

# 云南麻花坪钨铍矿床蓝柱石的鉴定特征及成分与成因分析

贾福东<sup>1,2</sup>, 张长青<sup>1\*</sup>, 化志新<sup>3</sup>, 姜德波<sup>1</sup>, 李宝龙<sup>1</sup>, 孙嘉<sup>1</sup>

1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037
2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871
3. 香格里拉市虎跳峡鑫磊钨业有限责任公司, 云南 迪庆 674402

**摘要** 通过薄片鉴定、能谱分析、激光拉曼光谱、电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析(LA-ICP-MS), 研究了云南麻花坪钨铍矿的蓝柱石矿物成分、镜下鉴定特征和拉曼光谱特征, 探讨了不同产出环境的蓝柱石成因以及蓝柱石呈现出不同颜色的原因。结果表明, 蓝柱石的化学成分简单, 除主量元素外, 所含微量元素种类少且含量低, 可能是由蓝柱石相对简单的晶体结构所致。不同于一般蓝柱石中的低 F 含量特征, 结晶于高度富氟环境中的麻花坪蓝柱石 F 含量相对较高, 表明 F 可以替代晶体结构中的一 OH 位进入蓝柱石。通过对比产于大理岩中的蓝色蓝柱石和产于变质碎屑岩中的无色蓝柱石的分析结果, 发现除铁元素之外, 其他致色元素含量较低, 且蓝色蓝柱石中 Fe 含量明显高于无色或白色蓝柱石, 表明 Fe 是蓝柱石的致蓝色元素, 但致蓝色的 Fe 在蓝柱石中的存在状态仍不清楚, 需进一步研究。镜下观察显示, 两种不同产出状态的蓝柱石均保留绿柱石的假象, 推测可能均由绿柱石蚀变产生, 其中产于变质碎屑岩一侧的蓝柱石可能由绿柱石在温度降低时直接蚀变而来; 产于大理岩中的蓝柱石形成温度则相对更低, 在成矿晚期, 伴随着富钾流体的加入, 产生了蓝柱石和白云母的共生矿物组合。镜下观察和拉曼光谱均能简单有效地识别蓝柱石。显微镜下, 蓝柱石呈无色-浅蓝-浅橙黄色, 多色性明显, Ng-浅蓝绿或浅紫红, Nm-浅粉蓝或浅橙黄, Np-无色, 晶体多呈半自形-自形的板柱状, 具一组完全解理, 正中-正高突起, 斜消光, 消光角  $Ng \wedge c = 41^\circ \sim 44^\circ$ ,  $Np \wedge a = 10^\circ \sim 13^\circ$ , 正延性, 最高干涉色一级紫红-二级蓝绿, 双折射率 0.020, 二轴晶正光性, 光轴角  $48^\circ$ 。蓝柱石的拉曼特征峰有 3 588, 3 577, 1 060, 907, 638, 571, 393, 255 和  $174 \text{ cm}^{-1}$ , 可作为识别蓝柱石的依据。

**关键词** 蓝柱石; 鉴定特征; 成分; 拉曼光谱; 颜色成因

**中图分类号:** P575.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3185-08

## 引言

铍作为典型的陆地壳元素之一, 是目前已知 112 种含铍矿物的重要组成成分<sup>[1]</sup>。常见含铍矿物包括绿柱石、蓝柱石、硅铍石、羟硅铍石、金绿玉、日光榴石、塔菲石等, 它们多形成于岩浆结晶分异晚期和火山作用后期的热液作用过程, 通常与花岗伟晶岩和含黄玉的流纹岩成因关系密切<sup>[2-5]</sup>, 这些矿物提供了满足人类需求的电子、航空航天和武器制造等大部分工业用铍和含铍宝石资源。

蓝柱石是一种含铍铝硅酸盐矿物, 化学式为  $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$ , 最早于 1785 年在巴西发现, 并于 1792 年被分类命

名<sup>[6]</sup>。在此后的很长一段时间内都被认为是一种罕见的矿物, 随着在云英岩、花岗伟晶岩、阿尔卑斯型裂隙脉和变质岩等多种地质环境中的发现<sup>[5, 7-8]</sup>, 陆续在哥伦比亚、俄罗斯、坦桑尼亚、津巴布韦、奥地利、爱尔兰等多地出现蓝柱石的报道。蓝柱石属于单斜晶系( $P21/a$ ,  $Z=4$ ), 晶胞参数  $a = 4.763(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.29(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.618(5) \text{ \AA}$ ,  $a : b : c = 0.333 : 1 : 0.323$ ,  $\beta = 110^\circ 15'$  和  $V = 309.3 \text{ \AA}^3$ , 密度  $2.99 \sim 3.115 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[9]</sup>, 自然光下, 蓝柱石通常呈无色、白色、浅绿-黄绿色和浅蓝-深蓝等色, 玻璃光泽, 透明-半透明, 白色条痕, 性脆, 贝壳状断口, 具一组  $\{010\}$  完全解理,  $\{110\}$  和  $\{001\}$  两组不完全解理, 摩氏硬度 7.5。蓝柱石分子由互相结合的  $\text{BeO}_3(\text{OH})$  四面体和  $\text{SiO}_4$  四面体组成平行于  $a$  轴延伸

收稿日期: 2019-08-15, 修订日期: 2019-12-19

基金项目: 深地资源项目(2016YFC0600305), 国家自然科学基金项目(41672093, 41602103)资助

作者简介: 贾福东, 1990 年生, 中国地质科学院与北京大学联合培养博士研究生 e-mail: jiafudong009@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: zqchangqing@163.com

