

具一维无公度调制的安康矿 的晶体结构测定*

施倪承 马喆生 刘 卫

(中国地质大学, 北京 100083)

主题词: 安康矿; 晶体结构测定; 一维无公度调制; 占位调制; 位移调制

提 要: 安康矿是在陕西省安康石梯重晶石矿床中发现的一种新矿物。分子式近于 $Ba_{1.2}(Ti_{5.2}V_{2.8})_{8.1}O_{16}$, 沿C轴具一维无公度调制结构, 调制波向量为 $q = 1/2.30C^*$ 。安康矿的平均结构与锰钡矿是等结构。空间群为 $I4/m$, $a = 10.139(4)$; $b = 2.961(2) \text{ \AA}$, $Z = 1$ 。平均结构的强度数据收集是在CAD-4衍射仪上进行的。 $R = 0.039$ (535个独立的衍射点)。安康矿的超晶胞是将其亚晶胞加大14倍而获得的, 空间群 $P4/m$, $a = 10.126(4) \text{ \AA}$; $c = 41.41(2) \text{ \AA}$, $Z = 14$ 。用RIGAKU的RASA-II S型衍射仪收集了8696个独立的衍射点, 其中包括主衍射点及卫星衍射点。对于2353个可观察点经结构修正后 R 因子为0.2157。在四方柱孔道中测得了Ba原子的占位及位移。测定表明安康矿属占位调制及位移调制的复合型无公度调制, 而且沿 c 轴方向为方波调制。

一、引 言

安康矿是我国发现的一种柱红石类新矿物^[1]。它具有锰钡矿型结构, 其化学式为:
 $Ba_{1.18}(Ti_{5.28}V_{2.84})_{8.12}O_{16}$ 。对该矿物的研究导致了一维无公度调制结构的发现^[2]。吴晓京等

表 1 安康矿电子探针分析数据

Table 1. Electron microprobe analyses of ankangite

序 号	氧化物 重 量 (%)	氧化物			总 和	化 学 式
		BaO	TiO ₂	V ₂ O ₅		
1	21.13	53.58	23.44	98.15	$Ba_{1.132}(Ti_{5.508}V_{2.808})_{8.078}O_{16}$	
2	21.98	52.51	23.46	97.95	$Ba_{1.245}(Ti_{5.759}V_{2.743})_{8.502}O_{16}$	
3	21.45	52.61	23.41	97.47	$Ba_{1.162}(Ti_{5.469}V_{2.743})_{8.212}O_{16}$	
4	21.32	53.57	23.33	98.22	$Ba_{1.142}(Ti_{5.510}V_{2.553})_{8.069}O_{16}$	
5	21.57	53.14	23.23	97.94	$Ba_{1.163}(Ti_{5.097}V_{2.582})_{8.059}O_{16}$	
6	21.51	53.07	23.31	97.90	$Ba_{1.160}(Ti_{5.492}V_{2.571})_{8.068}O_{16}$	
7	22.45	49.03	28.05	99.53	$Ba_{1.210}(Ti_{5.075}V_{2.846})_{7.921}O_{16}$	
8	22.93	48.72	27.91	99.56	$Ba_{1.242}(Ti_{5.061}V_{3.091})_{8.152}O_{16}$	
9	21.14	48.79	27.90	97.83	$Ba_{1.151}(Ti_{5.085}V_{3.106})_{8.201}O_{16}$	
10	21.54	48.80	27.72	98.06	$Ba_{1.173}(Ti_{5.096}V_{3.087})_{8.185}O_{16}$	
11	21.61	49.34	27.63	98.58	$Ba_{1.180}(Ti_{5.096}V_{3.087})_{8.189}O_{16}$	
12	21.88	48.62	27.89	98.39	$Ba_{1.190}(Ti_{5.077}V_{3.104})_{8.161}O_{16}$	

测定者: 中国地质大学(武汉)测试中心 陆 琦

* 国家自然科学基金资助项目

用透射电子显微镜对其无公度调制机理进行了研究^[3]。Xiang shi-bin等根据电子衍射数据用高维空间的直接法对其晶体结构进行了探索^[4]。

对不同类型的无公度相的研究表明,无公度调制结构往往是具有该物相基本结构的整体或局部通过不同形式的无公度平移操作而构成的。因此,为了进行结构研究,笔者在原有平均结构初步测定的基础上,对其平均结构进行了精测。并且,根据精测的平均结构数据,用加大安康矿晶胞尺寸的方法测定了近似的一维无公度晶体结构,其目的在于确定Ba原子在四方孔道中的占位和排列,探索无公度调制产生的原因。

