

DOI: 10.3724/j.1000-4734.2025.45.032

CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2025.45.032

天然日光榴石的高压单晶X射线衍射、拉曼光谱和DFT计算研究

胡凯兰¹, 秦霏^{1*}, 杨科²

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国科学院上海高等研究院 上海同步辐射光源, 上海 201204)

摘要: 日光榴石 (Helvine, $\text{Be}_3\text{Mn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$) 是重要的含铍日光榴石族矿物, 鉴于金属铍作为关键战略资源的重要地位, 对日光榴石及其同族矿物的研究具有重要意义。在以往对日光榴石的研究中, 实验压力较低, 更高压力下的研究还未有过, 故本研究基于单晶X射线衍射、拉曼光谱和密度泛函理论计算, 探究了日光榴石在300 K条件下, 最高压力至24.9 GPa的高压行为和弹性振动特性。结果显示, 在实验压力条件下日光榴石结构稳定, 未发生相变, 原位拉曼实验结果也验证了这一点。得到晶胞参数: $a=b=c=8.1844(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=548.2(1)$ Å³, 状态方程: $V_{T0}=550.5(3)$ Å³, $K_{T0}=121(3)$ GPa, $K'_{T0}=4.2(3)$ 。本研究还对天然日光榴石单晶在100~1100 cm⁻¹区域内的特征峰进行了定性描述, 进一步丰富了对该矿物内部结构与振动模式的认识。

关键词: 日光榴石; 高压实验; 单晶X射线衍射; 拉曼光谱

中图分类号: P575.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-4734(2025)02-0234-08

第一作者: 胡凯兰, 女, 2000年生, 硕士研究生, 从事矿物物理学及实验岩石学研究工作。

E-mail: 2001220097@email.cugb.edu.cn。

Investigation of the high-pressure behaviors of natural helvine by using the single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and DFT calculation

HU Kailan¹, QIN Fei^{1*}, YANG Ke²

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Shanghai Advanced Research Institute, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

Abstract: Helvine ($\text{Be}_3\text{Mn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$) is an important beryllium-containing mineral of the helvine group. Given the crucial status of the metal beryllium as a key strategic resource, it is of great significance to study helvine and its related congener minerals. Previous studies of helvine were carried out at the relatively low experimental pressures. No research of helvine was conducted at relatively high pressures. Therefore, in this study, by using the single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy analysis, and the Density Functional Theory (DFT) calculation, we have investigated the high-pressure behaviors and elastic vibrational properties of helvine under conditions of high pressures (up to 24.9 GPa) and 300 K. The results show that the structure of helvine remains stable and no phase transition of helvine occurred under the experimental pressures, which is also confirmed by the in-situ Raman experimental results. The obtained unit cell parameters of helvine are: $a=b=c=8.1844(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=548.2(1)$ Å³, with the equation of state: $V_{T0}=550.5(3)$ Å³, $K_{T0}=121(3)$ GPa, $K'_{T0}=4.2(3)$. This study also provides a qualitative description of the characteristic peaks with Raman shifts varying from 100 cm⁻¹ to 1100 cm⁻¹ for natural helvine single crystals. It further enhanced the understanding of the internal structure and vibrational mode of helvine.

收稿日期: 2025-01-16。

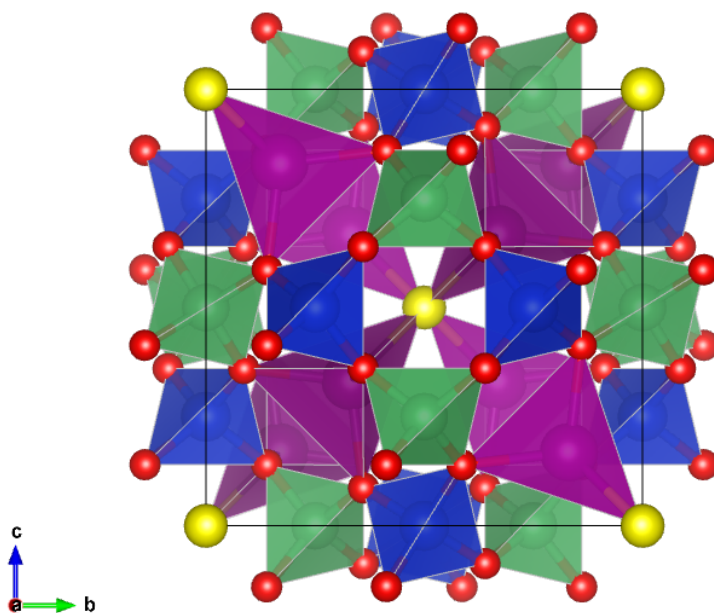
基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 42202040)。