的之字形复链,链与链之间通过共棱的  $\text{AlO}_2(\text{OH})$  扭曲八面体连接<sup>[10]</sup>(图 1)。

实验岩石学表明,尽管蓝柱石本身具有较为宽广的 P-T 稳定域,在早期结晶环境中可以产出,但通常作为晚期结晶矿物产于中低温环境中,由金绿玉和绿柱石等早期含铍矿物在温度和压力降低的条件下转变而来,由于蓝柱石只有在铝活度较高、低碱、相对低硅的环境中才能稳定存在<sup>[5, 7, 11-12]</sup>,因此可以作为铝活度、酸碱度和硅饱和程度的指示矿物。此外,由于蓝柱石矿物结构中含有 OH,其形成和消失会伴随水的消耗和产生,对其他矿物的熔融有重要影响,并能很好地指示流体活动,参与热液矿床成矿过程。因此,蓝柱石的相关性质研究对于理解相关矿物和铍元素的物理化学行为,

以及对认识稀有金属矿床成矿作用均有重要意义。此外,随着人们消费水平和生活品位的提高,越来越多的人开始关注稀有宝石矿物,蓝柱石在市场上已有出现,品质较好的蓝柱石价格甚至超出同等级别的祖母绿,并被人们称为“蓝色的祖母绿”,但与之形成鲜明对比的是与蓝柱石相关的研究资料极其匮乏,前人多关注蓝柱石基本的宝石学、晶体结构以及高温高压实验的研究<sup>[4, 11-14]</sup>,对成岩成矿过程中蓝柱石的行为缺少研究工作。此外,高昂的研究成本和相对苛刻的实验条件给人们认识蓝柱石带来了一定困难。因此,运用常规手段对蓝柱石的研究不仅能为研究该矿物的成因和相关成矿过程提供资料积累,而且有助于提高人们快速鉴别这种稀有宝石的能力。

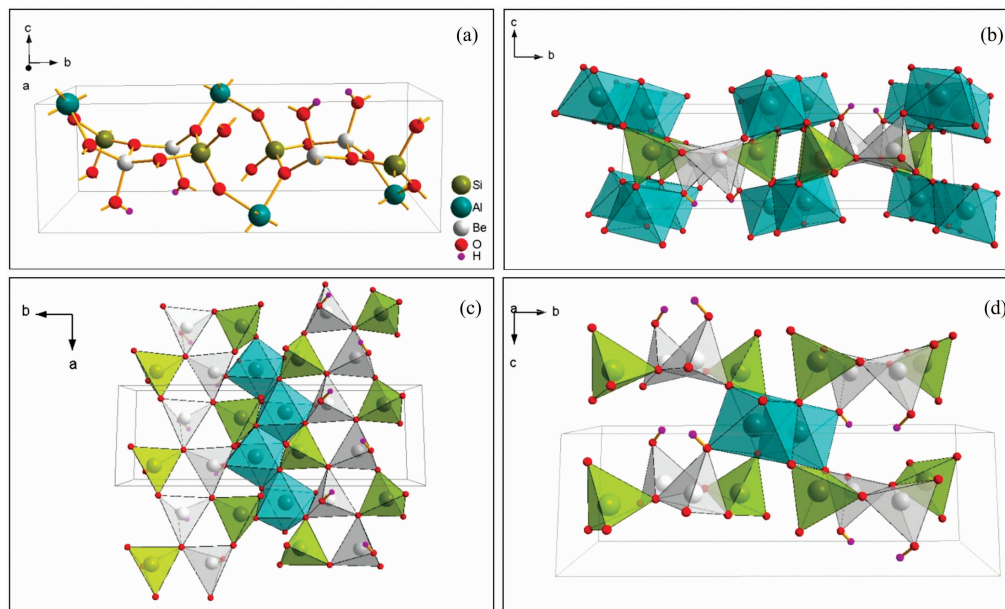


图 1 蓝柱石的晶体结构(晶体参数数据引自文献[10])

(a): 球棍模型; (b), (d): 沿[100]方向的投影; (c): 沿[001]方向的投影

Fig. 1 Projections of euclase structure (crystal parameter data from Ref. [10])

(a): Ball-and-stick model; (b), (d): Projection along [100]; (c): Projection along [001]

本工作通过偏光镜对云南麻花坪铍矿中蓝柱石的观察,给出蓝柱石的镜下鉴定特征;通过能谱、拉曼光谱分析、电子探针测试以及 LA-ICP-MS 原位分析,得到蓝柱石的化学成分和其他鉴别特征,并探讨了蓝柱石及其不同颜色的成因。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

麻花坪铍矿床位于云南省香格里拉市,矿化类型主要包括发育在变质碎屑岩中的石英-黑钨矿脉型矿化和发育在大理岩中的白钨矿-绿柱石-萤石-云母脉型矿化。用于测试的样品分别取自两侧不同矿化类型的矿石,样品双面剖光。其中,产于变质碎屑岩中的蓝柱石呈半透明-不透明的无色-乳白色,与石英和黄铁矿共生;产于大理岩中的蓝柱石呈半透明的浅蓝色,与云母、萤石和少量羟硅铍石共生(图 2)。

### 1.2 仪器和方法

显微镜下薄片鉴定的方法经济、快捷和有效。鉴于蓝柱石的镜下特征鲜有报道,对蓝柱石进行了详细的镜下观察与描述,薄片观察在 Zeiss Axio Scope A1 型显微镜下完成。

能谱分析在中国地质科学院矿产资源研究所 Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜上进行,测试条件为:加速电压 15 kV,束流范围 4 pA~20 nA,二次电子相分辨率 1.0 nm。激光拉曼分析用中国地质科学院矿产资源研究所的 Renishaw System-2000 显微共焦激光拉曼光谱仪,激发激光波长 514.53 nm,激光功率 20 mW,激光束斑最小直径 1  $\mu\text{m}$ ,光谱分辨率 1~2  $\text{cm}^{-1}$ 。

