

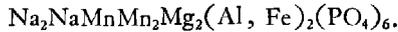
青河石 (Qingheite) 的晶体结构

马喆生 施倪承 彭志忠

(武汉地质学院北京研究生部)

摘 要

本文根据帕特逊法及富利叶合成测定了青河石的晶体结构, 结构参数经最小二乘法修正后 $R = 0.055$. 结构分析表明, 青河石为 Wyllicite 族中其 $M(2a)$ 位置为 Mg 端员, $M(1)$ 位置为 Mn 端员的新矿物, 晶体化学式为:



青河石 (Qingheite) 是属于岛状的, 无水、无附加阴离子复杂磷酸盐中磷铝铁锰钠石 (Wyllicite) 族的一个新矿物^[1], 已为国际新矿物及矿物命名委员会于 1982 年 1 月讨论通过. 此矿物产于新疆阿勒泰地区青河县西北的白云母伟晶岩中. 通过晶体结构的测定, 对阳离子坐标参数的修正, 根据 Moore 对 Wyllicite 族矿物的命名原则^[2], 确定它是在 $M(2a)$ 位置上为 Mg 端元组分, 在 $M(1)$ 上为 Mn^{2+} 端元组分的新矿物.

一、地质产状及物理性质

青河石产于新疆阿勒泰地区青河县西北部的白云母伟晶岩中, 所处大地构造单元, 属阿勒泰褶皱系与准噶尔地槽间的东准噶尔优地槽褶皱带北缘. 构造断裂呈南东—北西向, 岩浆活动频繁, 其中以华力西旋回为主, 广泛分布有花岗岩、混合花岗岩、伟晶岩、基性岩和火山岩系及奥陶、志留、泥盆系和部分石炭系的沉积岩地层. 伟晶岩的围岩由黑云母斜长片麻岩, 含石榴石黑云母斜长片麻岩和片岩组成. 伟晶岩出露地表的规模大小不一, 呈透镜体沿南东—北西方向延伸. 共生矿物主要有白云母、石英、条纹长石、微斜长石、褐锰矿及软锰矿等.

青河石为翠绿、浅黄绿色, 透明, 条痕白带浅绿色. 晶体呈不规则粒状, 偶见短柱状及板状的集合体, 最大晶粒可达 4 毫米. 玻璃光泽, 贝壳状断口, 无磁性. $\parallel(010)$ 有不完全解理. 比重 (实测) $D_m = 3.718$ 克/厘米³. 摩氏硬度: 5.3—5.6, 性脆.

二轴晶正光性, $2V = 79^\circ 36'$. 折射率: $N_g = 1.6913$, $N_m = 1.6836$, $N_p = 1.6776$, $N_g - N_p = 0.0137$. 多色性强: N_p -深蓝绿色, N_m -翠绿色, N_g -淡黄绿色. 具强光轴色散 $r \gg v$.

二、实验与结构测定

晶体¹⁾ 大小为 $0.2 \times 0.25 \times 0.35$ 毫米³. 经拍摄迴摆图、华盛顿图确定为单斜晶系, 衍射点

本文 1982 年 2 月 3 日收到, 1982 年 6 月 18 日收到修改稿.

1) 进行结构测定的样品由虞廷高提供.

的消光条件: hkl 中无消光; $h0l$ 中 $h+l$ 为奇数的消光; $0k0$ 衍射中 k 为奇数的消光, 空间群为 $C_{2h}^2-P2_1/n$. 尔后将晶体转移到 RASA-IIS 四圆单晶衍射仪上, 采用 $MoK\alpha$ 射线, 石墨单色器, 以 $2\theta - \omega$ 扫描方式, 扫描常数 $\Delta\omega = 1.517 + 0.5 \tan\theta$, ω 扫描速度为 $4^\circ/\text{分}$, 背景扫描时间 8 秒. 收集了 $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$ 范围的 3605 个衍射数据. 将 $|F_0| < 3\sigma|F_0|$ 的衍射点视为不可观测点去掉后, 用于计算的独立衍射点数是 2294 个. 对衍射点的强度进行了 LP 因子修正,

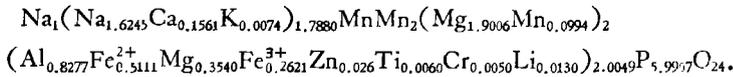
$$(LP)^{-1} = \frac{\sin 2\theta(1 + \cos^2 2\theta_M)}{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\theta_M}$$

未做吸收校正.

