

多钙钾石膏 (Görgeyite)* 晶体结构的精确修正

陈荣秀

(中国地质大学(北京))

主题词: 多钙钾石膏; 晶体结构; 配位多面体

提 要: 本文利用直接法和富利叶合成测定了产于我国四川省三叠系蒸发岩里的多钙钾石膏的晶体结构, 结构参数经最小二乘法修正后, $R = 0.084$ 。结构分析表明, 多钙钾石膏属单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a = 17.462(8) \text{ \AA}$, $b = 6.828(2) \text{ \AA}$, $c = 18.219(9) \text{ \AA}$, $\beta = 113.45(4)^\circ$, $V = 1992(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 2.91$, $D_x = 2.90(3)$ 。三个硫酸根四面体各自的平均 S—O 键长为 1.467、1.464 和 1.478 \AA 。有三套 Ca 原子, 其中 Ca_1 在二次对称轴上。Ca 原子的配位数为 9, 各自的平均 Ca—O 键长为 2.516、2.515 和 2.459 \AA 。K 原子的配位数为 8。首次测定了矿物中氢原子的位置, 证实矿物含 1 个结晶水, 而不是含 1.5 个结晶水。晶体化学式为 $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ 。

多钙钾石膏 ($K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot 1-1.5H_2O$) 1953 年首次发现于奥地利的伊什尔 (Ischl) 盐矿床^[1], 与石盐、杂卤石、钙芒硝共生, 是自然界比较少见的一种 K—Ca 硫酸盐矿物。1982 年, 我国四川省渠县三叠系盐矿床中再次发现这一矿物^[2], 它与杂卤石, 硫锶钾石, 硬石膏等共生。

1980 年, G. W. Smith^[3] 等用直接法测定了多钙钾石膏的晶体结构 ($R = 0.096$), 但未能测定氢的位置。笔者挑选了产于四川省渠县的多钙钾石膏纯净晶体, 用直接法和富利叶合成再次测定了该矿物的晶体结构。结构参数经最小二乘法修正后 $R = 0.084$, 首次测出氢在结构中的具体位置, 证实了该矿物的晶体化学式为: $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ 。

一、产状、物理性质和化学性质

本文研究的多钙钾石膏样品采自四川省渠县中—下三叠统嘉陵江组顶部和雷口坡组下部的杂卤石层中, 呈白色细粒团块状集合体出现, 偶见自形的变斑晶。晶体沿 (001) 展宽成似菱形的薄板状。单斜晶系, 常见单形有: 平行双面 (001)、(100); 斜方柱 (110) 和 (111)。一般颗粒大小为: $0.01 \times 0.05 \times 0.07 \text{ mm}^3$, 最大颗粒可达 $0.4 \times 7 \times 12 \text{ mm}^3$ 。矿物为白色、灰白色, 玻璃光泽, 可见二组解理, (100) 解理中等, (110) 解理不完全。硬度 $H = 3-3.5$, 比重 $D_m = 2.91 \text{ g/cm}^3$ (比重瓶法测得)。光性资料: $N_g = 1.585$, $N_m = 1.568$, $N_p = 1.560$, $N_g - N_p = 0.025$; 二轴晶正光性, $2V = 79^\circ$ 。

单矿物化学全分析结果见表 1。由表 1 可见, 多钙钾石膏计算的化学式为: $(K_{1.8097}Na_{0.3817})$

* 《英汉矿物种名称》称为“斜水钙钾矾”。

表 1 多钙钾石膏化学全分析及化学式计算

Table 1. Chemical analyses and calculated chemical formula of görgeyite

组份	重量 (%)	修正后重量 (%)	分子量	分子数	氧原子数 ×10000	阳离子元素的原子数 ×10000	氧原子为25时氧原子数比	氧原子为25时的阳离子元素的原子数比	理论组份重量 (%)
K ₂ O	7.85	8.59	92.204	0.0932	932	1864	0.8048	1.6097	10.79
Na ₂ O	1.26	1.37	61.98	0.0221	221	442	0.1909	0.3817	
CaO	30.92	33.82	56.08	0.6031	6031	6031	5.2081	5.2081	32.12
MgO	2.47								
Fe ₂ O ₃	0.19								
SO ₃	49.36	54.00	80.06	0.6874	20622	6874	17.8083	5.9361	55.03
S	0.68								
Cl	0.02								
CO ₂	2.69								
H ₂ O ⁺	2.04	2.22	18.00	0.1144	1144	2288	0.9379	1.9758	2.06
H ₂ O ⁻	0.08								
酸不溶物	1.64								
SiO ₂	0.28								
合计	99.48	100.00			28950		25		100.00