为了使所测定的样品的晶体结构数据与其化学成分严格相符,笔者对于供结构测定的样品重新进行了细致的电子探针分析,其结果如表1所示。

本次晶体结构测定采用其平均值作为计算依据,即: $Ba_{1.179}(Ti_{5.278}V_{2.839})_{8.117}O_{16}$ 。

二、安康矿平均晶体结构的测定

对大小为 $0.2 \times 0.25 \times 0.40 \text{mm}^3$ 的安康矿单晶体,在CAD-4型单晶四圆衍射仪上用Moka α 射线收集其主衍射点。在 $3^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 范围内收集了535个独立的衍射,对强度进行了LP及吸收校正。测定的亚晶胞参数为 $a = 10.139(4) \text{ \AA}$, $c = 2.961(2) \text{ \AA}$, $Z = 1$,空间群为 $I4/m$ 。用patterson方法及直接法求出晶胞中各原子的坐标并用最小二乘法对原子坐标及各向同性温度因子进行了修正,最终的偏离因子 $R = 0.039$ 。表2列出了安康矿平均结构中的原子坐标及各向同性温度因子。

表2 安康矿平均结构中的原子坐标及热振动参数

Table 2. Atomic fractional coordinates and thermal vibration parameters in the average structure of ankangite

原子	X	Y	Z	占位率(K)	$U_{\text{平均}}$
Ba	0	0	0.3790(6)	0.081(2)	2.60(2)
Ti(V)	0.1652(1)	0.3494(1)	0	0.50	0.55(6)
O ₁	0.2026(2)	0.1556(2)	0	0.50	0.43(2)
O ₂	0.1673(2)	0.5390(2)	0	0.50	0.57(3)

如果安康矿不具有无公度调制结构,则Ba原子的X, Y, Z的分数坐标显然应是0, 0, 1/2(即国际表中所标出的wyckoff对称符号的b位置)。但经反复的计算及修正表明Ba原子位置必须偏离0, 0, 1/2时才能得到最佳的R值。经修正后Ba原子的位置是0, 0, 0.3790。它不在由氧原子组成的四方柱配位多面体的中心,而是沿四次轴位移了 0.358 \AA 。在孔道中两个Ba原子之间的距离是 0.717 \AA (图1)。

0.717 \AA 这个数值远小于两个Ba原子半径之和,显然说明了两个相邻的亚晶胞中具该坐标值的Ba原子不能同时被占据。基于这种结晶化学上的考虑,必须认为在相邻的两个亚晶胞中其中一个Ba原子存在空位。因而平均结构的计算已经把这种结构中的空位型调制的事实初步地揭示了出来。

平均结构的测定表明安康矿属锰钒矿结构(图2)。两个Ti(V)-O八面体共棱联结成双八

面体，并在平行 C 轴方向上共棱联结成双链，四组双链相互共角顶形成近于四方柱形状的四方孔道。孔道的直径为 4.79 Å，大阳离子 Ba 就充填在该四方孔道中。这种开阔的孔道为 Ba 原子的移动提供了有利条件。另从前面列出的化学成分的分析结果来看（表 1），安康矿平均结构的每个晶胞中 Ba 原子数不够 2，因此，Ba 原子空位的存在与化学分析结果是吻合的。空

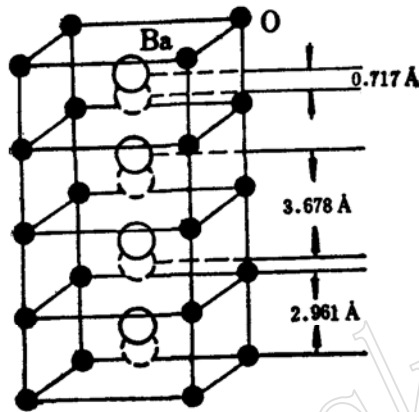


图 1 安康矿平均结构的四方孔道中 Ba 原子的位置
Fig. 1 Positions of Ba atoms in square prismatic tunnels in the average structure of ankangite

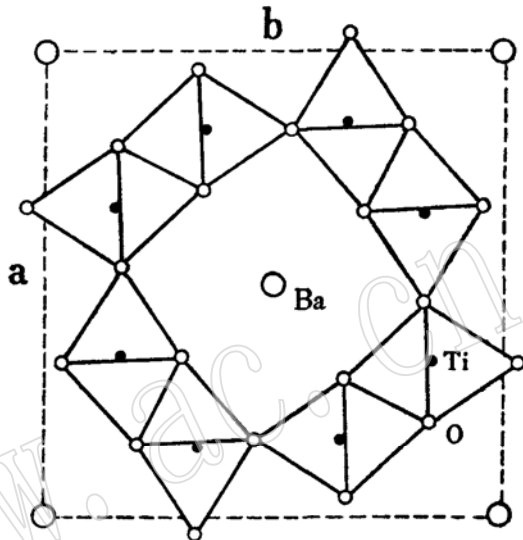


图 2 安康矿的平均结构沿 (001) 的投影
Fig. 2. Projection of the average structure of ankangite along (001)

