿物中还可可见有云母和钠长石等矿物固体包裹体。

3 晶体化学特征

3.1 能谱(EDS)分析—电子探针分析(EPMA)

将矿物样品磨成粉末通过能谱仪(EDX)作成

分分析,获得其半定量成分为 $w(SiO_2) = 68.16\%$, $w(Al_2O_3) = 19.77\%$, $w(NaO) = 1.04\%$, $w(Cs_2O) = 10.28\%$ 。

为了进一步研究草莓红“绿柱石”的化学成分及其含量,又采用了电子探针分析,在同一样品中作了 17 个点的成分分析,结果见表 2。其中 $SiO_2 < 59\%$, $Al_2O_3 < 16\%$ 。而 Cs 的含量在矿物中分布并不均匀($Cs_2O = 10.393 \sim 14.737\%$),由紫粉红色核部到粉橙色边部, Cs 的含量加,而且部分 Cs 的含量更明显高于已知绿柱石中最高铯的含量(11.3%)^[5,8]。由此可见, Cs 元素是在晶体生长晚期从外层交代“绿柱石”进入晶格而形成新的矿物种。Cs 为一种重元素,其含量增高时,矿物的折射率和比重值亦会相对于绿柱石高^[9]。

表 2 高 Cs 草莓红“绿柱石”的电子探针分析($w_B/\%$)

Table 2. Electron probe analyses of a Cs-rich raspberry “beryl” (point analysis was conducted from core to rim)

测点	Na ₂ O	Cs ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total	测点	Na ₂ O	Cs ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
1	0.40	10.39	14.82	55.92	81.53	11	0.38	13.90	15.05	57.08	86.41
2	0.43	10.58	15.14	56.29	82.44	12	0.37	14.42	15.24	56.62	86.65
3	0.44	12.49	15.58	57.67	86.19	13	0.36	14.46	15.29	57.37	87.47
4	0.44	12.68	15.58	58.27	86.96	14	0.39	14.46	15.26	58.33	88.44
5	0.38	13.10	15.78	58.62	87.88	15	0.47	14.56	15.40	58.07	88.50
6	0.46	13.29	15.36	56.71	85.82	16	0.37	14.68	15.50	57.21	87.75
7	0.43	13.49	15.48	57.45	86.84	17	0.37	14.74	15.21	57.51	87.82
8	0.43	13.61	15.57	56.14	85.74	最小	0.36	10.39	14.82	55.92	81.53
9	0.46	13.73	15.56	56.43	86.18	最大	0.47	14.74	15.78	58.62	88.50
10	0.47	13.79	15.41	57.97	87.64	平均	0.41	13.43	15.37	57.27	86.49

注:测点位置按顺序由核部至边部(中山大学测试中心)。

3.2 高分辨等离子质谱仪(HR-ICP-MS)分析

在绿柱石的化学成分中有相当含量的轻元素 Be,采用了 VG Axiom 高分辨等离子耦合质谱仪(HR-ICP-MS)作分析,获得了的下列氧化物的含量为: SiO_2 59.63%, Al_2O_3 12.1%, BeO 7.66% ~ 8.2%, Cs_2O 10.25% ~ 13.34%。证明该样品是一种含铍铯铝的硅酸盐矿物。

此外,为了解矿物中的水含量,把粉末样品加热升温至 1000 °C,得出其 H_2O 烧失量为 2.47%,

说明矿物中有相当高含量的水存在(其中可能有部分是液态水的包裹体)。

根据 HR-ICP-MS 所得分析数据,并结合 EPMA 化学成分分析,得出其元素成分的定量分析。并与无色绿柱石,红色绿柱石和粉红绿柱石(摩根石)的成分对比见表 3。由表 3 可见研究本样品中的 SiO_2 , Al_2O_3 和 BeO 等含量都较天然无色绿柱石、红色绿柱石和摩根石为低 $w(SiO_2) < 60\%$, $Al_2O_3 < 17\%$, $BeO < 9\%$ 。碱金属元素如 Li, Rb, K 和 Cs 等含量则较绿柱石矿物高。以氧原

表 3 高铯草莓红“绿柱石”与其它天然绿柱石的成分比较 ($w_B/\%$)

Table 3. Chemical analyses of the Cs-rich raspberry “beryl” and other natural beryls

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Cs ₂ O	Rb ₂ O	Li ₂ O	BeO	H ₂ O	共计
本文样品	56.43	15.56	0.13	0.04	0.46	0.30	0.24	13.73	0.46	2.02	8.16	2.47	99.96	
无色绿柱石(巴西) ^[10]	64.16	18.06			1.57			2.10	0.02	1.19	11.12	1.30	99.52	
红色绿柱石(犹他州) ^[10]	66.45	18.02	1.06	0.17		0.35			0.38	0.06	0.04	13.66	0.00	100.19
摩根石(阿富汗) ^[10]	63.29	17.76				1.23			3.79	0.05	1.30	10.79	1.10	99.31

注:本文样品由北京大学和中山大学中心实验室分析.