*通信作者, E-mail: fei.qin@cugb.edu.cn。

Keywords: helvine; high-pressure experiments; X-ray diffraction of single crystal; Raman spectroscopy

日光榴石 (Helvine), 是一种架状含铍硅酸盐矿物, 其理想化学式为 $\text{Be}_3\text{Mn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{S}$, 其中 Mn^{2+} 可以被 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 类质同象替代, 形成相对应的铍榴石和锌日光榴石两种亚种^[1]。日光榴石一般存在于接触交代变质岩中, 也常出现在花岗岩、伟晶岩、矽卡岩等岩石中, 作为岩浆期后矿物, 常与磁铁矿、萤石、石榴石等矿物伴生^[2-5]。金属铍作为一种至关重要的战略资源, 在军工及冶金领域中是不可或缺的材料。当前, 绿柱石作为提取铍元素的关键原料来源, 其铍含量高达14.1%。日光榴石的含铍量理论值为13.52%, 然而, 鉴于其开采成本较高且产量有限, 日光榴石并未能成为提取铍的主要矿物。近年来, 已有国外学者成功研究出在日光榴石族矿物中提取铍的新方法^[6], 这使得日光榴石在未来有可能成为提取铍的主要矿物。

近几十年, 许多学者也对日光榴石及同族矿物进行了广泛的矿物学研究。1927年Tom Barth等测出了其晶体结构, 但因相似的物理性质, 被误认为是石榴石, 后续才被确定为新矿物^[7]。Hassan和Grundy^[8]认为日光榴石与方钠石晶体结构相似, 并确定空间群为 $P3n$, 确认日光榴石的结构是铍氧四面体和硅氧四面体组成的, 铍氧四面体与硅氧四面体通过共用顶点氧原子在晶胞的各个面上以四元环形式连接, 在角顶方向两种四面体相互连接成六元环, 六元环与四元环相互连接形成 β 笼, 形成了日光榴石的架状结构 (图1)。他们还认为提出的晶体结构模型可以完全适用于不同化学组分的日光榴石族矿物^[9]。Antao^[10]利用电子探针和X射线粉晶衍射 (XRD) 对日光榴石族三个端元的矿物晶体结构进行了研究, 发现Be-O-Si键角, M-O键长以及铍氧四面体和硅氧四面体转角会随着晶胞参数产生线性变化, 揭示这与结构中金属阳离子的大小有关。还有学者对结构中 $[\text{MnO}_3\text{S}]^{6-}$ 潜在的电子相互作用、磁性与温度的关联度进行了探讨^[11]。近些年有关日光榴石压力效应的研究鲜有报道, 只有Yasuhiro与Yoshio^[12]在1985年利用单晶衍射技术, 研究了 4.5×10^6 kPa压力下对日光榴石结构的影响。结果表明, BeO_4 四面体在 3×10^6 kPa时发生突然体积收缩, 收缩了大约3.2%, SiO_4 四面



注: 紫色多面体代表 $[\text{MnO}_3\text{S}]^{6-}$; 蓝色多面体代表硅氧四面体; 绿色多面体代表铍氧四面体; 黄色圆球代表硫原子; 红色圆球代表氧原子。

图1 日光榴石结构图^[5]

Fig. 1. Crystal structure of helvine^[5]

体大约有1.4%的体积扩张。对于更高压力条件下日光榴石的详细晶体学结构还未有报道，其在更高压力下的结构压缩性和弹性行为等还有待进一步深入。

因此，在本研究中，我们采用单晶X射线衍射技术和第一性原理计算方法，对300 K及约25 GPa条件下的日光榴石进行了原位单晶结构测定。通过高压拉曼光谱实验，首次获取了日光榴石在高压环境下的振动特性，并对其特征峰进行了定性分析。本研究深入探究了日光榴石在高压条件下的晶体学行为，旨在为未来日光榴石及其同族矿物在极端条件下的结构和振动特性研究提供参考。

