

DOI: 10.3724/j.1000-4734.2024.44.066

CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2024.44.066

王奎仁石：一种铅的氯化物-亚硒酸盐新矿物

杨和雄^{1*}, 谷湘平^{2,5}, 谢先德³, 彭捷⁴, R.B. Gibbs¹, R.T. Downs¹

(1. 亚利桑那大学 地球科学系, 美国图森市第4街1040号, 邮编AZ 85721-0077; 2. 江西应用科技学院 光华宝石与矿物资源学院, 江西南昌 330100; 3. 中国科学院地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料重点实验室, 广东广州 510640; 4. 美国蒙特利市Cuesta Vista大道24号, 邮编CA 93940; 5. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 王奎仁石 (wangkuirenite), 理想式 $Pb_3Cl_2(Se^{4+}O_3)_2$, 发现于意大利撒丁岛巴库鲁奇 (Baccy Rucci) 铅-砷老矿山。该新矿物以板状或叶片状晶体产出, 与其共生的矿物有蓝硒铜矿、沃兰迪石、硒铅矾、铅矾和石英。王奎仁石在透射光下为很淡的黄色, 晶体透明、具玻璃光泽, 条痕为白色, 性脆, 其摩氏硬度约为3。沿(001)面的解理完全, 未观察到有双晶或裂理。计算密度为 6.48 g/cm^3 。根据电子探针分析结果和基于每个单元中有8个(O+Cl)原子获得王奎仁石的经验化学式为 $Pb_{3.01}Cl_{1.96}(Se_{1.00}O_{3.02})_2$ 。王奎仁石是与人工合成 $Pb_3Cl_2(SeO_3)_2$ 相对应的天然矿物, 与人工合成的 $Pb_3Br_2(SeO_3)_2$ 和 $Pb_3I_2(SeO_3)_2$ 具有相同的晶体结构。王奎仁石属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数为 $a=13.4266(4)$, $b=5.5826(2)$, $c=13.0024(4)\text{ \AA}$, $\beta=94.287(2)^\circ$, $V=971.87(5)\text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。王奎仁石晶体结构的特点具有平行于(001)面的 $Pb^{2+}-(Se^{4+}O_3)^{2-}$ 结构层, 层间靠阴离子 Cl^- 相互连结起来。结构中一个非对称的单元内, 存在有两种不同位置的 Pb^{2+} 阳离子 ($Pb1$ 和 $Pb2$)、一个 $(Se^{4+}O_3)^{2-}$ 阴离子团和一个 Cl^- 阴离子。该 Se^{4+} 阳离子与3个O原子相结合, 形成 $(Se^{4+}O_3)^{2-}$ 三次配位。两个 $Pb1$ 和 $Pb2$ 均为8次配位, 分别为 $[PbCl_2O_6]$ 和 $[PbCl_3O_5]$, 阴离子O和Cl围绕 $Pb1$ 和 $Pb2$ 的分布表明, 它们的 $6s^2$ 孤对电子是惰性的。王奎仁石是迄今记录到的6个铅的氯化物-亚硒酸盐矿物中的一个成员, 在结构和成分上它与萨拉巴斯石[sarrabusite, $Pb_5CuCl_4(SeO_3)_4$]紧密相关。

关键词: 王奎仁石; 铅-氯化物-亚硒酸盐; 新矿物; 巴库鲁奇; 意大利

中图分类号: P57 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-4734(2024)05-0643-12

第一作者: 杨和雄, 男, 1960年生, 博士, 从事晶体结构及新矿物研究。E-mail: hyang@arizona.edu。

Wangkuirenite—a new lead chloride-selenite mineral

YANG Hexiong^{1*}, GU Xiangping^{2,5}, XIE Xiande³, PENG Jie⁴, Ronald B. Gibbs¹, Robert T. Downs¹

(1. Department of Geosciences, University of Arizona, 1040 E. 4th Street, Tucson, AZ 85721-0077, USA; 2. Guanghai Institute of Gemology and Mineral Resources, Jiangxi University of Applied Science and Technology, Nanchang Jiangxi 330100, China; 3. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, and Guangdong Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Guangdong 510640, China; 4. 24 Cuesta Vista Drive, Monterey, CA 93940, USA; 5. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha, Changsha Hunan 410083, China)

Abstract: A new mineral species, wangkuirenite, ideally $Pb_3Cl_2(Se^{4+}O_3)_2$, was discovered from the old lead-arsenic mine of Baccu Locci, Sardinia, Italy. It occurs as tabular or bladed crystals. Associated minerals include chalcocite, orlandiite, olsacherite, anglesite, and quartz. Wangkuirenite is very pale yellow in transmitted light, transparent with a white streak and vitreous luster. It is brittle and has a Mohs hardness of ~ 3 . Cleavage is perfect on (001). No twinning or parting was observed. The calculated density is 6.48 g/cm^3 . An electron microprobe analysis yielded an empirical formula [based on 8 (O+Cl) apfu] $Pb_{3.01}Cl_{1.96}(Se_{1.00}O_{3.02})_2$. Wangkuirenite is the natural counterpart of synthetic $Pb_3Cl_2(SeO_3)_2$ and isostructural with synthetic $Pb_3Br_2(SeO_3)_2$ and $Pb_3I_2(SeO_3)_2$. It is monoclinic with space group $C2/c$ and unit-cell parameters $a=13.4266(4)$, $b=5.5826(2)$, $c=13.0024(4)\text{ \AA}$, $\beta=94.287(2)^\circ$, $V=971.87(5)\text{ \AA}^3$, and $Z=4$. The crystal structure of wangkuirenite is

收稿日期: 2024-06-14。

*通信作者, E-mail: hyang@arizona.edu。

characterized by $\text{Pb}^{2+}\text{-(Se}^{4+}\text{O}_3\text{)}^{2-}$ layers parallel to (001), which are interconnected by Cl^- anions. There are two distinct Pb^{2+} cations (Pb1 and Pb2), one $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3\text{)}^{2-}$ anionic group, and one Cl^- anion in an asymmetric unit. The Se^{4+} cation is bonded to three O atoms, forming a typical $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3\text{)}^{2-}$ trigonal pyramid. Both Pb1 and Pb2 are 8-coordinated, with Pb1 surrounded by (2Cl+6O) and Pb2 by (3Cl+5O). The O and Cl anions are distributed around both Pb1 and Pb2, suggesting that their $6s^2$ lone-pair electrons are inert. Wangkuirenite is one of six lead-chloride-selenite minerals documented thus far and it is closely related both structurally and chemically to sarrabusite, $\text{Pb}_3\text{CuCl}_4(\text{SeO}_3)_4$.