位导致了 Ba 原子偏离特殊位置的移动，从而形成了无公度调制结构。但从平均结构计算中显示的 Ba 原子在孔道中的位移情况是极为粗略的，为此需要用超结构测定的方法对它进行进一步描述。

三、安康矿超结构的测定

(一) 衍射空间的调制波矢量的描述

安康矿的一维无公度调制的特点已进行了详细的论述^[2,3]。从拍摄的电子衍射图（见后面图版中照片 1）及 X 射线衍射照片来看，其倒易空间的衍射波矢量具有如下特点：

1. 在 c^* 方向上存在着一维无公度调制。反映在衍射图上是具有两套衍射强度十分悬殊的衍射点，即主衍射点及卫星衍射点，这两类衍射可由 a^* 、 b^* 、 c^* 及 q 四个基矢的整系数的线性组合来表示：

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$$

这里 h, k, l 为任意整数， m 为小整数，其中

$$\mathbf{q} = r\mathbf{c}^* = 1/2.30\mathbf{c}^*$$

$m = 0$ 的衍射点称为主衍射点，即图 3 中的强衍射点。 $m \neq 0$ 的衍射点称为相应的主衍射点的 m 级卫星点，即图 3 中的弱衍射点。在该电子衍射图中最多能观察到 $m = 3$ 的三级卫星点。

2. 根据 De Woff^[5,6]提出的超空间群理论, 安康矿的衍射图经四指数的指标化, 可得出其四维点群(布拉维类)为 $P1_1'1_1'mmm$, 由于其三维亚结构的空间群为 $I4/m$, 因此, 可以得出其超空间群为 $P1_1'1_1'm$ 。

3. X射线结晶学及电子显微学研究均表明安康矿在 a^* 及 b^* 方向均未发现无公度调制及晶胞加倍现象。

以上研究仅对安康矿的晶格而言。实际上如将De Woff等人的超空间群理论用于无公度相的晶体结构解析则会遇到一系列的理论及计算方面的困难^[7]。因此, 笔者采用X射线测定其晶体结构时将它按超结构即有公度调制来进行解析。具体的方法是将亚晶胞沿 c 轴方向扩大14倍成为超晶胞, 也就是说将衍射图沿 c^* 方向按14倍分层, 则主衍射点及卫星点均能落在层线上。从而有可能收集到所有的衍射点的强度。实际上将无公度调制结构按超结构来解析的方法已为许多学者所采用。如Eric Fanchon等^[8]采用这种方法测定了 $Ba_{1.2}Ti_{6.8}Mg_{1.2}O_{16}$ 的超结构。

(二) 超结构测定

1. 实验方法及数据处理

所测晶体的大小为 $0.25 \times 0.25 \times 0.4 \text{mm}^3$ 的单晶体, 在RASA-11S, RIGAKU 四圆单晶衍射仪上对其进行了强度数据收集, 采用 $Mok\alpha$ 射线, 石墨单色器, $2\theta-\omega$ 联合扫描方式, 扫描常数 $\Delta\omega = 0.9759 + 0.5\text{tg}\theta$, 扫描速度 $2^\circ/\text{分}$, 背景扫描时间为5秒, 采用每收集100个衍射点后收集3个参考点作为标准来检验数据的可靠性。在 $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ 范围内的 $1/4$ Ewald球中共收集8696个衍射, 将 $|F_o| < 3\sigma|F_o|$ 的衍射点视为不可观察点去掉后, 参与结构解析和修