1 原材料与实验方法

1.1 样品准备

本文选取的原材料为天然的暗红色日光榴石（Helvine）单晶样品，关于其具体成分信息，可参照徐思涵^[13]针对内蒙古黄岗梁地区日光榴石所开展研究中的样品成分信息。本研究所用样品与徐思涵所研究样品的产地相同。实验使用砧面直径为300 μm 的对称型金刚石压腔（Symmetry-type Diamond Anvil Cell）。筛选出结晶程度完好的样品将其打磨抛光至约15 μm 厚度，用于后续高压测试。实验用铌片先预压至38 μm ，在压痕中心使用激光钻孔方法钻一个直径约为150 μm 的圆孔作为样品腔，再将打磨好的日光榴石晶体与金箔一起放入样品腔，样品尺寸大约为(40×40×15) μm^3 。完成装样后，在北京高压科学研究中心完成充气步骤，选用氖气为传压介质，金为压标物质，显微镜下完成充气的样品腔如图2所示。在样品数据采集前后，分别采集了各压力下金的XRD图谱。

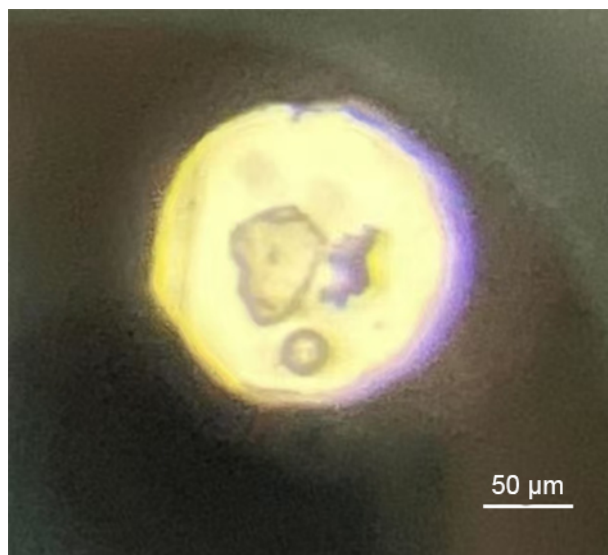


图2 常温常压条件下样品腔的镜下视图

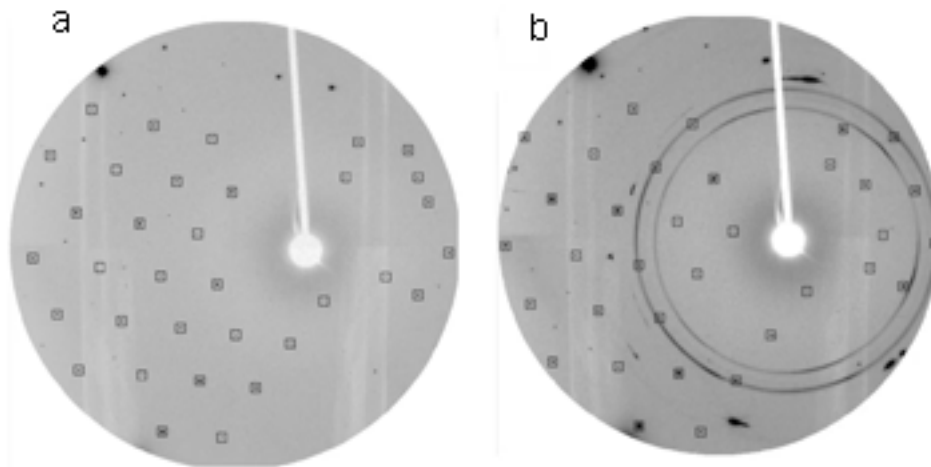
Fig. 2. Microscopic view of the sample chamber under room temperature and pressure

