

论硅酸盐晶体结构中配位多面体的 功能性替代*

叶大年^① D. 布沙诺夫斯基^② 施倪承^③ 马哲生^③
李 哲^① 赫 伟^①

(^①中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; ^②莫斯科大学, 莫斯科, 俄罗斯; ^③中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘要 硅酸盐的比较晶体化学研究表明, 在某些含钛(锆)的硅酸盐的晶体结构中, 有 Ti—O(Zr—O)八面体和四方单锥对 Si—O 四面体的功能性替代现象存在. 因此它们可以称为钛硅酸盐和锆硅酸盐. 比较方石英与钙钛矿、长石与石榴石的晶体结构, 情况类似, 也表明存在四面体 $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$ 被八面体 $\text{SiO}_6(\text{AlO}_6)$ 功能性替代的现象. 作为一个新概念, 提出了配位多面体功能性替代以利对比有关的晶体结构.

关键词 配位多面体 功能性替代 钛硅酸盐 锆硅酸盐 锆沸石

大家知道, 在含铝的硅酸盐中, 铝的配位数是 4 和(或)6, 当铝由 4 个氧配位时, 这种硅酸盐称之为铝硅酸盐, 相反, 铝由 6 个氧配位时, 这种硅酸盐称之为铝的硅酸盐. 因为在含钛的硅酸盐中, 钛的配位数可以是 4 和(或)6, 于是就产生一个问题, 如何定义钛硅酸盐.

虽然在某些特殊硅酸盐玻璃中, 用 XANES 光谱发现有 4 次配位的钛存在^[1]. 迄今为止, 在硅酸盐的晶体结构中, 还没有 4 次配位钛是由 X 射线单晶分析鉴定的. 20 年前, 叶大年用电子探针和 X 射线粉末法研究攀枝花钢铁公司高钛渣中的高钛辉石, 发现在这种辉石里有 4 次配位的钛存在^[2], 因为该结果不是 X 射线单晶分析获得的, 所以他的结论只能看成是一个推论. Hartmann 也讨论过 Ti^{4+} 究竟能不能替代四面体的 Si^{4+} 问题, 他指出 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 不足以补偿四面体的缺位时, Ti^{4+} 才能进入四面体的位置^[3]. Schropfer^[4]根据晶格常数的变化和占位度的最小二乘法修正得出结论, 认为在一个含钛的透辉石里 Ti^{4+} 可部分地替代 Si^{4+} . 顺理成章, 按上述定义, 有 4 次配位钛的硅酸盐矿物能够称为钛硅酸盐.

除了 4 次配位的钛以外, 在含钛的硅酸盐中还有 6 次配位(八面体)的钛和 5 次配位(四方单锥)的钛. 钡铁钛石、星叶石和闪叶石里没有 4 次配位的钛, 按上述传统的定义这些矿物就不能叫钛硅酸盐, 然而 TiO_6 八面体和 TiO_5 四方单锥起着层状硅酸盐中四面体的作用. 表明在这些硅酸盐中 TiO_6 和 TiO_5 在晶体结构的构筑功能上替代了四面体 SiO_4 . 因而可以认为这些矿物是钛硅酸盐. 类似的替代还出现在含锆的硅酸盐以及许多其他的硅酸盐中. 从上述的讨论中可以很清楚看出, 用多面体功能性替代的观点来对比不同矿物的相关结构是比较方便的. 在这种情况下, 本文引入配位多面体功能性替代的概念, 它的定义是在硅酸盐的晶体结构

中, 部分四面体被八面体或四方单锥替代, 但其结构的基本特征不变. 本文讨论了硅酸盐中配位多面体的功能性替代.

