

绿柱石的研究现状及地质意义

吴金铭, 胡煦阒, 李业兴

桂林理工大学地球科学院, 广西 桂林

收稿日期: 2022年8月22日; 录用日期: 2022年11月22日; 发布日期: 2022年11月29日

摘要

绿柱石是一种含稀有金属铍的六方环状铝硅酸盐矿物, 是金属铍的重要矿物来源, 更是国家战略性关键矿产资源。天然纯净的绿柱石化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, 呈无色透明状。绿柱石中常含有Cr、Fe、Ti、V、Mn等元素。在自然界中, 绿柱石是相对罕见的, 因为Be元素的缺乏, Be往往集中在大陆地壳的岩石中, 如花岗岩、伟晶岩、黑色页岩以及它们的变质等价物。文章以绿柱石的地质背景还有结构颜色成因方面对绿柱石做一个综述。本文针对前人研究成果进行了系统的梳理总结, 阐明绿柱石的地质背景、结构颜色成因等研究现状。

关键词

绿柱石, 伟晶岩, 晶体结构, 地质意义

Research Status and Geological Significance of Beryl

Jinming Wu, Xuhan Hu, Yexing Li

School of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: Sep. 22nd, 2022; accepted: Nov. 22nd, 2022; published: Nov. 29th, 2022

Abstract

Beryl is a kind of hexagonal ring aluminosilicate mineral containing rare metal beryllium. The chemical formula of natural and pure beryl is $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, which is colorless and transparent. Beryl often contains Cr, Fe, Ti, V, Mn and other elements. Beryl is relatively rare because of the lack of Be, which tends to be concentrated in rocks in the continental crust, such as granite, pegmatite, black shale, and their metamorphic equivalents. In this paper, the geological background and structural color origin of beryl are reviewed. In this paper, the previous research results are systematically summarized, and the geological background and the cause of structural color of beryl are clarified.

文章引用: 吴金铭, 胡煦阒, 李业兴. 绿柱石的研究现状及地质意义[J]. 地球科学前沿, 2022, 12(11): 1427-1433.
DOI: 10.12677/ag.2022.1211139

Keywords

Beryl, Pegmatite, The Crystal Structure, Geological Significance

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

绿柱石是全球已知五十二种含铍矿物中最丰富的矿物，重要的宝石品种是祖母绿和海蓝宝石，晶体多呈长柱状，富碱的晶体多呈短柱状，常见单体以六方柱为主，次为六方双锥，柱面上有纵纹，不含碱的晶体更明显，绿柱石常常具有形成完好的大晶体的倾向。

天然纯净的绿柱石化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ，其主要分布在伟晶岩型、云英岩型、石英脉型矿床的六方晶系矿物，呈无色透明状，具有较高的观赏价值和经济价值。目前南美洲的哥伦比亚和巴西绿柱石的质量和产量占据着世界祖母绿的主导地位[1]。在我国绿柱石主要产自新疆、青海、陕西等地[2]。

目前，国内针对绿柱石的研究主要集中在绿柱石的成因[3]、地质特征[4]、包裹体[5]、致色机制[6]等方面。而国外的研究重点主要集中在绿柱石的谱学特征[7]，包裹体的机理[8]、不同矿区的成分[9]等方面。因此本文通过国内外文献阅读及分析，系统总结了绿柱石的基本特征，通过实例将绿柱石的成因分为三种类型，对绿柱石在不同领域的应用进行总结概述，重点讨论了绿柱石的物理性质、化学成分及不同颜色特征在成岩成矿、勘探工作中的作用，为绿柱石的合理开发利用及其在地质中的指示意义提供理论依据和条件。

2. 绿柱石的颜色成因与致色因素

2.1. 绿柱石的颜色成因

绿柱石是炼铍的主要矿物原料之一，颜色亮丽饱和度高，较为纯净透明的亦可作为宝石，其中最为珍贵的是被誉为“绿柱石之王”的祖母绿，祖母绿是由 Cr^{3+} 或者 Cr^{3+} 和 V^{3+} 共同致色造成的。