Keywords: wangkuirenite; lead-selenite-chloride; new mineral; Baccu Rucci; Italy

王奎仁石，一个理想式为 $\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2$ 的新矿物种，发现于意大利撒丁岛巴库鲁奇（Baccu Rucci）铅-砷老矿山。该新矿物以中国已故矿物学家王奎仁教授（1934—2015）的姓名命名（图1）。王奎仁教授于1960年在长春地质学院获得学士学位，1963年北京地质学院研究生毕业后进入中国科学院地球化学研究所工作；随后在1976年成为中国科学技术大学地球和空间科学学院的教授。王教授将他的一生贡献给了矿物学和地球化学的研究和教学，得到了学生们和同事们的高度尊重。他指导培养了50多位研究生，发表了100多篇论文，出版了5本著作，其中包括获奖的中文专著《地球和宇宙成因矿物学》（安徽教育出版社，1989）。他因在卡林型金矿研究中的杰出贡献获得了国家科学技术进步奖二等奖。他还是张衡矿（IMA1985-049）的发现者。王奎仁石新矿物和矿物命名均获得了国际矿物协会新矿物与命名和分类委员会的批准（批准号IMA-2023-030），其同型样品存放在亚利桑那大学的Alfie Norville宝石和矿物博物馆（编号为 # 22731）和RRUFF项目（库存号#R220047）（<http://rruff.info>）^[1]。



图1 王奎仁教授生前照片（摄于2014年）
Fig. 1. Photo of Prof. WANG Kuiren (taken in 2014)

铅-氯化物-亚硒酸盐矿物在自然界较为稀少，在当今国际矿物协会已批准的矿物中，仅见有6种含 $\text{Pb-Cl-(Se}^{4+}\text{O}_3\text{)}^{2-}$ 的矿物（表1）。有趣的是，所有这6种矿物都是在最近25年之内被报道的。尽管如此，人工合成铅-氯化物-亚硒酸盐是很多研究富有吸引力的对象。亚硒酸盐矿物能形成多样化的特殊结构，这是因为 Se^{4+} 的d电子结构存在立体化学活性孤对电子^[2-4]。这些 Se^{4+} 中的孤对电子并不参与化学键的形成，只是起末端配位基的作用并在结构中产生一些空腔。此外， $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3\text{)}^{2-}$ 的非对称三方锥配位也可能产生一些非中心对称的物理性质，如非线性光学二次谐波的产生、压电、铁电和热电性质等^[5-10]。可想而知，将具有孤对电子的其它阳离子（例如 Sn^{2+} ， Pb^{2+} ， Sb^{3+} ， Bi^{3+} 等），引进到亚硒酸盐物质中时，会提供更多可能产生额外功能的新物相^[5,6,9,11-13]。另一方面，由于 Se^{4+} 和X（X=Cl, Br, I）能起“化学剪刀”的作用^[14-16]，已有大量的工作将阴离子X导入亚硒酸盐物质中，来获得低维度的结构，这些结构已产生了不少神奇磁学性质的化合物，如^[13,17-21]。到目前为止，除6种矿物外，还存在众多的不同的铅-卤化物-亚硒酸盐相的合成相，如表1。在所有这些化合物中， Se^{4+} 仅与O原子成键，而 Pb^{2+} 能与X和O两种原子成键。本文是对王奎仁石的物理和化学性质，以及用单晶X射线衍射数据对其进行晶体结构测定的报道。

表 1 铅-氯化物-亚硒酸盐矿物及合成相表
Table 1. List of lead-selenite-chloride minerals

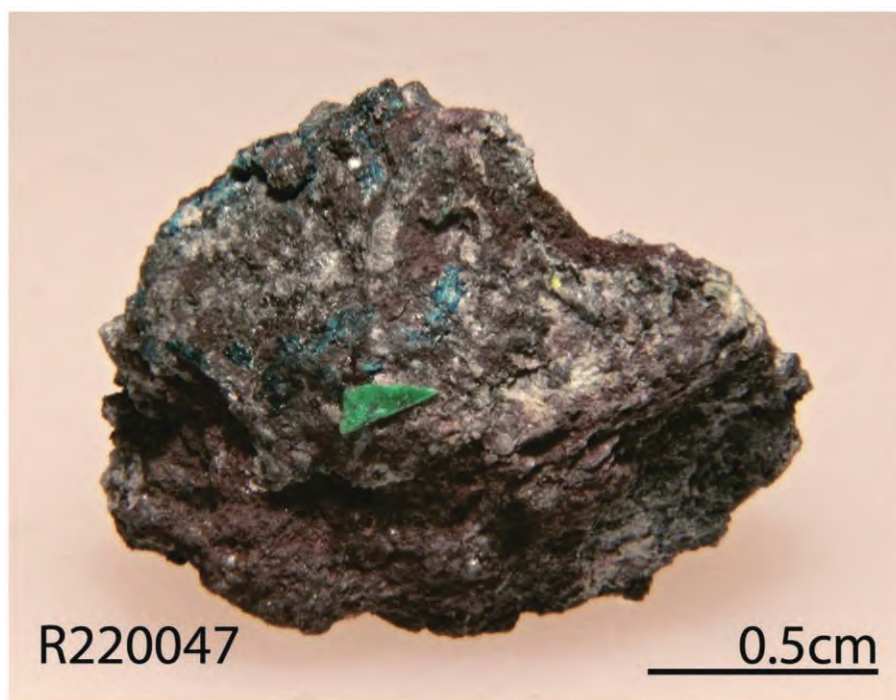
矿物/合成相	理想化学式	对称性	参考文献
异构硒铜石 (allochalcocelite)	$\text{Cu}^+ \text{Cu}_5^{2+} \text{PbO}_2 (\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_5$	<i>C2/m</i>	文献 [22]
光远硒铅石 (Guangyuanite)	$\text{Pb}_3 \text{Cl}_3 (\text{Se}^{4+} \text{O}_3) (\text{OH})$	<i>Pnma</i>	文献 [23]
沃兰迪石 (Orlandiite)	$\text{Pb}_3 \text{Cl}_4 (\text{Se}^{4+} \text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>P-1</i>	文献 [24]
普瑞威特石 (Prewittite)	$\text{K} \text{Pb}_{1.5} \text{Zn} \text{Cu}_6 \text{O}_2 (\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_{10}$	<i>Pnnm</i>	文献 [25]
萨拉布斯石 (Sarrabusite)	$\text{Pb}_5 \text{Cu} \text{Cl}_4 (\text{SeO}_3)_4$	<i>C2/c</i>	文献 [26]
王奎仁石 (Wanguirenite)	$\text{Pb}_3 \text{Cl}_2 (\text{SeO}_3)_2$	<i>C2/c</i>	本文、文献 [5]
合成相	$\text{Pb}_3 (\text{SeO}_3) (\text{SeO}_2 \text{OH}) \text{Cl}_3$		文献 [27]
合成相	$\text{Pb}_3 (\text{SeO}_3)_2 \text{Cl}_2$		文献 [27]
合成相	$\text{Pb}_3 (\text{SeO}_3)_2 \text{Br}_2$		文献 [3]
合成相	$\text{Pb}_3 (\text{SeO}_3)_2 \text{I}_2$		文献 [3]
合成相	$\text{Pb}_2 \text{Cd}_3 (\text{SeO}_3)_4 \text{I}_2 (\text{H}_2\text{O})$		文献 [13]
合成相	$(\text{Pb}_2 \text{Cu}_9^{2+} \text{O}_4) (\text{SeO}_3)_4 (\text{Cu}^+ \text{Cl}_2) \text{Cl}_5$		文献 [28]
合成相	$(\text{Pb} \text{Cu}_5^{2+} \text{O}_2) (\text{SeO}_3)_2 (\text{Cu}^+ \text{Cl}_2) \text{Cl}_3$		文献 [28]
合成相	$(\text{Pb}_x \text{Cu}_{6-x}^{2+} \text{O}_2) (\text{SeO}_3)_2 (\text{Cu}^+ \text{Cl}_2) \text{K}_{(1-x)} \text{Cl}_{(4-x)} (x=0.20)$		文献 [28]
合成相	$\text{Cu}^{2+} \text{Pb}_6 (\text{SeO}_3)_4 \text{Br}_6$		文献 [29]
合成相	$\text{Cu}^{2+} \text{Pb}_2 (\text{SeO}_3)_2 \text{Br}_2$		文献 [29]
合成相	$\text{Cu}_5^{2+} \text{Pb}_{2.4} (\text{SeO}_3)_5 \text{Br}_{0.8}$		文献 [29]
合成相	$\text{Cu}_5^{2+} \text{Pb} (\text{SeO}_3)_2 \text{Br}_2$		文献 [29]
合成相	$\text{Cu}_4^{2+} \text{Pb} (\text{SeO}_3)_4 \text{Br}_2$		文献 [29]
合成相	$[\text{Cu}_5^{2+} \text{Pb}_2 \text{O}_4] (\text{Cu}^+ \text{Br}_2) (\text{SeO}_3)_4 \text{Br}_5$		文献 [29]
合成相	$[\text{Cu}_7^{2+} \text{PbO}_3] (\text{Cu}^+ \text{Br})_{0.35} (\text{SeO}_3)_4 \text{Br}_4$		文献 [29]
合成相	$[\text{Cu}_8^{2+} \text{Pb}_2 \text{O}_4] (\text{Cu}^+ \text{Br})_{1.5} (\text{SeO}_3)_4 \text{Br}_4$		文献 [29]
合成相	$[\text{Cu}_6^{2+} \text{Pb}_3 \text{O}_4] (\text{Cu}^+ \text{Pb}_{1.27} \text{Br}_{3.54}) (\text{SeO}_3)_4 \text{Br}_2$		文献 [29]
合成相	$\text{Pb}_2 \text{Cd} (\text{SeO}_3)_2 \text{X}_2$		文献 [30]
合成相	$\text{Pb}_3 (\text{SeO}_3) (\text{HSeO}_3) \text{Br}_3$		文献 [31]
合成相	$\text{Pb}_3 (\text{SeO}_3) (\text{OH}) \text{Br}_3$		文献 [31]
合成相	$\text{Pb}_8 \text{Cd} (\text{SeO}_3)_4 \text{Cl}_4 \text{Br}_6$		文献 [31]

