

## 星叶石晶体结构的精测\*

马喆生<sup>①</sup> 李国武<sup>②</sup> 施倪承<sup>①</sup> 周湖云<sup>①</sup> 叶大年<sup>③</sup>D. Yu. Pushcharovsky<sup>④</sup>

(<sup>①</sup>中国地质大学 X 光实验室, 北京 100083; <sup>②</sup>西南工学院资源系, 绵阳 621002; <sup>③</sup>中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; <sup>④</sup>Department of Geology, Moscow State University, Russia)

**摘要** 对星叶石  $K_2Na(Fe,Mn,Mg,\square)_7[Ti_2(Si_4O_{12})_2]O_3(OH,F)_4$  进行了晶体结构的精测, 求得晶胞参数:  $a = 0.535\ 9(2)\text{ nm}$ ,  $b = 1.161\ 4(4)\text{ nm}$ ,  $c = 1.186\ 1(4)\text{ nm}$ ,  $\alpha = 113.16(2)^\circ$ ,  $\beta = 103.04(2)^\circ$ ,  $\gamma = 94.56(2)^\circ$ . 晶胞体积  $V = 0.649\ 5(5)\text{ nm}^3$ . 单位晶胞中的分子数  $Z = 1$ , 空间群为  $P1$ . 结构测定的精度, 其偏离因子为  $R = 0.057$ . 根据其晶体结构的特征, 与曾测定的单斜星叶石  $K_2NaNa(Fe,Mn)_4Mg_2Ti_2[Si_4O_{12}]_2(OH)_4(OH,F)_2$  对比, 指出两者为不同种矿物, 建议单斜星叶石应重新命名. 将星叶石、单斜星叶石、钽铁钛石及闪叶石这一类钛硅酸盐的结构与云母进行类比, 提出了晶体化学中的功能性替代的概念.

**关键词** 星叶石 晶体结构 功能性替代

星叶石是一种碱性岩中富含 K, Na 及 Ti 的铁锰硅酸盐矿物, 产于超碱性花岗岩、伟晶岩及变质岩中. 至今已有许多关于星叶石产出的报道, 如俄罗斯希宾地区、西班牙 Vigo 地区、加拿大 Labrador、埃及 Mount Gharib 的超碱性花岗岩杂岩体等地<sup>[1]</sup>. 最近在中国西藏喜马拉雅山脉东端南迦巴瓦峰地区的麻粒岩相变质岩组内的火成碳酸岩脉中也发现了星叶石<sup>[2]</sup>.

1963 年彭志忠和马喆生对产于俄罗斯希宾地区的星叶石进行了研究, 确定星叶石有两种多型: 1) 单斜星叶石<sup>[3]</sup>, 空间群  $A2/m$ , 晶胞参数  $a = (1.043 \pm 0.002)\text{ nm}$ ,  $b = (2.300 \pm 0.005)\text{ nm}$ ,  $c = (0.535 \pm 0.001)\text{ nm}$ ,  $\beta = 102^\circ$ ; 2) 三斜星叶石<sup>[4]</sup>, 空间群  $P\bar{1}$ , 晶胞参数  $a = 1.177\text{ nm}$ ,  $b = 1.186\text{ nm}$ ,  $c = 0.542\text{ nm}$ ,  $\alpha = 101^\circ\ 53'$ ,  $\beta = 94^\circ\ 25'$ ,  $\gamma = 113^\circ\ 21'$ . 提出了这两种多型的晶体结构模型, 并采用多重胶片法目估强度, 确定了单斜星叶石结构中原子沿 $[001]$ 投影方向的  $x$  和  $y$  坐标. 发现了一种新的硅氧骨干 $[Si_4O_{12}]_n^{8n-}$ , 称星叶石型带状硅氧骨干. 对于单斜星叶石晶体结构的精测直至 1998 年才得以完成<sup>[5]</sup>.

1967 年 Woodrow<sup>[6]</sup>利用多重胶片法收集衍射强度, 对星叶石(三斜)进行了结构测定. 为了与黑云母晶体结构对比将其晶胞取成  $A$  心. 此晶胞参数为  $a = 0.536\text{ nm}$ ,  $b = 1.176\text{ nm}$ ,  $c = 2.108\text{ nm}$ ,  $\alpha = 85^\circ\ 08'$ ,  $\beta = 90^\circ\ 00'$ ,  $\gamma = 103^\circ\ 13'$ . 求出了原子的三维坐标, 其中分数坐标  $x$  是用图解法推测的.

为了彻底地查明星叶石族矿物的晶体结构细节, 阐明该族矿物的晶体结构与晶体化学特征, 对星叶石进行晶体结构的精测是十分必要的.

1  实验

1.1  星叶石的产状及物理化学特点

所测定的样品由俄罗斯矿物学家 Khomyakov 提供, 产自于俄罗斯科可拉半岛东南 Evealog chorv 山的碱性岩中, 样品编号 No.3098. 晶体为黄褐色的板柱状或束状, 玻璃光泽, 两组解理发育, 按晶体结构定向{100}极完全、{010}完全.