1 四面体 SiO_4 被八面体 TiO_6 , ZrO_6 或四方单锥 TiO_5 替代

1.1 似层状结果中的功能性替代

1.1.1 似云母族 星叶石 $\text{NaK}_2\text{Fe}_7\text{Ti}_2\text{O}_7[\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ 晶体结构与黑云母有关, 星叶石中 TiO_6 八面体与 SiO_4 四面体比例是 1 : 4 的层取代了云母的四面体 SiO_4 层(图 1(a))^[5]. 在钡铁钛石 $\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{TiO}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 中, Si_2O_7 团与八面体 TiO_6 以共角的形式连接, 组成一个层^[6](图 1(b)). 在闪叶石 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K})\text{Na}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{Ti}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 中, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 团与四方单锥 TiO_5 以共角顶形式连接, 组成一个与钡铁钛石有关的层(图 1(c))^[7]. 这些都表明, 黑云母结构中层里的部分四面体可以被八面体 TiO_6 或四方单锥 TiO_5 功能性替代, 层状的基本特征不变.

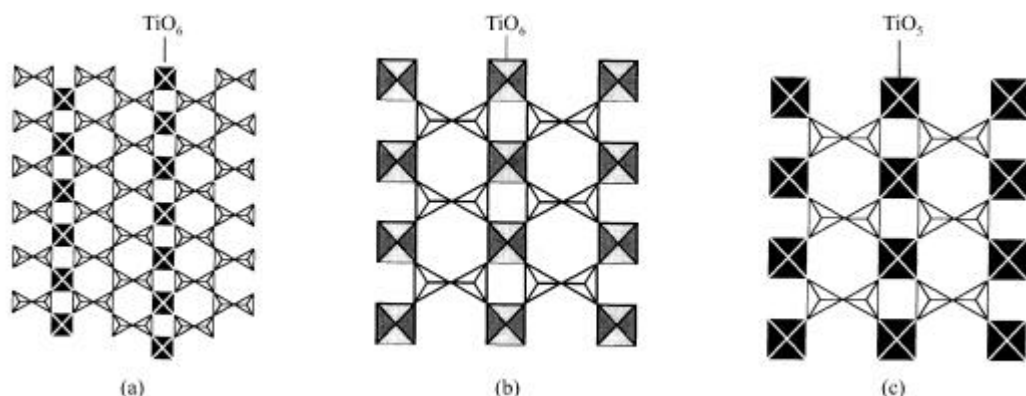


图 1 某些矿物的层状结构
(a) 星叶石; (b) 钡铁钛石; (c) 闪叶石

除了上述的钡铁钛石、星叶石和闪叶石外, 还有其他矿物, 如氟钠钛锆石 seidozerite^[8], 水硅钛钠石 murmanite^[9], 锆钛铌钙石 rosenbuschite^[10], 硅钛钠钡石 innelite^[11]和磷硅钛钠石 lomonosovite^[12]都属于似云母族, 其中有 SiO_4 被八面体 TiO_6 和 ZrO_6 或四方单锥 TiO_5 替代. 这些矿物被某些结晶学家看成是黑云母和钡铁钛石的多体系列^[13,14], 而被另一些结晶学家看成是异型层状硅酸盐(heterophyllosilicate)^[15]. 普遍认为在这一类矿物中八面体或四方单锥起到四面体的作用.

1.1.2. 似黄长石族 在黄长石晶体结构中有一个由 Si_2O_7 和 MgO_4 或 AlO_4 的五元环组成的四面体层(图 2(a)), 如果四面体 MgO_4 或 AlO_4 被四方单锥 TiO_5 替代, 黄长石层就转变为硅钛钡石 fresonite 型层(图 2(b))^[16]. 这表明多面体功能性替代不仅仅存在于似云母结构中, 也存在于其他硅酸盐中.

1.2 在似架状结构中的功能性替代

在架状硅酸盐的结构中, 四面体的每个氧原子都是和另一个四面体共有的, $(\text{Si} + \text{Al})$ 与氧的比值是 1 : 2, 如果架状硅酸盐中的部分四面体被八面体 TiO_6 或 ZrO_6 替代, 其中的每个氧原子依旧是与另一个八面体或四面体共有, 这种架状硅酸盐结构就变成似架状结构. 这时架状的基本特征仍然保留, 结构式里有 $\text{Si}_m(\text{Ti} + \text{Zr})_n\text{O}_{(2m+3n)}$. 如蓝锥矿 Benitoite $(\text{BaTiSi}_3\text{O}_9)^{[17]}$, 硅

