地 质 学 报
1973 年　ACTA GEOLOGICA SINICA　第 2 期

香 花 石 的 晶 体 结 构 分 析

地质科学研究院
中 国 科 学 院　晶体結构研究組

我国领土辽阔，地质条件比较复杂。解放以来，随着社会主义建设的日益发展，广大地质工作者结合工作实践，在地质科学各个方面的研究日益深入。和其他分支学科一样，矿物学的研究，在总结、分析丰富资料的基础上，取得了一些新的成果。下面将对我国发现的新矿物香花石的研究成果作简要的介绍，以期与有关方面的科学工作者交流经验，使我们的研究工作水平能以继续提高。

一、香花石的矿物学

香花石是 1958 年在我国发现的一种含铍新矿物[1]，产于我国南方泥盆系石灰岩与花岗岩的接触带内。在该接触带中，含铍的绿色与白色条纹岩甚发育；香花石晶体即产于白色条纹岩中的黑鳞云母脉内，与锂铍石、塔菲石、尼日利亚石、α-锂霞石、金绿宝石、萤石等矿物共生。

晶体形态[2]　属等轴晶系，五角三四面体晶类，对称型为 $3L^24L^3$，具有两种结晶习性；

第一种习性的晶体颗粒较大，直径为 5—7 毫米，晶面较少，仅发育两个单形，即 $n\{211\}$ 和 $\alpha\{110\}$。透明度较差；呈乳白色。在其$\{211\}$晶面上有平行于(110)∶(211)晶带的条纹，$\{110\}$晶面光滑。

第二种习性的晶体颗粒较小，直径为 0.2—2 毫米；晶形如图 1 所示；晶面丰富，透明

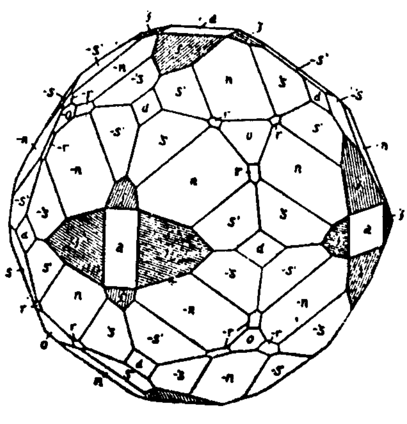

图 1　香花石的理想晶体形态图

立方体：$a\{100\}$；　四面体：$o\{111\}$，$-o\{\bar{1}11\}$；　菱形十二面体：$d\{110\}$；
三角三四面体：$n\{211\}$，$-n\{\bar{2}11\}$；$m\{311\}$，$-m\{\bar{3}11\}$；$\beta\{322\}$，$-\beta\{\bar{3}22\}$；$\phi\{611\}$；
四角三四面体：$r\{332\}$，$-r\{\bar{3}32\}$；$p\{221\}$；$-\Gamma\{552\}$；
五角十二面体：$f'\{310\}$，$f'\{301\}$；$\eta'\{510\}$；$'g\{302\}$；
五角三四面体：$s'\{321\}$，$'s\{231\}$，$-'s\{\bar{3}21\}$，$-s'\{231\}$；$-'U\{\bar{5}32\}$；$-'t\{\bar{4}21\}$。

度较高，无色。主要单形有：$a\{100\}$，$d\{110\}$，$o\{111\}$，$n\{211\}$，$r\{332\}$，$f\{310\}$，$s\{321\}$。在其$\{310\}$晶面上有平行于(103):(112)晶带的斜条纹。

表 1

氧化物	百分含量 %		分子数*	氧原子数	以14计算阴离子数	阳离子数
	1	2				
SiO_2	35.66	36.64	0.5934	1.1868	2.8287	2.8287
CaO	34.60	35.18	0.6199	0.6169	2.9388	2.9388
BeO	15.78	16.30	0.6309	0.6309	3.0075	3.0075
F	7.81	7.27	0.4116	0.4116	1.9621	1.9621
Li_2O	5.81	5.60	0.1991	0.1991	0.9491	1.8982
Al_2O_3	0.50	无	0.0049	0.0147	0.0234	0.0468
Fe_2O_3	0.22	0.06	0.0014	0.0042	0.0067	0.0134
MgO	0.18	0.17	0.0045	0.0045	0.0215	0.0215
Na_2O	0.13	0.03	0.0021	0.0021	0.0100	0.0200
K_2O	0.06	0.03	0.0006	0.0006	0.0029	0.0058
烧灼量	1.28		0.0711	0.0711	0.3389	0.6778
总　和	102.07	101.28		3.1425		
$O=F_2$	3.28	3.06		−0.2058		
	98.79	98.22		2.9367		

* 表示用(1)分析结果计算　　分析者：矿物原料研究所化验室稀有分析组。

表 2

d(Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d(Å)	I/I_0	$h\ k\ l$	d(Å)	I/I_0	$h\ k\ l$
5.255	4	211	1.822	35	710; 550; 543	1.275	10	772
4.554	15	220	1.785	40	640	1.251	10	934
4.071	5	310	1.753	70	721; 633; 552	1.228	45	1031
3.719	10	222	1.721	4	642	1.206	5	774
3.443	60	321	1.691	52	730	1.196	5	1004
3.221	40	400	1.635	15	651; 372	1.186	2	1033
3.034	7	411	1.609	20	800	1.176	2	1042
2.879	7	420	1.586	20	811; 741; 554	1.166	40	1101
2.746	100	332	1.562	3	820; 644	1.147	40	1121
2.630	30	422	1.539	8	653	1.112	25	1053
2.527	15	510	1.517	25	822; 660	1.104	2	1006
2.352	40	521	1.497	8	831; 750	1.096	12	1141
2.209	100	530; 433	1.459	5	752	1.073	2	1200
2.090	90	611; 532	1.405	8	842	1.066	15	1211
2.036	3	620	1.389	15	921; 761; 655	1.052	2	1152
1.988	2	514	1.373	12	644	1.025	10	1073
1.941	2	622	1.358	20	851; 754	1.011	3	1233
1.900	20	613	1.328	30	932; 763			
1.857	2	444	1.301	10	770; 941; 853			