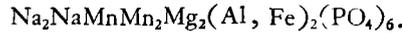
用威尔逊统计法求得平均温度因子 $B = 1.43(\text{\AA}^2)$, 比例因子 $K = 0.63$. 根据计算所得归一化结构振幅的统计平均值 $\langle |E| \rangle = 0.7847$, $\langle |E^2 - 1| \rangle = 0.9952$ 为中心对称,

取 10 个 $2\theta > 20^\circ$ 的较强衍射, 对其定位参数进行了最小二乘修正, 求得精确的晶胞参数.

表 1 列出青河石的化学全分析及其分子式的计算. 其化学式为



晶体化学式为



青河石的有关晶体数据见表 2.

表 1 青河石化学式的计算

组 分	重 量 (%)		分 子 量	氧离子数	以氧为 24 计算的阳离子数
	分 析 值	修 正 值			
Na ₂ O	8.73	8.75	61.98	0.1412	2.6245
K ₂ O	0.04	0.04	92.204	0.0004	0.0074
Li ₂ O	0.02	0.02	29.882	0.0007	0.0130
CaO	0.93	0.94	56.08	0.0168	0.1561
ZnO	0.23	0.23	81.37	0.0028	0.0260
MnO	23.60	23.66	70.938	0.3335	3.0994
MgO	9.75	9.78	40.305	0.2426	2.2546
FeO	3.94	3.95	71.85	0.0550	0.5111
Fe ₂ O ₃	2.24	2.25	159.70	0.0423	0.2621
Al ₂ O ₃	4.53	4.54	101.96	0.1336	0.8277
Cr ₂ O ₃	0.04	0.04	151.996	0.0008	0.0050
TiO ₂	0.05	0.05	79.90	0.0013	0.0060
P ₂ O ₅	45.63	45.75	141.948	1.6115	5.9907
SiO ₂	0.07			$\Sigma = 2.5825$	
H ₂ O ⁺	0.70				
H ₂ O ⁻	0.27				
CO ₂	0.40				
总 和	101.16	100.00			

表 2 青河石的晶体数据

$\text{Na}_2\text{NaMnMn}_2\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{PO}_4)_6$ 单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$ $a = 11.856(3) \text{ \AA}$ $b = 12.411(3) \quad \beta = 114.45(2)^\circ$ $c = 6.421(1)$	$V = 860.10(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $D_m = 3.718 \text{ g 厘米}^{-3}$ $D_x = 3.610 \text{ g 厘米}^{-3}$ $\mu(\text{MoK}\alpha) = 37.8 \text{ 厘米}^{-1}$
--	--

青河石晶体结构的测定是根据帕特逊法, 在其向量空间中选用由二次螺旋轴联系的 Mg—Mg Harker 峰 ($u = 0.038, v = 0.5, w = 0.232$) 做最小函数 $M_2(XYZ)$, 并配合直接法 (选用 184 个大于 1.2 的归一化结构因子所做的 E_0 图) 求得了全部阳离子的位置. 后按 P—O 键长的限制, 经电子密度函数逼近得出了 12 套氧的坐标, 此时验证结构的偏离因子

$$R(hkl) = \frac{\sum ||F(hkl)_m| - |F(hkl)_t||}{\sum |F(hkl)_m|} = 0.195.$$

用方块对角矩阵法修正了原子坐标参数、各向同性温度因子及阳离子的占有度后

$$R(hkl) = 0.089.$$

最后经各向异性温度因子修正

$$R(hkl) = 0.055.$$

结构测定的计算工作是采用 Rigaku, SAP 程序进行的. 青河石的原子坐标及热振动参数见表 3 和表 4.