电子探针分析在中国地质科学院矿产资源研究所矿物学与微束分析实验室完成,采用 JXA-8230 型电子探针能谱仪。测试条件为:定量加速电压 15 kV;束斑直径 5  $\mu\text{m}$ ;工作电流 20 mA;标准样品为天然矿物或合成氧化物的国家标准。

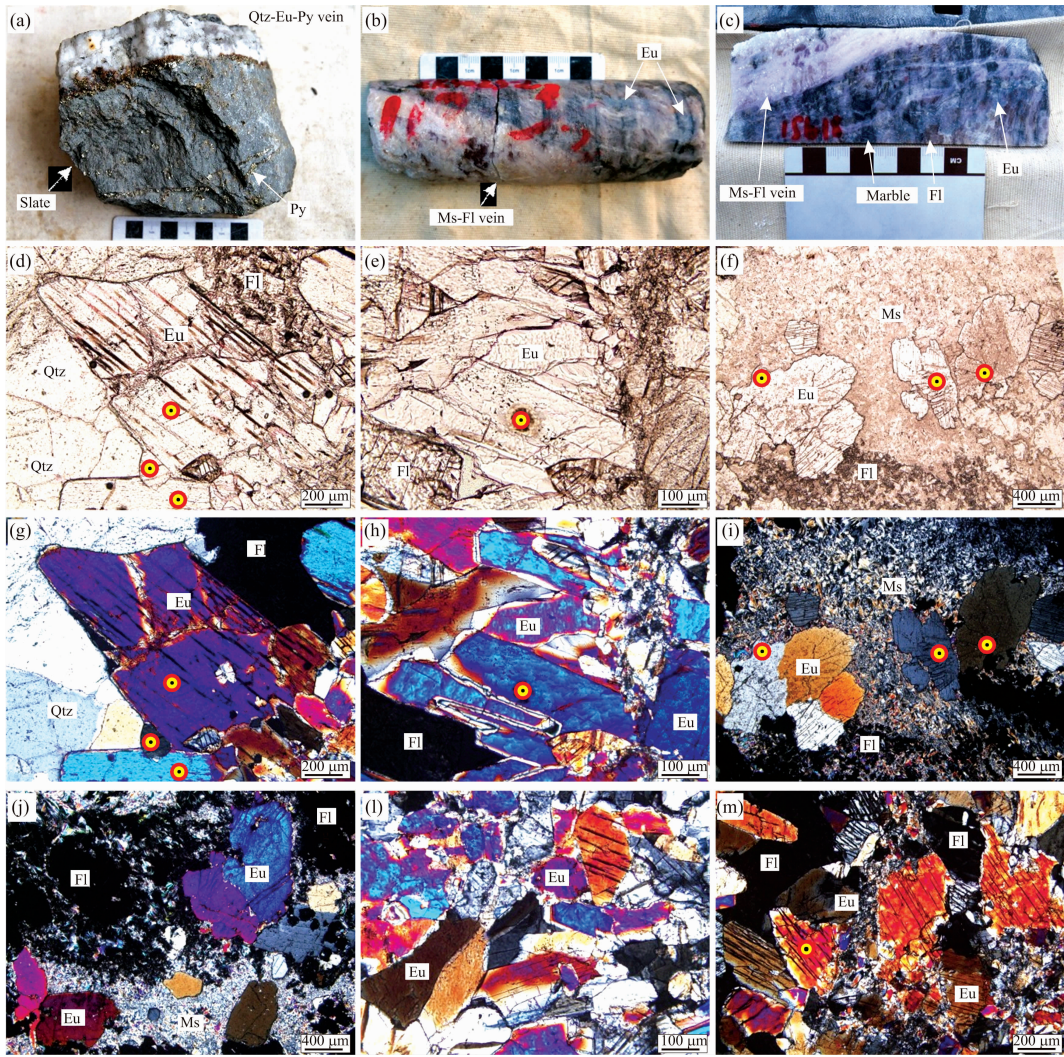


图 2 蓝柱石手标本及镜下照片

(a): 变质碎屑岩中的石英-蓝柱石-黄铁矿脉, 蓝柱石呈无色-白色; (b-c): 大理岩中的蓝柱石-萤石-白云母, 蓝柱石呈浅蓝色; (d-f): 单偏光; (g-m): 正交光; Eu: 蓝柱石; Py: 黄铁矿; Qtz: 石英; Fl: 萤石; Ms: 白云母

Fig. 2 Photographs and micrographs of euclase

(a): Colorless and white euclase from clastic metasedimentary rocks; (b-c): Light blue euclase from marble; (d-f): Mono-polarized light; (g-m): Cross-polarized light; Eu: Euclase; Py: Pyrite; Qtz: Quartz; Fl: Fluorite; Ms: Muscovite

原位微量元素分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心矿物微区分析实验室利用 LA-ICP-MS 完成。激光剥蚀系统为 CetacAnalyte HE, ICP-MS 为 Agilent 7900。激光剥蚀束斑直径 30 μm, 频率为 8 Hz, 激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气。对分析数据的离线处理采用 ICPMS DataCal 软件。矿物微量元素含量利用参考玻璃 NIST610, NIST612, GSC-1G, GSD-1G 和 BCR-2G 作为外标、本工作电子探针实验数据作为内标的方法进行定量计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蓝柱石的镜下特征

蓝柱石在薄片呈无色-浅蓝紫色、浅橙黄色, 多色性明

显, Ng-浅蓝绿或浅紫红, Nm-浅粉蓝或浅橙黄, Np-无色。多呈半自形-自形的板柱状, 具一组完全解理, 正中-正高突起, 斜消光, 消光角  $Ng \wedge c = 41^\circ \sim 44^\circ$ ,  $Np \wedge a = 10^\circ \sim 13^\circ$ , 正延性, 最高干涉色一级紫红-二级蓝绿, 双折射率 0.020, 二轴晶正光性, 光轴角  $48^\circ$  (图 2)。