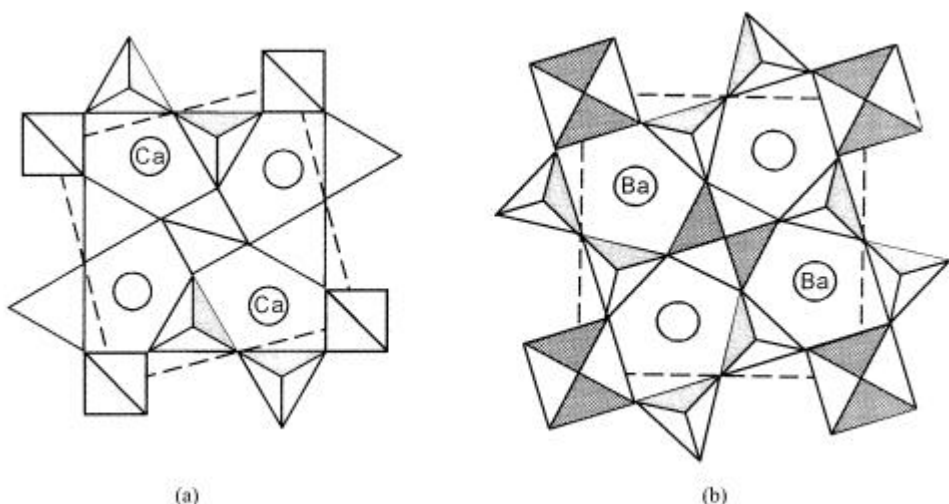


图 2 某些矿物的层状结构

(a) 黄长石; (b) 硅钡钨石

钨钨石 bazirite($\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$)^[18], 硅钨钙钨石 wadeite($\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$)(图 3(a))^[19], 硅钨钨石 dalyite($\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$)^[20], 硅钨钠石 vlasovite($\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$)(图 3(a))^[21], 硅钨钨石 batisite($\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}$)^[22], 短柱石 narsarsukite($\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$)(图 3(b))^[23]都属于似架状的钛硅酸盐和钨硅酸盐, 因为在这些矿物的结构中每个氧被 2 个四面体或 1 个四面体和 1 个八面体所共有. 既然有似架状的“钛硅酸盐”和“钨硅酸盐”存在, 就能推论有“钨沸石”存在. Ghose 等提出了钨沸石的概念, 指出氯硅钨钠石 petarasite $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[24]就属于钨沸石. 钨沸石是一个矿物大家族, 包括钠钨石 catapleiite($\text{Na}_2, \text{CaZr}(\text{Si}_3\text{O}_9) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[25], 斜方钠钨石 gaidonnayit $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[26], 三水钠钨石 hilairite $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[27], 纤硅钠钨石 elpidite $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[28], 水钠钨石 lemoynite $\text{Na}_2, \text{CaZr}(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[29], 水硅钨钨石 armstrongite $\text{CaZr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ^[30], 等等.

值得我们注意的是, Khomyakov 指出所有上述 SiO_4 被钛和钨的八面体或四方单锥功能性替代的矿物都产出于碱性岩及其相关的脉岩中^[31]. 能替代四面体 SiO_4 的不仅仅是 $\text{Ti}-\text{O}$ 和 $\text{Zr}-\text{O}$ 八面体或四方单锥, 而且还有钨的四方单锥, 例如, “曲轴”状四面体 SiO_4 链被四方单锥 VO_5 连接, 形成硅钨钨石 haradaite SrVS_2O_7 结构中的层^[32].

2 四面体 SiO_4 , AlO_4 被八面体 SiO_6 , AlO_6 功能性替代

如果方石英中所有的四面体 SiO_4 都被八面体 TiO_6 替代, 方石英结构就改变为钙钛矿型的结构(图 4(a), (b)). 大约 50 年前, Buearger^[33]指出方石英的骨架里有一些笼子, 当部分硅被铝替代时某些大阳离子能占有笼子的位置, 他认为方石英是一种充填结构. 钙钛矿 ABO_3 , $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Ce}$ 等, $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3}$ 等, A 位置是在立方八面体笼子内, 配位数是 12, B 位置是八面体孔隙, 它也是一种充填结构. 众所周知, 钙钛矿型结构在下地幔条件下是稳定的.