Cr^{3+} 和 V^{3+} 在上大陆地壳中更常见(分别为 92 ppm 和 97 ppm)，并集中在大洋地壳和上地幔的地质岩、橄榄岩和玄武岩中，以及它们的变质等价物中。有时在沉积岩，特别是黑色页岩，也会出现较高的浓度[10]。不同的微量元素可以使绿柱石呈现不同的颜色，由此可以将其进一步细分为海蓝宝石及其他绿柱石类宝石，如金色绿柱石、金黄色绿柱石、红色绿柱石等。不同品种的绿柱石(绿宝石、海蓝宝石等)展示了各种各样的颜色，在整个历史上吸引了人类的关注。绿柱石是一种六角形环硅酸盐(环硅酸盐)，其通道通过晶体沿 c -轴心，通道直径约 0.5 nm，可被水和碱离子占据。特征颜色被认为主要是通过与晶格中的金属原子取代而产生的。那些被取代的原子仍有争议，有人认为金属离子也可能被封闭在通道中，这也有助于晶体着色。许多光谱学研究都对此进行了研究，包括红外光谱[8]，Raman 光谱，UV/Vis/NIR 光谱，电子顺磁共振和电子自旋回波谱。

2.2. 绿柱石的颜色成因

随着前人研究的不断深入被证实颜色来源于各种金属原子的加入，例如，海蓝宝石的致色主要是由绿柱石中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间价态的转换造成的，有些祖母绿中会含有 Fe^{3+} ，对颜色起着微调作用。Cr, Fe,

V 和 Mn, 这种结合是如何发生的, 它如何影响颜色, 仍然是一个争论的问题。在铁渗入的情况下, 颜色发生变化, 从海蓝宝石的特征蓝色到淡黄绿色, 最后变为深金色的金绿柱石。

金绿柱石的黄色是由于吸收波长在 450 nm 到 320 nm 处的吸收边所致。究其原因, 最初是由于 Fe^{3+} 的取代了铝离子在晶体中的位置。关于天然绿柱石晶体的进一步研究, 有人认为, 金属原子/离子也可以被困在通道中。这被认为是对绿柱石中某些颜色变化的一种解释。然而, 其他研究表明, 通道中的金属原子对着色没有任何贡献。尽管有地质和宝石学的研究, 但到目前为止, 还没有对绿柱石进行过真正原子分辨率的电子显微镜工作。源于绿柱石的脆性导致的, 这使得样品的准备和成像都很困难。墨西哥天然绿柱石的 TEM 图像可以在点阵图像中观察到, 但只给出了整体结构。挪威卑尔根大学物理系给出了天然绿柱石晶体的第一个像差校正原子分辨率高角环形暗场扫描透射电镜(STEM)图像[10]。这种技术具有极高的空间分辨率, 对比度使得区分列的平均原子序数的变化以及通道的填充成为可能。从光谱学角度看, 绿柱石中的通道可能含有碱离子。根据元素分析, 绿柱石中唯一数量较大的碱金属是 Na、Cs 和 Li。此外, 推测铁离子可并入各通道内, 然而, 根据样品中的总 Na 含量排除了如此高的 Na 离子占用率。Fe 是唯一同时具有散射能力的微量元素能够在某些通道中引起观察到的 HAADF 强度。认为通道中可见的部分或全部原子是 Fe 离子。然而, 不能排除 Na 和/或 Cs 对部分填充通道中某些对比度的贡献, 推测绿柱石的奇妙颜色是由纳米通道中的金属离子引起的。

3. 绿柱石的结构及性质

3.1. 绿柱石的结构

绿柱石是具有六元环结构的硅酸盐, 绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 结构中存在着彼此平行的硅(铝)氧四面体的六元环, 环间存在绿柱石型四面体(在绿柱石中是 $[\text{BeO}_4]$)。此外, 还存在蓝锥矿型环间八面体(图 1)。图中绿柱石的晶体结构由于绿柱石型的四面体存在, 使晶体结构呈三维架状, 每个氧离子分为两个四面体共有。因此, 绿柱石可以看成是广义的架状硅酸盐, 它的折射率和架状硅酸盐的折射率相符[4]。