表 3 青河石的原子坐标及各向同性温度因子

位置	原子	占有率	X	Y	Z	$B_0(\text{Å}^2)$
X(1a)	Na ₁	0.53	0.4997(6)	0.5031(6)	0.0005(10)	0.51(12)
X(1b)	Mn ₁	0.5	0	0	0	1.24(6)
X(2)	Na ₂	0.89	-0.0008(3)	0.4773(2)	0.7524(6)	1.81(6)
M(1)	Mn ₂	1	0.5002(1)	0.2635(1)	0.7348(1)	0.71(2)
M(2a)	Mg	1.15(2)	0.2258(1)	0.3488(1)	0.1352(2)	0.39(5)
M(2b)	Al(Fe)	1.24(2)	0.2818(1)	0.1643(1)	0.8602(2)	0.78(5)
	P ₁	1	0.0060(1)	0.2136(1)	0.7424(2)	0.55(2)
	P ₂	1	0.2634(1)	0.1128(1)	0.3579(2)	0.54(2)
	P ₃	1	0.2360(1)	0.3998(1)	0.6490(2)	0.62(3)
	O ₁	1	0.3251(4)	0.0090(3)	0.8854(8)	1.44(10)
	O ₂	1	0.1228(3)	0.0976(3)	0.2860(7)	0.91(8)
	O ₃	1	0.2793(3)	0.1812(3)	0.1727(7)	1.01(8)
	O ₄	1	0.1711(3)	0.5051(3)	0.1148(7)	1.14(9)
	O ₅	1	0.4531(3)	0.2175(3)	0.0224(7)	0.97(8)
	O ₆	1	0.0455(3)	0.2883(3)	-0.0494(7)	0.89(8)
	O ₇	1	0.3721(3)	0.4123(3)	0.6527(8)	1.16(9)
	O ₈	1	0.4148(3)	0.3703(3)	0.2600(7)	1.12(9)
	O ₉	1	0.3233(3)	0.1718(3)	0.5901(7)	1.14(9)
	O ₁₀	1	0.2337(3)	0.3314(3)	0.8151(7)	1.26(9)
	O ₁₁	1	0.1603(3)	0.3436(3)	0.3900(7)	1.05(8)
	O ₁₂	1	0.1082(3)	0.1448(3)	0.7239(8)	1.26(9)