分析者: 中国地质大学化学分析室杨风华、龙梅

Ca_{5.2081}S_{5.9361}H_{1.9758}O₂₅, 说明多钙钾石膏矿物成分中可有少量Na代替K。简化的化学式: 为 K₂SO₄·5CaSO₄·H₂O。

二、实验与结构测定

笔者挑选了纯净的大小为0.1×0.2×0.35mm³的多钙钾石膏单晶体, 结晶学数据及衍射强度数据均是在RASA-II S、RIGAKU四圆单晶衍射仪上收集的。实验条件为: 采用MoK α 射线, 石墨单色器, 以2 θ - ω 扫描方式, 扫描常数 $\Delta\omega = 1.381 + 0.5\tan\theta$, ω 扫描速度为4°/分, 背景扫描时间5秒。实验中收集了3°<2 θ <65°范围的4134个衍射数据。用于计算的独立的衍射点数为2271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。

取9个2 θ >20°的较强衍射, 对其定位参数进行了最小二乘法修正, 求得精确的晶胞参数见表2。

表 2 多钙钾石膏的晶体数据

Table 2. Crystallographic data of görgeyite

K ₂ Ca ₅ (SO ₄) ₆ ·H ₂ O	V = 1992(1) Å ³
单斜晶系, 空间群: C2/c	Z = 4
a = 17.462(8) Å	D _m = 2.91g/cm ³
b = 6.828(2) Å	D _x = 2.90(3)g/cm ³
c = 18.219(9) Å	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.6\text{cm}^{-1}$
$\beta = 113.45(4)^\circ$	

表3 多钙钾石膏的原子坐标及各向同性温度因子
Table 3. Atomic coordinates and isotropic temperature factors of görgöyite

原子	占有率	X	Y	Z	$B_0(\text{Å}^2)$
C ₂₁	0.5	0.5000	0.4117(3)	0.2500	0.83(3)
K	1	0.0672(1)	0.3914(3)	0.0884(1)	0.85(2)
C ₂₂	1	0.1483(1)	0.0790(2)	0.4830(1)	0.97(2)
C ₂₃	1	0.2824(1)	0.1234(2)	0.2072(1)	2.49(4)
S ₁	1	0.4249(1)	0.3998(2)	0.3832(1)	0.63(2)
S ₂	1	0.2160(1)	0.1101(3)	0.3464(1)	0.67(2)
S ₃	1	0.3678(1)	0.0863(2)	0.0878(1)	0.77(3)
O ₁	1	0.0993(4)	0.3951(10)	0.4239(4)	1.74(12)
O ₂	1	0.2776(3)	0.0733(10)	0.0745(4)	1.30(11)
O ₃	1	0.2621(4)	0.1700(10)	0.4293(3)	1.38(11)
O ₄	1	0.4917(3)	0.5168(10)	0.3817(4)	1.37(11)
O ₅	1	0.4126(4)	0.1384(10)	0.1738(3)	1.59(12)
O ₆	1	0.2032(4)	0.2713(10)	0.2896(3)	1.34(11)
O ₇	1	0.2379(4)	0.4586(10)	0.1768(4)	1.61(12)
O ₈	1	0.3979(4)	0.2683(11)	0.3136(4)	1.58(12)
O ₉	1	0.4466(4)	0.2865(11)	0.4564(3)	1.48(12)
O ₁₀	1	0.3784(4)	0.2321(10)	0.0343(4)	1.41(11)
O ₁₁	1	0.1365(3)	0.0292(10)	0.3415(4)	1.42(11)
O ₁₂	1	0.1433(4)	0.0332(11)	0.1212(4)	1.65(12)
O ₁₃	0.5	0.0000	0.2683(19)	0.2500	2.80(25)
H ₁	1	-0.014(9)	0.357(22)	0.210(7)	0.0953