### 2.2 能谱及拉曼光谱分析

能谱分析结果显示, 蓝柱石只有 O, Al 和 Si 三个峰 (O 峰和因样品表面镀膜而显示的 C 峰除外), 除 Be 因不在检测范围无法检测外, 也未检测到其他元素, 表明蓝柱石分子内其他元素的含量较低。相比于同产自麻花坪矿床的绿柱石, 能谱图中尚出现 Na 峰和 Mg 峰, 表明绿柱石中所含元素种类较蓝柱石更为复杂 (图 3)。归一化后的元素重量百分比 O 为 62.89%, Al 为 17.99%, Si 为 19.12%, 除去 Be 以及可能部分被 F 等卤素替代的 OH 位, 在误差范围内与蓝柱石理

想分子式中 O 为 64%，Al 为 21.6%，Si 为 22.4% 的比例一致。蓝柱石的拉曼峰主要分布在 150~600, 900~1 100 以及 3 550~3 600  $\text{cm}^{-1}$  三个频率区间，主要特征峰值有 3 588, 3 577, 1 058~1 061, 906~909, 637~640, 571, 393, 255,

232 和 174  $\text{cm}^{-1}$ ，其中 3 577 和 3 588  $\text{cm}^{-1}$  为羟基峰(图 4)，其峰位与分布特征与前人描述的一致<sup>[14-15]</sup>。光谱特征符合标准蓝柱石的特征峰，证实该矿物为蓝柱石。

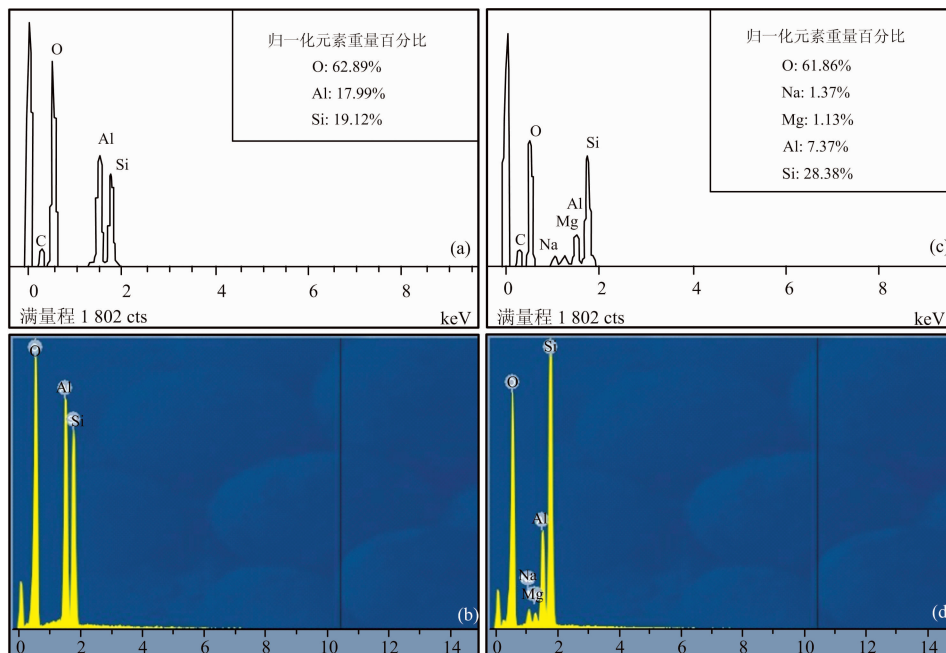


图 3 麻花坪矿床中蓝柱石 (a, b) 与绿柱石 (c, d) 的能谱图  
Fig. 3 Energy spectra of euclase (a, b) and beryl (c, d)

2.3 电子探针及 LA-ICP-MS 分析

受电子探针测试条件的限制，不能区分同一元素的不同价态，因此 Fe 含量均以 FeO 表示，但不排除有 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。同样，V 以 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示。电子探针不能分析原子量小于 4 的元素，因此 Be 元素的含量无法获得，电子探针也无法检测到矿物结构中是否存在 H<sub>2</sub>O。本文采取蓝柱石标准分子式 BeAlSiO<sub>4</sub>(OH)，除去 OH，以 O 原子数为 4，阳离子数为 3，阳离子电荷数为 9，计算出 BeO 的百分数和晶体化学式中各元素的阳离子数；由于 F 和 Cl 等卤素只能替换 OH 位置，故取 n(OH)=1-n(F, Cl)，计算出 OH 含量，计算结果(表

1)显示蓝柱石的成分为 Be<sub>1.017~1.031</sub>Al<sub>0.942~0.966</sub>Si<sub>1.019~1.063</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>0.948~0.991</sub>(F, Cl)<sub>0.009~0.052</sub>，接近蓝柱石的理想化学成分。电子探针分析结果显示，蓝柱石中除含少量 Fe 和 Ti 外，其余金属元素含量均较低；F 含量 0.12%~0.68%，替代蓝柱石中 OH 位置。LA-ICP-MS 分析结果表明，蓝柱石除含少量的 Fe, Ti, V 和 Ca 外，成分相对单一，稀土元素及其他大部分微量元素的含量均低于检测限，主量元素 Na, Mg, P, K, Ca 和 Mn 的含量大部分也极低或低于检测限(表 2)。其中，呈淡蓝色的蓝柱石较无色蓝柱石有更高含量的 Fe，更低含量的 V 和 Ga。