照相条件：CoK_α 射线；　相机直径 $D=114.6$ 毫米，　分析者刘学伦。

注：单晶结构分析曾在 1960 年北京固体物理学讨论会上作过介绍。

物理性质 外观呈乳白色,玻璃光泽,透明至半透明。比重为 2.90 -3.00; 硬度为 6.5 (根据显微硬度为 895.66 瓩/毫米^2),性脆。

镜下观察: 在平行偏光下为无色、透明; 呈圆粒状或等轴之六边及八边形, 稜角不清晰;正突起, 中等,粗糙面与磷灰石相似。用变温法在钠光灯下测得折光率 $N_D = 1.6132$。解理不发育。在正交偏光下,任何方向之截面上均无干涉色异常现象。

香花石的化学成分: 经化学分析其结果如表 1。

根据化学分析求得化学式为: $Ca[BeSiO_4]nLiF$。

香花石的X光粉晶数据列于表 2, 经校正后求得晶胞参数 $a_0 = 12.876 \pm 0.004$ Å。

二、X射线单晶体衍射分析

(一) 香花石的对称性

香花石的晶胞参数 $a_0 = 12.88 \pm 0.01$ Å, 晶胞体积 $V = 2136.72$ Å^3; 晶体的理论密度 $D = 2.958$ 克/厘米^3;分子式: $Ca_3Li_2(BeSiO_4)_3F_2$, 计算得每单位晶胞中含有 8 个分子。

香花石晶面发育,主要晶面常呈六八面体晶类 $O_h = m3m$ 的对称性,但从 [001] 方向的劳厄图上 (图 2) 一些较弱的衍射点, 只显示 mm 的对称性, 在 [001] 方向的魏森堡照片上约有 20% 的衍射点亦表明无四次旋转轴存在,因此香花石的劳厄点群为 $m3$, 根据 {310}晶面上具有斜条纹,而且经过压电效应试验,香花石有显著的压电效应,所以晶体不具有对称中心。香花石应属于五角三四面体晶类,点群为 $T = 23$。

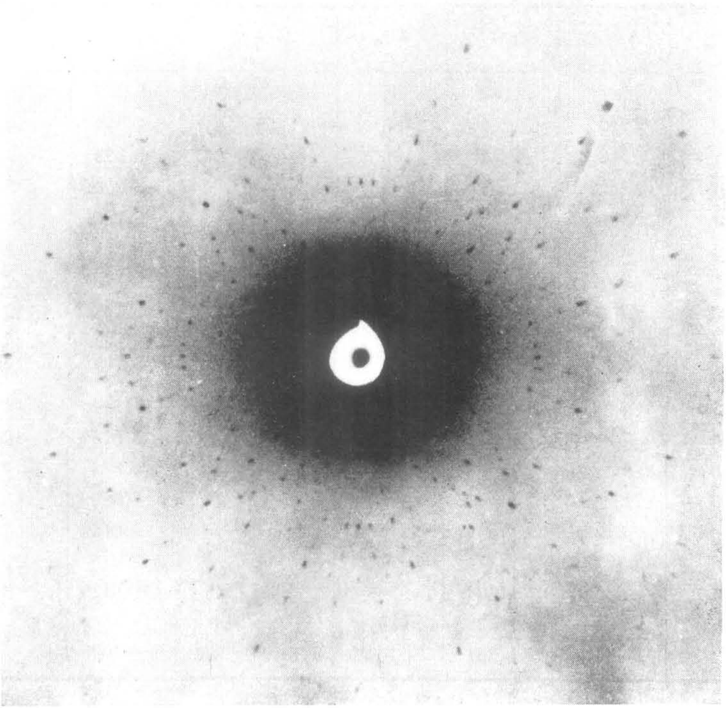

图2 [001] 方向的劳厄图

（二）衍射强度的收集

衍射分析所用的样品直径为 0.1 毫米的粒状晶体，沿[001]方向用 CuK_α 特征射线摄取了 $hk0$—$hk7h$ 八套等倾斜魏森堡照片，共 900 个非零衍射点。

根据照片上显示出：$h+k+l=2n+1$ 的消光规律，晶体属于体心格子，衍射符号为 $m3I--$。因为晶体无对称中心，可能的空间群为 T^3-$I23$ 或 T^5-$I2_13$。

衍射点的强度系用目测估计，经过极化因子与积分因子修正后，再用威尔逊方法还原为绝对结构因子。

（三）原子坐标的测定

我们计算了香花石的原子间向量函数的投影 $P(uv)$ 和截面 $P(uvo)$，$P\left(uv\frac{8}{60}\right)$，$P\left(uv\frac{1}{4}\right)$，$P\left(uv\frac{25}{60}\right)$ 如图 3、4、5、6、7 所示。

1. Ca 原子的位置

考虑到晶体所属空间群有两个可能，即 T^3-$I23$ 及 T^5-$I2_13$，根据晶胞大小，离子半径及离子数目等因素，晶胞中 24 个 Ca 原子的分布有六种可能性：

假如空间群是 T^3-$I23$，Ca 原子有四种可能分布：

i，分布在一套重复点数为 24 的“f”位置上；

ii，分布在二套重复点数为 12 的“e”位置上；

iii，分布在二套重复点数为 12 的“d”位置上；

iv，分布在一套“e”和一套“d”位置上。

假如空间群是 T^5-$I2_13$，Ca 原子有两种可能分布：

v，分布在一套重复点数为 24 的“c”位置上；

vi，分布在二套重复点数为 12 的“b”位置上。

根据这六种可能分布，可以推算出 Ca—Ca 原子向量的可能分布。从六种可能的 Ca—Ca 原子间向量分布中都可以发现有一部分 Ca—Ca 原子向量峰的W坐标恒等于零。因此可断定，由实验强度计算得的“原子间向量函数截面图 $P(uvo)$ 上一定能找到的 Ca—Ca 原子间向量峰，从而确定出 Ca 原子的参数。

从 $P(uvo)$ 图上可以看到有六个特大的而且高度大致相同的峰，从理论上按原子序数推算，香花石原子间向量峰的相对高度应为：

$$P\text{Ca—Ca}=400 \qquad P\text{Ca—Si}=280$$
$$P\text{Si—Si}=196 \qquad P\text{Ca—O}=160$$

