钡闪叶石的晶体结构

彭志忠　张建洪　束今赋

（武汉地质学院X光室）

钡闪叶石 (Barytolamprophyllite)，$(Ba,Sr,K)_2NaTi(Na,Fe^{2+})_2(Ti,Fe^{3+})_2[Si_2O_7]_2O_2(O,OH,F)_2$，$Z=2$. 是1962年在对闪叶石进行结构研究过程中发现的闪叶石钡端员的新矿物[1,2]. 其后，英国学者 Woodrow 也对闪叶石进行了结构探索[3]. 为了精确地测定钡闪叶石的晶体结构，深入了解其晶体化学特征，我们进行了较详细的分析研究.

实验样品取自苏联科拉半岛洛沃泽尔岩体含闪叶石的霓霞岩中，晶体透明，棕褐色，颗粒大小约为 $0.4\times0.2\times0.05mm^3$. 通过四圆单晶衍射仪，测得晶体为单斜晶系，晶胞参数：$a=19.833(5)$，$b=7.089(4)$，$c=5.393(1)$Å；$\beta=96.66(2)°$；$V=753.1$Å^3. 根据消光规律：hkl 型，$h+k\neq2n$；hol 型，$h\neq2n$；okl 型，$k\neq2n$. 衍射群为 $2/mC-/-$，可能的空间群为 $C2$，Cm，$C2/m$.

在 RASA-IIS 四园仪上，用石墨单色器，MoKα 辐射 ($\lambda=0.70926$Å)，扫描常数按 $\Delta\omega=1.93+0.5\tan\theta$ 确定，背景测量时间为5秒，扫描速度4°/分，收集了 $2\theta=3°$—$62°$范围内1324个衍射点的强度，强度数据经 PL 因子校正，转化为$|F_{hkl}|$，用作结构分析的原始数据(未作吸收校正)，对$|F_0|\geqslant3\sigma|F_0|$的840个独立的衍射点进行结构解析和修正.

在结构解析过程中，先后使用 $C2$ 和 $C2/m$ 二个空间群对结构模型进行对比分析. 从三维派特逊 (Patterson) 合成，获得了重原子坐标；然后，又根据重原子计算的相角，同测量的$|F_{hkl}|$值相结合，进行傅立叶 (Fourier) 逐步逼近，获得全部重原子和氧原子的峰值和坐标. 随后，对原子坐标，各向同性、各向异性热振动参数和占有率进行最小二乘修正. 计算结果，$C2$ 和 $C2/m$ 二种结构模式中，原子坐标参数变动不大. 但在 $C2$ 中，相应于 $C2/m$ 的垂直 b 轴对称面的两侧，原子坐标略有改变，原子占有率则有高有低，表明在一定晶畴范围内，Na2、Fe 等在八面体"墙"中，有序分布，沿 b 轴方向大小相间；与其相邻的 Na1，Ti1 氧八面体沿 b 轴大小起伏相一致. 因此，垂直 b 轴的对称面缺失 (即无对称中心)，空间群为 C_2^3-$C2$. 但是，将测得的数据，利用强度分布的统计规律，根据最终统计的从 F_0 计算的归一化结构因子 $\langle E^2\rangle$，$\langle E^2-1\rangle$ 和 $\langle|E|\rangle$ 等实验值，表明晶体结构与有对称中心的理论值相近，同无对称中心的理论值有偏离. 根据 E 值的分布状态，也表明它非常接近具有对称中心的理论值，而与无对称中心的理论值有较大的偏离. 另外，根据判别晶体有无对称中心的 $N(Z)$ 试验，同样表明钡闪叶石晶体结构具有对称中心. 因而，从总的统计规律分析，Na2，Fe 等在八面体"墙"中分布是随机的. 在某个晶畴内 Na2，Fe，Na2，Fe……大小相间，保持短程有序；在另一个范围里，则 Fe，Na2，Fe，Na2……反相晶畴分布. 在整个晶体中，呈现长程无序，垂直 b 轴有一对称面，晶体的统计平均结构具有对称中心，空间群应为 C_{2h}^3-$C2/m$. $C2$ 和 $C2/m$ 二种结构模型，各向同性温

本文1982年4月9日收到.