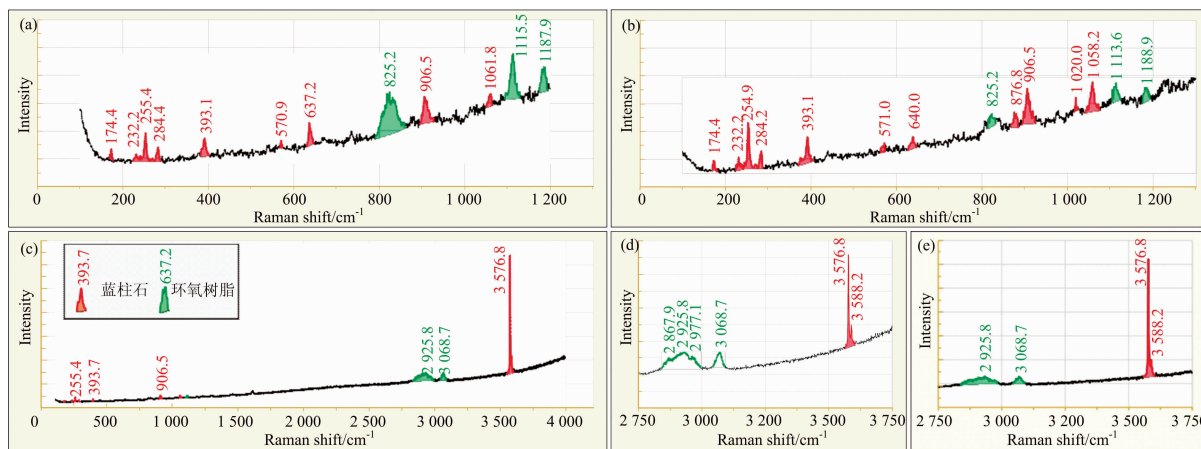


图 4 麻花坪矿床蓝柱石的拉曼光谱特征  
Fig. 4 Raman spectra of the euclase from Mahuaping deposit

## 2.4 蓝柱石的成分

传统的湿化学法和电子探针分析表明蓝柱石成分极为纯净, 仅有时存在极少量的 Fe, Ti, Ga 等金属杂质元素, F 在蓝柱石中的含量也较为有限<sup>[8]</sup>。本文分析显示蓝柱石中所含元素种类较少且含量低, 绿柱石中常见的 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Sc, V, Cr, Mn, Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 等元素在蓝柱石中均不发育, 这可能是由于蓝柱石缺少类似绿柱石的通道结构所

决定的。绿柱石含有典型的通道结构, 一方面这些通道可以提供容纳其他元素的空间, 另一方面, 通道所容纳的碱金属可补偿因非等价元素替换产生的电价不平衡<sup>[5]</sup>。一般情况下, 硅氧四面体中 Si 的位置较难发生替代, 易发生替代的是铍氧四面体的 Be 位和铝氧八面体的 Al 位。从类质同像替代的离子电价是否相等的角度, 可以将类质同像划分为等价类质同像和异价类质同像两类。由于 Be<sup>2+</sup> 半径小(0.35 Å),

表 1 蓝柱石电子探针数据  
Table 1 EPMA data of the euclase from Mahuaping

颜色 编号	无色-白色蓝柱石					浅蓝色蓝柱石					
	M16-1	M16-2	M16-3	M16-4	M16-5	ZK3-1	ZK3-2	ZK3-3	ZK3-4	ZK3-5	ZK3-6
Na <sub>2</sub> O	0	0.08	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0
MgO	0	0.02	0.01	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.39	33.39	33.33	33.42	33.40	33.32	33.40	33.54	33.83	33.70	33.66
F	0.48	0.28	0.19	0.16	0.12	0.68	0.23	0.24	0.21	0.27	0.22
K <sub>2</sub> O	0	0.03	0.02	0	0.01	0	0	0	0.02	0.02	0
SiO <sub>2</sub>	43.27	42.79	42.84	42.71	42.69	42.36	42.36	42.29	42.43	42.81	43.11
CaO	0	0.03	0.01	0.01	0	0.02	0.01	0.02	0.04	0	0.01
MnO	0.01	0.01	0.02	0	0.01	0	0.02	0	0	0	0.04
CuO	0.01	0	0	0	0.03	0.02	0.02	0	0	0.02	0.01
FeO	0	0	0	0	0	0.01	0.05	0.06	0.03	0	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.04	0	0	0.01	0	0	0	0.17	0	0	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0.04	0.03	0.06	0.02	0.03	0	0.04	0.02	0.03	0.02
MoO <sub>3</sub>	0	0	0.03	0.12	0.01	0	0.02	0	0	0.06	0.01
Cl	0	0	0.01	0.00	0	0	0	0	0	0.00	0.00
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0.01	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0.01	0.02	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01
Rb <sub>2</sub> O	0	0.01	0	0	0	0	0.02	0	0.01	0.01	0
Cs <sub>2</sub> O	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0
BeO	18.01	17.65	17.83	17.86	17.76	17.63	17.60	17.65	17.60	17.83	17.94
H <sub>2</sub> O	6.11	6.22	6.26	6.27	6.29	6.02	6.24	6.23	6.25	6.22	6.24
Total	101.33	100.55	100.59	100.65	100.35	100.07	99.97	100.25	100.46	100.98	101.26
Na	0	0.004	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0	0.001	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	0.966	0.952	0.942	0.953	0.952	0.95	0.952	0.953	0.964	0.96	0.959
F	0.037	0.021	0.014	0.012	0.009	0.052	0.018	0.018	0.016	0.02	0.017
K	0	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0
Si	1.063	1.035	1.028	1.033	1.032	1.024	1.024	1.019	1.026	1.035	1.043
Ca	0	0.001	0	0	0	0.001	0	0.001	0.001	0	0
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.001
Cu	0	0	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0
Fe	0	0	0	0	0	0	0.001	0.001	0.001	0	0
Ti	0.001	0	0	0	0	0	0	0.003	0	0	0
P	0	0.001	0.001	0.001	0	0.001	0	0.001	0	0.001	0
Mo	0	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0.001	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
OH	0.963	0.979	0.986	0.988	0.991	0.948	0.982	0.982	0.984	0.98	0.983
Be	1.031	1.019	1.027	1.029	1.026	1.024	1.022	1.022	1.017	1.024	1.026