表 4 各向异性温度因子*

原子	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na ₁	0.0057(3)	0.0009(2)	0.0115(11)	0	-0.0033(4)	0
Mn ₁	0.0033(1)	0.0007(1)	0.0089(3)	0	-0.0013(1)	0
Na ₂	0.0023(2)	0.0033(1)	0.0127(7)	0.0000(1)	0.0000(3)	0.0000(3)
Mn ₂	0.0011(1)	0.0009(1)	0.0081(2)	0.0000(0)	0.0014(1)	0.0003(1)
Mg	0.0013(1)	0.0010(1)	0.0084(4)	0.0001(1)	0.0013(1)	-0.0001(1)
Al(Fe)	0.0002(1)	0.0007(1)	0.0053(4)	-0.0001(1)	0.0004(1)	-0.0001(1)
P ₁	0.0008(1)	0.0008(1)	0.0051(3)	-0.0001(1)	0.0004(1)	-0.0001(1)
P ₂	0.0009(1)	0.0006(1)	0.0052(3)	0.0001(1)	0.0003(1)	0.0000(1)
P ₃	0.0009(1)	0.0011(1)	0.0053(3)	-0.0001(1)	0.0006(1)	-0.0002(1)
O ₁	0.0026(3)	0.0019(2)	0.0122(12)	-0.0004(2)	0.0015(5)	0.0017(4)
O ₂	0.0011(2)	0.0012(2)	0.0111(11)	-0.0003(1)	0.0011(4)	-0.0001(3)
O ₃	0.0015(2)	0.0013(2)	0.0108(11)	-0.0002(2)	0.0013(4)	0.0005(4)
O ₄	0.0019(2)	0.0011(2)	0.0116(11)	-0.0002(2)	0.0010(4)	0.0000(4)
O ₅	0.0016(2)	0.0015(2)	0.0079(10)	-0.0001(2)	0.0010(4)	-0.0009(3)
O ₆	0.0013(2)	0.0017(2)	0.0079(10)	0.0001(1)	0.0011(4)	-0.0006(3)
O ₇	0.0012(2)	0.0018(2)	0.0140(12)	-0.0001(2)	0.0023(4)	-0.0005(4)
O ₈	0.0017(2)	0.0012(2)	0.0116(11)	0.0004(2)	0.0008(4)	-0.0008(4)
O ₉	0.0021(3)	0.0013(2)	0.0089(10)	-0.0001(1)	0.0004(4)	-0.0011(3)
O ₁₀	0.0017(2)	0.0031(2)	0.0057(10)	-0.0003(2)	0.0006(4)	0.0003(4)
O ₁₁	0.0019(2)	0.0014(2)	0.0079(10)	-0.0006(2)	0.0006(4)	-0.0005(3)
O ₁₂	0.0016(2)	0.0018(2)	0.0151(13)	-0.0001(1)	0.0020(5)	-0.0016(4)

* 计算公式

$$\exp[-(\beta_{11}h^2a^{*2} + \beta_{22}k^2b^{*2} + \beta_{33}l^2c^{*2} + 2\beta_{12}hka^*b^* + 2\beta_{13}hla^*c^* + 2\beta_{23}klb^*c^*)]$$

三、结构的描述

Moore 曾将 Wyllicite 族矿物的晶体化学通式写为:

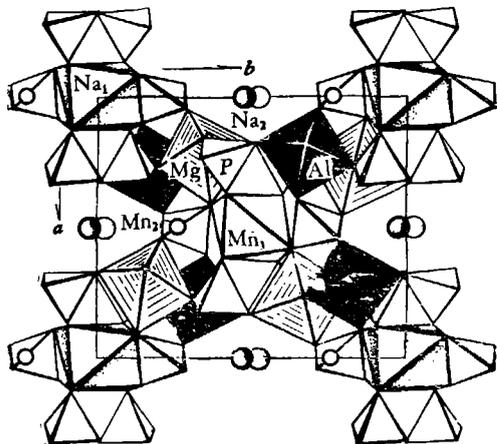
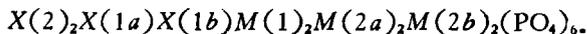