1 样品描述和实验方法

1.1 产状

王奎仁石是在从意大利撒丁岛离维拉普楚 (Villaputzu) 不远的巴库鲁奇 (Baccy Rucci) 铅-砷老矿山 (39°32'38"N, 9°32'4"E) 氧化带富硒部位采集的一块标本中发现的 (图2)。该产地也是沃兰迪石 [orlandiite, $\text{Pb}_3 \text{Cl}_4 (\text{Se}^{4+} \text{O}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$] [32] 和萨拉布斯石 [sarrabusite, $\text{Pb}_5 \text{Cu} \text{Cl}_4 (\text{SeO}_3)_4$] [26] 的原型产地。这块标本是已故的知名矿物收藏家 William W. Pinch 从沃兰迪石的发现者 Italo Campostrini [32] 那儿获得的, 他作为沃兰迪石捐献给 RRUFF 项目 (R100122, <https://rruff.info/orlandiite>)。与王奎仁石共生的矿物有蓝铜矿、沃兰迪石、硒铅矾、铅矾和石英等。Zucchetti [33]、Campostrini 等 [32] 曾对巴库鲁奇矿床进行过详细的描述。这个铅-亚硒酸盐老矿山是产于著名的萨拉布斯-格里 (Sarrabus-Gerrei) 富银矿带中几个古生代“黑色页岩”内的热液矿床之一。矿石主要由方铅矿、闪锌矿、砷黝铜矿和少量的硫化物与硫砷化物组成。根据 Venerandi [34] 的报道, 方铅矿是主要的含硒矿物 (硒含量通常可达 1.17%, 有时甚至能达到

13.61%)。少量的硒也可在闪锌矿、硫镉矿、硫铋铜银铅矿、硫铋铜矿和黄铜矿中被检出。矿石矿物氧化后产生了一些含硒的次生矿物，如蓝硒铜矿、硒铅矿、沃兰迪石、萨拉布斯石和铅矾等。



绿色箭头指向新矿物王奎仁石，淡绿-蓝色矿物为蓝硒铜矿。

图2 王奎仁石的手标本照片

Fig. 2. Specimen containing wangkuirenite

1.2 物理、化学性质与拉曼光谱

王奎仁石以板状或叶片状晶体产于石英基质之上（图3），占优势的晶形为 $\{100\}$ ， $\{010\}$ 和 $\{001\}$ 。单个王奎仁石的晶体可达 $0.40\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$ 。王奎仁石在透射光下为很淡的黄色，

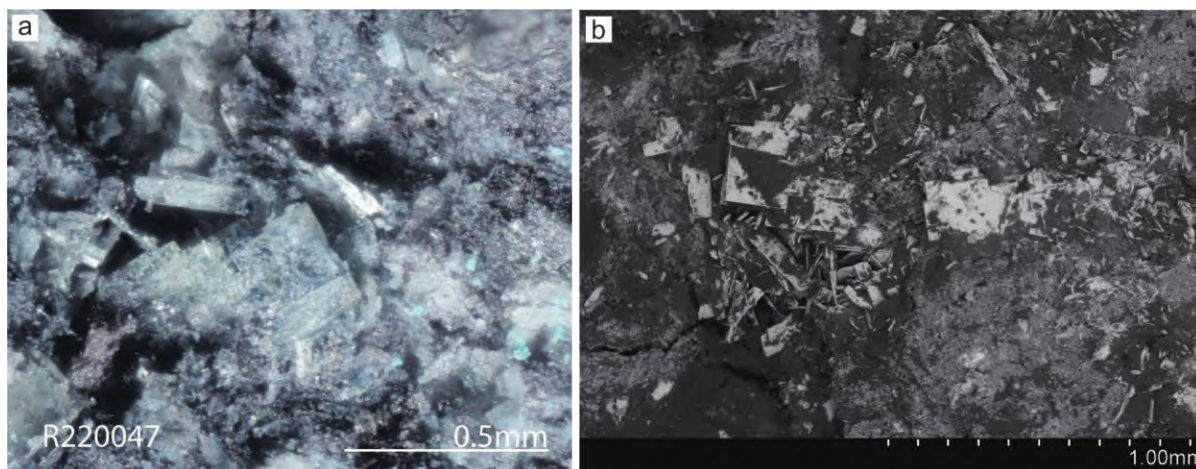


图3 王奎仁石片状晶体的实体显微镜图像（a）和王奎仁石片状或板状晶体的背散射电子图像（b）

Fig. 3. Stereomicroscopic view of laminar crystals of wangkuirenite (a) and back-scattered electron image of laminar and platy crystals of wangkuirenite (b)

晶体透明、具玻璃光泽, 条痕为白色, 性脆, 其摩氏硬度约为3 (基于划痕试验)。沿(001)面的解理完全, 未观察到有双晶或裂理。由于其密度大于可用的高密度重液, 同时也没有足够的样品进行直接测量, 故未能实测其密度, 但从其经验化学式和单晶X射线衍射数据测定的晶胞参数, 计算出王奎仁石的密度为 6.480 g/cm^3 。又因其折光率非常高, 也未能用现有的高折光率油来测定其光学数据。此外, 从Campostrini等^[32]对沃兰迪石的观察结果可知, 王奎仁石晶体会与高折光率油起强烈的反应。根据Gladstone-Dale 关系式^[35], 本次研究从王奎仁石的经验化学式计算出它的平均折光率为2.035。在室温下, 王奎仁石不溶于水和盐酸中。