1.2 实验方法

1.2.1 原位单晶X射线衍射实验

高压单晶X射线衍射实验在上海光源的BL15U1-硬X射线微聚焦及应用线站完成，单晶衍射实验的数据采集在室温条件下进行，最高压力达到约22.6 GPa。在单晶XRD实验中，单色光的波长为0.6199 Å，聚焦到样品上的光斑直径<10 μm ，每个衍射谱的曝光时间为10~40 s之间。用CeO₂标准

来校准样品到探测器的距离^[14]。通过GSE_ADA和Unitcell单晶处理软件将二维原始图像转换为一维衍射谱图(图3), 通过计算得到各压力下日光榴石的晶胞参数^[15], 并利用EoSFit7_GUI^[16]和Origin软件进行后续数据处理。



a. 日光榴石在0.5 GPa压力下的衍射图; b. 日光榴石在22.6 GPa压力下的衍射图。

图3 日光榴石在0.5 GPa和22.6 GPa压力下的衍射图

Fig. 3. Diffraction patterns of helvite at 0.5 GPa and 22.6 GPa

1.2.2 原位拉曼实验

高压拉曼实验在北京大学地球与空间科学学院的环境矿物学实验室(Environmental Mineralogy Laboratory)完成, 所用仪器型号为Renishaw inVia Reflex激光拉曼光谱仪。激发光源选择波长为532 nm的二极管泵浦固态激光(Diode-pumped solid-state, DPSS), 使用50倍的莱卡物镜将激光聚焦在样品上, 光斑直径约为1.5 μm 。在拉曼实验中我们使用300 μm 砧面的超低荧光金刚石压砧, 样品准备步骤与XRD实验基本一致, 对铌垫片进行预压, 预压痕厚度约为40 μm , 激光在压痕中心钻一个直径约为160 μm 的孔作为样品腔, 实验选用氖气为传压介质, 利用红宝石进行压力校准, 使用CCD(Charge Coupled Device)探测器记录背散射信号, 光谱分辨率约 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 。室温条件下, 压力逐渐加载至约24.9 GPa, 本实验波长采集范围为100~1100 cm^{-1} , 每个谱的曝光时间为180 s。利用Peakfit软件对拉曼光谱进行寻峰, Origin软件进行拟合等操作^[17]。

1.2.3 DFT计算

理论计算利用基于密度泛函理论DFT(Density Functional Theory)的第一性原理计算方法, 采用广义梯度近似GGA(Generalized Gradient Approximation)方法在Materials Studio软件CASTEP模块中完成。交换关联势能函数采取GGA中的PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)函数, 使用norm-conserving赝势法, 截断能为600.00 eV的平面波来描述电子波函数, 自洽迭代过程采用布里渊区中 $6 \times 6 \times 6$ 个k点。在300 K下, 从0.49到22.6 GPa条件下进行几何优化, 计算总能量的自洽收敛精度为 10^{-8} eV/atom , 最大位移偏差为 $2 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, 原子间的相互作用收敛精度为0.05 eV/ $\text{\AA}$, 最大应力偏差是0.05 GPa。

2 结果与讨论

2.1 单晶X射线衍射实验

在室温条件下, 天然日光榴石的单晶XRD数据采集压力间隔约为3 GPa, 最高压力达到约22.6 GPa

(表1)。将得到的实验数据利用GSE_ADA软件进行单晶衍射数据指标化, 并利用Unitcell软件分析得到日光榴石的空间群为 $P3n$, 晶胞参数为 $a=b=c=8.1844(6) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V_0=548.2(1) \text{ \AA}^3$, 与之前Yasuhiro Kudoh等^[12]的研究数据: $a=b=c=8.294(7) \text{ \AA}$ 相比略小百分之一。

表 1 不同压力下日光榴石的晶胞参数

Table 1. Cell unit parameters of helvine under different pressures

实验数据			DFT计算		
p/GPa	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	p/GPa	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0.5	8.184 41	548.32	0.49	8.235 79	558.62
3.2	8.127 68	536.91	2.18	8.201 94	551.76
6.2	8.067 24	525.52	3.86	8.169 86	545.31
10.4	7.998 46	511.7	5.55	8.139 38	539.23
12.8	7.959 65	504.29	7.23	8.1103	533.47
15.4	7.917 22	496.27	8.92	8.082 53	528.01
18.4	7.879 43	489.2	10.61	8.055 91	522.81
19.6	7.861 05	485.78	12.85	8.022 13	516.26
22.6	7.825 04	479.14	14.54	7.997 92	511.6
			16.79	7.967 05	505.7
			19.03	7.937 59	500.11
			21.84	7.902 57	493.52
			22.97	7.889 04	490.99