如果这六个特大峰是 Ca—Ca 峰，那么 Ca 原子的分布与第六种分布方式相符合。这样就得出如下结论：香花石的空间群为 T^5-$I2_13$，则与 1958 年由粉晶方法求出的空间群 $O^8=I4_132$[1]，并为国外所引用[4],[5],[7],[8],[9]是不相符的。Ca 原子即分布在两套“b”位置上，由此得到两个独立的 Ca 原子位置是 (0.584，0，0.250) 及 (0.167，0，0.250)。

2. O 原子的位置

根据上述空间群对称性及硅酸盐结构特点，可以推断香花石晶胞中的全部 96 个 O 原

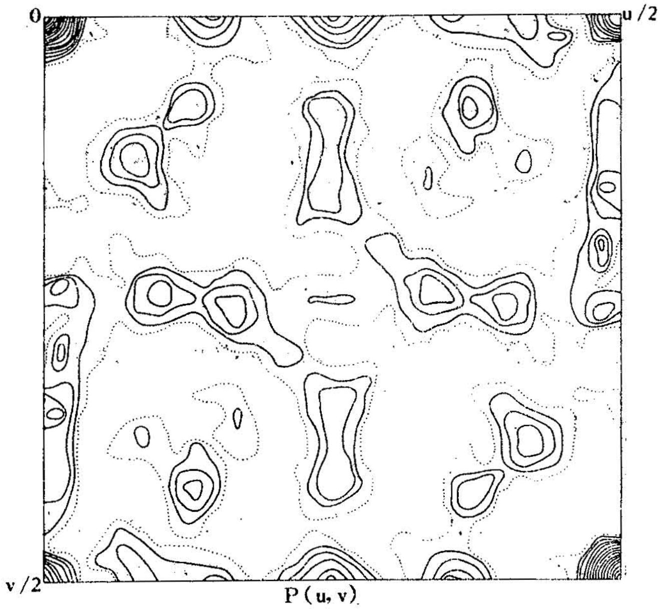

图 3 $P(uv)$ 原子间向量函数投影图

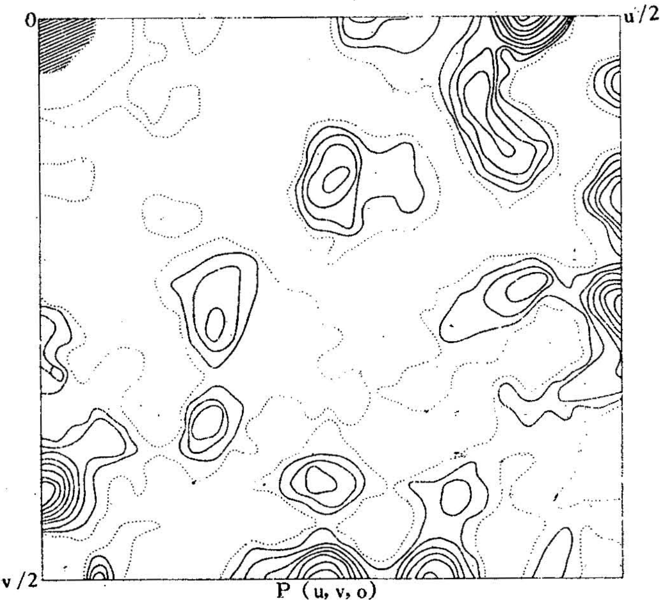

图 4 $P(uv0)$ 原子间向量函数截面图

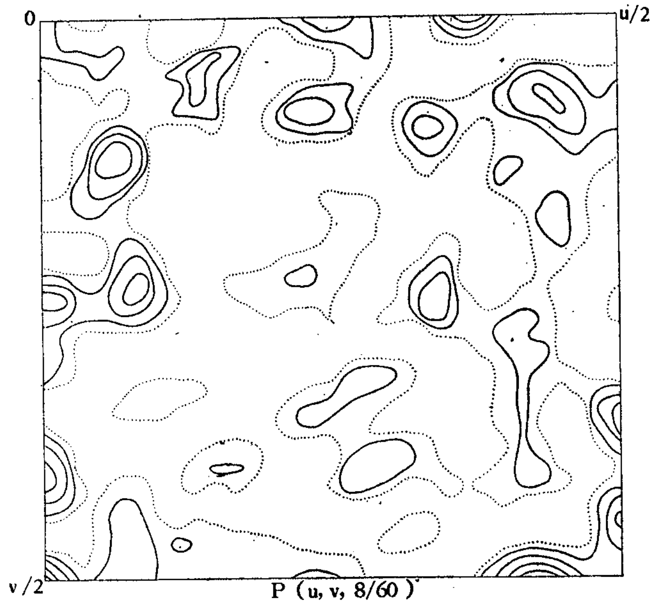

图 5　$P\left(uv\,\frac{8}{60}\right)$ 原子间向量函数截面图

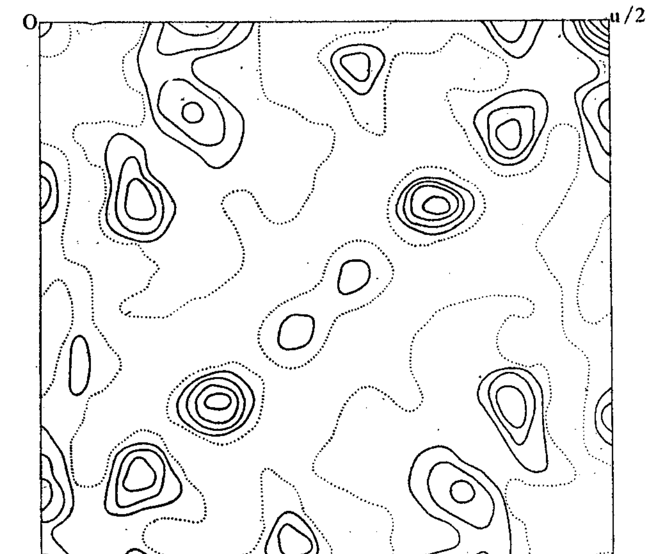

图 6　$P\left(uv\,\frac{1}{4}\right)$ 原子间向量函数截面图

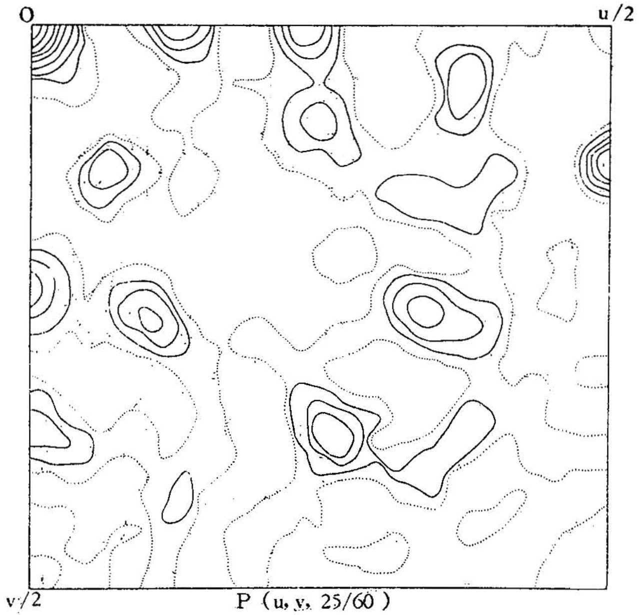

图 7　$P\left(uv\,\frac{25}{60}\right)$ 原子间向量函数截面图

子必然是每四个构成一个边长约等于 2.7 Å 的近似正四面体；同一个四面体中的四个 O 原子的参数是互相独立的，这样 96 个 O 原子中独立的 O 原子只有四个。于是，我们先从三维原子间向量图出发以 Ca 的参数为基础，找到了两个独立的 Ca—O 原子间向量峰，由此确定了两个独立的 O 原子位置。另外两个独立的 O 原子位置是考虑到上述推论，从模型中粗略地确定下来的，然后再用原子间向量图加以验证。

3. Si 和 Be 原子的位置