表4 各向异性温度因子
Table 4. Anisotropic temperature factors

原子	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C ₂₁	0.0007(1)	0.0052(4)	0.0007(1)	-0.0000(1)	0.0002(1)	-0.0000(1)
K	0.0014(1)	0.0076(4)	0.0037(1)	0.0001(1)	0.0002(1)	-0.0009(1)
C ₂₂	0.0008(1)	0.0042(2)	0.0008(1)	-0.0000(1)	0.0003(1)	-0.0001(1)
C ₂₃	0.0008(1)	0.0050(2)	0.0010(1)	-0.0002(1)	0.0003(1)	-0.0003(1)
S ₁	0.0004(1)	0.0040(3)	0.0007(1)	-0.0000(1)	0.0002(1)	-0.0001(1)
S ₂	0.0006(1)	0.0034(3)	0.0007(1)	-0.0004(1)	0.0003(1)	-0.0002(1)
S ₃	0.0006(1)	0.0040(3)	0.0008(1)	0.0000(1)	0.0002(1)	-0.0000(1)
O ₁	0.0015(2)	0.0070(13)	0.0021(2)	-0.0000(4)	0.0006(2)	0.0009(4)
O ₂	0.0005(1)	0.0075(12)	0.0018(2)	-0.0002(4)	0.0002(1)	-0.0005(4)
O ₃	0.0013(2)	0.0093(13)	0.0007(1)	-0.0004(4)	0.0001(1)	-0.0004(4)
O ₄	0.0007(1)	0.0087(13)	0.0019(2)	-0.0007(4)	0.0006(1)	-0.0005(4)
O ₅	0.0015(2)	0.0091(13)	0.0009(2)	-0.0005(4)	-0.0001(1)	-0.0011(4)
O ₆	0.0016(2)	0.0076(12)	0.0010(2)	-0.0002(4)	0.0005(1)	0.0004(4)
O ₇	0.0016(2)	0.0086(13)	0.0016(2)	-0.0005(4)	0.0009(2)	0.0005(4)
O ₈	0.0010(2)	0.0129(15)	0.0012(2)	-0.0000(4)	0.0002(1)	-0.0013(4)
O ₉	0.0010(2)	0.0118(14)	0.0009(2)	0.0005(4)	0.0003(1)	0.0010(4)
O ₁₀	0.0013(2)	0.0079(12)	0.0014(2)	-0.0004(4)	0.0008(1)	0.0006(4)
O ₁₁	0.0007(1)	0.0112(14)	0.0014(2)	-0.0018(4)	0.0003(1)	-0.0013(4)
O ₁₂	0.0009(2)	0.0103(14)	0.0022(2)	-0.0006(4)	0.0008(1)	-0.0004(5)
O ₁₃	0.0029(5)	0.0121(25)	0.0020(4)	-0.0000(1)	-0.0003(3)	-0.0000(1)

用强度统计法求得平均温度因子 $B = 0.9008(\text{Å}^2)$, 比例因子 $K = 4.2210$ 。根据计算所得归一化结构振幅的统计平均值 $\langle |E| \rangle = 1.1609$, $\langle |E^2 - 1| \rangle = 0.7063$, 晶体为中心对称。选用180个 E 值大于2.10的归一化结构因子作 E_o 图, 求得全部阳离子位置, 而后按 S—O 键长的限制, 用富利叶逼近法得到13套 O 的坐标, 此时验证结构的偏离因子 $R = 0.19917$, 用块对角矩阵最小二乘法修正了原子坐标参数, 各向同性温度因子 $B = 0.1083$, 最后经各向异性温度因子修正, $R = 0.084$ 。

结构测定的计算工作是采用 Rigaku SAP 程序进行的。多钙钾石膏的原子坐标及热振动参数见表3和表4。

三、结构描述

图1为多钙钾石膏沿 b 轴的投影。由图1可见, $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体中的 S 有三种晶体化学位置, 分别表示为 S_1, S_2, S_3 。与硬石膏和石膏的结构不同的是上述三种 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体都是孤立的, 即它们之间既不共角顶也不共棱, 大致沿 (100) 面成层分布。表5列出了每个硫酸根离子团里 S—O 键长数据。由表5可见, 三个硫酸根四面体里各自的平均 S—O 键长为: 1.467, 1.464, 和 1.478 Å。它们的平均 O—S—O 键角是 109° , 108° 和 107° 。各四面体平均的 O—O 键长为 2.395, 2.391 和 2.414 Å。从以上所测键长、键角看, 硫酸根离子团本身不存在对称性, 但接近于一种规则的四面体。