其他半径较大的二价离子通常难以与其发生等价类质同像。Be 常可与 Li 发生异价类质同像替换,但由于两者的价态不同,必然需要电荷补偿,绿柱石通道中的 Na, K 和 Cs 等元素便扮演了平衡电价的角色。绿柱石结构中铝氧八面体的 Al 位除可被  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{V}^{3+}$  等价类质同像替代外,尚可被  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  异价类质同像替代,但为了保持电中性,发生异价类质同像时需要额外带电离子来平衡电价,通道位置的碱金属离子便起到了该作用。因此,蓝柱石中元素成分单一的原因可能取决于它相对简单的晶体结构,从而缺少可容纳其他元素的位置或缺少容纳提供电价补偿的离子的空间。此外,不同于前人认为的一般蓝柱石中 F 的含量极低<sup>[8]</sup>,产于麻花坪的蓝柱石中 F 含量最高可达 0.68%,这可能是由于成矿流体极为富氟导致的。

## 2.5 颜色成因分析

决定矿物颜色的因素主要有离子内部电子跃迁、离子间电荷转移、能带间电子跃迁、色心致色和假色等几个方面。自然光下蓝柱石以无色、白色、浅绿-黄绿色和浅蓝-深蓝等颜色最为常见。人们对蓝柱石颜色呈现多样性的原因存在不同的认识,Gübelin 通过电子探针分析无色和深蓝色蓝柱石,检测到致色元素仅有铁,且深蓝色蓝柱石中铁含量较无色或浅色高,认为三价铁是导致蓝柱石呈蓝色的原因(数据由作者通过电子探针分析测得,由于电子探针无法区分电价,因

此该观点的可信度有待商榷),并指出色心也可能会对蓝柱石的颜色产生影响<sup>[16]</sup>。Mattson 等认为蓝柱石中发生的  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Ti}^{4+}$  间电荷转移效应是导致蓝柱石呈现蓝色的原因<sup>[17]</sup>。Guedes 等通过电子顺磁共振分析蓝色和无色蓝柱石,结果显示蓝色蓝柱石中的全铁含量明显高于无色蓝柱石,而两者的三价铁含量相近,得出蓝色蓝柱石中二价铁含量更高的结论<sup>[18]</sup>。因此,虽然有研究认为蓝柱石呈现蓝色的原因是由三价铁引起的,但大部分学者认为蓝柱石中更高的二价铁含量是导致其呈现蓝色的原因。

分析结果显示,蓝柱石中除 Be, Al, Si 和 O 外,仅有 Fe, Ti, V 和 Ga 高出检测限,致色元素有铁、钛、钒元素。由于 V 和 Ga 的含量极低,对致色的作用基本可以忽略;两种颜色蓝柱石中 Ti 含量差异亦不明显,仅有 Fe 元素表现出明显差异,且蓝色蓝柱石中铁含量明显高于无色蓝柱石,表明高 Fe 含量可能是蓝柱石呈现蓝色的原因。至于究竟是  $\text{Fe}^{3+}$  还是  $\text{Fe}^{2+}$  致使蓝柱石呈现蓝色仍不得而知。尽管大部分学者更倾向于认为  $\text{Fe}^{2+}$  是导致蓝柱石呈现蓝色的原因,但至今为止人们并未在蓝柱石中检测到  $\text{Fe}^{2+}$  的存在,即便假设确实是  $\text{Fe}^{2+}$  在起作用,那么  $\text{Fe}^{2+}$  在蓝柱石中是如何存在的仍不清楚,因此,关于蓝柱石呈现蓝色的原因仍需进一步的研究。

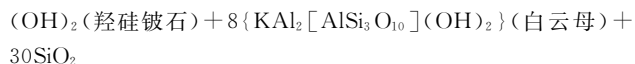
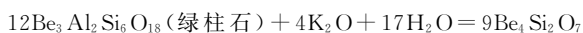
表 2 蓝柱石 LA-ICP-MS 分析元素含量结果( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  单位为  $\times 10^{-2}$  其余为  $\times 10^{-6}$ )

Table 2 Contents of elements ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2 \times 10^{-2}$ , the others  $\times 10^{-6}$ ) analyzed by LA-ICP-MS

颜色	样品编号	Be	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Ti	V	Fe	Ga	V+Ti
无色-白色 蓝柱石	M16-1	67095	36.9	44.4	14.34	3.76	48.17	3.94	18.1
	M16-2	65481	37.5	44.3	16.25	4.27	32.57	4.03	20.52
	M16-3	66670	37.1	44.4	13.53	2.42	64.41	3.03	15.96
	M16-4	66478	36.2	45.3	77.1	3.73	34.59	3.9	80.83
	M16-5	66411	36.2	45.3	19.14	5.26	59.23	2.76	24.4
	M16-6	66391	36.4	45.1	34.7	0.84	82.5	0.9	35.54
浅蓝色 蓝柱石	ZK3-1	66490	36	45.5	26.19	1.51	125.29	1.67	27.7
	ZK3-2	67345	35.8	45.4	16.32	1.42	178.13	1.95	17.74
	ZK3-3	66543	36.1	45.4	67	0.77	214.32	1.04	67.76
	ZK3-4	66218	36.4	45.2	23.79	2.07	156.78	1.27	25.86
	ZK3-5	65928	36.7	44.9	23.26	2.53	120.38	2.16	25.79
	ZK3-6	66393	37.2	44.4	31.82	1.16	151.31	1.88	32.99