确定了 O 原子的位置之后，发现 96 个 O 原子共构成两类四面体，每一类有 24 个，这正好可以容纳晶胞中 24 个 Si 和 24 个 Be 原子。由此出发在原子间向量图上找到了相应的 Ca—Si 及 Ca—Be 峰，于是确定了 Si 和 Be 原子的位置。

4. F 和 Li 原子的位置

从空间群的对称性及离子数目的分析中，推知 F 和 Li 原子只能占据重复点数为 8 的"*a*"位置，两个独立的 F 原子和 Li 原子必然同时处在晶胞的体对角线上，这样 F 和 Li 的相对分布只能是图 8 所示的四种情况。

从模型上看来图 8 中(3)和(4)的分布方式显然是不可能的，(1)和(2)的分布方式均可以得到比较合理的原子分布。在这两种情况下 Li 原子的配位数都为 4，但从电价平衡情况来看(1)比(2)更合理，因此我们采用(1)的分布。另外从化学上，模型上及配位数等方面考虑，我们假定 Li_1 和 F_1 及 Li_2 和 F_2 是紧密相连的（原子间距为 1.95 Å），而 Li_1 和 Li_2 及 F_1 和 F_2 的距离等于晶胞的体对角线长度之 1/4，与此相应的 F—F，F—Li，Li—Li 原子间向量峰都可以在原子间向量图 $P(uuu)$ 中找到如图 9 所示。最后使 F 原子和 Ca 原子的最短距离约等于 2.4 Å，我们就得到 F 原子和 Li 原子的位置。

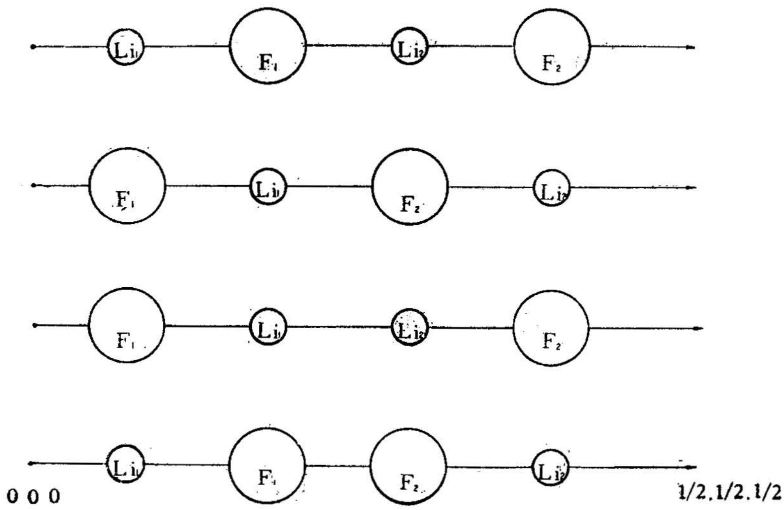

图 8　F 和 Li 原子相对分布图

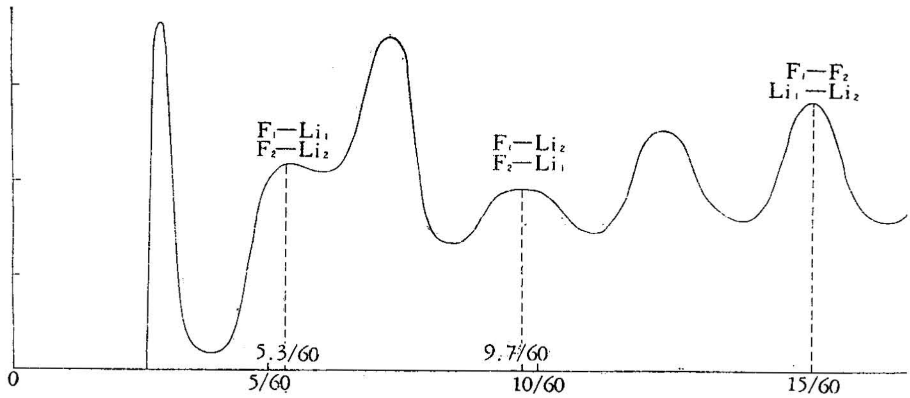

图 9　$P(uuu)$ 原子间向量函数图

经过以上一系列的原子间向量分布图的分析，推引所得的原子参数，稍加修改使各原子之间的距离尽量接近于标准的距离。于是得到香花石晶胞中全部原子的粗略参数，由此推出的全部 Ca—Ca，Ca—Si，Ca—O，Ca—F，Ca—Be，Si—Si，O—O，F—F，F—Li 等原子间向量峰的位置和由实验数据算得的原子间向量图比较，并未发现超出实验误差范围以外的矛盾现象，这证明"试用结构"是基本正确的。