表 1 列出了此样品的化学全分析结果, 同时也列出了各端元组分的化学成分. 根据成分分析, 以氧原子为 31 计算其化学式如下:

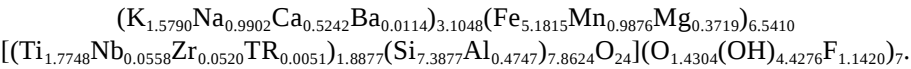


表 1  星叶石的化学成分(%，质量百分比)

| 名称                             | 星叶石(本文) <sup>a)</sup> | 星叶石    | 库星叶石 <sup>[7]</sup> | 星叶石   | 铌叶石 <sup>[8]</sup> | 水星叶石 <sup>[9]</sup> | 单斜星叶石  |
|--------------------------------|-----------------------|--------|---------------------|-------|--------------------|---------------------|--------|
| 产地                             | 俄罗斯                   | 俄罗斯    | 俄罗斯                 | 中国西藏  | 加拿大                | 中国四川                | 俄罗斯    |
| SiO <sub>2</sub>               | 34.86                 | 39.05  | 32.60               | 35.79 | 33.40              | 25.72               | 37.98  |
| TiO <sub>2</sub>               | 11.13                 | 9.36   | 12.04               | 11.48 | 2.94               | 9.63                | 12.18  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.51                  |        | 1.19                |       |                    |                     |        |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.56                  |        | 0.66                |       | 14.76              | 5.01                |        |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |                       |        |                     |       | 0.32               | 0.82                |        |
| TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.086                 |        |                     |       | 1.50               |                     |        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.91                  | 4.27   | 1.68                | 1.17  | 0.89               | 3.92                | 1.11   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                       | 12.08  |                     |       | 23.74              | 24.24               | 2.95   |
| FeO                            | 29.28                 | 20.21  | 5.44                | 28.65 |                    | 0.05                | 17.91  |
| MnO <sub>2</sub>               |                       |        |                     |       |                    | 3.77                |        |
| MnO                            | 5.51                  | 1.22   | 27.65               | 5.28  | 9.83               | 8.05                | 4.00   |
| MgO                            | 1.17                  | 0.92   | 2.98                | 1.52  | 0.16               | 0.51                | 6.39   |
| CaO                            | 2.31                  | 1.53   | 3.60                | 1.69  | 0.72               | 2.40                | 1.15   |
| BaO                            | 0.14                  |        |                     |       |                    | 0.32                |        |
| K <sub>2</sub> O               | 5.83                  | 5.58   | 4.38                | 5.88  | 5.51               | 1.28                | 7.28   |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.42                  | 1.42   | 2.14                | 2.55  | 2.49               | 0.53                | 5.38   |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | 3.08                  | 4.55   | 3.83                |       | 3.64               | 6.65                | 3.44   |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>  | 0.048                 |        | 1.08                |       | 0.08               | 5.74                |        |
| F                              | 1.71                  | 0.55   | 1.22                |       | 0.46               | 1.83                | 0.45   |
| 总和                             | 100.55                | 100.74 | 100.49              | 94.01 | 100.44             | 100.47              | 100.22 |
| 晶系                             | 三斜                    | 三斜     | 三斜                  | 三斜    | 三斜                 | 三斜                  | 单斜     |

a) 由中国地质大学(北京)化学分析室龙梅分析

1.2  晶体结构的测定

选取了尺寸为 0.2 mm×0.2 mm×0.1 mm 的晶体, 在 Rigaku AFC-6 四圆单晶衍射仪上收集衍射强度数据. 实验条件为 MoKα射线, 石墨单色器. 首先采用其 2q>25°的 15 个衍射, 通过最小二乘修正获得晶胞参数: a = 0.535 9(2) nm, b = 1.161 4(4) nm, c = 1.186 1(4) nm, α = 113.16(2)°, β = 103.04(2)°, γ = 94.56(2)°. 晶胞体积 V = 0.649 5(5) nm<sup>3</sup>. 空间群 P1. 将 Woodrow 所选取的三斜 A 心晶胞, 按取向矩阵( $\bar{1}00, 0\bar{1}/2\ 1/2, 110$ )转换得出的三斜素晶胞(a = 0.536 nm, b = 1.162 5 nm, c = 1.175 6 nm, α = 112.10°, β = 103.13°, γ =96.64°)可与之对比. Z = 1, Dx = 3.359 mg/m<sup>-3</sup>, m = 4.936 mm<sup>-1</sup>, F(000) = 620. 衍射强度的收集采用 2q/w扫描方式, 扫描速度为 4°/min, 扫描宽度Δw = (1.51 ± 0.5) tanq, 扫描范围 3° <2q<70°, 对倒易空间 h 为-8~8, k 为-

18~18,  $l$  为 0~19 范围共收集到衍射数据 6 457 个. 对衍射强度数据进行了 PL 因子修正. 将  $|F_o| > 3s|F_o|$  的衍射视为可观测点, 共 5 308 个衍射用于晶体测定和修正.