子为 18 计算其阳离子数,高铯草莓红“绿柱石”的晶体化学式为: $(Cs_{0.627}Na_{0.095}K_{0.041}Rb_{0.031}Ca_{0.028})_{0.822}(Be_{2.099}Li_{0.869})_{2.968}(Al_{1.964}Fe_{0.010})_{1.974}Si_{6.040}O_{18}$

3.3 X 射线分析

3.3.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析

将样品粉碎成粉末,然后置于 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪上测量,采用Cu K_{α} 源(0.154178 nm),石

墨片作单色器滤波,管压为 35 eV,管流为 25 Ma,测得 X 射线衍射图(图 3),其最强的几条衍射线 d 值为 0.3273,0.3027,0.2870 和 0.1635 nm 等,均异于其它含高 Cs 的矿物。与绿柱石的标准衍射线 d 值作比较,0.3273 和 0.2870 nm 的两条强衍射线两者基本一致。但样品中却缺失了绿柱石的 0.7980 nm 强衍射线,而多了 0.3027 和 0.1635 nm 等强衍射线,它属于超结构线。证明本样品的结构与绿柱石结构不相同。

表 4 高铯矿物的 X 射线粉末衍射数据表

Table 4. X-ray diffraction data of the Cs-rich mineral

衍射线	d/nm	I/I_0	衍射线	d/nm	I/I_0	衍射线	d/nm	I/I_0	衍射线	d/nm	I/I_0
1	0.5756	2	10	0.2453	2	19	0.1832	2	28	0.1562	2
2	0.4619	8	11	0.2308	7	20	0.1800	6	29	0.1546	3
3	0.4012	4	12	0.2271	2	21	0.1748	12	30	0.1518	8
4	0.3346	2	13	0.2228	10	22	0.1742	10	31	0.1509	4
5	0.3271	100	14	0.2214	7	23	0.1712	6	32	0.1466	5
6	0.3025	38	15	0.2154	5	24	0.1704	6	33	0.1458	5
7	0.2914	2	16	0.2064	7	25	0.1635	14			
8	0.2870	36	17	0.1998	3	26	0.1575	4			
9	0.2662	7	18	0.1839	8	27	0.1571	2			

3.3.2 X 射线单晶衍射仪法

取 0.15mm×0.10mm×0.10mm 的红色晶体,在德国 Bruker 公司生产的 Smart 1000 CCD 四圆 X 射线单晶衍射仪上,收集衍射数据的范围是在 $4.15^\circ < \theta < 26.94^\circ$ 内,以 ω - 2θ 方式扫描,在室温下收集 817 个衍射点,测得其晶胞参数和晶胞体积为:

$a = 1.5974 \text{ nm}, c = 2.7844 \text{ nm}, \alpha = \beta = 90^\circ,$

$\gamma = 120^\circ, V = 6.1527 \text{ nm}^3.$

与红色绿柱石和摩根石作比较(表 5),草莓红“绿柱石”具有较大的晶胞参数^[9,11]。研究指出其结构基本上与绿柱石相似,但当在结构中 Li 替代 Be 时,大量 Cs 的离子成有序充填于大直径孔道中,而 LiO₄ 在晶格中呈有序替代 BeO₄ 分布于结构中,导致晶体内部的对称性减低,由六方晶系变成三方晶系,形成一种新的绿柱石超结构。

表 5 草莓“绿柱石”和其他绿柱石的晶胞参数、 c/a 值和晶胞体积比较

Table 5. Cell parameters, c/a ratios and cell volumes of the raspberry “beryl” and other beryls

绿柱石品种	空间群	样本	a/nm	c/nm	c/a	V/nm^3	资料来源
红色绿柱石	$P6/mmc$	Utah no. 7 pink rim	0.9236(8)	0.9193(4)	0.9953	0.6792	Aurisicchio <i>et al.</i> ^[8]
		Utah no. 8 red centre	0.9224(3)	0.9193(2)	0.9967	0.6774	
摩根石	$P6/mmc$	Afghanistan no. 22	0.9215(3)	0.9229(5)	1.0015	0.6788	Aurisicchio <i>et al.</i> ^[8]
		Madagascar no. 18	0.9215(1)	0.9218(3)	1.0003	0.6779	
草莓红“绿柱石”	$R3c$	Madagascar M1	1.5974	2.7844	1.7432	6.1527	本文