度因子修正的 R_{hkl} 分别为 0.113 和 0.110；各向异性温度因子修正的 R_{hkl} 为 0.071 和 0.074。以 $C2/m$ 结构模型为例，原子坐标，热振动参数，原子间距，主要键角见表 1. 表 2. 观察和计算的结构因子表，限于篇幅，不另附表.

表 1　原子坐标和热振动参数

原子种类	x	y	z	β_i	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba(Ba,Sr,K)	0.21757(10)	0	0.23715(33)	1.19	1.18696	1.57653	0.40477	0	0.18327	0
Na1	0	0.5	0.5	1.05	1.25161	1.97999	0.25701	0	0.63720	0
Na2(Na,Fe^{2+})	0	0.23950(78)	0	0.68	0.81968	1.05605	0.06466	0	0.36932	0
Ti1	0.5	0.5	0.5	1.89	2.30281	0.85186	2.19269	0	−1.50597	0
Ti2 (Ti,Fe^{3+})	0.14956(17)	0.5	0.20544(52)	0.55	0.66650	1.29726	−0.13763	0	0.22467	0
Si	0.36026(17)	0.28432(50)	0.29684(55)	0.58	0.70814	0.95608	0.09446	0.09474	0.12549	−0.07042
O1	0.05454(71)	0	0.22522(260)	1.87	1.44666	2.59236	1.59034	0	0.63559	0
O2	0.32998(66)	0.5	0.28492(214)	1.23	1.60796	1.54365	0.39687	0	0.37733	0
O3	0.06137(71)	0.5	0.16985(243)	1.85	0.62089	3.65970	0.47217	0	−0.08437	0
O4	0.44171(43)	0.29437(146)	0.32733(156)	1.39	0.66053	2.31874	1.14913	−0.12657	−0.04371	0.04280
O5	0.17087(46)	0.31427(146)	0.47019(143)	0.95	1.13223	1.79156	0.01317	0.18282	0.39141	0.06914
O6	0.32970(48)	0.18731(144)	0.03682(149)	0.99	1.26551	1.20857	0.29355	0.07619	0.31472	−0.11301

根据晶体结构的测定，结合化学分析的成果，按照层间大阳离子，阳离子八面体“墙”，络阴离子“网层”及附加阴离子的次序，钡闪叶石一个晶胞中的化学成分为：

$$(Ba_{2.10},\ Sr_{0.23},\ K_{1.06},\ Ca_{0.49},\ Na_{0.21})_{4.09}$$
$$Na_2Ti_2(Na_{2.73},\ Fe^{2+}_{0.57},\ Mn_{0.40},\ Mg_{0.30})_4$$
$$(Ti_{3.35},\ Fe^{3+}_{0.55},\ Mg_{0.10})_4[(Si_{7.65},\ Al_{0.35})_8O_{28}]$$
$$O_4(O_{1.14},\ OH_{1.24},\ F_{1.35},\ Cl_{0.27})_4.$$

其一般晶体化学式为：$(Ba, Sr, K)_2NaTi\ (Na, Fe^{2+})_2(Ti, Fe^{3+})_2[Si_2O_7]_2O_2(O, OH, F)_2$，$Z = 2$.

钡闪叶石晶体结构中，Na，Ti，Fe 等与 O1，O3，O4 组成八面体，以共棱的方式，沿(100)方向无限延伸成“墙”；八面体“墙”的两侧，通过 O3，O4 与络阴离子“网层”共角顶相接，而络阴离子“网层”由 Si_2O_7 双四面体和 TiO_5 半八面体共用 O5，O6 组成；八面体“墙”和络阴离子“网层”构成钡闪叶石的基本构造单元. 其间，由 Ba，Sr，K 等大阳离子联系之. 这里，Ti 具有两种不同的结晶学位置. Ti1 与 Na，Fe 等相似，参加到阳离子八面体“墙”中，为六次配位；Ti2 则起类似 Si 的作用，加入到络阴离子“网层”里，是五次配位，其结构立体图见图 1、2.