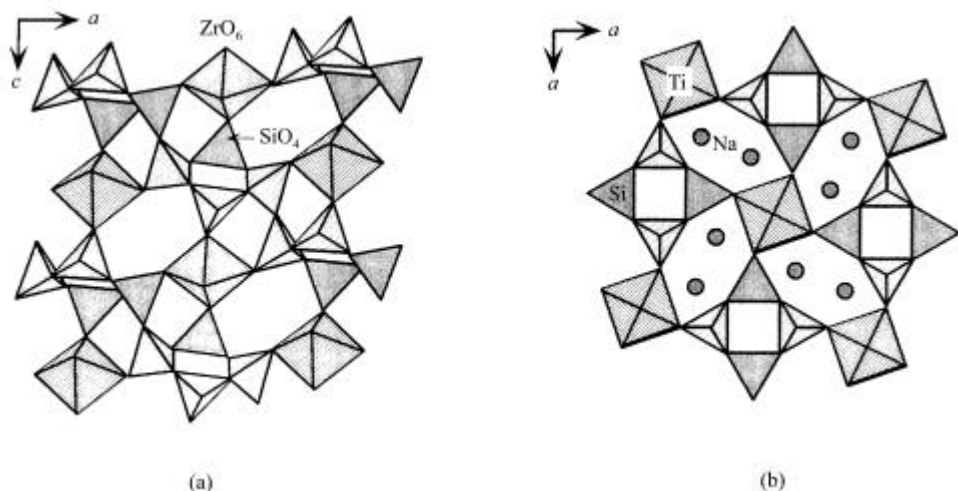


图 3 似架状结构
(a) 硅锆钠石; (b) 短柱石

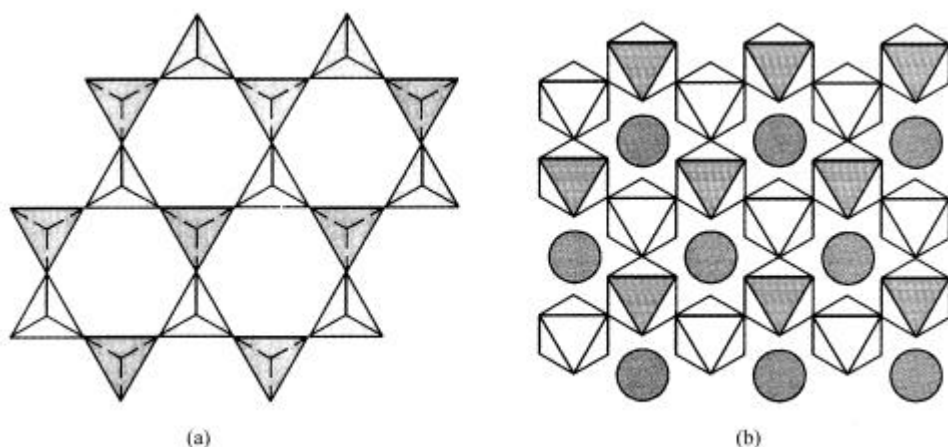


图 4 方石英中平行(111)的层(a)和钙钛矿中平行(111)的层(b)

长石是地壳的主要矿物之一, 在上地幔, 它是不稳定的. 长石的架状结构是由平行于 (-201) 的层叠合而成, 而这种层是由四面体的四元环和八元环组成的. 石榴石在上地幔乃至下地幔都稳定. 石榴石有晶体化学通式 $A_3B_2(Si_3O_{12})$, 它是正硅酸盐, 如果从多面体可以功能性替代的观点出发, 其结构式可写为 $A_3(B_2Si_3O_{3 \times 2 + 2 \times 3})$, 也就是说, 石榴石结构中每一氧离子皆为 1 个硅氧四面体和 1 个 B 的八面体共有, 它是似架状硅酸盐, 其架状结构是由平行 (100) 的层叠合而成, 而这种层由四面体和八面体组成的八元环构成. 长石与石榴石格架的相似性在图 5 里表示得很清楚. 长石架状结构的空腔中可容纳大阳离子, 石榴石架状的空腔可容纳大阳离子和中等大小的阳离子, 对比钙长石($CaAl_2Si_2O_8$, 即 $Ca_3Al_6Si_6O_{24}$)和钙铝石榴石($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, 即 $Ca_6Al_4Si_6O_{24}$), 同样由 24 个氧构成的骨架中, 石榴石包容的钙离子数比钙长石多 1 倍. 换句话说, 长石结构中的 $Al-O$ 四面体部分地被 $Al-O(Si-O)$ 八面体功能性替代时, 它就会“改变”为石榴石型的结构.