（四）"试用结构"的肯定和修正

根据上述结构模型，利用已求得的晶胞中各原子的粗略参数，计算了电子密度分布函数 $\rho(xy)$，计算的结果，进一步证明了"试用结构"的正确性。我们首先用电子密度投影图逐次地对 Ca，Si 及 O 原子作了几次修正，使 R 值降为 0.26。所获得的电子密度分布及相应的结构投影图如图 10、图 11 所示。在此基础上还对全部收集到的 996 个衍射点进行了 10 个电子密度截面计算的修正工作。

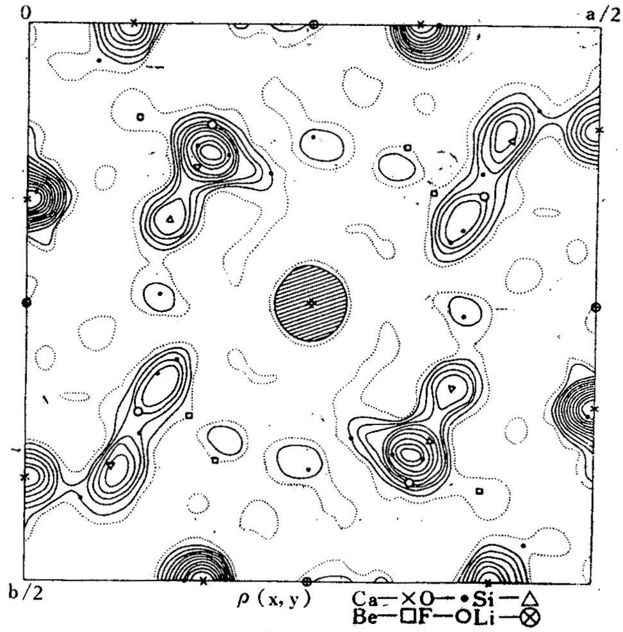

图 10　$\rho(xy)$ 电子密度分布图

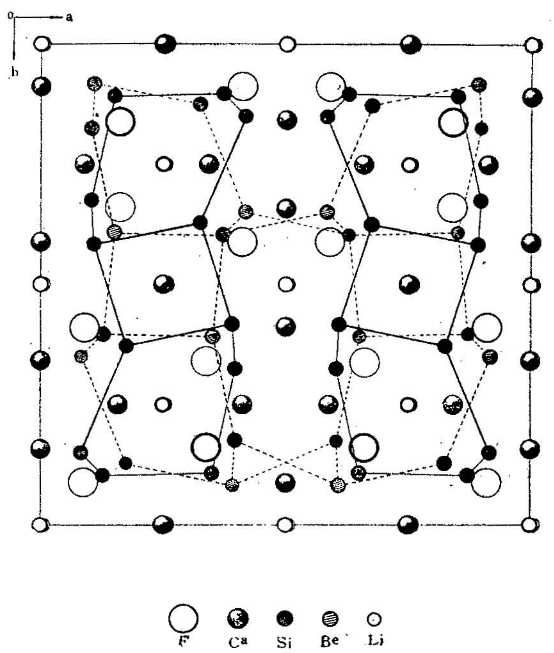

图 11　$\rho(xy)$ 的相应结构投影图

根据电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 和 $|F_{hkl}|$ 实验值计算的各原子坐标参数见附表 1。原子按空间群 T^5-$I2_13$ 排列，坐标原点取在三次对称轴上。整个晶胞中含有 200 个原子，决定原子位置的参数为 25。结构因子 $|F_{hk0}|$ 的实验值与计算的对照表见附表 3。

三、结构描述

香花石的结构如图 12 所示。在单位晶胞中，以 Si—O 四面体和 Be—O 四面体所组成的架状格架作为该晶体结构的主体，其中含有 96 个氧原子，24 个硅原子以及 24 个铍原子，其他附加离子皆填充在结构之空隙中，以平衡电荷。晶体结构中的每个 O 原子与两个四面体共角顶连接，每两个 Si—O 四面体和两个 Be—O 四面体交替连接，组成一个 4 四面体晶环，每三个 Si—O 四面体和三个 Be—O 四面体交替连接，组成一个 6 四面体晶环。4 四面体晶环垂直立方晶胞的二次螺旋轴，居于单位六面体晶面上；6 四面体晶环垂直立方晶胞的三次对称轴，环绕单位六面体诸角顶点。整个格架中共有 16 个 6 四面体晶环而且连续组成 16 个六角形的大空洞，这些大空洞的延长方向分别平行于立方晶胞中四个不相交切的三次对称轴；靠近 16 个大空洞还有 24 个由 4 四面体晶环连续组成的四角形小空洞。16 个 F 原子填充在结构中的 16 个大空洞内，紧靠 F 原子一侧的四面体空隙中填充 16 个 Li 原子。而 Ca 原子则填充在格架中的 24 个小空洞内。每个 Ca 原子被周围的 6 个 O 原子和 2 个 F 原子所包围，构成一个歪扭的六面体，六面体之间以共棱相连。各配位多面体中阴、阳离子间键长数据见附表 2。阴离子电价平衡情况见附表 4。

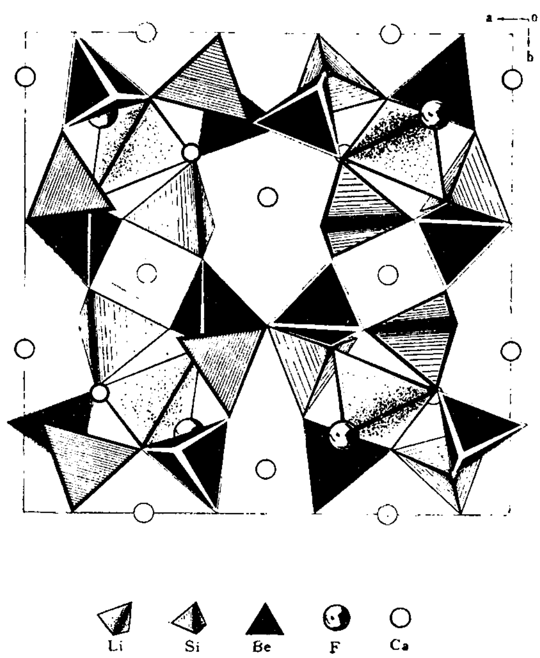

图 12　香花石的结构图(下半部)