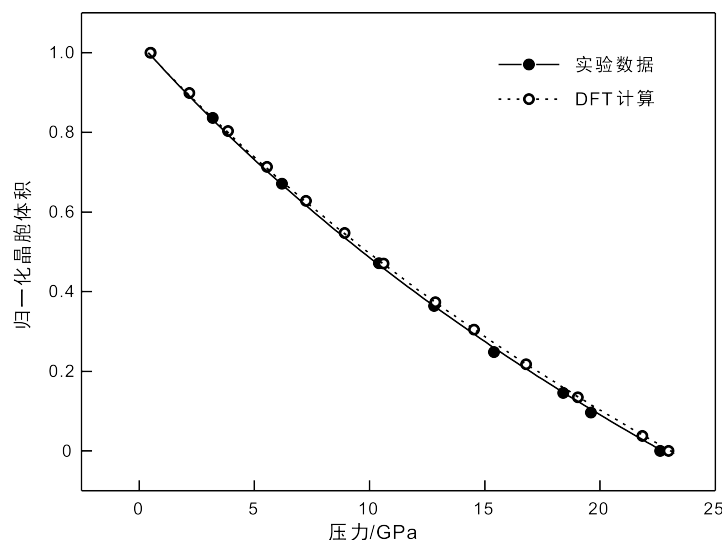
随后利用EoSFit7_GUI软件, 利用误差加权最小二乘法将 p - V 数据进行三阶Birch-Murnaghan状态方程(BM3-EoS)拟合^[18,19], 得到: $V_{T0}=550.5(3) \text{ \AA}^3$, $K_{T0}=121(3) \text{ GPa}$, $K'_{T0}=4.2(3)$, K_{T0} 、 K'_{T0} 和 V_{T0} 分别为压力为零时的体积模量、体积模量微熵和单胞体积。Ulman^[20]等利用DFT模拟计算了0 GPa, 0 K条件下方钠石Sodalite的状态方程: $V_{T0}=676.85(7) \text{ \AA}^3$, $K_{T0}=70.15(2) \text{ GPa}$, $K'_{T0}=4.46(3)$ 。二者均属于架状硅酸盐结构且具有相同的空间群 $P3n$, Ulman未发现方钠石在模拟实验条件压力范围内发生结构相变。

2.2 第一性原理计算

为了更加深入地验证XRD实验结果, 我们采用了DFT方法进行理论计算, 获取了日光榴石的E-V数据。随后, 利用BM3-EoS对这些数据进行拟合, 得到: $V_{T0}=560.70(1) \text{ \AA}^3$, $K_{T0}=130.88(8) \text{ GPa}$, $K'_{T0}=4.190(8)$ 。值得注意的是, 相较于实验结果, DFT计算所得的体积模量略高, 偏差约为1.5%。为了更直观地展示数据的一致性, 我们对两组数据进行了归一化处理, 具体结果如图4所示。可以清晰地看出, 归一化后的理论计算结果与单晶实验结果高度吻合。

2.3 拉曼光谱实验

通过将本实验所得谱图与RRUFF网站(<https://rruff.info>)的来自美国北卡罗莱纳州克利夫兰县国王山区富特矿区的日光榴石样品拉曼图谱进行细致对比, 发现二者的谱峰在位置、形状以及强度方面基本一致(图5), 此结果与徐思涵等^[13]的研究结果基本相符。但以上用于与本实验对比的研究结果均在常温常压下获得, 且近些年有关日光榴石的研究文献中对其拉曼光谱的描述很少, 缺少高压下的相关研究。因此, 本文首次对日光榴石的高压拉曼光谱进行了定性测量。图6为日光榴石在