王奎仁石的化学成分是在亚利桑大学用Cameca SX-100型电子探针测定的 (WDS模式, 15 kV, 20 nA, 束径 $<1 \mu\text{m}$)。分析所用的标样和在6个测点上测定的成分结果均列于表2中。根据结构分析确定的 $8(\text{O}+\text{Cl})\text{apfu}$, 计算出王奎仁石的化学式为 $\text{Pb}_{3.01}\text{Cl}_{1.96}(\text{Se}_{1.00}\text{O}_{3.02})_2$, 其理想式为 $\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2$ 。王奎仁石理想式的化学成分为 $w(\text{PbO})70.75\%$, $w(\text{SeO}_2)23.45\%$, $w(\text{Cl})7.49\%$, $w(\text{O}\equiv\text{Cl})-1.69\%$, 合计100%。

王奎仁石的拉曼光谱是在一个随机定向的晶体上用Thermo Almega显微拉曼系统采集的, 使用的是波长为532 nm的固态激光器 (使用功率为150 mW的50%) 和一个热电冷却的CCD (电荷耦合检测器)。激光部分偏振, 分辨率为 4 cm^{-1} , 光点大小为 $1 \mu\text{m}$ 。

表2 王奎仁石的化学成分 ($w_B/\%$)Table 2. Analytical chemical data for wangkuirenite ($w_B/\%$)

组分	平均值	范围	标准偏差	标样
PbO	70.66	69.65~71.44	0.68	NBS_K0229
SeO ₂	23.40	22.46~24.41	0.68	ZnSe (synthetic)
Cl	7.30	7.08~7.60	0.21	Marialite (USNM R6600-1)
O \equiv Cl	-1.65			
Total*	99.71			

1.3 X-射线结晶学

王奎仁石的粉晶和单晶衍射数据, 是在一台装有石墨-单色化 MoK_α 辐射的Bruker APEX2 CCD X-射线衍射仪上完成的。表3中列出的是粉晶X-射线衍射数据。根据Downs等^[36]给出的程序, 本次研究从粉晶X-射线衍射数据计算出王奎仁石的晶胞参数为: $a=13.419(4) \text{ \AA}$, $b=5.5816(13) \text{ \AA}$, $c=13.001(3) \text{ \AA}$, $\beta=94.25(3)^\circ$, $V=971.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。

表3 王奎仁石的粉晶X衍射数据 ($d/\text{\AA}$, $I/\%$)Table 3. Powder X-ray diffraction data for wangkuirenite ($d/\text{\AA}$, $I/\%$)

$I_{\text{测定}}$	$d_{\text{测定}}$	$I_{\text{计算}}$	$d_{\text{计算}}$	h	k	l
14	6.701	7	6.691	2	0	0
37	6.478	36	6.483	0	0	2
7	4.094	3	4.090	-1	1	2
57	3.974	50	3.978	1	1	2
50	3.484	49	3.485	3	1	0
15	3.244	12	3.241	0	0	4
100	3.146	100	3.146	-3	1	2
15	3.006	16	3.006	-2	0	4

(续表3)

$I_{\text{测定}}$	$d_{\text{测定}}$	$I_{\text{计算}}$	$d_{\text{计算}}$	h	k	l
28	2.889	34	2.887	4	0	2
18	2.833	15	2.836	2	0	4
45	2.791	41	2.791	0	2	0
61	2.706	58	2.709	1	1	4
8	2.416	6	2.418	-2	2	2
4	2.310	2	2.308	3	1	4
6	2.241	2	2.241	-2	2	3
9	2.213	6	2.214	5	1	2
19	2.159	19	2.159	-6	0	2
5	2.141	4	2.143	4	2	0
11	2.115	10	2.115	0	2	4
7	2.101	4	2.102	-2	0	6
7	2.066	3	2.063	6	0	2
18	2.048	18	2.045	-2	2	4
43	2.008	32	2.007	4	2	2
7	1.988	5	1.989	2	2	4
3	1.904	6	1.904	-6	0	4
7	1.887	5	1.886	-3	1	6
10	1.878	7	1.877	5	1	4
14	1.809	16	1.809	7	1	0
5	1.792	5	1.791	3	1	6
6	1.767	5	1.768	1	3	2
4	1.756	2	1.757	4	0	6
18	1.710	8	1.711	7	1	2
10	1.679	6	1.679	-2	2	6
26	1.672	13	1.672	-3	3	2
7	1.658	4	1.659	6	2	2
3	1.648	1	1.648	3	3	2
3	1.632	3	1.633	2	2	6
4	1.621	4	1.621	0	0	8
10	1.597	10	1.595	1	3	4

王奎仁石的单晶衍射数据是在一个 $0.07\text{ mm}\times 0.06\text{ mm}\times 0.06\text{ mm}$ 大小的矿物晶体碎片上采集的， ω 的帧宽为 0.5° ，每帧的计数时间为30 s。衍射点的系统消光表明其空间群为 Cc 或 $C2/c$ 。王奎仁石的晶体结构是用SHELXT^[37]按空间群 $C2/c$ 来确定的，而结构精修则是用SHELXL2019^[38]来完成的，因为该空间群在键长和键角、原子位移参数和 R 因子等方面，产生了较好的精修统计参数。所有原子的位置的占位率均设定为1，且都用各向异性位移参数作了精修。精修后的统计数据列于表4中，最终的原子坐标和位移参数分别列于表5和表6中，而精修的键长则列于表7中。键价总和是采用Brown^[39]给出的参数来计算的（表8）。

表 4 王奎仁石、光远硒铅石和沃兰迪石的结晶学数据和精修综合表

Table 4. Crystallographic data and refinement statistics for wangkuirenite, guangyuanite, and orlandiite

	王奎仁石 (天然)	王奎仁石 (合成)	光远硒铅石	沃兰迪石
理想式	Pb ₃ Cl ₂ (Se ⁴⁺ O ₃) ₂	Pb ₃ Cl ₂ (Se ⁴⁺ O ₃) ₂	Pb ₃ Cl ₃ (Se ⁴⁺ O ₃)(OH)	Pb ₃ Cl ₄ (Se ⁴⁺ O ₃)·H ₂ O
晶系	单斜	单斜	斜方	三斜
空间群	C2/c	C2/c	Pnma	P-1
a/Å	13.4266(4)	13.4213(11)	11.0003(5)	8.136(3)
b/Å	5.5826(2)	5.5809(5)	10.6460(5)	8.430(6)
c/Å	13.0024(4)	13.0000(11)	7.7902(3)	9.233(7)
α/(°)	90	90	90	62.58(7)
β/(°)	94.287(2)	94.301(2)	90	71.84(4)
γ/(°)	90	90	90	75.13(4)
V/Å ³	971.87(5)	971.00(14)	912.31(6)	529.3(7)
Z	4	4	4	2
计算密度ρ _{cal} (g/cm ³)	6.48	6.474	6.348	5.699
数据收集2θ范围	≤66.30	54.96	≤66.82	≤54
收集衍射点数	6465	1081	8 832	2430
独立衍射点数	1828	1081	1662	2287
强度I>2σ(I)的衍射点数	1637	1010	1391	1311
精修参数	61	61	62	128
R(int)	0.035		0.036	
最后的R ₁ , wR ₂ factors [I>2σ(I)]	0.025, 0.058	0.029, 0.083	0.021, 0.033	0.047, 0.104
拟合优度	1.013	1.017	1.044	
参考文献	本文	文献[27]	文献[23]	文献[24]