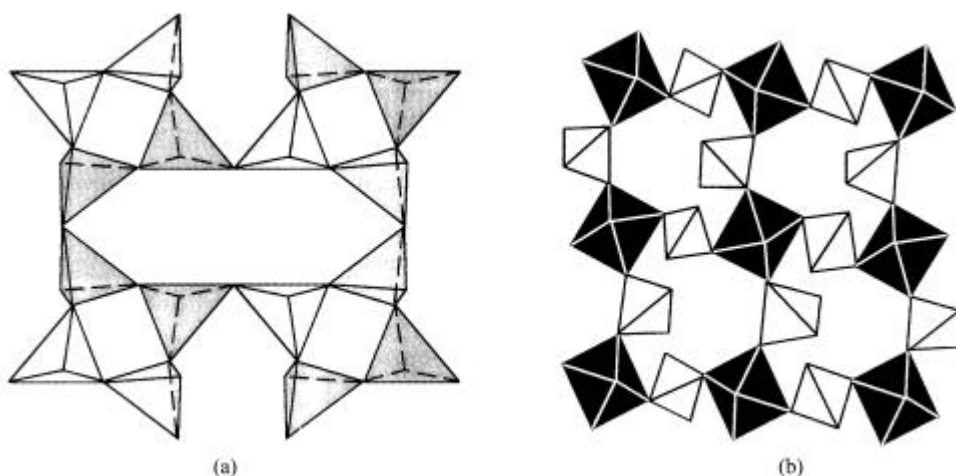


图 5 长石中平行(-201)的层(a)与石榴石中平行(100)的层(b)

3 结论

为了比较某些硅酸盐晶体结构, 本文提出了功能性替代的概念. 当四面体 SiO_4 被八面体 TiO_6 , ZrO_6 或四方单锥 TiO_5 替代时, 硅酸盐中的一种层会改变成另一种层. 此外, 方石英型和长石型的结构通过四面体 SiO_4 , AlO_4 被八面体 SiO_6 , AlO_6 功能性替代后分别“改变”为钙钛矿型和石榴石型结构. 虽然不同多面体的功能性替代只是晶体化学里的一种特殊现象, 但是研究功能性替代在地球物理学和化学工业中很有意义.

参 考 文 献

- 1 Farge F. Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K edge. *Amer Mineral*, 1997, 82: 36~42
- 2 叶大年, 曾荣树. 某高钛炉渣中富钛辉石的 X 射线衍射资料. 见: 中国科学院地质研究所主编. 铸石研究. 北京: 科学出版社, 1978. 128
- 3 Hartmann L. Can Ti^{4+} replace Si^{4+} in silicates? *Mineral Mag*, 1969, 37: 366~374
- 4 Schropfer I. Über den Einbau von Titan in Diopsid. *Neues Jahrb Mineral Monatsh*, 1968, 14: 441~452
- 5 马哲生, 李国武, 施倪承, 等. 星叶石晶体结构的精测. *中国科学, D 辑*, 2000, 30: 401~406
- 6 Guan Y X, Simonov I, Belov N V. Crystal of bafetisite. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1963, 149: 1416~1420
- 7 Woodrow P J. Crystal structure of lamprophyllite. *Nature*, 1964, 204: 375~379
- 8 Simonov V I, Belov N V. The determination of the structure of seidozerite. *Kristallografiya*, 1959, 4: 163~169
- 9 Khalilov A D, Mamedov K S, Makarov E S, et al. Crystal structure of murmanite. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1965, 161: 1409~1413
- 10 Shibaeva R P, Simonov V I, Belov N V. Crystal structure of Ca, Na, Zr, Ti silicate rosenbuschite $\text{Ca}_{3.5}\text{Na}_{2.5}\text{Zr}\{\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Nb}\}\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2\text{O}(\text{O}, \text{F})$. *Kristallografiya*, 1963, 8: 506~510
- 11 Chernov A N, Ilyukhin V V, Maksimov B A, et al. Crystal structure of inneite. *Kristallografiya*, 1971, 16: 87~94
- 12 Raszvetaeva R K, Simonov V I, Belov B N. The crystal structure of lomonocovite $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2)_7(\text{PO}_4)\text{O}_2$. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1971, 197: 81~90
- 13 Ferraris G, Mellini M, Merlino S. Polysomatism and the classification of mineral. *Rend Soc It Min Petr*, 1986, 41: 181~193