根据以上对香花石晶体结构研究结果表明与方沸石者相类似。由于 Be 原子和 Si 原子对 X 射线的散射能力相差很大，而 Be 原子和 Si 原子在香花石结构中又是作有序的交

替排列之分布，所以使香花石晶体对称性降低而不具有四次对称轴(或四次旋转反映轴)，亦无对称中心存在。

四、讨 论

(一) 香花石的化学组成

根据化学全分析结果经过计算后得出香花石的晶体化学式为：$(Ca_{2.9388}\ Na_{0.0200}\ K_{0.0085})$ $Li_{1.8982}$ $[Be_{3.0075}\ Si_{2.8287}\ Al_{0.0468}\ Mg_{0.0215}\ Fe_{0.0134}\ O_{11.398}\ (OH)_{0.6020}]$ $F_{1.9621}$ $(H_2O)_{0.0379}$

由此化学式可以看出香花石中离子间的类质同象代替情况，Al、Mg、Fe 等离子在碱性热液的环境下均为四次配位而代替 Si、Be 离子进入晶体格架；Na 和 K 离子配位数为 8 则代替 Ca 填充在六面体空隙中；而水分子代替 F 填充在晶体的立方晶胞体对角线的大空洞内。

(二) 香花石与方沸石之比较

方 沸 石	香 花 石
$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$;	$Ca_3Li_2(BeSiO_4)_3 \cdot F_2$;
等轴晶系 $m3m$ 对称型;	等轴晶系 23 对称型;
空间群为 $O_h^{10} = Ia3d$;	$T^5 = I2_13$;
晶胞参数 $a_0 = 13.7$ Å;	$a_0 = 12.88$ Å;
单位晶胞中分子数 $Z = 16$;	$Z = 8$;
构成基本格架的阳离子数:	
$16Al + 32Si = 48$;	$24Be + 24Si = 48$;
格架中的阴阳离子比:	
$Al + Si:O = 1:2$	$Be + Si:O = 1:2$
$16Na^+$	$24Ca^{+2}$
$16H_2O$	$16F^-$
	$16Li^+$

由以上比较可看出香花石与方沸石的结构相类似的特点：晶胞参数相近；对称性上香花石空间群 $T^5 = I2_13$ 是方沸石空间群 $O_h^{10} = Ia3d$ 的子群；在化学成分上 Be 代替 Al 和部分 Si；Ca 代替 Na 并占据 24 重等效位置的全部位置，而 Na 在方沸石中只占据 24 重等效位置的 2/3 位置；及 F 原子代替水分子。香花石和方沸石的结构相似性与方钠石和日光榴石结构的相似情况完全相同。1926 年巴兹指出，日光榴石族的粉末相与方钠石者相似后，在 1930 年被鲍林研究所证实，只是 Al 被 Be 所代替，Na 被 (Mn, Fe, Zn) 所代替，Cl 被 S 所代替。从而确定了方钠石族矿物的类质同象系列。但方沸石从 1930 年由泰勒[3] 对其结构研究以来，直到香花石被发现并对其结构详细研究之后，才在自然界中找到了含 Be 类质同象体，这对方沸石族矿物学的意义而言，不能不被认为是有益的贡献。

(三) Li 原子的配位数

Li 原子的配位形式是不确定的，配位数为 4 或 6，既可填充四面体空隙，又可填充八

面体空隙，但在我国某地接触带中所发现的新矿物香花石，锂铍石和α-锂霞石中，Li 原子的配位数皆为 4，这可能与该接触带缺 Al 贫 Si 富 Li 和 Be 的碱性热液有关。象我国这种矿物成分非常复杂的稀有元素矿床类型，到目前能查阅的中、外文献中是极少见的。

（四）结构与晶形的关系

香花石的结构格架是由 Si、Be 与 O 组成的 4 四面体晶环和 6 四面体晶环连接而成的架状格架，此种格架坚固稳定，因此晶形一般完好，晶面发育，常见的晶面有{110}，{211}，{100}，{310}，{321}，{111}……。这与立方体心格子有关；晶体的[111]晶带最为发育，则显示出[111]方向是晶体中键力最强的方向。

（五）结构与物理性质的关系

解理　不发育，有时在镜下可以察见其平行 {001} 面的极不完全解理，因为结构中的 4 四面体晶环平行 {001} 晶面，所以截割的化学键大多为 Ca—O 键，这一点在构造图上看得十分清楚。

附表 1　香花石的原子坐标参数

原　子	等效点的魏考夫(Wyckoff)符号	等效点的重复点数	X	Y	Z
Si	c	24	0.175	0.397	0.128
Be	c	24	0.392	0.350	0.083
O_1	c	24	0.108	0.500	0.100
O_2	c	24	0.300	0.425	0.117
O_3	c	24	0.133	0.313	0.033
O_4	c	24	0.150	0.367	0.242
Ca_1	b	12	0.588	0	0.250
Ca_2	b	12	0.158	0	0.250
F_1	a	8	0.089	0.089	0.089
F_2	a	8	0.339	0.339	0.339
Li_1	a	8	0	0	0
Li_2	a	8	0.250	0.250	0.250