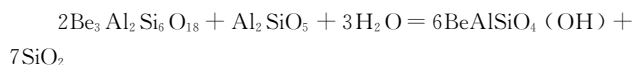
## 2.6 蓝柱石的成因

在大多数地质环境中,外部施加的化学势控制着铍矿物的稳定性,铍矿物及其矿物组合可能是最为有用的物理化学条件变化的指标<sup>[11]</sup>。BeO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  (BASH)体系平衡和热力学实验表明,含铍矿物对温度反应敏感,对压力则相对迟钝<sup>[4, 11]</sup>,在 P-T 图解中变化曲线有较陡的斜率(图 5)。镜下观察显示,产于麻花坪矿床的两类蓝柱石均保留有绿柱石的假象,暗示蓝柱石可能由绿柱石转变而来。Strand 首次报道了蓝柱石可由绿柱石转换而来<sup>[19]</sup>,产于挪威 Iveland 花岗伟晶岩中的蓝柱石保留有绿柱石的假象,并伴生羟硅铍石和白云母,绿柱石在碱和水的加入后发生下述反应:



上述反应中,当外界提供的钾不足以使绿柱石中全部的铝转化为白云母时,便产生蓝柱石。Barton 通过 BASH 相平衡和热力学实验证实:在 300~400 °C 时,绿柱石可以被蓝柱石替代;200~300 °C 时,绿柱石则转变成蓝柱石或羟硅铍石的矿物组合<sup>[11]</sup>。

结合上述分析,产于变质碎屑岩中的蓝柱石与石英共生,矿物组合简单,推测蓝柱石由绿柱石在 300~400 °C 直接蚀变而来,可能经由下述反应形成:



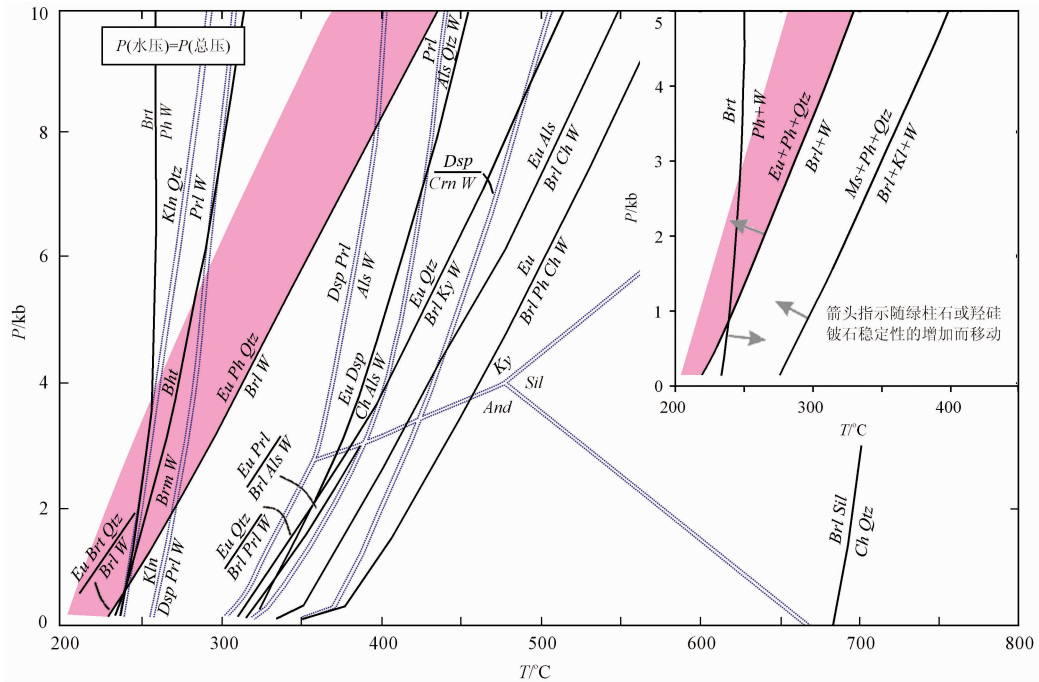


图 5 BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的 P-T 图解 (据文献[11])

Brt: 羟硅铍石; Brl: 绿柱石; W: 水; Kln: 高岭石; Brm: 铍石; Dsp: 硬水铝石; Prl: 叶蜡石; Bht: 羟铍石; Ph: 硅铍石; Als: 硅酸铝; Ch: 金绿玉; Crn: 刚玉; And: 红柱石; Ky: 蓝晶石; Sil: 矽线石

Fig. 5 P-T projection of phase relationship in the BASH system (modified from Ref. [11])

Brt: Bertrandite; Brl: Beryl; W: Water; Kln: Kaolinite; Brm: Bromellite; Dsp: Diaspore; Prl: Pyrophyllite; Bht: Behoite; Ph: Phenacite; Als: Aluminum silicate; Ch: Chrysoberyl; Crn: Corundum; And: Andalusite; Ky: Kyanite; Sil: Sillimanite

产于大理岩一侧的蓝柱石与白云母、萤石和石英共生，推测可能在 250~350 °C 时，由于碱质的加入，绿柱石中的铝与钾结合，产生大量的白云母，其反应式为：



### 3 结论

(1) 偏光显微镜下，蓝柱石多色性明显，Ng-浅蓝绿或浅紫红，Nm-浅粉蓝或浅橙黄，Np-无色，多呈半自形-自形的板柱状，具一组完全解理，正中-正高突起，斜消光，消光角 Ng∧c=41°~44°，Np∧a=10°~13°，正延性，最高干涉色一级紫红-二级蓝绿，双折射率 0.020，二轴晶正光性，光轴角