利用 SHELEX 86 晶体结构解析程序<sup>[10]</sup>的重原子法, 求得重原子 Fe, Ti, Si, K 及 Na 的三维坐标, 依据 Fourier 合成及原子成键距离, 求得了全部氧原子的坐标. 利用 SHELXL 93<sup>[11]</sup>程序对原子进行了坐标、占位度、各向同性及各向异性温度因子的最小二乘修正. 用差值电子密度法求出结构中氢原子的坐标, 最终  $R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.057$ ,  $wR(F^2) = 0.177$  6, 差值电子密度图中  $\Delta r_{\text{最大}}$  ( $\text{e nm}^{-3}$ ) = 0.003 43;  $\Delta r_{\text{最小}}$  ( $\text{e nm}^{-3}$ ) = -0.001 58. 其原子坐标、各向同性温度因子及占位度见表 2.

表 2 星叶石的原子坐标、各向同性温度因子及占位度

| 原子  | $x$          | $y$         | $z$        | $U_{\text{eq}}$ | 占位度      |
|-----|--------------|-------------|------------|-----------------|----------|
| Fe1 | -0.321 1(3)  | 0.054 8(2)  | 0.097 7(2) | 0.009 8(1)      | 0.890(2) |
| Fe2 | -0.743 5(1)  | 0.068 1(1)  | 0.244 1(1) | 0.011 2(2)      | 0.931(3) |
| Fe3 | -0.169 2(1)  | 0.074 0(1)  | 0.390 7(1) | 0.009 4(2)      | 0.887(3) |
| Fe4 | -0.600 6(1)  | 0.064 6(1)  | 0.528 9(1) | 0.009 0(2)      | 0.921(3) |
| Fe5 | -0.039 4(1)  | 0.043 7(1)  | 0.664 7(1) | 0.011 6(2)      | 0.947(3) |
| Fe6 | -0.470 7(1)  | 0.035 6(1)  | 0.803 8(1) | 0.010 1(2)      | 0.876(3) |
| Fe7 | 0.102 9(1)   | 0.042 0(1)  | 0.950 3(1) | 0.008 5(2)      | 0.862(3) |
| Ti1 | -0.400 4(1)  | 0.354 1(1)  | 0.509 0(1) | 0.007 6(2)      | 1.000(3) |
| Ti2 | -0.241 2(1)  | -0.245 7(1) | 0.684 1(1) | 0.008 5(2)      | 1.000(4) |
| K1  | 0.533 3(5)   | 0.556 9(2)  | 0.328 7(2) | 0.050 4(7)      | 0.927(6) |
| K2  | 0.800 2(5)   | 0.547 7(2)  | 0.861 3(2) | 0.035 9(6)      | 0.948(6) |
| Na  | 0.172 4(6)   | 0.553 3(3)  | 0.595 0(3) | 0.002 7(2)      | 1.000(5) |
| Si1 | -0.508 6(3)  | -0.193 1(1) | 0.141 3(1) | 0.011 2(3)      | 1        |
| Si2 | -0.941 6(3)  | -0.190 1(1) | 0.271 3(1) | 0.011 0(3)      | 1        |
| Si3 | -0.815 7(3)  | -0.209 6(1) | 0.528 5(1) | 0.010 3(3)      | 1        |
| Si4 | -0.644 8(2)  | -0.213 0(1) | 0.868 2(1) | 0.009 1(3)      | 1        |
| Si5 | -0.138 4(3)  | 0.300 0(1)  | 0.049 4(1) | 0.010 6(3)      | 1        |
| Si6 | 0.000 8(3)   | 0.322 6(1)  | 0.324 3(1) | 0.010 8(3)      | 1        |
| Si7 | -0.829 1(3)  | 0.317 8(1)  | 0.663 8(1) | 0.010 0(3)      | 1        |
| Si8 | 0.297 1(3)   | 0.298 2(1)  | 0.920 9(1) | 0.010 4(3)      | 1        |
| O1  | -0.177 8(8)  | -0.074 0(3) | 0.754 7(4) | 0.015 9(9)      | 1        |
| O2  | -0.595 6(8)  | -0.060 1(3) | 0.916 4(4) | 0.017 8(9)      | 1        |
| O3  | -0.029 6(9)  | -0.046 4(4) | 0.054 8(4) | 0.021 7(11)     | 1        |
| O4  | -0.453 8(8)  | -0.037 0(3) | 0.206 8(4) | 0.014 9(8)      | 1        |
| O5  | -0.875 5(7)  | -0.032 5(3) | 0.338 2(4) | 0.012 3(8)      | 1        |
| O6  | -0.315 6(9)  | -0.034 4(4) | 0.477 2(4) | 0.023 7(10)     | 1        |
| O7  | -0.756 4(8)  | -0.055 2(3) | 0.607 6(4) | 0.014 0(8)      | 1        |
| O8  | 0.234 8(8)   | 0.146 6(4)  | 0.851 7(4) | 0.012 4(8)      | 1        |
| O9  | -0.199 3(6)  | 0.150 5(4)  | 0.990 2(3) | 0.007 7(7)      | 1        |
| O10 | -0.624 5(7)  | 0.152 5(3)  | 0.132 5(3) | 0.007 7(7)      | 1        |
| O11 | -0.047 1(6)  | 0.167 6(3)  | 0.278 1(3) | 0.008 2(8)      | 1        |
| O12 | -0.469 5(6)  | 0.182 8(4)  | 0.433 3(4) | 0.013 1(9)      | 1        |
| O13 | -0.898 8(6)  | 0.166 6(4)  | 0.576 7(3) | 0.008 2(7)      | 1        |
| O14 | -0.335 0(6)  | 0.148 3(3)  | 0.709 9(4) | 0.008 5(7)      | 1        |
| O15 | -0.470 8(10) | -0.279 8(4) | 0.777 2(4) | 0.032 1(11)     | 1        |
| O16 | -0.931 9(10) | -0.279 0(5) | 0.780 6(5) | 0.036 0(12)     | 1        |
| O17 | -0.600 5(11) | -0.252 9(4) | 0.989 3(4) | 0.026 7(12)     | 1        |
| O18 | -0.738 5(10) | -0.246 4(4) | 0.182 8(5) | 0.027 8(12)     | 1        |
| O19 | -1.245 2(8)  | -0.244 5(5) | 0.185 4(5) | 0.030 5(14)     | 1        |
| O20 | -0.912 8(11) | -0.246 5(4) | 0.376 8(4) | 0.029 9(13)     | 1        |