图 1 青河石晶体结构沿 c 轴的投影

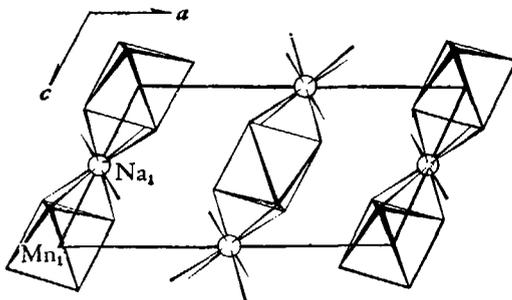


图 2 Na₁, Mn₁ 构成的配位多面体柱

按其阳离子半径大小它们的关系是 $M(2b) < M(2a) < M(1) < X(1b) < X(1a) < X(2)$ ，其中由于 $M(2b)$ 位置因有高价 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 代替，为平衡电价 $X(2)$ 位置有可能部分缺席。青河石的晶体结构见图 1。结构中 Na 占据 $X(1a)$ 、 $X(2)$ 两种晶体化学位置： $X(1a)$ 位置的 Na_1 与八个氧原子组成变形的立方体配位；位于 $X(2)$ 位置的 Na_2 充填在沿 c 轴延伸的孔道中，与六个氧相配位。 $X(1b)$ 位置的 Mn_1 与氧为八面体配位，并与 Na_1 的配位多面体以共面形式相连构成平行 c 轴的配位多面体柱(图 2)。柱体的各配位多面体角顶都与 $P-O_4$ 四面体连接，其在 (001) 面的投影见图 1。 Mn_2 处于 $M(1)$ 位置，Mg 在 $M(2a)$ 位置，Al 位于 $M(2b)$ 位置，它们与氧均为八面体配位，其配位多面体彼此间又以共稜形式沿 $[101]$ 方向连接呈 Mg, Mn, Al 八面体的之字形链，如图 3(a)、(b) 所示，它们又以其配位多面体的角顶与 $P-O_4$ 四面体相连，使结构成为整体。各配位多面体的键长及键角列于表 5。

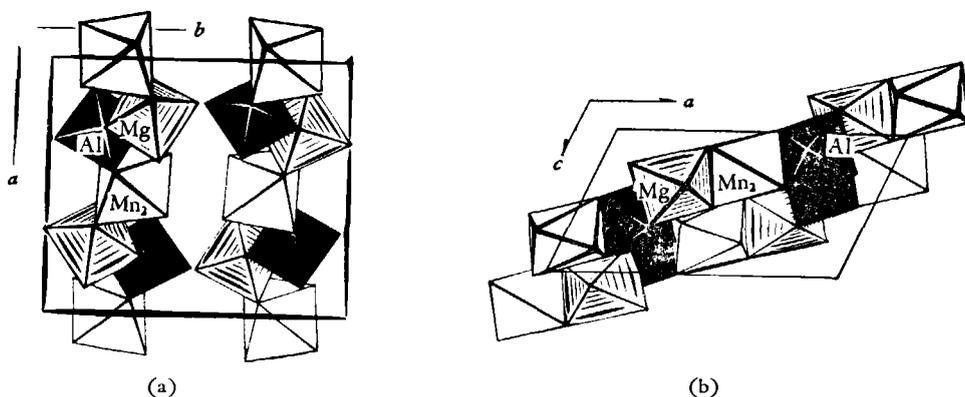


图 3 青河石结构中 Mg, Mn₂, Al 八面体的之字形链

表 5 各配位多面体的键长、键角

P_1-O 四面体 $P_1-O_1^+$ 1.544(10) Å $-O_1^+$ 1.532(8) $-O_2^+$ 1.538(5) $-O_{12}^+$ 1.526(5) 平均 1.535 $O-P_1-O(^{\circ})$ $O_1^+-O_1^+$ 2.503(21) Å 108.9(5) $O_1^+-O_2^+$ 2.588(8) 114.2(8) $O_1^+-O_{12}^+$ 2.450(17) 105.8(6) $O_2^+-O_2^+$ 2.490(14) 108.4(6) $O_1^+-O_{12}^+$ 2.596(10) 116.1(8) $O_2^+-O_{12}^+$ 2.405(8) 103.3(2)		$X(2) Na_2-O$ 配位多面体 Na_2-O_{11} 2.812(12) Å $-O_9$ 3.084(13) $-O_6$ 2.616(5) $-O_7$ 2.765(5) $-O_4$ 2.504(13) $-O_1$ 2.608(14) 平均 2.732 $O-Na_2-O(^{\circ})$ $O_{11}-O_9$ 2.806(17) Å 76.3(6) $O_{11}-O_7$ 3.009(13) 124.0(8) $O_{11}-O_4$ 2.709(2) 60.9(1) O_9-O_6 3.140(14) 124.4(8) O_9-O_1 2.767(1) 57.4(1) O_6-O_7 2.501(23) 55.3(5) O_6-O_4 3.552(6) 86.9(4) O_7-O_1 2.941(9) 87.7(4)	
P_2-O 四面体 P_2-O_3 1.546(9) Å $-O_3$ 1.534(5) $-O_1$ 1.518(4) $-O_2$ 1.544(12) 平均 1.536		$X(1a) Na_1-O$ 配位多面体 $Na_1-O_1^+ \times 2$ 2.670(13) Å	