附表 2　各种配位多面体的原子间距

Si—O 四面体		Be—O 四面体		Ca—O—F 六面体		Li—O—F 四面体	
Si—O_1	1.630	Be—O_1	1.570	Ca_1—O_I	2.490	Li_1—O	1.900
Si—O_2	1.690	Be—O_2	1.590	Ca_1—O_{II}	2.530	Li_1—F	1.950
Si—O_3	1.710	Be—O_3	1.610	Ca_1—O_{III}	2.670	Li_2—O	2.000
Si—O_4	1.540	Be—O_4	1.670	Ca_1—F	2.540	Li_2—F	1.950
O_1—O_2	2.690	O_1—O_2	2.620	Ca_2—O_I	2.520		
O_1—O_3	2.580	O_1—O_3	2.600	Ca_2—O_{II}	2.700		
O_1—O_4	2.570	O_1—O_4	2.890	Ca_2—O_{III}	2.420		
O_2—O_3	2.800	O_2—O_3	2.730	Ca_2—F	2.510		
O_2—O_4	2.600	O_2—O_4	2.360				
O_3—O_4	2.780	O_3—O_4	2.540				

附表 3　香花石的结构因子 $|F_{hk0}|$ 实验值与计算值对比表

$h\ k\ 0$	实验值	计算值	$h\ k\ 0$	实验值	计算值	$h\ k\ 0$	实验值	计算值
4, 0, 0	174	−212	16, 4, 0	20	41	9, 9, 0	63	−109
8, 0, 0	225	239	1, 5, 0	59	88	13, 9, 0	67	9
10, 0, 0	32	− 48	3, 5, 0	213	327	0, 10, 0	32	48
12, 0, 0	213	244	5, 5, 0	46	− 59	4, 10, 0	142	−139
14, 0, 0	74	72	7, 5, 0	195	−205	6, 10, 0	63	62
16, 0, 0	48	58	9, 5, 0	140	173	8, 10, 0	66	− 93
3, 1, 0	51	− 39	11, 5, 0	140	78	12, 10, 0	77	33
5, 1, 0	70	127	2, 6, 0	83	104	1, 11, 0	61	− 92
7, 1, 0	24	67	4, 6, 0	184	−216	5, 11, 0	63	− 81
2, 2, 0	72	109	6, 6, 0	132	126	7, 11, 0	25	− 12
4, 2, 0	59	− 89	8, 6, 0	42	42	9, 11, 0	37	44
6, 2, 0	73	80	10, 6, 0	109	87	11, 11, 0	14	− 33
8, 2, 0	206	−257	12, 6, 0	158	−107	0, 12, 0	213	244
12, 2, 0	245	51	14, 6, 0	56	45	2, 12, 0	36	42
14, 2, 0	132	121	1, 7, 0	130	130	4, 12, 0	39	69
16, 2, 0	168	−143	3, 7, 0	103	104	6, 12, 0	108	− 73
1, 3, 0	62	− 45	5, 7, 0	124	74	8, 12, 0	191	123
3, 3, 0	84	130	9, 7, 0	28	45	10, 12, 0	20	54
5, 3, 0	204	−259	11, 7, 0	28	88	3, 13, 0	95	84
7, 3, 0	223	−271	13, 7, 0	76	75	7, 13, 0	49	− 32
9, 3, 0	50	51	15, 7, 0	121	103	9, 13, 0	162	115
11, 3, 0	45	52	0, 8, 0	225	239	0, 14, 0	74	− 72
13, 3, 0	44	− 45	2, 8, 0	181	−208	2, 14, 0	50	55
15, 3, 0	53	− 70	4, 8, 0	23	35	4, 14, 0	56	− 82
0, 4, 0	174	−212	8, 8, 0	25	6	6, 14, 0	52	20
2, 4, 0	84	− 81	10, 8, 0	127	−128	8, 14, 0	160	− 158
4, 4, 0	63	62	12, 8, 0	249	185	3, 15, 0	53	25
6, 4, 0	178	−209	14, 8, 0	40	−50	5, 15, 0	20	26
8, 4, 0	23	74	1, 9, 0	43	−60	7, 15, 0	126	−113
10, 4, 0	145	− 98	3, 9, 0	96	−98	0, 16, 0	40	58
12, 4, 0	25	− 35	5, 9, 0	41	− 64	2, 16, 0	197	−126
14, 4, 0	108	−113	7, 9, 0	61	− 67	4, 16, 0	49	− 51

附表 4　阴离子电价平衡表

原子	Ca	Si	Be	Li	配位正电价
O″	1/8	1/4	1/4	1/4	2
O″	2×1/8	1/4	1/4		2
F	3×1/8			1/4	1

硬度　香花石的硬度较大，是因为 Si—O 架状格架之空隙全部被 Ca、Li 离子所填满以及无水存在。所以，随着格架中离子间距的缩短和离子电价增高，硬度变大。

密度　香花石的比重显然比方沸石族要高很多，这是因为香花石结构中所有空隙均被较重的 Ca、F 及 Li 原子所填充，因此导致了矿物的比重增高。A. C. Поваренных[6] 根据香花石的硬度和密度高，而认为其晶体结构不可能是架状格架的推断显然是不对的。

参　考　资　料

[1] 黄蕴慧、杜绍华等 1958 我国发现了世界上前所未有的含铍矿物——香花石。地质月刊 第 7 期，35 页。

[2] 彭志忠、张荣英、张光荣 1964 香花石晶体形态。地质学报 44 卷 1 期。

[3] W. H. Taylor 1930 The Structure of Analcite, Zeit. f. Krist., 74, 1.

[4] Journal of the Mineralogical Society of America 1959 The American Mineralogist Vol. 44, pp. 1327—1328.

[5] Tournal of the Mineralogical Society of America 1961 The American Mineralogist Vol. 46, p. 244.

[6] A. C. Поваренных 1966 Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Стр. 312.

[7] X. Щтрунц 1962 Минералогические таблицы. Госубарственное ниугно-техническое избательство литературы по горному делу. Москва 259.

[8] Издательство академии наук СССР 1961 Записки всесоюзного минералогического общества. Ч. 90, Вып. 1; С. 105.

[9] Издательство «Наука» Москва 1964 Минералочия ребких элементов. Тои. II, 135.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF HSIANGHUALITE

Section of Crystal Structure Analysis, Academy of Geological Science

Section of Crystal Structure Analysis, Academia Sinica

Abstract

China is a country with a vast territory and rich mineral resources. Ever since the liberation of China, the socialist construction has been developing prosperously. And in the field of mineralogical researches, like in other branches of geology, new achievements have been made successively. The following is only a brief description of the Hsianghualite, discovered in China.