表 5 王奎仁石的原子分数坐标和各向同性等效位移参数 (Å²)

Table 5. Fractional atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for wangkuirenite (Å²)

原子标记	x	y	z	U _{eq}
Pb1	½	0.042 42(6)	¼	0.018 95(9)
Pb2	0.207 89(2)	0.007 29(3)	0.358 52(2)	0.012 71(7)
Se	0.394 87(4)	0.498 90(8)	0.385 70(4)	0.009 41(11)
Cl	0.148 49(10)	0.4887(2)	0.437 22(11)	0.0200(3)
O1	0.3598(2)	0.7346(7)	0.3067(2)	0.0157(7)
O2	0.3442(2)	0.2739(7)	0.3055(2)	0.0133(7)
O3	0.5151(3)	0.4568(8)	0.3685(3)	0.0248(9)

表 6 王奎仁石的原子位移参数 (Å²)

Table 6. Atomic displacement parameters for wangkuirenite (Å²)

原子标记	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Pb1	0.010 57(13)	0.021 67(16)	0.024 73(15)	0	0.002 24(10)	0
Pb2	0.011 44(10)	0.013 35(12)	0.013 26(10)	-0.001 33(6)	0.000 47(7)	-0.000 29(5)
Se	0.0064(2)	0.0114(2)	0.0103(2)	0.000 28(14)	-0.000 09(16)	0.000 28(14)
Cl	0.0223(7)	0.0164(7)	0.0207(6)	0.0038(5)	-0.0031(6)	-0.0006(4)
O1	0.0157(18)	0.0127(18)	0.0184(17)	0.0026(14)	-0.0001(14)	0.0039(13)
O2	0.0132(16)	0.0115(18)	0.0153(16)	-0.0046(13)	0.0012(13)	-0.0033(13)
O3	0.0079(17)	0.040(3)	0.026(2)	0.0016(16)	-0.0001(15)	-0.0004(18)

表7 王奎仁石的典型键长 (Å)
Table 7. Selected bond lengths for wangkuirenite (Å)

	王奎仁石	人工合成*
Pb1—O2×2	2.606(3)	2.600(7)
Pb1—O1×2	2.692(4)	2.698(7)
Pb1—O3×2	2.779(4)	2.782(7)
Pb1—Cl×2	3.0439(14)	3.042(3)
平均	2.78	2.781
Pb2—O2	2.496(3)	2.490(7)
Pb2—O2	2.552(3)	2.568(7)
Pb2—O1	2.600(4)	2.599(7)
Pb2—O3	2.617(4)	2.623(8)
Pb2—O1	2.672(3)	2.668(7)
Pb2—Cl	3.0046(12)	3.005(2)
Pb2—Cl	3.1634(14)	3.162(2)
Pb2—Cl	3.1917(12)	3.194(2)
平均	2.787	2.789
Se—O3	1.663(4)	1.652(8)
Se—O1	1.713(4)	1.713(7)
Se—O2	1.739(4)	1.733(7)
平均	1.705	1.699

*合成相 (Porter和Halasyamani)^[38]。

表8 王奎仁石的键价和计算值
Table 8. Calculated bond-valence sums for wangkuirenite

原子	Pb1	Pb2	Se	求和
O1	0.23×2↓	0.27	1.3	2.04
		0.24		
O2	0.27×2↓	0.34	1.22	2.12
		0.3		
O3	0.19×2↓	0.26	1.49	1.95
Cl	0.25×2↓	0.28		0.87
		0.18		
		0.17		
求和	1.87	2.03	4.01	

2 晶体结构

王奎仁石是与Porter和Halasyamani^[27]人工合成 $\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{SeO}_3)_2$ 相对应的天然矿物(表4)。它的结构由平行于(001)面的 $\text{Pb}^{2+}-(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 层组成(图4a)。各层被阴离子 Cl^- 相互连结起来(图5)。这种结构特征在萨拉布斯石 $[\text{Pb}_5\text{CuCl}_4(\text{SeO}_3)_4]$ 、Gemmi等^[32]和合成的 $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{Br}, \text{Cl})_4(\text{SeO}_3)_4$ (Siida等^[40])中也有发现,在它们的结构中, $\text{Pb}^{2+}-(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 层与层之间被 Cu^{2+} 和 X^- ($X=\text{Cl}$ 或 Br)连结在一起(图4b、5b)。结构存在着两种不同位置的 Pb^{2+} 阳离子(镜面上的Pb1和一般位置上的Pb2)、一个 $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 阴离子团和一个王奎仁石中在非对称单元内的阴离子Cl。阳离子 Se^{4+} 与三个O原子键合在

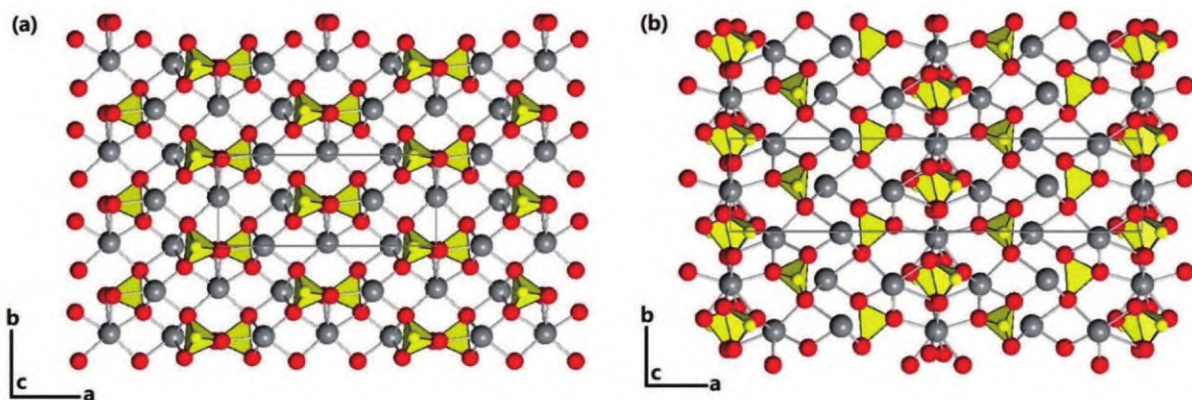


图4 王奎仁石 (a) 和萨拉布斯石 (b) 的晶体结构图

Fig. 4. The crystal structures of wangkuirenite (a) and sarrabusite (b)