续 表 5

		O-P ₂ -O(°)		-O ₇ ⁺ ×2	2.379(24)	
O ₂ -O ₃	2.484(11) Å	107.4(9)		-O ₈ ⁺ ×2	2.791(11)	
O ₂ -O ₄	2.530(12)	111.2(2)		-O ₁₂ ⁺ ×2	2.327(14)	
O ₇ -O ₉	2.543(31)	110.7(9)		平 均	2.541	
O ₃ -O ₄	2.513(8)	110.7(5)				O-Na ₁ -O(°)
O ₃ -O ₉	2.512(11)	109.3(2)		O ₂ ⁻ -O ₇ ⁺	2.734(16) Å	65.2(3)
O ₄ -O ₉	2.467(6)	107.2(7)		O ₂ ⁻ -O ₈ ⁺	2.852(5)	62.9(3)
-----				O ₂ ⁻ -O ₁₂ ⁺	2.946(8)	71.9(2)
P ₃ -O 四面体				O ₈ ⁻ -O ₁₂ ⁺	2.405(13)	55.2(2)
P ₃ -O ₁	1.532(4) Å			O ₇ ⁻ -O ₈ ⁺	3.756(11)	92.8(2)
-O ₇	1.544(6)			O ₇ ⁻ -O ₈ ⁺	3.576(9)	
-O ₁₀	1.528(5)			O ₇ ⁻ -O ₁₂ ⁺	2.976(6)	78.4(7)
-O ₁₁	1.536(15)			O ₇ ⁻ -O ₁₂ ⁺	3.647(48)	
平 均	1.535			-----		
		O-P ₃ -O(°)		X(1b) Mn ₁ -O 八面体		
O ₁ -O ₇	2.549(7) Å	111.9(2)		Mn ₁ -O ₇ ⁺ ×2	2.179(21) Å	
O ₁ -O ₁₀	2.502(8)	109.7(5)		-O ₇ ⁺ ×2	2.381(11)	
O ₁ -O ₁₁	2.472(6)	107.3(6)		-O ₈ ⁺ ×2	2.167(12)	
O ₇ -O ₁₀	2.491(13)	108.3(9)		平 均	2.242	
O ₇ -O ₁₁	2.523(29)	109.9(9)				O-Mn ₁ -O(°)
O ₁₀ -O ₁₁	2.502(17)	109.4(4)		O ₂ ⁻ -O ₇ ⁺	3.655(6) Å	106.5(4)
-----				O ₂ ⁻ -O ₇ ⁺	2.734(16)	
M(1) Mn ₂ -O 八面体				O ₂ ⁻ -O ₈ ⁺	2.852(5)	82.1(7)
Mn ₂ -O ₇ ⁺	2.192(5) Å			O ₂ ⁻ -O ₈ ⁺	3.278(43)	
-O ₇ ⁺	2.192(9)			O ₇ ⁻ -O ₈ ⁺	2.816(11)	76.3(3)
-O ₈ ⁺	2.222(9)			O ₇ ⁻ -O ₈ ⁺	3.576(9)	
-O ₇ ⁺	2.308(7)			-----		
-O ₈ ⁺	2.224(15)			M(2b) Al-O 八面体		
-O ₁₁ ⁺	2.188(14)			Al-O ₁	1.984(4) Å	
平 均	2.221			-O ₃	2.029(5)	
		O-Mn ₂ -O(°)		-O ₉	1.973(18)	
O ₂ ⁻ -O ₇ ⁺	3.760(15) Å	118.0(5)		-O ₉	1.990(9)	
O ₂ ⁻ -O ₈ ⁺	3.074(12)	88.2(5)		-O ₁₀	2.138(5)	
O ₂ ⁻ -O ₇ ⁺	2.733(16)	74.7(3)		-O ₁₂	1.889(16)	
O ₂ ⁻ -O ₁₁ ⁺	3.118(6)	90.7(4)		平 均	2.001	
O ₇ ⁻ -O ₇ ⁺	3.243(13)	92.1(5)				O-Al-O(°)
O ₇ ⁻ -O ₈ ⁺	2.618(28)	72.7(7)		O ₁ -O ₃	3.015(9) Å	97.3(3)
O ₇ ⁻ -O ₁₁ ⁺	3.010(13)	86.8(6)		O ₁ -O ₉	2.944(9)	96.1(3)
O ₈ ⁻ -O ₇ ⁺	3.783(13)	113.2(5)		O ₁ -O ₉	2.765(7)	88.1(2)
O ₈ ⁻ -O ₈ ⁺	3.152(14)	90.3(6)		O ₁ -O ₁₂	2.884(17)	96.2(2)
O ₈ ⁻ -O ₁₁ ⁺	2.665(25)	74.3(7)		O ₃ -O ₉	2.650(14)	82.9(9)
O ₇ ⁻ -O ₇ ⁺	3.035(6)	84.1(5)		O ₃ -O ₁₀	2.830(9)	85.5(3)
O ₈ ⁻ -O ₁₁ ⁺	3.651(36)	111.6(5)		O ₃ -O ₁₂	2.789(36)	90.6(10)
-----				O ₉ -O ₉	2.618(28)	82.7(8)
M(2a) Mg-O 八面体				O ₉ -O ₁₀	2.769(21)	84.5(3)
Mg-O ₃	2.164(4) Å			O ₉ -O ₁₀	2.899(11)	89.1(2)
-O ₄	2.032(4)			O ₉ -O ₁₂	3.027(14)	102.5(9)
-O ₆	2.107(20)			O ₁₀ -O ₁₂	2.683(8)	83.3(3)
-O ₈	2.061(15)			-----		
-O ₁₀	2.107(5)			O ₄ -O ₆	3.045(10)	94.6(3)