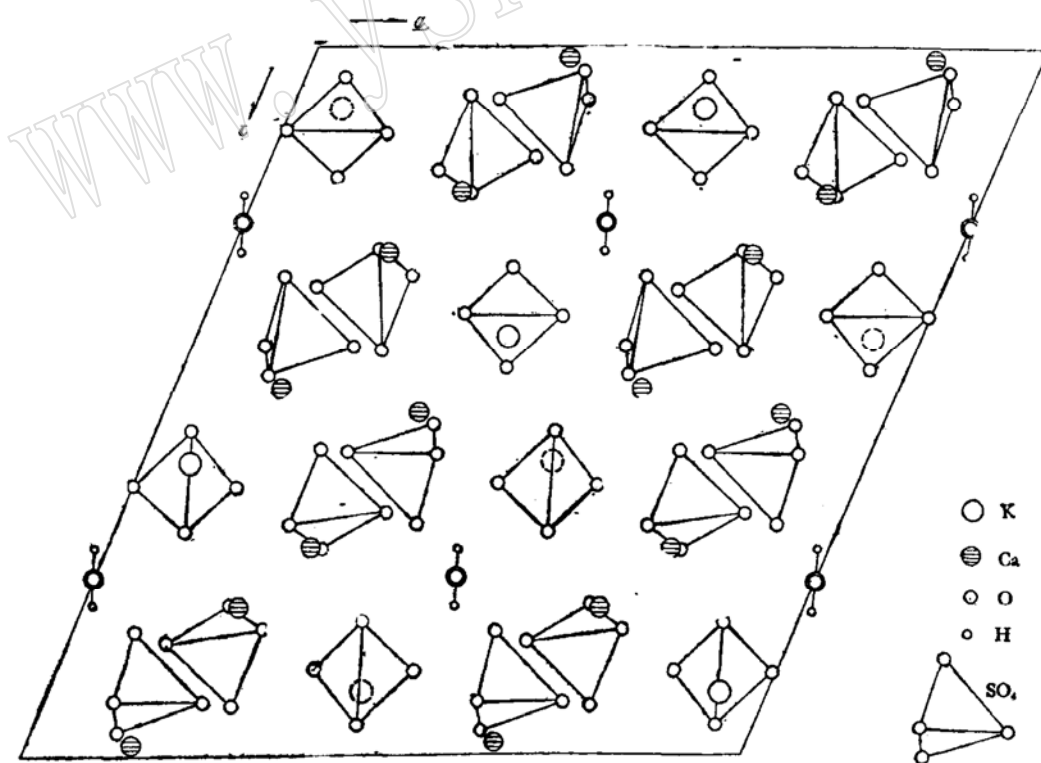


图1 多钙钾石膏晶体结构沿 b 轴投影图

Fig. 1. Projection along b -axis for crystal structure of Görgeyite

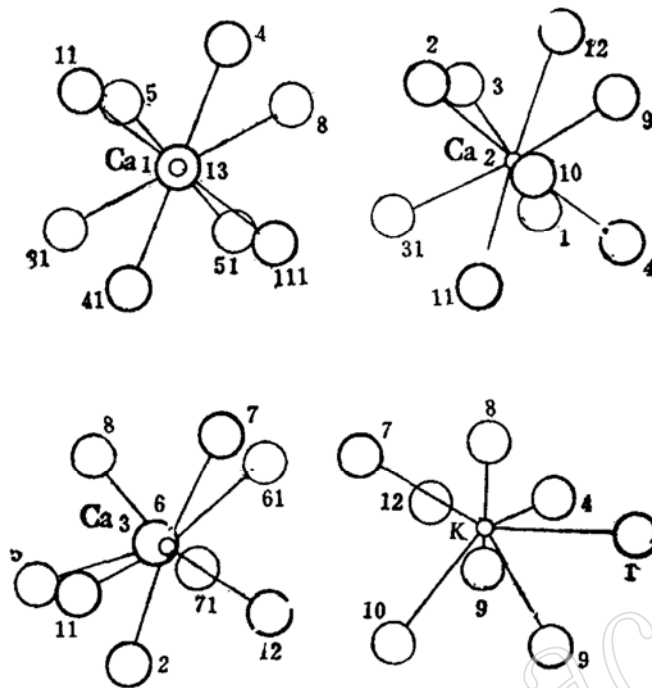


图 2 阳离子各配位多面体沿b轴投影图

Fig. 2. Projection along b-axis for various coordination polyhedra of cations

表 5 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体中原子键长和键角

Table 5. Atomic bond length and bond angle of $[\text{SO}_4]^{2-}$ tetrahedron

原子	键长(Å)	键角(°)	原子	键长(Å)	键角(°)
S_1-O_4	1.465(7)		$-\text{O}_7$	2.413(10)	110(1)
$-\text{O}_5$	1.470(16)		$-\text{O}_{11}$	2.345(56)	106(1)
$-\text{O}_6$	1.455(14)		O_8-O_7	2.342(10)	105.7(9)
$-\text{O}_{12}$	1.477(8)		$-\text{O}_{11}$	2.420(20)	111(1)
平均	1.467		O_7-O_{11}	2.394(16)	109.2(6)
		$\text{O}-\text{S}_1-\text{O}$	平均	2.391	108
O_4-O_5	2.367(34)	107(1)	S_2-O_1	1.475(8)	
$-\text{O}_{12}$	2.393(10)	108.8(4)	$-\text{O}_2$	1.496(11)	
$-\text{O}_6$	2.438(20)	113(1)	$-\text{O}_5$	1.489(31)	
O_5-O_6	2.398(35)	110.0(8)	$-\text{O}_{10}$	1.455(9)	
$-\text{O}_{12}$	2.425(17)	110(1)	平均	1.478	
O_5-O_{12}	2.353(36)	106(1)			$\text{O}-\text{S}_2-\text{O}$