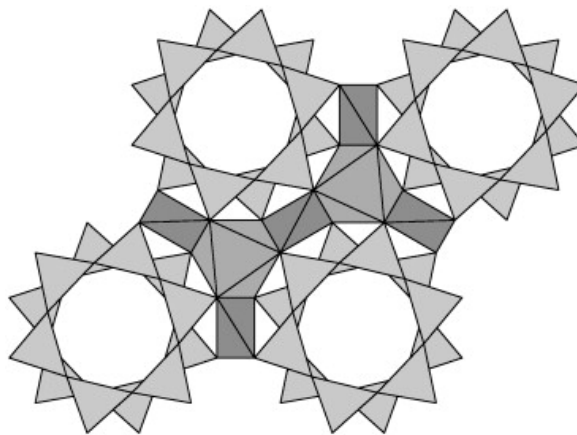


Figure 1. Crystal structure of beryl

图 1. 绿柱石晶体结构

3.2. 绿柱石的性质

绿柱石也有重折率低的特点, 具有架状硅酸盐相同的属性。绿柱石的结构中存在着管状的通道, 这些通道能保存水分子(或气体)。叶大年(1982)曾指出这种水的性质属于沸石水的性质[5]。因而, 绿柱石的一些物理化学性质取决于结构通道中的水和离子的数量[11], 随含水量增加, 折射率也就增加。绿柱石

的手标本(图 2)和海蓝宝石原石(图 3)为三脚架状的结构特征。因为四面体中的六元环都是平行排列的,因而产生负光性的晶体光学特点。其中所有矿物的光性异向指数是恒定的, $N_p-OAI = 0.98 \pm 0.01$ [12]。根据红外和 qs 拉曼光谱研究,发现 CO_2 分子垂直 c 轴排列(即垂直隧道方向),而 H_2O 分子在隧道中有两种可能的占位方式。当 H_2O 分子不与碱金属配对时,其 H-H 键平行 c 轴,即为 I 型水。碱金属离子靠近 H_2O 分子时,由于 H_2O 分子中的氧与碱金属离子相互吸引,使碱金属离子上、下的 H_2O 分子扭转, H_2O 分子 H-H 轴垂直 c 轴排列,即为 II 型水。根据对产自各地的各色绿柱石进行研究发现质量与颜色上乘的纯净蓝色海蓝宝石与其他颜色的绿柱石成分上没有什么特别大的区别,但是结构上有很大的不同,结构隧道中的 I、II 型 H_2O 分子的比值有所不同,认为如果可以人为的控制温压条件使隧道结构内的一部分水转移到 I 型 H_2O 转移至 II 型 H_2O 的位置,达到使 I、II 型 H_2O 的比值提高至 1:1 的最佳温度和压力值时,便可使大量颜色不佳价格低廉的海蓝宝石转变为珍贵的纯蓝色海蓝宝石[13]。



Figure 2. Beryl sample [12]
图 2. 绿柱石样品据文献[12]



Figure 3. Aquamarine from Xinjiang [13]
图 3. 新疆海蓝宝石原石[13]

4. 绿柱石矿床特征

4.1. 伟晶岩型矿床

绿柱石主要产于花岗伟晶岩,云英岩及高温热液矿脉中。新疆阿尔泰可可托海伟晶岩矿床已经是很重要的稀有金属矿床,铍储备量居国内之首。在未受交代的伟晶岩中,绿柱石成分基本不含碱,常与石