4 结 论

(1) 草莓红“绿柱石”的化学成分和晶体结构均与天然绿柱石不同,化学成分分析表明,样本中 Cs 和 Li 的含量特别高,而 Si 和 Be 的含量则较低。由晶体紫粉红色核部到粉橙色边部,Cs 的含量逐渐增加,为晶体生长晚期从外层交代“绿柱石”进入晶格而成;X 射线粉晶和单晶衍射分析表明,由于 Be 和 Li 在绿柱石结构中有序分布而形

成超结构,使其晶胞体积增大,成为一种新的属三方晶系的天然含高铯矿物种属。

(2) 草莓红“绿柱石”形成于复杂的锂-铯-钽(LCT)型稀有金属伟晶岩中,与我国新疆阿尔泰伟晶岩有类似之处,本文首次在国内报道此宝石矿物的结构、成分和物理性能的特征,这不仅对 Cs 元素的地球化学特征,草莓红“绿柱石”宝石矿床的寻找有理论意义,而且对此种新的宝石矿物的鉴定也提供了可靠的数据。

参 考 文 献:

- [1] Sinkankas J. *Emerald and other beryls* [M]. Radnor, Pennsylvania, U.S.A.: Chilton Book Company, 1981: 665
- [2] Nassau K, Wood D L. An examination of red beryl from Utah [J]. *Am. Min.*, 1968, 53: 801-806.
- [3] Shigley J E, Foord E E. Gem quality red beryl from the Wah-Wah mountains, Utah [J]. *Gems & Gemology*, 1984, 20: 208 ~ 221.
- [4] Hänni H A, Krzemnicki M. Cesium-rich Morganite from Afghanistan and Madagascar [J]. *Journal of Gemmology*, 2003, 28(7): 417 ~ 429
- [5] Laurs B M. New saturated purplish pink Cs-“beryl” from Madagascar: preliminary analyses [J]. *Gems & Gemology*, 2003, 39: 50 ~ 54.
- [6] Pezzotta F. *Madagascar, a Mineral and Gemstone Paradise* [M]. East Hampton, CT, U.S.A.: Lapis International LLC, 2001. 16 ~ 65.
- [7] Webster R. *Gems* [M]. Oxford, Butterworth-Heinemann, 5th ed., Revised by P. Read, 1994: 128
- [8] Evans H T, Mrose M E. *Crystal Chemical Studies of Cesium Beryl* [R]. Geological Society of America Meeting, 1966. 63.
- [9] Hawthorne F C, Cerny P. The alkali-metal positions in Cs-Li beryl [J]. *Can. Min.*, 1977, 15: 414 ~ 421.
- [10] Aurisicchio C, Fioravanti G, Grubessi O, Zanazzi P F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl [J]. *Am. Min.*, 1988, 73: 826 ~ 837.
- [11] Sosedko T A. The change of structure and properties of beryls with increasing amounts of alkalis [J]. *Mem. All. Union Min. Soc.*, 1957, 86: 495.

CRYSTAL CHEMISTRY OF RASPBERRY “BERYL”

LIAO Shang-yi, PENG Ming-sheng

(Department of Geosciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Several analytical methods such as SEM-EDS, EPMA, HR-ICP-MS and X-ray single crystal diffraction are used to investigate a newly found Cs-rich mineral. It is discovered that it has a distinct chemical composition, crystal structure and optical properties, therefore it is different from normal beryl. It is concluded that it is a new Cs rich mineral, belonging to the trigonal system. It is called “raspberry beryl”. Empirical formula: $(\text{Cs}_{0.627}\text{Na}_{0.095}\text{K}_{0.041}\text{Rb}_{0.031}\text{Ca}_{0.028})_{0.822}(\text{Be}_{2.099}\text{Li}_{0.869})_{2.968}(\text{Al}_{1.964}\text{Fe}_{0.010})_{1.974}\text{Si}_{6.040}\text{O}_{18}$, unit-cell parameters: $a = 1.59735 \text{ nm}$, $c = 2.78444 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 6.15274 \text{ nm}^3$; R.I.: $N_o = 1.615 - 1.616$, $N_e = 1.607$; birefringence: $0.008 - 0.009$; S.G.: $3.00 - 3.1$.

Key words: cesium-rich raspberry beryl; madagascar; superstructure; trigonal system