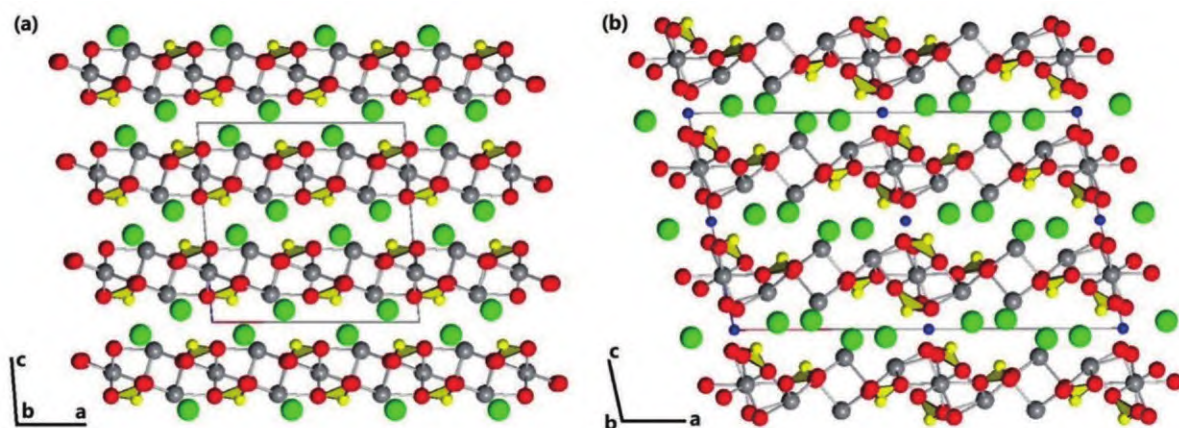


图5 王奎仁石 (a) 和萨拉布斯石 (b) 的晶体结构图

Fig. 5. The crystal structures of wangkuirenite (a) and sarrabusite (b)

一起, 形成了一个特征的 $[\text{Se}^{4+}\text{O}_3]$ 三方锥, 其 $\text{Se}-\text{O}$ 的键长在 $1.663(4)$ 到 $1.739(4)$ Å之间。阳离子 $\text{Pb}1$ 和 $\text{Pb}2$ 均为8配位, $\text{Pb}1$ 被 $(2\text{Cl}+6\text{O})$ 环绕, 而 $\text{Pb}2$ 被 $(3\text{Cl}+5\text{O})$ 环绕。 $\text{Pb}-\text{O}$ 的键长在 $3.0046(12)$ 到 $3.1917(12)$ Å之间(表7)。阴离子 O 和 Cl 分布在 $\text{Pb}1$ 和 $\text{Pb}2$ 两个阳离子的四周, 表明它们的孤对电子是惰性的。对比之下, 在光远硒铅石 $[\text{guangyuanite}, \text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{OH})]$ 中, 阳离子 $\text{Pb}(\text{Pb}2)$ 仅与6个 $(3\text{O}+3\text{Cl})$ 成键^[23], 形成了一种明显的具立体化学活性 $6s^2$ 孤对电子的 Pb^{2+} 的单侧配位。

两个矿物中平行于 (001) 的一个 $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 层面; 灰色、红色和黄色小球分别代表 Pb 、 O 和 Se 原子, 黄色三方锥代表 $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 阴离子团。

王奎仁石沿 $[001]$ 方向堆叠, 并被 Cl^- 阴离子(绿色小球)和 Cu^{2+} 离子(蓝色小球)相互连接的 $\text{Pb}^{2+}-(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 层面; 其它图例与图4相同。

3 与相似矿物的关系

王奎仁石的拉曼光谱如图6所示。根据含 $(\text{SeO}_3)^{2-}$ 阴离子团物质的拉曼和红外光谱的研究结果^[41-47], 对王奎仁石的主要拉曼谱线作了如下解析: 665 和 1000 cm^{-1} 之间的谱线归因于 $(\text{SeO}_3)^{2-}$ 阴离子团中的 $\text{Se}^{4+}-\text{O}$ 伸缩振动, 而 $320\sim 570\text{ cm}^{-1}$ 内的谱线则源于 $\text{O}-\text{Se}^{4+}-\text{O}$ 的弯曲振动。低于 320 cm^{-1} 的谱线, 主要与 $(\text{SeO}_3)^{2-}$

阴离子团的转动和平移模式相关,同时也与Pb-O和Pb-Cl的相互作用及晶格振动模式相关。由于王奎仁石在成分和结构上与沃兰迪石[$\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$]和光远硒铅石[$\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{OH})$]是相似的,为对比起见,把RRUFF项目数据库中沃兰迪石和光远硒铅石(分别为<http://rruff.info/R100122>和<http://rruff.info/R210013>)的拉曼光谱放在图7中。

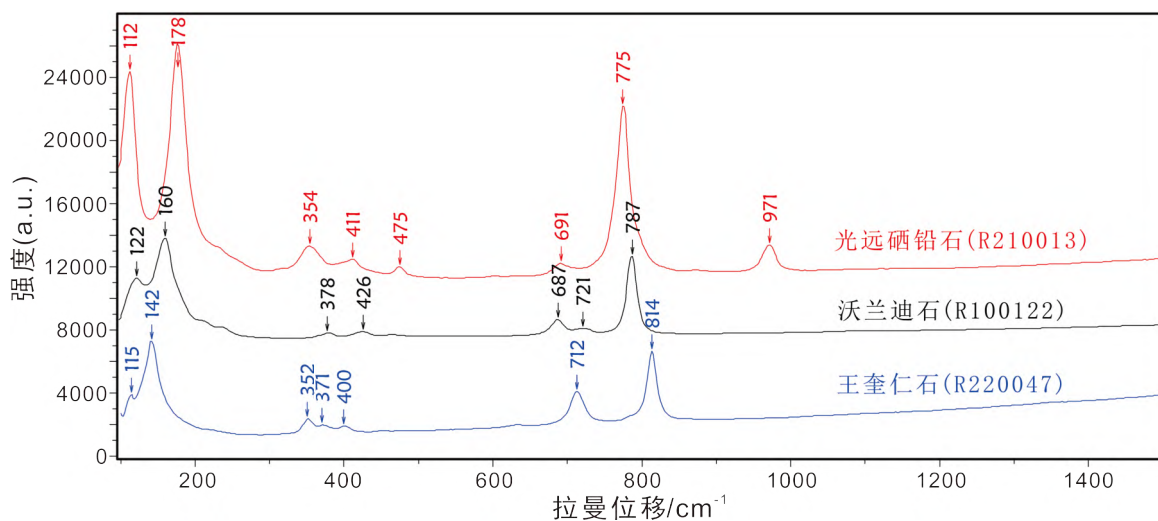
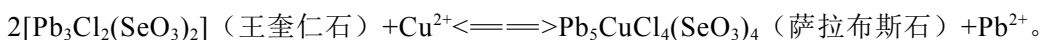


图6 王奎仁石、光远硒铅石和沃兰迪石的拉曼光谱图

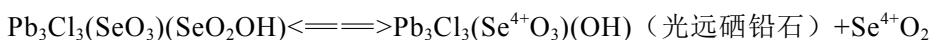
Fig. 6. The Raman spectra of wangkuirenite, guangyuanite and orlandiite

王奎仁石是迄今已知的6种含Pb-Cl-(Se^{4+}O_3)²⁻矿物中的一种(表1),其他5种是异构硒铜石[allochalcosecite, $\text{Cu}^{1+}\text{Cu}_5^{2+}\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$],沃兰迪石[orlandiite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$],普瑞威特石[prewittite, $\text{KPb}_{1.5}\text{ZnCu}_6\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_{10}$],萨拉布斯石[sarrabusite, $\text{Pb}_5\text{CuCl}_4(\text{SeO}_3)_4$]及光远硒铅石[guangyuanite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{OH})$]。王奎仁石与萨拉布斯石、沃兰迪石和光远硒铅石在化学成份上关系密切(表4),在结构上则与综合化学式为 $\text{Pb}_3\text{X}_2(\text{SeO}_3)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 或 I)的合成相是同型的^[3,13,27]。值得指出的是,在这一类型的物质中, Te^{4+} 对 Se^{4+} 的置换,会引起对称性从 $\text{Pb}_3\text{X}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2$ 的C2/c对称^[3,13,27]向 $\text{Pb}_3\text{X}_2(\text{Te}^{4+}\text{O}_3)_2$ ^[48]的C2/m对称的转变。