续表 5

	-O ₁₁	2.081(11)		O ₄ -O ₈	3.129(15)	99.6(2)
	平均	2.092		O ₄ -O ₁₀	3.176(10)	100.1(3)
			O-Mg-O(°)	O ₄ -O ₁₁	2.709(6)	82.3(2)
O ₃ -O ₆	2.866(24) Å		84.3(3)	O ₆ -O ₁₀	2.762(14)	81.9(8)
O ₃ -O ₈	2.767(8)		81.8(2)	O ₆ -O ₁₁	2.665(25)	79.0(6)
O ₃ -O ₁₀	2.830(10)		83.0(3)	O ₈ -O ₁₀	2.815(37)	84.9(10)
O ₃ -O ₁₁	3.104(12)		94.0(2)	O ₈ -O ₁₁	3.464(14)	113.4(8)

四、讨 论

1. 在青河石的结构测定中, X(1a)位置的 Na₁ 原子应位于对称中心(其坐标: 0.5, 0.5, 0), 但在进行电子密度函数计算时, 其峰的极大值处总要稍有偏离(表 3), 此时计算的温度因子 B₀ = 0.51, 若将坐标固定在 0.5, 0.5, 0 时则 B₀ = 1.74. 此现象在 Wyllicite 结构中也存在^[3], 可解释为对于离子半径稍大的碱金属, 当配位数大于 6 时, 其配位体的中心并不是最稳定位置, 而是统计的偏离一些以达到几何上的稳定. 此情况在长石结构中也存在;