| 续表 2 |              |             |            |             |     |
|------|--------------|-------------|------------|-------------|-----|
| 原子   | x            | y           | z          | $U_{eq}$    | 占位度 |
| O21  | -1.044 6(10) | -0.278 8(4) | 0.558 7(5) | 0.033 2(11) | 1   |
| O22  | -0.572 5(10) | -0.276 5(4) | 0.556 2(6) | 0.034 3(15) | 1   |
| O23  | 0.236 0(10)  | 0.357 5(4)  | 0.816 9(4) | 0.022 2(10) | 1   |
| O24  | 0.604 7(9)   | 0.355 2(4)  | 0.006 6(5) | 0.022 3(11) | 1   |
| O25  | 0.110 4(8)   | 0.354 6(4)  | 0.010 2(4) | 0.020 6(10) | 1   |
| O26  | -0.062 6(11) | 0.358 0(5)  | 0.203 6(4) | 0.024 8(12) | 1   |
| O27  | 0.300 5(9)   | 0.385 7(4)  | 0.400 9(6) | 0.030 6(13) | 1   |
| O28  | -0.211 9(9)  | 0.382 4(4)  | 0.393 2(5) | 0.028 7(10) | 1   |
| O29  | -0.578 4(10) | 0.381 1(4)  | 0.643 3(5) | 0.030 2(12) | 1   |
| O30  | -1.079 4(10) | 0.379 1(5)  | 0.637 9(6) | 0.030 5(2)  | 1   |
| O31  | -0.315 7(11) | 0.554 3(6)  | 0.596 7(7) | 0.007 6(4)  | 1   |
| H13  | -0.067(18)   | -0.141(9)   | 0.006(9)   | 0.042(31)   | 1   |
| H26  | -0.377(18)   | -0.122(9)   | 0.443(10)  | 0.068(37)   | 1   |
| H310 | -0.540(20)   | 0.240(9)    | 0.183(10)  | 0.043(33)   | 1   |
| H414 | -0.291(17)   | 0.252(8)    | 0.753(9)   | 0.022(30)   | 1   |

1.3 晶体结构的描述

晶体结构如图 1 所示. 在晶体结构中, 硅氧骨干为“开枝二节单链”<sup>[12]</sup>, 表示为 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_n^{8n-}$ , 它与 Ti-O 八面体以共角顶的形式组成了如图 2(b)的络阴离子网层. 阳离子 Fe, Mn, Mg 呈类质同象代换关系, (Fe,Mn,Mg)-O 八面体彼此共棱沿  $a\ c$  方向构成(Fe,Mn,Mg)-O 八面体层. 八面体层的两侧, 以共角顶的形式与络阴离子网层中的 Si-O 四面体及 Ti-O 八面体相连接, 构成了星叶石的复合层. 复合层间由 Ti-O 八面体以共角顶方式连成整体. 大阳离子(K,Ca)和 Na 充填在构造层间的孔道中, 其中 Na 的配位数为 10, 配位多面体为四方双锥柱体. K 为不规则配位, 配位数 12. 各配位多面体的键长见表 3.