48°。

(2) 拉曼光谱是一种简单有效的识别蓝柱石的方法，蓝柱石的主要拉曼特征峰值有 3 588, 3 577, 1 060, 907, 638, 571, 393, 255 和 174 cm<sup>-1</sup>。

(3) 蓝柱石的成分简单，所含微量元素种类少、含量低，原因可能是它的相对简单的晶体结构。富氟环境中结晶的蓝柱石可以有较高含量的 F。

(4) 蓝柱石中的铁元素可能是致使其呈现蓝色的原因，Fe 在蓝柱石结构中的存在状态仍需进一步研究。

(5) 产于变质碎屑岩中的蓝柱石可能由绿柱石在温度降低时直接蚀变而来；产于大理岩中的蓝柱石则可能形成温度相对更低，由于富钾流体的加入，产生了蓝柱石和白云母的共生矿物组合。

### References

[ 1 ] Grew E S, Hazen R M. American Mineralogist, 2014, 99(5-6): 999.  
 [ 2 ] Lindsey D. Economic Geology, 1977, 72(2): 219.  
 [ 3 ] Burt D M, Sheridan M F, Bikun J V, et al. Economic Geology, 1982, 77(8): 1818.  
 [ 4 ] Barton M D, Young S. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, 50(1): 591.  
 [ 5 ] Černý P. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2002, 50(1): 405.  
 [ 6 ] Sharp W N. American Mineralogist; Journal of Earth and Planetary Materials, 1961, 46(11-12): 1505.  
 [ 7 ] Stockmayer S. The Journal of Gemmology, 1998, 26(4): 209.  
 [ 8 ] Grew E S. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2002, 50(1): 487.  
 [ 9 ] Mrose M E, Appleman D E. Zeitschrift für Kristallographie, 1962, 117(1-6): 16.

- [10] Hazen R M, Au A Y, Finger L W. *American Mineralogist*, 1986, 71(7-8): 977.
- [11] Barton M D. *American Mineralogist*, 1986, 71(3): 277.
- [12] Franz G, Morteani G. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 50(1): 551.
- [13] LI Qian, YIN Ya-qing, ZHANG Tian-yang(李倩, 殷雅晴, 张天阳). In *Proceedings of 2013 China Gems & Jewelry Academic Conference(2013 中国珠宝首饰学术交流会论文集)*, 2013. 72.
- [14] TANG Jun-jie, LIU Xi, XIONG Zhi-hua, et al(唐俊杰, 刘曦, 熊志华, 等). *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry(矿物岩石地球化学通报)*, 2014, 33(3): 289.
- [15] Hofmeister A M, Hoering T C, Virgo D. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1987, 14(3): 205.
- [16] Gübelin E J. *Gems & Gemology*, 1978, 16(4): 104.
- [17] Mattson S M, Rossman G R. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1987, 14(1): 94.
- [18] Guedes K J, Krambrock K, Pinheiro M V B, et al. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2006, 33(8-9): 553.
- [19] Strand T. *Norsk Geol Tidssk*, 1953, 31: 1.

## Identification Characteristics, Composition and Genesis of Euclase in Mahuaping Tungsten-Beryllium Polymetallic Deposit in Yunnan Province, Southwest China

JIA Fu-dong<sup>1, 2</sup>, ZHANG Chang-qing<sup>1\*</sup>, HUA Zhi-xin<sup>3</sup>, LOU De-bo<sup>1</sup>, LI Bao-long<sup>1</sup>, SUN Jia<sup>1</sup>

1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China
3. Shangri-la Tiger-leap Xinlei Tungsten Mining Industry, LLC, Diqing 674402, China

**Abstract** Identification characteristics, composition and genesis of natural blue and colorless euclases from Mahuaping W-Be deposit, Yunnan, China are investigated by the polarizing microscope, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis, Raman spectroscopy, electron microprobe analysis and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICPMS). The results indicate that the chemical composition of euclase is simple, and this can be attributed to its simple crystal structure. Crystallized in the fluorine-rich environment, the fluorine concentration in euclase from Mahuaping is higher than that of other regions. Total iron content in the blue sample is much higher than the colorless one suggesting that the high Fe may explain the blue color of euclase. Both of the euclases from metamorphic clastic rocks and marbles are preserved pseudomorphs of beryl which imply that they are the alteration products of beryl. Euclase intergrowth with quartz from metamorphic clastic rocks may attribute to the direct alteration of beryl as the temperature went down. While the euclase coexisted with muscovite from marble is formed due to the addition of K-rich fluid at lower temperatures. It is simple and effective to identify euclase by optical microscopic observation and Raman spectrum analyses. Euclase is colorless and displays distinctive light blue to light orange pleochroic color under the microscope and has perfect cleavage. It is a biaxial positive mineral with positive elongation and positive middle to the high protuberance, and with the birefringence value of 0.020 and the axial angle amounted to  $2V=48^\circ$ . The extinction angle of euclase are of  $Ng \wedge c=41^\circ\sim 44^\circ$ ,  $Np \wedge a=10^\circ\sim 13^\circ$  and the highest interference color is first-order purplish red to second-order blue to green. The characteristic Raman peaks of euclase include 3 588, 3 577, 1 060, 907, 638, 571, 393, 255 and  $174\text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords** Euclase; Identification characteristics; Composition; Raman spectra; Color genesis

(Received Aug. 15, 2019; accepted Dec. 19, 2019)

\* Corresponding author