注: XRD实验归一化曲线用黑色实线表示, DFT计算曲线用黑色短划线表示, 黑色圆代表XRD实验数据点, 黑色圆圈代表DFT数据点。

图4 归一化晶胞体积随压力 p 变化的曲线

Fig. 4. The curve for variation of normalized cell volume versus pressure p

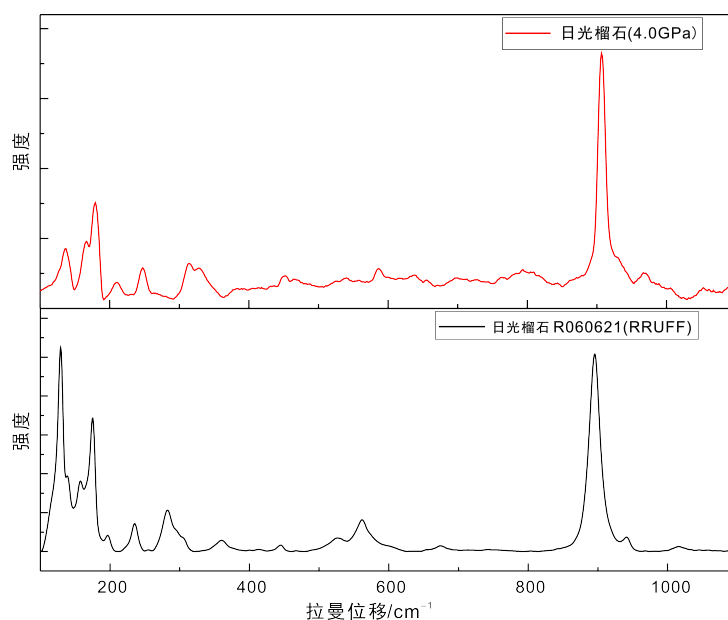


图5 日光榴石拉曼实验图谱与RRUFF数据库对比

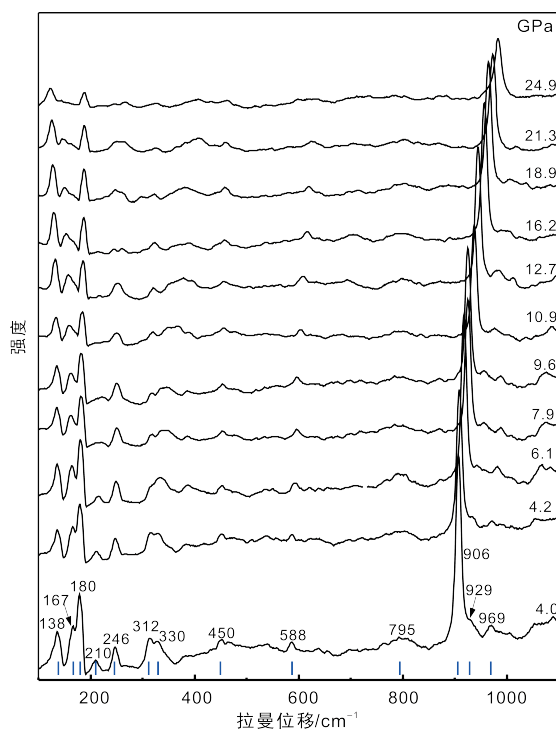
Fig. 5. Raman spectrum of helvine at 4 GPa compared to that of the RRUFF database

4~24.9 GPa压力条件下, 100~1100 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱。实验中所观测到的峰位在180 cm^{-1} 及200 cm^{-1} 以上的拉曼谱峰, 都随着压力的增加而向着更高的波数方向频移。但是位于138、167、210 cm^{-1} 位置的峰, 随压力的增加而向着更低波数方向频移。

对已获得的拉曼谱峰进一步分析, 综合潘峰等^[21]的研究结论, 位于906 cm^{-1} 处的振动峰, 归属于Si-O键拉伸振动 (ν_1), 位于929、969 cm^{-1} 位置的拉曼振动峰, 可归属于Si-O键的不对称拉伸振动 (ν_3)。450 cm^{-1} 位置处的特征峰可识别为O-Si-O的弯曲振动 (ν_3)。在588、795 cm^{-1} 处的谱峰, 可以被识别为与 BeO_4 四面体相关的对称和不对称的拉伸振动^[22-24]。