平均	2.395	109	O_1-O_2	2.458(10)	111.6(5)
S_2-O_3	1.459(13)		$-\text{O}_5$	2.383(12)	107(1)
$-\text{O}_6$	1.465(9)		$-\text{O}_{10}$	2.405(11)	103.3(8)
$-\text{O}_7$	1.472(12)		O_2-O_5	2.373(67)	105(2)
$-\text{O}_{11}$	1.463(8)		$-\text{O}_{10}$	2.415(22)	109(1)
平均	1.464	$\text{O}-\text{S}_2-\text{O}$	O_5-O_{10}	2.452(25)	112.7(4)
O_3-O_6	2.435(40)	112.7(7)	平均	2.414	

表6 阳离子各配位多面体的键长

Table 6. Bond lengths of various coordination polyhedra of cations

Ca ₁ -O配位多面体		Ca ₂ -O配位多面体	
Ca ₁ -O ₄	2.539(9)	Ca ₂ -O ₁	2.408(16)
-O ₈	2.666(30)	-O ₂	2.443(57)
-O ₅	2.459(33)	-O ₃	2.615(29)
-O ₁₁	2.437(60)	-O ₄	2.616(70)
-O ₁₃	2.447(16)	-O ₉	2.500(29)
-O ₄₁	2.539(3)	-O ₁₀	2.413(8)
-O ₅₁	2.459(31)	-O ₁₁	2.526(12)
-O ₈₁	2.666(28)	-O ₁₂	2.667(10)
-O ₁₁₁	2.437(60)	-O ₃₁	2.445(38)
平均	2.516	平均	2.515

Ca ₃ -O配位多面体		K-O配位多面体	
Ca ₃ -O ₂	2.406(9)	K-O ₁	2.827(13)
-O ₅	2.582(22)	-O	2.913(12)
-O ₆	2.617(31)	-O ₇	2.802(63)
-O ₇	2.411(11)	-O ₈	3.055(15)
-O ₈	2.392(61)	-O ₉	2.773(66)
-O ₁₂	2.383(59)	-O ₁₀	2.878(29)
-O ₁₁	2.387(16)	-O ₁₃	2.734(14)
-O ₇₁	2.543(11)	-O ₃₁	2.798(5)
-O ₈₁	2.413(3)	平均	2.847
平均	2.459		