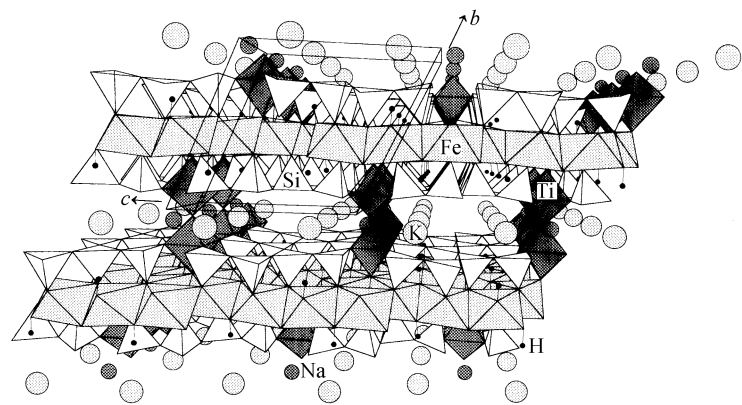
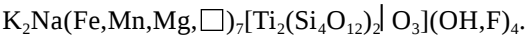


图 1 星叶石的晶体结构图

根据结构测定, 星叶石的晶体化学式为



2 讨论

作者曾在有关星叶石族矿物的晶体化学论文中指出, 硅氧骨干只具韧性而不具刚性, 而

对于结构的整体来说, 主要是由刚体部分决定的. 在星叶石中(Fe,Mn,Mg)-O 八面体层是结构

表 3 星叶石结构中各配位多面体的键长<sup>a)</sup>

| 配位多面体               | 键长/nm      | 配位多面体             | 键长/nm      | 配位多面体      | 键长/nm           |
|---------------------|------------|-------------------|------------|------------|-----------------|
| (Fe, Mn, Mg)-O 八面体层 |            | Ti1 - O29         | 0.197 1(5) | Na - O30#2 | 0.261 9(8)      |
| Fe1 - O3            | 0.206 4(5) | Ti1 - O28         | 0.198 6(6) | Na - O31   | 0.262 2(7)      |
| Fe1 -O10            | 0.208 1(4) | Ti1 - O31         | 0.210 1(7) | Na - O27   | 0.263 8(7)      |
| Fe1 -O11            | 0.212 7(4) | Ti2 - O1          | 0.180 2(4) | Na - O29#2 | 0.266 3(7)      |
| Fe1 -O2#4           | 0.213 8(4) | Ti2 - O15         | 0.194 0(5) | Na - O28   | 0.270 1(6)      |
| Fe1-O9#4            | 0.215 9(5) | Ti2 - O21#6       | 0.194 8(6) | Na - O31#2 | 0.273 7(7)      |
| Fe1-O4              | 0.216 7(5) | Ti2 - O16#2       | 0.195 0(6) | K1 - O27   | 0.276 9(7)      |
| Fe2 - O4            | 0.206 9(4) | Ti2 - O22         | 0.195 9(5) | K1 - O28#2 | 0.278 4(6)      |
| Fe2 - O5            | 0.208 9(5) | Ti2 - O31#10      | 0.209 7(7) | K1 - O22#6 | 0.284 7(6)      |
| Fe2 - O11#3         | 0.209 1(4) | 络阴离子网层中的 Si-O 四面体 |            | K1 - O21#7 | 0.293 9(5)      |
| Fe2 - O10           | 0.210 4(4) | Si1 - O17#4       | 0.159 3(5) | K1 - O31#2 | 0.311 2(8)      |
| Fe2-O12             | 0.219 5(4) | Si1 -O18          | 0.159 2(6) | K1 - O20#7 | 0.338 9(6)      |
| Fe2-O3#3            | 0.222 2(4) | Si1 -O19#2        | 0.163 3(5) | K1 - O26   | 0.342 4(6)      |
| Fe3 - O6            | 0.211 5(5) | Si1 -O4           | 0.163 8(4) | K1 - O20#6 | 0.342 2(6)      |
| Fe3 - O5#2          | 0.213 2(4) | Si2 - O20         | 0.161 0(6) | K1 - O26#2 | 0.343 1(6)      |
| Fe3 - O13#2         | 0.213 7(3) | Si2 -O19          | 0.163 3(4) | K1 - O18#6 | 0.358 2(6)      |
| Fe3 - O12           | 0.215 1(4) | Si2 -O5           | 0.165 3(4) | K1 - O19#7 | 0.363 0(7)      |
| Fe3-O4              | 0.217 3(4) | Si2 -O18          | 0.167 4(6) | K1 - O25   | 0.363 8(5)      |
| Fe3-O11             | 0.196(5)   | Si3 - O21         | 0.159 6(6) | K2 - O29#2 | 0.276 1(5)      |
| Fe4-O6              | 0.204 4(5) | Si3 - O22         | 0.160 6(5) | K2 - O30#9 | 0.285 7(7)      |
| Fe4-O14             | 0.208 3(4) | Si3 - O20         | 0.162 1(5) | K2 - O15#6 | 0.291 6(6)      |
| Fe4-O13             | 0.211 1(4) | Si3 - O7          | 0.162 7(4) | K2 - O16#7 | 0.295 0(7)      |
| Fe4 -O7             | 0.216 7(5) | Si4 - O16         | 0.158 1(5) | K2 - O31#2 | 0.309 2(8)      |