- 14 Ferraris G, Ivaldi G, Khomyakov A P. Nafertisite, a layer titanosilicate member of a polysomatic series including mica. *Eu J Mineral*, 1996, 8: 241~251
- 15 Christiansen C C, Makovicky E, Johnsen O. Homology and typism in heterophyllosilicates: An alternative approach. *N Jb Miner Abh*, 1999, 175: 153~189
- 16 Moore P B, Louisnathan S J. The crystal structure of fresnoite $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$. *Zeit Krist*, 1969, 130: 438~444
- 17 Fischer K. Verfeinerung der Kristallstruktur von Benitoite $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$. *Zeit Krist*, 1969, 129: 222~226
- 18 Young B R, Hawkes J R, Merriman R J, et al. A new mineral from Rockall Island, Inverness-shire, Scotland. *Minera Mag*, 1978, 42: 35~42
- 19 Blinov V A, Shumayatskaya N G, Voronkov A A, et al. Refinement of the crystal structure of wadeite $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ and its relationship to kindred structural type. *Sov Phys Crystallogr*, 1977, 22: 31~39
- 20 Fleet S G. The crystal structure of dalyite. *Z Kristallogr*, 1965, 121: 349~354
- 21 Voronkov A A, Zhdanova T A, Pyatenko Yu A. Renfinement of the structure of vlasovite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ and some characteristics of the composition and structure of the zircono-silicates. *Sov Phys Crystallogr*, 1974, 19: 152~159
- 22 Krawchenko S M, Vlasova E W, Pinevic N G. Batisite——new mineral. *DANSSR*, 1960, 133: 657~661
- 23 Peacor D R, Buerger M J. The determination and refinement of the structure of narsarsukite $\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{12}$. *Amer Mineral*, 1962, 47: 539~545
- 24 Ghose S, Wan C, Chao G Y. Petarasite, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a zeolite-type zirconsilicate. *Can Mineralogist*, 1980, 18: 503~513
- 25 Ilyushin G D, Voronkov A A, Ilyukhin V V, et al. Crystal structure of natural monoclinic catapleiite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Sov Phys Crystallogr*, 1981, 26: 808~810
- 26 Chao G Y. The structure of gaidonnayite, orthorhombic $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Can Mineral*, 1973, 12: 143~149
- 27 Ilyushin G D, Voronkov A A, Nevskii N N, et al. Crystal structure of hilairite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Sov Phys Crystallogr*, 1981, 26: 916~924
- 28 Cannillo E, Rossi G, Ungaretti L. The Crystal structure of elpidite. *Amer Mineral*, 1973, 58: 106~113
- 29 Le Page Y, Perault G. Structure cristalline de la lemoynite $(\text{Na}, \text{K})_2\text{CaZr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$. *Can Mineral*, 1976, 14: 132~140
- 30 Kashaev A A, Sapozhnikov A N. Crystal structure of armstrongite. *Sov Phys Crystallogr*, 1978, 23: 539~549
- 31 Khomyakov A P. *Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks*. Oxford: Clarendon Press, 1995
- 32 Takeuchi Y, Joswig W. The structure of haradaite and a note on the Si-O bond lengths in silicates. *Miner J Sapporo*, 1958, 2: 311~319
- 33 Buearger M J. The stuffed derivative of the silica structures. *Amer Minerl*, 1954, 39: 600~612