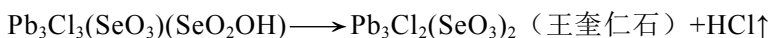
王奎仁石和萨拉布斯石(Gemmi等)^[26]是在同一个产地被发现的。如上所述,这两种矿物分别具有相似的结构特点(图4、5)。从化学观点来看,他们可能是通过以下的反应相互关联:



Porter和Halasyamani^[27]曾合成过 $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})$ 和 $\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{SeO}_3)_2$ 两种铅-氯化物-亚硒酸盐,他们都是由与(Se^{4+}O_3)²⁻相连的铅-氯化物多面体片构成的假片状体,后者就是在自然界发现的王奎仁石,而前者具有的化学式则与光远硒铅石, $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{OH})$ 相似。实际上,按下式从这一化合物中除去 Se^{4+}O_2 分子,就有可能获得光远硒铅石:



此外,Porter和Halasyamani^[27]的研究结果表明,在275℃时,伴随着HCl的丢失, $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})$ 将不可逆地转变为 $\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{SeO}_3)_2$ (王奎仁石):



上述反应式表明,化合物 $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})$ 在酸性条件下较为稳定,而王奎仁石则在偏碱性的条件下比较稳定。 $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})$ 是在pH=2,而王奎仁石是在pH=8时分别被人工合成的(Porter和Halasyamani)^[27]。由于 $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})$ 和王奎仁石均能容易地用低温(160℃)水热法进行人工合成^[27],故 $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})$ 有可能在自然界被发现。

4 结论

王奎仁石是自然界罕见的铅氯化物-亚硒酸盐新矿物, 其理想化学式为 $\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)_2$, 单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数为 $a=13.4266(4) \text{ \AA}$, $b=5.5826(2) \text{ \AA}$, $c=13.0024(4) \text{ \AA}$, $\beta=94.287(2)^\circ$, $V=971.87(5) \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。其晶体结构中存在平行于(001)面的 $\text{Pb}^{2+}-(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 结构层, 层间靠阴离子Cl⁻相互连结起来。其 Se^{4+} 阳离子与3个O原子相结合, 形成 $(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ 三方锥形配位。两个Pb1和Pb2均为8次配位, 分别为 $[\text{PbCl}_2\text{O}_6]$ 和 $[\text{PbCl}_3\text{O}_5]$, 阴离子O和Cl围绕Pb1和Pb2的分布表明, 它们的6s²孤对电子是惰性的。王奎仁石在成份、结构上与萨拉布斯石和光远硒铅石等铅-氯化物-亚硒酸盐存在联系。矿物的命名以纪念和致敬已故矿物学家王奎仁教授的学术贡献。

致谢: 感谢审稿人提出的建设性意见。

参考文献:

- [1] Lafuente B, Downs R T, Yang H, et al. 1. the power of databases: The RRUFF project[M]//Armbruster T, Danisi R M, eds. Highlights in Mineralogical Crystallography. DE GRUYTER, 2015: 1–30.
- [2] Berdonosov P S, Stefanovitch S Y, Dolgikh V A. A new bismuth–selenium oxychloride, BiSeO_3Cl : Crystal structure and dielectric and nonlinear optical properties[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 149(2): 236–241.
- [3] Berdonosov P S, Olenev A V, Dolgikh V A. Lead (II) selenite halides $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)_2\text{X}_2$ (X=Br, I): Synthesis and crystal structure[J]. Crystallography Reports, 2012, 57(2): 200–204.
- [4] Wickleder M S. Inorganic lanthanide compounds with complex anions[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(6): 2011–2088.
- [5] Porter Y, Ok K M, Bhuvanesh N S P, et al. Synthesis and characterization of Te_2SeO_7 : A powder second-harmonic-generating study of TeO_2 , Te_2SeO_7 , Te_2O_5 , and TeSeO_4 [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(5): 1910–1915.
- [6] Ok K M, Bhuvanesh N S, Halasyamani P S. Bi_2TeO_5 : Synthesis, structure, and powder second harmonic generation properties[J]. Inorganic Chemistry, 2001, 40(8): 1978–1980.
- [7] Ok K M, Halasyamani P S. Anionic templating: Synthesis, structure, and characterization of novel three-dimensional mixed-metal oxychlorides $\text{Te}_4\text{M}_3\text{O}_{15}\text{Cl}$ (M = Nb^{5+} or Ta^{5+})[J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41(15): 3805–3807.
- [8] Kong F, Huang S P, Sun Z M, et al. $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$: A new type of second-order NLO material[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24): 7750–7751.
- [9] Kim S H, Yeon J, Halasyamani P S. Noncentrosymmetric polar oxide material, Pb_3SeO_5 : Synthesis, characterization, electronic structure calculations, and structure–property relationships[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(21): 5335–5342.
- [10] Kim M K, Kim S H, Chang H Y, et al. New noncentrosymmetric tellurite phosphate material: Synthesis, characterization, and calculations of $\text{Te}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49(15): 7028–7034.
- [11] Dityatyev O A, Smidt P, Stefanovich S Y, et al. Phase equilibria in the Bi_2TeO_5 – Bi_2SeO_5 system and a high temperature neutron powder diffraction study of Bi_2SeO_5 [J]. Solid State Sciences, 2004, 6(9): 915–922.
- [12] Krivovichev S V, Avdontseva E Y, Burns P C. Synthesis and crystal structure of $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{SeO}_3)$ [J]. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2004, 630(4): 558–562.
- [13] Zhang S Y, Hu C L, Li P X, et al. Syntheses, crystal structures and properties of new lead(II) or bismuth(III) selenites and tellurite[J]. Dalton Transactions (Cambridge, England, 2012, 41(31): 9532–9542.
- [14] Johnsson M, Törnroos K W, Mila F, et al. Tetrahedral clusters of copper(II): Crystal structures and magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ (X = Cl, Br)[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(10): 2853–2857.
- [15] Johnsson M, Törnroos K W, Lemmens P, et al. Crystal structure and magnetic properties of a new two-dimensional $S=1$ quantum spin system $\text{Ni}_5(\text{TeO}_3)_4\text{X}_2$ (X = Cl, Br)[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(1): 68–73.
- [16] Millet P, Johnsson M, Pashchenko V, et al. New copper(II)–lone electron pair elements–oxyhalides compounds: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties[J]. Solid State Ionics, 2001, 141: 559–565.
- [17] Becker R, Johnsson M, Kremer R K, et al. Crystal structure and magnetic properties of $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{X}$ (X=Cl, Br): A frustrated spin cluster compound with a new Te(IV) coordination polyhedron[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(48): 15469–15475.
- [18] Becker R, Prester M, Berger H, et al. Crystal structure and magnetic properties of two new cobalt selenite halides: $\text{Co}_3(\text{SeO}_3)_4\text{X}_2$ (X=Cl, Br)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(3): 1051–1059.
- [19] Jiang H L, Mao J G. New members in the $\text{Ni}_{n+1}(\text{QO}_3)_n\text{X}_2$ family: Unusual 3D network based on Ni_4ClO_4 cubane-like clusters in $\text{Ni}_7(\text{TeO}_3)_6\text{Cl}_2$ [J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(19): 7593–7599.
- [20] Zhang D, Johnsson M, Berger H, et al. Separation of the oxide and halide part in the oxohalide $\text{Fe}_3\text{Te}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$ due to high lewis acidity of the cations[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(14): 6599–6603.