在100~400 cm^{-1} 区域内的振动峰较多, 180 cm^{-1} 处的振动峰可识别为Be-O键振动^[25]。在300 cm^{-1} 以下区域, 312、246 cm^{-1} 波数处的振动模式可识别为晶格振动。Mn-O键的拉曼振动峰位

于138、167和210 cm^{-1} 处^[26,27],如图6所示,随着压力增大,Mn-O振动峰向着更低波数方向频移。在21.3 GPa压力条件下,位于167、246、588以及795 cm^{-1} 等特定位置的峰逐渐消失。基于此现象,最初推测样品可能出现无定形化情况。然而,通过对XRD衍射图与拉曼谱图的综合分析可知,样品其他位置的主要特征峰并未消失。这一关键信息表明,之前关于样品出现无定形化的推测可以排除。此外,在整个实验压力范围内,未观察到新峰的出现。基于上述各项实验结果,能够明确判定日光榴石样品并未发生相变。对于138、167和210 cm^{-1} 处的振动峰随压力增加向着低频数方向移动这一现象的解释,可能与Mn-O和Mn-S的键长有关。在以往对方钠石的结构研究中发现,其内部压缩机制受Na-O和Na-Cl键长控制,Pauling认为日光榴石结构可以看成方钠石结构中用Be代替Al, Mn^{2+} 代替 Na^+ , S^{2-} 代替 Cl^- 。因此,对于日光榴石的铍硅酸盐骨架的压缩机制可能受Mn-O和Mn-S的键长控制^[19,28,29]。而在高压条件下Mn-O和Mn-S的键长的具体变化还未曾有过研究,未来更为详细的晶体学结构演化研究或许可以证明这一变化的原因。



注: 4.0 GPa压力下特征峰的位置在图中由蓝色短竖线表示。

图6 日光榴石在不同压力下的拉曼谱图

Fig. 6. Raman spectra of helvine at different pressures

3 结论

日光榴石作为含铍矿物,有可能成为提取金属铍的重要矿物,了解其在压力作用下的弹性行为对评估其结构稳定性和潜在应用价值尤为重要。本次工作借助单晶X射线衍射实验、DFT计算以及拉曼光谱实验,研究了在约22.6 GPa压力条件下日光榴石的高压行为。单晶XRD实验中获得了初始晶体数据 $a=b=c=8.1844(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V_0=548.2(1)$ Å³, 三阶BM状态方程参数为 $V_{T0}=550.5(3)$ Å³, $K_{T0}=121(3)$ GPa, $K'_{T0}=4.2(3)$,与后续DFT计算结果基本一致。原位拉曼实验在常温条件下,压力最高达到了24.9 GPa,实验结果与之前文献中报道的实验结果一致。综合各实验结果来看,直到22.6 GPa压力时,日光榴石仍未发生相变。本研究结果填补了日光榴石高压研究的空白,进一步拓宽了对高压条件下日光榴石晶体化学的认识。

参考文献:

- [1] Glass, J. J., Jahns, R. H., Stevens, R. E. Helvite and danalite from New Mexico and helvite group[J]. American Mineralogist, 1994, 29(5/6): 163–191.
- [2] 刘锐, 吴昌雄, 刘兴平, 等. 鄂东北娘娘顶铍矿床铍矿物相特征及地质意义[J]. 矿物学报, 2021, 41(2): 224.
- [3] 郭进学. 湖北某地钠长石化花岗岩中发现铍日光榴石[J]. 地质论评, 1966, 12(2): 141–142.
- [4] 钟石玉, 熊意林, 杨成, 等. 大悟县杨新岩铍矿点含铍矿物赋存状态与成因研究[J]. 资源环境与工程, 2020, 34(4): 518–524.
- [5] 杜胜江, 温汉捷, 秦朝建, 等. 云南麻栗坡县马卡钨多金属矿床中铍赋存状态研究及意义[J]. 矿物学报, 2014, 34(4): 446–450.
- [6] Kazakh National University named after Al-Farabi; Patent Issued for method for extraction of beryllium from raw genthelvite (danalite, genthelvite, helvite) and bertrandite (chrysoberyl, euclase, bertrandite) mineral groups when processing the raw min[P]. Journal of Engineering, 2015–02–03.
- [7] Barth, Tom. F.W. Die Kristallographische Beziehung zwischen Helvin und Sodalit (The crystallographic relationship between helvin and sodalite)[J]. Norsk Geologisk Tidsskrift. Norwegian Journal of Geology, 1926, 9(1): 40–42.
- [8] Hassan I, Grundy H D. The crystal structures of helvite group minerals, $(\text{Mn, Fe, Zn})_8(\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ [J]. American Mineralogist, 1985, 70(1–2): 186–192.
- [9] Hassan I, Grundy H D. The crystal structures of sodalite-group minerals[J]. Acta Crystallographica Section B, 1984, 40(1): 6–13.
- [10] Antao S. Linear structural trends and multi-phase intergrowths in helvine-group minerals, $(\text{Zn, Fe, Mn})_8[\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$ [J]. Minerals, 2021, 11(3): 325.
- [11] Armstrong J A, Dann S E, Neumann K, et al. Synthesis, structure and magnetic behaviour of the danalite family of minerals, $\text{Fe}_8[\text{BeSiO}_4]_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$)[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(5): 1229–1233.
- [12] Kudoh Y, Takéuchi Y. The effect of pressure on helvite $\text{Mn}_8\text{S}_2[\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ [J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 1985, 173(3/4): 305–312.
- [13] 徐思涵. 内蒙古黄岗梁日光榴石及相似矿物的矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- [14] Jephcoat A P, Finger L W, Cox D E. High pressure, high resolution synchrotron X-ray powder diffraction with a position-sensitive detector[J]. High Pressure Research, 1992, 8(5/6): 667–676.
- [15] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, et al. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan[J]. High Pressure Research, 1996, 14(4/5/6): 235–248.
- [16] Gonzalez-Platas J, Alvaro M, Nestola F, et al. EosFit7-GUI: A new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching[J]. Journal of Applied Crystallography, 2016, 49(4): 1377–1382.
- [17] Ye Y, Li L, Smyth J R, et al. High-temperature X-ray diffraction, Raman and IR spectroscopy on serandite[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2019, 46(7): 705–715.
- [18] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. Physical Review, 1947, 71(11): 809–824.
- [19] Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1944, 30(9): 244–247.
- [20] Ulian G, Valdrè G. Structural and elastic behaviour of sodalite $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ at high-pressure by first-principle simulations[J]. Minerals, 2022, 12(10): 1323.
- [21] 潘峰, 喻学惠, 莫宣学, 等. 架状硅酸盐矿物晶体的Raman振动特征解析[A]. 中国物理学会光散射专业委员会. 第十五届全国光散射学术会议论文摘要集[C]. 中国物理学会光散射专业委员会:中国物理学会光散射专业委员会, 2009:1.
- [22] Iguchi Y, Kashio S, Goto T, et al. Raman spectroscopic study on the structure of silicate slags[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1981, 20(1): 51–56.
- [23] Rudolph W W, Fischer D, Irmer G, et al. Hydration of beryllium(II) in aqueous solutions of common inorganic salts. A combined vibrational spectroscopic and *ab initio* molecular orbital study[J]. Dalton Transactions, 2009(33): 6513–6527.
- [24] Syamimi N F, Amin Matori K, Lim W F, et al. Effect of sintering temperature on structural and morphological properties of europium (III) oxide doped willemite[J]. Journal of Spectroscopy, 2014, 2014: 328931.
- [25] Burshtein Z, Henderson D O, Morgan S, et al. Vibrational spectra of chrysoberyl (BeAl_2O_4)[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1989, 50(11): 1095–1100.
- [26] Jehlička J, Vandenabeele P, Edwards H G M. Discrimination of zeolites and beryllium containing silicates using portable Raman spectroscopic equipment with near-infrared excitation[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 86: 341–346.
- [27] Czaja M, Lisiecki R, Juroszek R, et al. Luminescence properties of tetrahedral coordinated Mn^{2+} ; genthelvite and willemite examples[J]. Minerals, 2021, 11(11): 1215.
- [28] 林传易, 朱和宝. 日光榴石的光吸收谱研究[J]. 矿物学报, 1985, 5(2): 115–120.
- [29] Pauling L. XXII. The structure of sodalite and helvite[J]. Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials, 1930, 74(1/2/3/4/5/6): 213–225.