2. 结构中 Mg, Al, Mn₂ 的配位多面体都发生了形变, 尤其是 Mn₂-O 八面体变形更甚, 这可用鲍尔定律来解释. 由于这些八面体之间是以共稜形式相联, 阳离子间的静电斥力表现为所共用的稜长变短, 配位体产生扭曲. 如 Mn₂-O 八面体中平均稜长 3.150 Å, 与 Al-O 八面体共用的稜 O₉-O₅ = 2.618 Å; 与 Mg-O 八面体共用的稜 O₆-O₁₁ = 2.665 Å;

3. 根据结构测定中对阳离子占有率的修正及化学分析结果, 各晶体化学位置的阳离子作如下安排:

<u>X(2)</u>				<u>X(1a)</u>	<u>X(1b)</u>	<u>M(1)</u>			
Na	□	Ca	K	Na	Mn	Mn			
3.25	0.43	0.31	0.01	2.00	2.00	4.00			
4				2	2	4			
<u>M(2a)</u>		<u>M(2b)</u>							
Mg	Mn	Al	Fe ²⁺	Mg	Fe ³⁺	Zn	Ti	Cr	Li
3.80	0.20	1.66	1.02	0.71	0.52	0.05	0.01	0.01	0.02
4		4							

由于 M(2b) 位置上有 Al, Fe³⁺, Ti, Cr 等原子, 因此在 X(2) 位置有 0.43 的缺席. 整个结构中的电价平衡见表 6. 根据阳离子的分布晶体化学式写作



单位晶胞内含有两个分子;

4. 在 Wyllicite 族矿物中, 由于各晶体化学位置上阳离子的类质同象代替较复杂, 出现了各种位置上的端元矿物, 矿物命名较混乱, 为此 Moore 对这族矿物拟定了以 M(2a), M(1) 位置阳离子种类来命名的原则, 情况如表 7. 作者将青河石 (Qingheite) 的位置列入表 7 中. 因此通过结构的精测确定青河石为 wyllicite 族矿物中 M(2a) 位置是 Mg 端元组分, M(1) 位置是 Mn²⁺ 端元组分的新矿物.

表 6 青河石结构中的电价平衡

阳 离 子	平均电荷	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆	O ₇	O ₈	O ₉	O ₁₀	O ₁₁	O ₁₂
X(2)	1+	1/6			1/6	1/6	1/6			1/6		1/6	
X(1a)	1+		1/8					1/8	1/8				1/8
X(1b)	2+		2/6					2/6	2/6				
M(1)	2+		2/6				2/6	2/6	2/6		2/6	2/6	
M(2a)	2+			2/6	2/6		2/6		2/6		2/6	2/6	
M(2b)	2.54+	2.54/6		2.54/6		2.54/6				2.54/6	2.54/6		2.54/6
P ₁	5+					5/4	5/4		5/4				5/4
P ₂	5+		5/4	5/4	5/4					5/4			
P ₃	5+	5/4						5/4			5/4	5/4	
总 和		1.84	2.04	2.00	1.75	2.17	2.08	2.04	2.04	2.17	2.00	2.08	1.80

表 7 Wyllicite 族矿物的命名

一般名称	M(2a)	M(1)	具体名称
Wyllicite	{ Fe ²⁺ Fe ²⁺	Fe ²⁺ Mn ²⁺	ferrowyllicite wyllicite
Qingheite	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Qingheite 青河石
未命名	Mn ²⁺	Mn ²⁺	未命名
Rosemaryite	{ Fe ³⁺ Fe ³⁺	Fe ²⁺ Mn ²⁺	未命名 rosemaryite

参 考 文 献

- [1] 虞廷高等, 矿物学报, 1983 待发表.
 [2] Moore, P. B. & Ito, *Mineralogical Magazine*, 43 (1979), 227—235.
 [3] Moore, P. B. & Joann Molin-Case, *American Mineralogist*, 59(1974), 254—260.