英, 钾长石, 微斜长石, 白云母共生。受晚期热液交代作用形成的绿柱石, 成分中含碱, 最高可达 7.23%, 这种绿柱石常与钠长石, 锂辉石, 石英, 白云母等共生。绿柱石在伟晶岩中最常见, 全部工业绿柱石和大多数绿柱石矿物都产自伟晶岩中, 伟晶岩是绿柱石最重要的围岩[14], 绿柱石是大多数伟晶岩中唯一重要的稀有元素相, 而伴生 Nb-Ta-(Sn)氧化物矿物则产于最进化的矿物, 绿柱石在块状钾长石带与白云母加石英核之间的边界上形成柱状浅绿色晶体, 或局部形成糖精和钠长石单元。EMPA、LA-ICP-MS 和 XRD 分析结果表明, 大多数情况下都存在常见的 Li, Cs-贫绿柱石, 并有少量的 Na 和少量的富 Fe, Mg。

伟晶岩具有分带性, 绿柱石一般分布在分带性很好的伟晶岩中, 根据产出情况分为四个世代: 块状微斜长石-石英组合中的巨晶绿柱石; 白云母-微斜长石-石英组合中的块状绿柱石; 内核带中的绿柱石; 晶洞中的与水晶-萤石组合共生的海蓝宝石[15]。绿柱石是一种罕见的海西期花岗伟晶岩矿物, 原生岩浆中的绿柱石晶体常见的斑片状的内分带结构表明了它的生长环境, 岩浆晚期呈现至亚固态, 然后部分溶解再沉淀。相反, 绿柱石 II 的晶体内部结构相对均一, Cs 含量低于伴生绿柱石。

针对云南麻栗坡祖母绿矿床的区域地质、矿床地质特征进行了详细的调查研究, 对其成因作了初步探讨[14]。祖母绿产于滇东南南温河变质核杂岩的变质内核中, 赋矿围岩主要为: 洒西岩组的黑云变粒岩、条带状变粒岩、片麻岩、斜长角闪岩等变质岩系和钙硅酸盐类。矿区内的祖母绿产于两种类型的构造中, 也形成两种不同成因类型的祖母绿[16]。

我国具有丰富的稀有金属矿产资源, 但由于存在伟晶岩中矿物品位低、共生情况复杂等原因, 资源开发状况并不理想。我国的锂铍资源有几个重要成矿带, 以川西地区最著名, 其中主要分布在康定甲基卡和马尔康地区[12]。各种不同成分的侵入体, 在不一样的条件下都可以形成相应的伟晶岩, 岩浆成因的伟晶岩中最具有工业价值, 分布最广的伟晶岩是花岗伟晶岩, 其次是碱性伟晶岩。

4.2. 变质伟晶岩型矿床

变质伟晶岩与变质作用有关, 是混合岩化晚期阶段伟晶岩化作用的产物。它们主要分布于地台区以及褶皱带的中间隆起带。伟晶岩脉的成分与变质相的关系密切, 反映了这类伟晶岩的形成是受地质构造, 变质作用以及围岩性质等因素控制的。变质作用对宝石级绿柱石祖母绿的成矿及生长结晶的影响往往被忽视, 但在有些矿床中, 起主导作用的却是变质因素。

根据花岗伟晶岩中云母, 长石矿物组合和稀有元素矿化特征的不同将伟晶岩分为四类九型, 且提出花岗伟晶岩各类型之间是继承和发展的演化关系, 演化的总趋势是 $\text{Ca} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{Na}$ [17]。随着伟晶岩演化的加强, 伟晶岩中云母逐渐出现黑云母 $\rightarrow$ 二云母 $\rightarrow$ 白云母 $\rightarrow$ 锂云母的演化趋势, 长石类矿物逐渐由微斜长石演化至钠长石, 花岗伟晶岩由最初的黑云母-奥长石-微斜长石型伟晶岩逐渐演化至晚期白云母-钠长石型伟晶岩和锂云母-钠长石型伟晶岩。随着钠长石或锂云母等含量的升高, 伟晶岩演化程度越高, 稀有金属成矿性越好[17]。伟晶岩中, 早期结晶的文象花岗岩带及单矿物大块微斜长石-条纹长石中, 铍的含量不会很高, 甚至比伟晶岩的母体花岗岩还要低, 要比母体花岗岩中铍的含量低, 伟晶岩早期共生组合形成的特点与铍类质同象进入这些组合的造岩矿物中的能力有限互相结合, 是决定铍在后期阶段中的主要因素。这样一来, 铍就有可能在残余的富含挥发组分的伟晶岩熔体溶液中集中起来[18]。通常在微斜长石条纹长石单矿物中形成的, 在极饱和的钠及挥发组分, 主要是 OH^- 饱和的情况下, 花岗伟晶岩的主要铍矿物绿柱石就开始结晶了, 这一结晶作用会持续到气成热液交代阶段, 且一直到分出极大的伟晶岩晚期交代组合——锂云母和云英岩为止。