- [21] Zhang D, Berger H, Kremer R K, et al. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the copper selenite chloride $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(20): 9683–9688.
- [22] VERGASOVA L P, KRIVOVICHEV S V, BRITVIN S N, FITATOV S K, BERNS P K, ANANYEV V V. Allochalcocelite, $\text{Cu}^+\text{Cu}^{2+} 5\text{PbO}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_5$ - a new mineral from volcanic exhalations (Kamchatka, Russia). *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 2005, 134(3): 70–74.
- [23] Yang H X, Gu X P, McGlasson J A, et al. Guangyuanite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_3(\text{Se}^{4+}\text{O}_3)(\text{OH})$, a new lead chloride selenite mineral from the El Dragón mine, Potosí, Bolivia[J]. *Mineralogical Magazine*, 2024, 88(1): 97–104.
- [24] Demartin F, Gramaccioli C M, Pilati T. The crystal structure of orlandiite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{SeO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, a complex case of twinning and disorder[J]. *The Canadian Mineralogist*, 2003, 41(5): 1147–1153.
- [25] Shuvalov R R, Vergasova L P, Semenova T F, et al. Prewittite, $\text{KPb}_{1.5}\text{Cu}_6\text{Zn}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_{10}$, a new mineral from tolbachik fumaroles, Kamchatka Peninsula, Russia: Description and crystal structure[J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(2/3): 463–469.
- [26] Gemmi M, Camprostrini I, Demartin F, et al. Structure of the new mineral sarrabusite, $\text{Pb}_5\text{CuCl}_4(\text{SeO}_3)_4$, solved by manual electron-diffraction tomography[J]. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, 2012, 68(Pt 1): 15–23.
- [27] Porter Y, Halasyamani P S. A low temperature method for the synthesis of new lead selenite chlorides: $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_2\text{OH})\text{Cl}_3$ and $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(12): 2640–2641.
- [28] Kovrugin V M, Colmont M, Siidra O I, et al. Oxocentered Cu(II) lead selenite honeycomb lattices hosting $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}_2$ groups obtained by chemical vapor transport reactions[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(46): 9563–9566.
- [29] Siidra O I, Kozin M S, Depmeier W, et al. Copper–lead selenite bromides: A new large family of compounds partly having Cu^{2+} substructures derivable from kagome nets[J]. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2018, 74(6): 712–724.
- [30] Gong Y P, Hu C L, Ma Y X, et al. $\text{Pb}_2\text{Cd}(\text{SeO}_3)_2\text{X}_2$ (X = Cl and Br): Two halogenated selenites with phase matchable second harmonic generation[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(11): 3133–3139.
- [31] Shang M, Halasyamani P S. Mixed lone-pair and mixed anion compounds: $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)\text{Br}_3$, $\text{Pb}_3(\text{SeO}_3)(\text{OH})\text{Br}_3$, $\text{CdPb}_8(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4\text{Br}_6$ and $\text{RbBi}(\text{SeO}_3)\text{F}_2$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 282: 121121.
- [32] CAMPOSTRINI I, GRAMACCIOLI C M, and DEMARTIN F. Orlandiite, $\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{SeO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species, and an associated lead-copper selenite chloride from the Bacu Locci mine, Sardinia, Italy [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1999, 37: 1493–1498.
- [33] Zucchetti S C. The lead-arsenic-sulfide ore deposit of Bacu Locci (Sardinia, Italy)[J]. *Economic Geology*, 1958, 53(7): 867–876.
- [34] Pirri I V. On the occurrence of selenium in sulfides of the ore deposit of Bacu Locci (Gerrei, SE Sardinia)[J]. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie - Monatshefte*, 2002, 2002(5): 207–224.
- [35] MANDARINO J A. The Gladstone–Dale relationship. IV. The compatibility concept and its application [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1981, 19: 441–450.
- [36] DOWNS R T, BARTELMERHS K L, GIBBS G V, and BOISEN M B Jr. Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78: 1104–1107.
- [37] Sheldrick G M. *SHELXT*—Integrated space-group and crystal-structure determination[J]. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 2015, 71(1): 3–8.
- [38] Sheldrick G M. Crystal structure refinement with *SHELXL*[J]. *Acta Crystallographica. Section C, Structural Chemistry*, 2015, 71(Pt 1): 3–8.
- [39] Brown I D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(12): 6858–6919.
- [40] Siidra O I, Grishaev V Y, Nazarchuk E V, et al. Three new copper-lead selenite bromides obtained by chemical vapor transport: $\text{Pb}_5\text{Cu}^+(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_6$, $\text{Pb}_8\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4\text{Br}_{10}$, and the synthetic analogue of the mineral sarrabusite, $\text{Pb}_5\text{Cu}^{2+}(\text{SeO}_3)_4(\text{Br}, \text{Cl})_4$ [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2023, 117(2): 281–291.
- [41] Wickleder M S, Büchner O, Wickleder C, et al. $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$: Synthesis and characterization of a new noncentrosymmetric selenite-selenate[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(19): 5860–5864.
- [42] Frost R L, Weier M L, Reddy B J, et al. A Raman spectroscopic study of the uranyl selenite mineral haynesite[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37(8): 816–821.
- [43] Frost R L, Keeffe E C. Raman spectroscopic study of the schmiederite $\text{Pb}_2\text{Cu}_2[(\text{OH})_4\text{SeO}_3\text{SeO}_4]$ [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39(10): 1408–1412.
- [44] Djemel M, Abdelhedi M, Ktari L, et al. X-ray diffraction, Raman study and electrical properties of the new mixed compound $\text{Rb}_{1.7}\text{K}_{0.3}(\text{SO}_4)_{0.88}(\text{SeO}_4)_{0.12}\text{Te}(\text{OH})_6$ [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1047: 15–21.
- [45] Kasatkina A V, Plášil J, Marty J, et al. Nestolaite, $\text{CaSeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Little Eva mine, Grand County, Utah, USA[J]. *Mineralogical Magazine*, 2014, 78(3): 497–505.
- [46] Mills S J, Kampf A R, Christy A G, et al. Favreaite, a new selenite mineral from the El Dragón mine, Bolivia[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2014, 26(6): 771–781.
- [47] Kampf A R, Mills S J, Nash B P. Pauladamsite, $\text{Cu}_4(\text{SeO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Santa Rosa mine, Darwin district, California, USA[J]. *Mineralogical Magazine*, 2016, 80(6): 949–958.
- [48] Porter Y, Halasyamani P S. Syntheses, structures, and characterization of new lead(II)–tellurium(IV)–oxide halides: $\text{Pb}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{X}_2$ and $\text{Pb}_3\text{TeO}_4\text{X}_2$ (X=Cl or Br)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(1): 205–209.