结构分析表明，钡闪叶石的晶体结构与星叶石[4,5]，钡铁钛石[6]，氟钠钛锆石[7]及层硅铈钛矿[8]等类层状硅酸盐矿物（简称为类层状矿物）的结构相似. 它们都具有阳离子八面体“墙”，“墙”的两侧联结着包含 Si_2O_7 双四面体和 M-O 多面体（指 Ti，Zr，Nb，Fe 及 Ca，Ce 等阳离子和 O 组成的八面体，半八面体或七配位的多面体）的络阴离子“网层”. “墙”和“网层”构成类层状矿物的基本构造单元. 层间可以充填 Ba，Sr，K，Na，Ca 以及 (PO_4)，(SO_4)，H_2O 等. 其结构非常类似层状硅酸盐的云母结构. 类层状矿物平行(100)[亦有定为(001)]的八面体“墙”，与云母平行(001)的八面体层相应；前者的络阴离子“网层”，与后者的六方硅氧四面体网层相近；层间大阳离子（或离子团）充填的情况亦类似. 这种结构特征使类层状矿物（100）解理比较发育，同云母(001)解理非常完善，完全相符. 且它们的晶胞参数也可以相互类比. 类层状矿物

表 2　原子间距(Å)和键角(°)

距离(Å)		角度(°)
Na1-O 八面体		
2×Na1-O3	2.270(20)	
4×Na1-O4	2.512(9)	
平均	2.431(13)	
4×O3-O4	3.428(1)	91.4(2)
4×O3-O4	3.343(12)	88.6(2)
2×O4-O4	4.174(2)	112.4(6)
2×O4-O4	2.796(32)	67.6(6)
Na2(Na,Fe^{2+})-O 八面体		
2×Na2-O1	2.285(12)	
2×Na2-O3	2.339(10)	
2×Na2-O4	2.232(19)	
平均	2.285(14)	
O1-O1	3.060(36)	84.0(7)
2×O1-O3	3.561(2)	100.7(7)
2×O1-O4	2.779(9)	75.9(2)
2×O1-O4	3.326(2)	90.8(1)
2×O3-O4	3.343(12)	94.0(2)
2×O3-O4	3.393(1)	95.8(3)
O3-O3	2.872(46)	75.7(6)

距离(Å)		角度(°)
Ti1-O 八面体		
2×Ti1-O1	1.933(2)	
4×Ti1-O4	2.020(1)	
平均	1.991(1)	
4×O1-O4	2.813(1)	90.7(2)
4×O1-O4	2.779(9)	89.3(2)
2×O4-O4	2.915(2)	92.4(7)
2×O4-O4	2.796(32)	87.6(7)
Ti2(Ti,Fe^{3+})-O 半八面体		
Ti2-O3	1.666(4)	
2×Ti2-O5	1.963(8)	
2×Ti2-O6	1.962(7)	
平均	1.903(7)	
2×O3-O5	2.874(46)	104.4(9)
2×O3-O6	2.869(17)	104.2(8)
2×O5-O6	2.733(1)	88.3(1)
O5-O5	2.633(1)	84.3(4)
O6-O6	2.656(1)	85.2(4)

距离(Å)		角度(°)
Si-O 四面体		
Si-O2	1.641(1)	
Si-O4	1.606(3)	
Si-O5	1.621(10)	
Si-O6	1.615(11)	
平均	1.621(6)	
O2-O4	2.640(4)	108.8(1)
O2-O5	2.591(1)	105.2(4)
O2-O6	2.589(1)	105.3(5)
O4-O5	2.709(19)	114.1(9)
O4-O6	2.675(27)	112.3(10)
O5-O6	2.660(1)	110.5(1)
Ba-O 多面体		
Ba-O2	2.845(18)	
Ba-O2	2.864(19)	
2×Ba-O5	2.770(9)	
2×Ba-O5	2.883(26)	
2×Ba-O6	2.767(11)	
2×Ba-O6	2.904(17)	
平均	2.836(16)	
2×O2-O5	2.591(1)	54.9(3)
2×O2-O5	3.664(18)	79.5(6)
2×O2-O6	2.589(1)	54.7(3)
2×O2-O6	3.678(31)	79.2(8)
2×O5-O6	2.660(1)	54.7(1)
2×O5-O6	2.733(1)	59.2(1)
2×O5-O5	3.248(9)	70.1(1)
2×O6-O6	3.264(11)	70.2(1)
O5-O5	2.633(2)	54.4(5)
O5-O5	4.456(3)	107.1(5)
O6-O6	2.656(2)	54.4(4)
O6-O6	4.434(3)	106.5(6)