Hsianghualite, $Ca_3Li_2[Be, SiO_4]_3F_2$, was discovered in 1958, in the contact zone between granite and the Devonian limestone, Hunan, China. It occurs in white, granular aggregates, generally < 1 mm, associated with fluorite, liberite, taaffeite, nigerite and lithium mica. The chemical composition is tabulated in table 1. It is isometric, pentagotetartohedral, belonging to the class $T = 23$, as shown in Fig. 1. It shows distinct piezoelectricity. Its refractive index (sodium light) $N_D = 1.6132$, $D = 2.90 - 3.00$, $H = 6.5$, space group $T^5 - I2_13$, $a_0 = 12.88$Å, $Z = 8$.

In the analysis, use is made of a single crystal of 0.1 mm in diameter for intensity measurements. Along [001] with CuKα, by the equi-inclination Weissenberg's

Table 1

Oxides	%		Nos. of molecules*	Nos. of oxygen atoms	Nos. of oxygen atoms based on 14 anions	Nos. of cations
	1	2				
SiO_2	35.66	36.64	0.5934	1.1868	2.8287	2.8287
CaO	34.60	35.18	0.6169	0.6169	2.9388	2.9388
BeO	15.78	16.30	0.6309	0.6309	3.0075	3.0075
F	7.81	7.27	0.4116	0.4116	1.9621	1.9621
Li_2O	5.81	5.60	0.1991	0.1991	0.9491	1.8982
Al_2O_3	0.50	none	0.0049	0.0147	0.0234	0.0468
Fe_2O_3	0.22	0.06	0.0014	0.0042	0.0067	0.0134
MgO	0.18	0.17	0.0045	0.0045	0.0215	0.0215
Na_2O	0.13	0.03	0.0021	0.0021	0.0100	0.0200
K_2O	0.06	0.03	0.0006	0.0006	0.0029	0.0058
Loss on ignition	1.28		0.0711	0.0711	0.3389	0.6778
Sum	102.07	101.28		3.1425		
$O=F_2$	3.28	3.06		−0.2058		
	98.79	98.22		2.9367		

* Calculaiton based on the analysis of 1.

Analyst: Section of Rare Elements, Chemical Laboratory, Institute of Mineral Resources, Ministry of Geology, China, 1957.

method, 8 sets of diffractions, *hko*—*hk*7, totally 996 diffraction spots were collected. After indexing, the extinction rule is $h+k+l=2n+1$, therefore the lattice is a body-centered one. The Laue and Weissenberg patterns along the direction of [001] show that there is no 4 (including 4_1 & $\bar{4}$) symmetrical axis. The diffraction symbol is $m3I--$ and the possible space group is T^3-I23 or T^5-I2_13.

In searching the distribution of atoms, the following Pattersen functions are calculated: Projection $P(UV)$, and sections $P(UVO)$, $P\left(UV\frac{8}{60}\right)$, $P\left(UV\frac{1}{4}\right)$, and $P\left(UV\frac{25}{60}\right)$. After a series of analyses and reasonings, the stereo-chemical characters into consideration, a preliminary structure model was proposed with the symmetry of T^5-I2_13 was selected.

The proposed structure was confirmed by the calculation of the function of $\rho(x, y)$. The projections of $\rho(x, y)$ and the structure are shown in Figs. 2 and 3. The parameters of the atoms obtained from a number of refinements (progressing, iteration) are given in table 2.

Table 2

Atoms	Wyckoff symbol (or notation)	Nos. of equivalent positions	x	y	z
Si	c	24	0.175	0.397	0.128
Be	c	24	0.392	0.350	0.083
O_1	c	24	0.108	0.500	0.100
O_2	c	24	0.300	0.425	0.117
O_3	c	24	0.133	0.313	0.033
O_4	c	24	0.150	0.367	0.242
Ca_1	b	12	0.588	0	0.250
Ca_2	b	12	0.158	0	0.250
F_1	a	8	0.089	0.089	0.089
F_2	a	8	0.339	0.339	0.339
Li_1	a	8	0	0	0
Li_2	a	8	0.250	0.250	0.250

The structure is shown in Fig 4. Owing to the symmetry and its consisting of 200 atoms in the unit cell, the structure is illustrated with the corresponding polyhedrons. The essential of the structure is that it is a framework of Si–O and Be–O tetrahedrons, consisting of 96 oxygens, 24 silicon and 24 beryllium atoms in addition to other atoms. Each oxygen is shared by two tetrahedrons. The Si–O and Be–O tetrahedrons, with 2 or 3 of each kind, join alternatively to form both the four-tetrahedron and six-tetrahedron rings respectively. This pattern is quite similar to that of analcite as shown by W. H. Taylor. The four-membered rings, situated on {100}, are perpendicular to the 2_1; while the six-membered rings, situated on the corners of the unit cube, are perpendicular to the 4 non-intersecting triads (3). There are 16 larger cavities formed by the 16 six-membered rings in the whole unit cell. These cavities are occupied by the 16 F atoms, and at one side of which there are medium tetrahedral cavities formed by one F and three oxygen atoms. The latter cavities are filled in with the 16 lithium atoms. The 24 calcium atoms are situated in the 24 cavities formed by the 4-membered rings. Each calcium atom is coordinated with 6 oxygen and two F atoms, forming a deformed cube. The balance of the electric charge of the ions is achieved by the above configuration.

The ordered arrangement of Si and Be in the structure explains the decrease of degree of symmetry, i.e., the non-existence of 4 (or 4_1 & $\bar{4}$) and $\bar{1}$ in the structure.

The discovery of Hsianghualite and the study of its structure demonstrate the fact that it is an analcite-analogue in nature, *i.e.* a beryllium analogy of analcite. The Al and a part of Si, Na and H_2O in analcite are replaced by Be, Ca and F respectively in Hsianghualite. Mineralogically the relation ship between Hsianghualite and analcite is the similar as that between helvine and sodalite. The large and small cavities in Hsianghualite are occupied by F, Ca and Li and therefore its specific gravity and hardness are higher than those of analcite.

Hsianghualite* was discovered and described in 1958, and its preliminary structure was determined in 1959. The present paper gives a revised and more detailed description of its structure.

* The crystal structure analysis was introduced in a conference on the physics of solids held in Peking, 1960.