5. 草莓红绿柱石的特征

草莓红绿柱石是一种近年来发现的含高锂-铯复杂的环状硅酸盐矿物, 是绿柱石族中属三方晶系的

新的矿物品种,理想化学式是 $\text{CsBe}_2\text{Li-Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$,目前国内对草莓红绿柱石的研究主要是在晶体化学上,草莓红绿柱石是近年来对绿柱石族比较新的发现,多产于马达加斯加的伟晶岩中,在复杂的岩浆流体体系中形成的,早期从岩浆的熔融体中结晶,后期再经过热液作用形成,它的成分,结构和光学特征都和含 Se 的绿柱石,也就是摩根石存在区别,它在马达加斯加中部的花岗伟晶岩的巨晶或块体石英-微斜长石带,叶钠长石带和石英核带中分布,是一种含高铯属三方晶系的新矿物。草莓红“绿柱石”是在对绿柱石进行谱学研究时发现的,它的振动光谱特征与一般的绿柱石有很明显的不同,红外谱中 Si-O 伸缩振动峰位于 1039 cm^{-1} ,两个强度近于相同的 II 型水特征伸缩振动吸收峰位于 3591 cm^{-1} 和 3545 cm^{-1} 其特征拉曼峰为 1120 cm^{-1} 和 1096 cm^{-1} 。矿物成分分析表明高铯草莓红“绿柱石”中含有较高的铯,所以说,造成谱学特征与绿柱石的 II 型水不同的红外吸收峰的原因可能与隧道中富含 Cs 离子有关[19]。

6. 在地质学中存在的意义

铍是一种广泛应用于各种特殊应用领域和工业应用领域的轻质金属元素,具有高刚度-重量比、耐极端温度和高导热性等独特的化学和物理性能[19]。高纯度铍金属主要用于军事和国防工业领域;铍与铜、镍、铝及其他金属的合金,可用于航空航天、汽车制造、电子信息以及医疗设备等方面;以氧化铍为主要成分的氧化铍陶瓷,具有高导热系数和高绝缘的特性,广泛应用在导弹制导系统、雷达应用以及高性能半导体部件中。绿柱石是深成岩系统和变质环境中的主要含铍矿物,而羟硅铍石和硅铍石矿物是近地表火山成因和赋存碳酸盐岩矿床中存在的主要矿物[20]。目前,铍矿主要产自羟硅铍石和绿柱石两种矿物中。虽然羟硅铍石中氧化铍的理论含量为 40%左右,但实际开采的矿石氧化铍含量仅有 0.69%;绿柱石氧化铍的理论含量为 14%,但实际开采的氧化铍含量能达到 10%~12%,所以绿柱石是商业价值较高的含铍矿物。

7. 结论

绿柱石矿物年龄对于研究伟晶岩的形成构造背景、伟晶岩成因及建立矿床成矿模式有着极其重要的意义。随着深入研究不同产地的绿柱石成岩成矿及包裹体颜色等的成因,为含绿柱石矿产的寻找和进一步开发服务,对绿柱石晶格缺陷颜色成因及结构剖析等方面研究,为人工合成和颜色改善提供帮助。宝石级别的绿柱石是重要的宝石矿物,在彩色宝石市场上,祖母绿的定价是独一无二的,因为颜色饱和和亮丽,绿柱石的开采对珠宝市场也有着积极的作用。