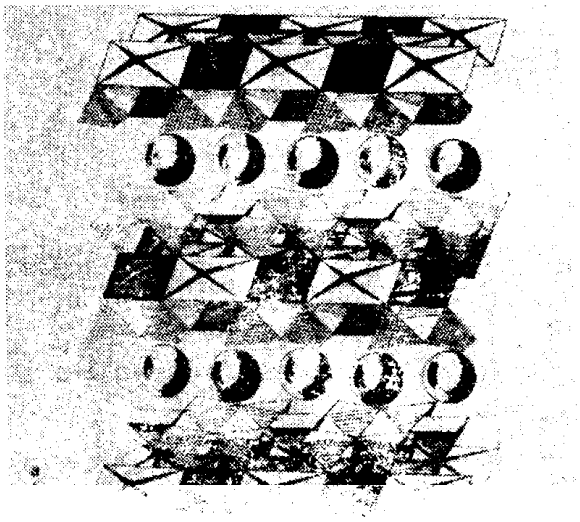


图 1　钡闪叶石晶体结构立体图

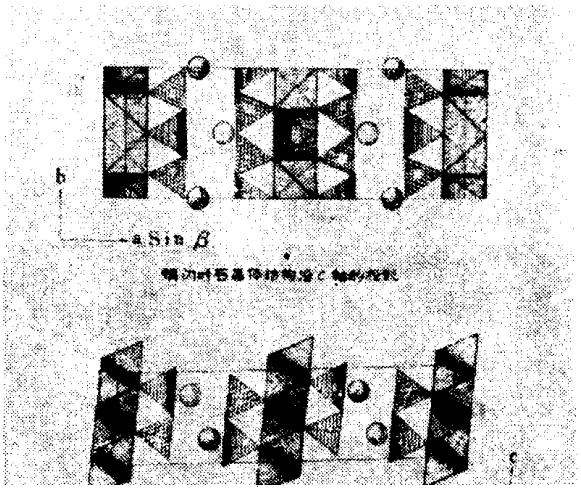


图 2　钡闪叶石晶体结构投影图

的 a 轴，相当于云母的 c 轴，为基本构造层加上层间大阳离子(或离子团)的周期，约 10 Å (或 14 Å)．类层状矿物的 c 轴与云母的 a 轴相近，前者为 SiO_4 四面体与M-O多面体的周期，5.4 Å 左右；后者是二个 SiO_4 四面体的周期，约 5.2—5.4 Å．类层状矿物的 b 轴为 Si_2O_7 双四面体加一个 M-O 多面体的周期，约 7.0 Å；而云母的 b 轴则为二个 Si_2O_7 双四面体的周期，9.0 Å 左右．由于八面体"层"或"墙"中阳离子的内容不同，从 Mg, Fe, Mn 到 Ca, Na 等变化，同时组分浓度从富 Si, Al 的酸性变到富 Na, Ti 缺 Si, Al 的碱性，使层状矿物的六方网层向类层状矿物的络阴离子"网层"有规律的变化：从 $[Si_4O_{10}]$ (如滑石) → $[(Si,Al)_4O_{10}]$ (如云母) → $M_2[Si_4O_{12}]_2$(如星叶石) → $M_2[Si_2O_7]_2$ (如钡闪叶石) → $M_4[Si_2O_7]_2$ (如氟钠钛锆石)．

由此可见，因为阳离子内容(原子种类、半径大小)不同，控制着它们的结构型式；而由于组分浓度、几何环境等的改变，也影响着矿物的内部结构．尽管它们的结构模式可以类比，然而它们各自有其本身的特点，晶胞参数，矿物性质亦有规律地变化．

参　考　文　献

[1] 北京地质学院矿物教研室X光实验室，科学通报，1966，1：44—42.

[2] Peng Tze-chong (彭志忠)、Chang Chien-hung (张建洪)，*Scientia Sinica*, **14**(1965), 12: 1827—1841.

[3] Woodrow, P. J., *Nature*, 1964, 204: 375.

[4] 彭志忠、马苗生，科学通报，1963，5：67—69.

[5] 湖北地质学院X光实验室，地质科学，1974，1：18—29.

[6] 彭志忠、沈今川，科学通报，1963，6：66—68.

[7] Скшат С. М. и Симонов В. И., *Кристаллография*, **10**(1965), 5: 591—595.

[8] Ли Дэ-юн, Симонов В. И. и Белов Н. В., *Доклады Академии Наук СССР*, **162**(1965), 6: 1288—1291.