每个硫酸根四面体中的氧与阳离子 (Ca₁, Ca₂, Ca₃, K) 的配位方式是非常不同的, 见表6与图2所示。

Ca有三种晶体化学位置, Ca₁位于二次对称轴上, 与O呈9次配位。其中的四个氧位于一般位置, 而O₁₃是处在二次轴上。Ca₁-O₁₃的键长2.447(16), Ca₁-O键长的变化范围为2.44—2.67 Å, 平均为2.516 Å。Ca₂也是9次配位, Ca₂-O键长在2.41—2.67 Å之间变化, 平均为2.515 Å。Ca₃的9次配位多面体中Ca₃-O键长在2.38—2.62 Å之间变化, 平均为2.459 Å。

K离子则是8次配位, K-O键长在2.73—3.06 Å之间变化, 平均为2.847 Å。

多钙钾石膏含有一个结晶水, 水分子中的氧位于二次对称轴上(即沿b轴方向), O₁₃-H₁的键长为0.902(1) Å, 而H₁-O₁₃-H₁₂的键角为94.981°。

整个结构中的电价平衡见表7。

多钙钾石膏晶体结构测定的修正, 证明了结构中存在有1个结晶水分子, 这和多钙钾石膏的化学分析结果及晶体化学式的计算数据是完全吻合的。从而, 丰富了硫酸盐类的晶体化学资料, 并可据此较好地解释其性质。多钙钾石膏沿(100)面呈板状形态, 正是其构造的明显反映, 其中(100)方向发育的解理与硫酸根四面体近于(100)方向的层状排列有关。

全部工作是在马蒂生副教授的指导和帮助下完成的, 谨此致谢。

表7 多钙钾石膏结构中的电价平衡
Table 7. Electrovalent balance in structure of görgeyite

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	O ₁₃
H	1 ⁺													1
K	1 ⁺	1/8			1/8			1/8	1/8	1/8	1/8		1/8	
Ca ₁	2 ⁺				4/9	4/9			4/9			4/9		2/9
Ca ₂	2 ⁺	2/9	2/9	4/9	2/9					2/9	2/9	2/9	2/9	
Ca ₃	2 ⁺		2/9			2/9	4/9	4/9	2/9			2/9	2/9	
S ₁	6 ⁺				6/4				6/4	6/4			6/4	
S ₂	6 ⁺			6/4			6/4	6/4				6/4		
S ₃	6 ⁺	6/4	6/4			6/4					6/4			
总和		1.85	1.94	1.94	2.29	2.29	1.94	2.07	2.29	1.85	1.85	2.39	2.07	1.22

参 考 文 献

- [1] 曲鹤华等, 1979, 盐矿物鉴定手册. 地质出版社, 第147—148页。
 [2] 蔡克勤等, 1985, 多钙钾石膏的矿物学研究. 地球科学——武汉地质学院学报, 第十卷, 第四期, 第21—28页。
 [3] Smith, G. W., Walls R., 1980. The crystal structure of Görgeyite $K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$, Z. für Kristallographie, 151, PP. 49-60.

The Accurate Correction of the Crystal Structure of Görgeyite

Chen Rongxiu

(China University of Geosciences, Beijing)

Key words: görgeyite; crystal structure; coordination polyhedra

Abstract

With the aid of automatic direct method and Fourier synthesis, the author has determined the crystal structure of görgeyite from Triassic evaporates in Sichuan province. The structure parameter corrected by least squares method is $R = 0.084$. Structural analysis shows that görgeyite is of monoclinic system, with space group $C2/c$, $a = 17.462(8) \text{ \AA}$, $b = 6.828(2) \text{ \AA}$, $c = 18.219(9) \text{ \AA}$, $\beta = 113.45(4)^\circ$, $V = 1992(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_m = 2.91$ and $D_x = 2.90(3)$. The mean lengths of S-O bonds of three sulfate tetrahedra are respectively 1.467, 1.464 and 1.478 \AA . There exist three sets of calcium atoms which have six-fold coordination with the mean lengths of Ca-O bonds being respectively 2.516, 2.515 and 2.459 \AA . Among these atoms, Ca₁ lies along the diad axis. The potassium atom has eight-fold coordination. The hydrogen atom in the mineral has been located for the first time, and it is proved that the mineral contains one molecule of crystalline water rather than 1.5 molecules. Its crystal chemical formula should therefore be $K_2Ca_5(SO_4)_6H_2O$.