参考文献

- [1] Ottaway, T., Wicks, F., et al. (1994) Formation of the Muzo Hydrothermal Emerald Deposit in Colombia. *Nature*, **369**, 552-554. <https://doi.org/10.1038/369552a0>
- [2] 武用. 含锂铍的萤石矿尾矿中锂铍高效提取新工艺[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
- [3] 任伟, 汪立今, 李甲平. 电子探针和 X 射线衍射仪测定新疆祖母绿宝石[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 179-181.
- [4] 周起凤, 秦克章, 唐冬梅, 王春龙, 马留锁. 东秦岭卢氏稀有金属伟晶岩的绿柱石矿物学特征及其指示意义[J]. 岩石学报, 2019, 35(7): 1999-2012.
- [5] 熊欣, 丁欣, 李建康, 李鹏, 邓静仪, 张珈铭. 川西甲基卡花岗伟晶岩的锂铍成矿作用过程——来自 308 号脉流体包裹体的约束[J]. 岩石学报, 2022, 38(2): 323-340.
- [6] 刘佳, 刘芳丽, 王雅玫, 刘芬, 何翀. 一种含赤铁矿包裹体绿柱石的谱学特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2019, 21(4): 19-24.
- [7] Isotani, S., Ana, R.B., et al. (2010) UV Optical Absorption Spectra Analysis of Beryl Crystals from Brazil. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 1501-1508. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.12.029>
- [8] Peter, B., Jana, F., et al. (2021) Beryl Crystal Chemistry and Trace Elements: Indicators of Pegmatite Development and Fractionation (Damara Belt, Namibia). *Lithos*, **404-405**, Article ID: 106441.

- <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106441>
- [9] Michallik, R.M., Wagner, T. and Fusswinkel, T. (2021) Late-Stage Fluid Exsolution and Fluid Phase Separation Processes in Granitic Pegmatites: Insights from Fluid Inclusion Studies of the Luumäki Gem Beryl Pegmatite (SE Finland). *Lithos*, **380-381**, Article ID: 105852. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105852>
 - [10] Arivazhagan, V., Schmitz, F.D., Vullum, P.E., Van Helvoort, A.T.J. and Holst, B. (2017) Atomic Resolution Imaging of Beryl: An Investigation of the Nano-Channel Occupation. *Journal of Microscopy*, **265**, 245-250. <https://doi.org/10.1111/jmi.12493>
 - [11] 曲梦. 新疆阿尔泰可可托海海蓝宝石的宝石矿物学研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
 - [12] 潘海华. 云南麻栗坡祖母绿宝石矿物学及产地特征研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
 - [13] 崔师源, 申佳奇, 许博. 三个产地海蓝宝石的宝石矿物学特征[J]. 中国宝玉石, 2022(4): 2-8+14.
 - [14] 张世涛, 冯明刚, 等. 云南省麻栗坡县祖母绿矿区的地质特征及成因初探[J]. 地质科技情报, 1999, 18(1): 51-54.
 - [15] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 易发成, 董发勤. 复杂伟晶岩铝硅酸盐矿物晶体结构与表面特性和可浮性的关系[J]. 金属矿山, 2017(8): 12-19.
 - [16] 黄文清, 倪培, 等. 云南麻栗坡祖母绿的矿物学特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34(1): 103-109.
 - [17] Uher, P., Chudík, P., Bacík, P., *et al.* (2010) Beryl Composition and Evolution Trends: An Example from Granitic Pegmatites of the Beryl-Columbite Subtype, Western Carpathians, Slovakia. *Journal of Geosciences*, **55**, 69-80. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.060>
 - [18] 阮青锋, 张良钜, 张昌龙, 雷威, 饶灿, 廖宝丽, 曾伟来. 绿柱石的成因与特征的研究[J]. 矿产与地质, 2008(3): 265-269.
 - [19] 李乐广, 王连训, 田洋, 马昌前, 周芳春. 华南幕阜山花岗伟晶岩的矿物化学特征及指示意义[J]. 地球科学, 2019(7): 2532-2550.
 - [20] 付玉蕾, 史淼, 刘钊, 等. 摩根石宝石学特征及其颜色成因分析[J]. 河北地质大学学报, 2021, 44(5): 32-38.