| Fe4 -O5             | 0.218 8(4) | Si4 - O15         | 0.159 6(5) | K2 - O23#2 | 0.332 8(6)      |
| Fe4 -O12            | 0.225 8(5) | Si4 - O2          | 0.161 6(4) | K2 - O23   | 0.340 6(6)      |
| Fe5-O7#2            | 0.205 2(4) | Si4 - O17         | 0.165 0(5) | K2 - O17#6 | 0.343 1(6)      |
| Fe5 - O14           | 0.210 8(4) | Si5 - O9#4        | 0.156 9(4) | K2 - O17#7 | 0.344 0(6)      |
| Fe5 - O8            | 0.216 1(4) | Si5 -O26          | 0.161 8(4) | K2 - O24#1 | 0.354 1(6)      |
| Fe5 - O6            | 0.216 2(4) | Si5 -O24#3        | 0.162 6(5) | K2 - O25#5 | 0.364 7(6)      |
| Fe5 - O1            | 0.221 3(5) | Si5 -O25          | 0.166 5(5) | K2 - O19#8 | 0.372 5(6)      |
| Fe5 - O13#2         | 0.224 8(5) | Si6 - O28         | 0.159 5(5) | O3 - H13   | 0.100 2 (0.093) |
| Fe6-O1              | 0.219 3(4) | Si6 -O27          | 0.160 4(5) | O10 - H310 | 0.096 8 (0.098) |
| Fe6 - O8#3          | 0.215 1(4) | Si6 -O26          | 0.161 2(5) | O6 - H26   | 0.093 4 (0.103) |
| Fe6 - O9            | 0.216 9(3) | Si6 -O11          | 0.164 2(4) | O14 - H414 | 0.109 5 (0.095) |
| Fe6 - O14           | 0.220 2(5) | Si7 - O29         | 0.159 2(6) |            |                 |
| Fe6 - O2            | 0.221 7(5) | Si7 - O30         | 0.159 3(5) |            |                 |
| Fe6 - O7            | 0.225 3(4) | Si7 - O13         | 0.160 8(4) |            |                 |
| Fe7 - O3#1          | 0.209 1(6) | Si7 - O23#3       | 0.163 1(5) |            |                 |
| Fe7 -O2#2           | 0.209 8(4) | Si8 - O8          | 0.159 2(4) |            |                 |
| Fe7 -O10#5          | 0.213 2(3) | Si8 - O25#1       | 0.160 9(5) |            |                 |
| Fe7 -O9             | 0.215 4(4) | Si8 - O23         | 0.162 0(5) |            |                 |
| Fe7 -O8             | 0.216 7(5) | Si8 - O24#1       | 0.165 2(4) |            |                 |
| Fe7 -O1             | 0.226 0(4) | 层间大阳离子            |            |            |                 |
| 络阴离子网层中的 Ti-O 八面体   |            | Na - O21#6        | 0.247 7(7) |            |                 |
| Ti1 - O12           | 0.179 7(4) | Na - O16#6        | 0.251 2(7) |            |                 |
| Ti1 - O30#2         | 0.194 1(5) | Na - O15#6        | 0.251 7(5) |            |                 |
| Ti1 - O27#3         | 0.197 1(5) | Na - O22#6        | 0.256 1(7) |            |                 |

a) 等效原子的平移: #1 x, y, z+1; #2 x+1, y, z; #3 x-1, y, z; #4 x, y, z-1; #5 x+1, y, z+1; #6 x+1, y+1, z; #7 x+2, y+1, z; #8 x+2, y+1, z+1; #9 x+2, y, z; #10 x, y-1, z

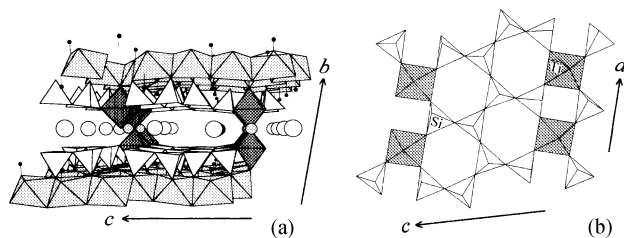


图 2 星叶石晶体结构及络阴离子网层 $[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}]\text{O}_3]$

的刚体部分, 它在结构中起着支撑及框架作用. 硅氧四面体与 Ti-O 八面体匹配的络阴离子网层沿着(Fe,Mn,Mg)-O 八面体层两侧分布. 由于复合层间共角顶的 Ti-O 八面体的拉紧作用, 使得(Fe,Mn,Mg)-O 八面体层在  $c$  轴方向呈波浪状延伸, 这正是结构对称降低的原因之一. 这种结构特点也使得它有别于云母等层状硅酸盐矿物, 后者由于不存在络阴离子层, 复合层间更加开放, 层间的键性更弱, 从而表现出具极完全解理及除 Ca, Na 以外  $\text{H}_2\text{O}$  分子等更多种类离子的充填. 可以认为结构复合层通过 Ti-O 八面体的共角顶连接, 使结构呈现以层状为主体特征, 并具备一定框架结构的特点. 结构的稳定性有所增加. 因此星叶石是碱性岩中广泛分布的副矿物.

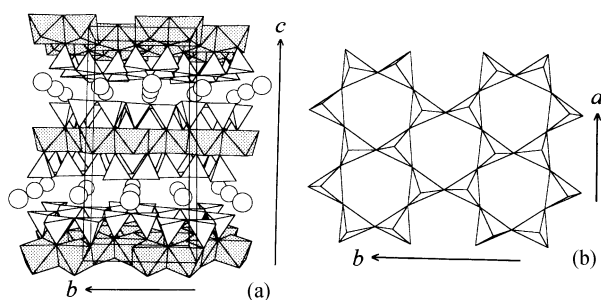
在层状钛硅酸盐矿物中, 与星叶石结构可相类比的矿物还有钡铁钛石、闪叶石. 钡铁钛石和星叶石的八面体层都是由小阳离子 Fe, Mn, Mg 等组成的. 尽管该族矿物中的 Ti-O 八面体中的 Ti 强烈地倾向于八面体层方向, 但 Ti 仍为 6 次配位, 是一种变形的八面体. 而在闪叶石和单斜星叶石中, 八面体层中有一价的 Na 离子加入, 根据电价平衡原理, 导致了与其共角顶的 Ti-O 多面体中 Ti 的配位数为 5. 因此在闪叶石和单斜星叶石的络阴离子网层中有 5 次配位的 Ti-O 四方单锥的加入. 按 Liebau<sup>[12]</sup>的硅酸盐晶体化学分类, 单斜星叶石和星叶石的硅氧骨干都为“开枝二节单链”, 但是这两种矿物在结构上的显著差别可归纳为:

- 1) 在八面体层中, 单斜星叶石的八面体层内含有一价的大阳离子 Na; 而在星叶石中八面体层全是由小阳离子 Fe, Mn, Mg 等组成.
- 2) 在与八面体层相匹配的络阴离子网层中, 单斜星叶石的 Ti-O 多面体为 5 配位的四方单锥; 星叶石中为 6 配位的 Ti-O 八面体.

因此无论从晶体化学式及晶体结构特征来说, 单斜星叶石与星叶石应属两个不同的矿物种属, 而不是多型关系<sup>[9]</sup>. 单斜星叶石应命名为一个新的矿物种属.

在云母晶体结构中, 硅氧四面体连接成六方网层(见图 3(b)). 在星叶石结构的络阴离子网层中, 相当于云母层的六方环中的一个硅氧四面体被钛氧八面体替代(图 2(b)). 这种晶体化学现象与矿物中经常出现的所谓类质同象现象是不同的. 类质同象是指配位多面体类型不发生变化的情况下离子间的替代, 如钾长石、高透长石、正长石和微斜长石中硅与铝离子间的替代, 以及硅酸盐中中、小阳离子构成的配位八面体中, Fe, Mg, Mn, Ti, Al 等元素之间的替代. 尽管替代的成分十分复杂, 但不会导致配位多面体类型及配位数的改变. 因此对这种不同配位多面体之间的替代现象有必要进行概念上的说明.

众所周知, 在有机化学中存在着广泛的官能团替代现象, 如苯环中的氢可被甲基替代形成甲苯. 若把硅酸盐中不同类型的配位多面体看作是构筑晶体结构的不同模块, 则星叶石的

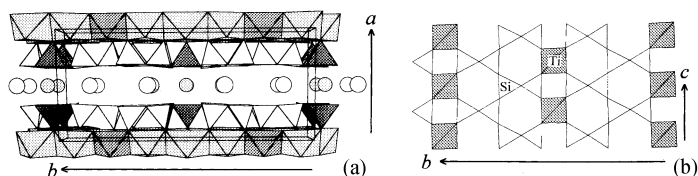
图 3 黑云母结构及四面体网层 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 

络阴离子网层中, 钛氧八面对硅氧四面体的替代即可称为不同的模块间的替代, 我们将这种替代称为功能性替代. 根据这一概念对与星叶石有关的似层状钛硅酸盐渊源关系作如下说明:

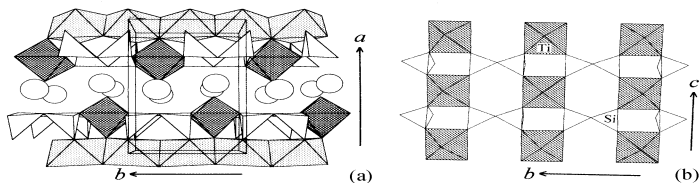
在星叶石、单斜星叶石、钡铁钛石及闪叶石中均存在着与云母(图 3)相似的络阴离子网层. 网层中钛氧配位多面体对硅氧四面体的替代是按如下方式进行的.

在星叶石中(图 2(b)), 相当于云母的硅氧四面体网层中的六方环中有一个硅氧四面体被一个钛氧八面体替代, 网层中  $\text{Ti} : \text{Si} = 1 : 4$ .

单斜星叶石中(图 4(b))为硅氧四面体网层中的六方环, 有一个硅氧四面体被一个钛氧四方单锥所替代, 络阴离子网层中  $\text{Ti} : \text{Si} = 1 : 4$ .

图 4 单斜星叶石晶体结构及络阴离子网层  $[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}]\text{O}_2$ 

钡铁钛石  $\text{BaFeFeTi}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_2$  的网层中(图 5(b))相当于两个硅氧四面体被两个钛氧八面体替代, 网层中  $\text{Ti} : \text{Si} = 1 : 2$ .

图 5 钡铁钛石晶体结构及络阴离子网层  $[\text{TiSi}_2\text{O}_7]\text{O}_2$ 

闪叶石  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K})_2\text{NaTi}(\text{NaFe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$  的络阴离子网层中(图 6(b)), 有两个钛氧四方单锥替代了两个硅氧四面体, 网层中  $\text{Ti} : \text{Si} = 1 : 2$ .

这种以中、小阳离子配位多面体之间的功能性替代在硅酸盐及其他矿物族中是一种广泛

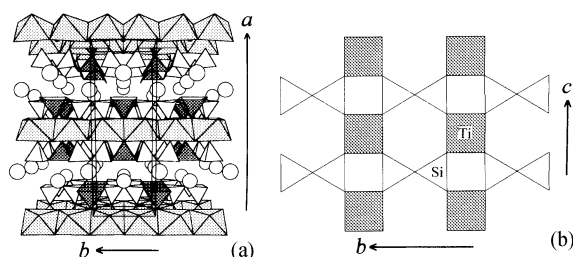


图 6 闪叶石晶体结构及络阴离子网层 $[\text{TiSi}_2\text{O}_7]$

存在的晶体化学现象. 此现象对于硅酸盐的晶体化学分类具有十分重要的意义, 将在后续的晶体结构研究中对此概念做进一步阐述.

致谢 俄罗斯矿物学家 P. Khomyakov 博士提供了非常完美的晶体, 在此表示感谢.

## 参 考 文 献

- 1 Abdel-Fattah M, Abdel-Rahman. Mineral chemistry and paragenesis of astrophyllite from Egypt. *Mineralogical Magazine*, 1992, 56: 17 ~ 26
- 2 刘 焰, 马若生, 韩秀伶, 等. 西藏南迦巴瓦峰地区发现的星叶石. *岩石矿物学杂志*, 1997, 16(4): 338 ~ 340
- 3 彭志忠, 马若生. 星叶石的晶体结构. *科学通报*, 1963, (5): 67 ~ 69
- 4 Пэн Чжэ-чжун, Ма Чжэ-шэн. Кристаллическая структура ■ триклинного ■ мангано-Астрофиллита. *Scientia Sinica*, 1964, X III (7): 1 180 ~ 1 183
- 5 Shi Nicheng, Ma Zhesheng, Li Guowu, et al. Structure refinement of monoclinic astrophyllite. *Acta Crystallographica, Section B*, 1998, (B54): 109 ~ 114
- 6 Woodrow P J. The crystal structure of astrophyllite. *Acta Crystallographica*, 1967, 22: 673 ~ 678
- 7 Семенов Е. И. Куплетский-Новый Минерал группы Астрофиллита, Д А Н. СССР, 1956, 108(5): 933 ~ 936
- 8 Nickel E H, Rowland J E, Charette D J. Niobophyllite the niobium analogue of astrophyllite, a new mineral from Sead Laxe Labrador. *Canad Mine*, 1964, 8(1): 40
- 9 湖北地质学院 X 光实验室. 星叶石族矿物的晶体化学. *地质科学*, 1974, (1): 18 ~ 30
- 10 Sheldrick G M. SHELX86. Program for the solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1985
- 11 Sheldrick G M. SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1993
- 12 Liebau F 著. 硅酸盐结构化学——结构成键和分类. 席耀忠译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989