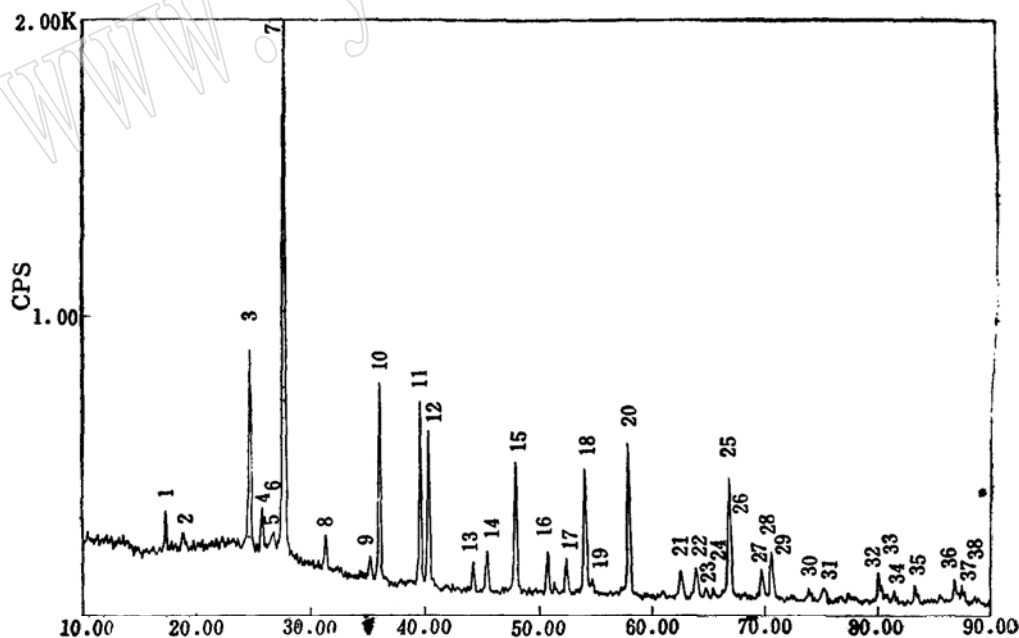


图3 安康矿的X射线粉末衍射图

Fig. 3 X-ray powder diffraction pattern of ankangite

正的独立衍射点为2335个。测得的超晶胞的晶体学参数为 $a=b=10.126(4)\text{ \AA}$, $c=41.41(2)\text{ \AA}$, $V=4246.05(5)\text{ \AA}^3$, $Z=14\{\text{Ba}_{1.179}(\text{Ti}_{5.278}\text{V}_{2.839})_{8.117}\text{O}_{16}\}$, 空间群为 $P4/m$ 。

按超晶胞可对粉末图所有的衍射线指标化(见图3及表3)。

表3 安康矿的X-射线粉晶衍射数据

Table 3. X-ray powder diffraction data of ankangite

No.	$d(\text{\AA})$	I/I_0	亚晶胞	超晶胞	No.	$d(\text{\AA})$	I/I_0	亚晶胞	超晶胞
			hkl	hkl				hkl	hkl
1	5.069	10	200	2 0 0	20	1.589	16	521	4 4 12
2	4.693	10	111	1 1 14	21	1.480	4	002	5 4 10
3	3.587	26	220	1 1 10	22	1.452	4	611	6 2 12
4	3.437	10		0 0 12	23	1.435	3	550	6 3 9
5	3.343	7		3 0 2	24	1.422	3	202	5 2 19
6	3.311	8		1 1 11	25	1.397	13	541	6 4 3
7	3.206	100	310	2 0 10	26	1.393	7	541	5 5 7
8	2.843	7	101	1 0 10	27	1.345	4	631	6 3 14
9	2.534	5	400	3 1 10	28	1.331	6	730	6 4 10
10	2.479	21	211	1 1 14	29	1.328	4	730	7 3 2
11	2.267	20	420	4 2 0	30	1.279	3	402	7 3 9
12	2.227	17	301	3 0 14	31	1.259	3	721	7 2 14
13	2.039	5	321	3 2 14	32	1.195	4	660	8 2 8
14	1.987	6	510	4 2 10	33	1.192	3	660	6 6 2
15	1.891	14	411	4 1 14	34	1.179	2	570	5 5 20
16	1.793	6	440	5 2 7	35	1.158	3	471	8 2 12
17	1.739	5	530	5 3 0	36	1.120	3	190	3 7 20
18	1.690	14	600	6 0 0	37	1.114	3	062	0 9 6
19	1.673	3	431	4 3 14	38	1.111	2	062	0 9 6

2. 结构解析

结构解析是采用SHELX-76(George Sheldrick, 1976)在日本富士通小型计算机PANA-FACOM, U-1500上进行的。

采用帕特逊(patterson)法首先探索了重原子Ba的位置。按三维帕特逊函数提供的峰表及超晶胞中Ba原子的数目。Ba原子应占据在 $P4/m$ 空间群中 wyckoff 符号为 a、b、g、h 这四个对称位置上。将Ba、Ti(V)及 O原子投入后经修正得到了15套 Ba 的初步原子坐标, 见表4。

当超晶胞中所有的原子位置被确定后, 笔者期望通过常用晶体结构参数的最小二乘修正的方法来降低R因子及精化原子坐标。但计算表明, 对于Ba原子来说, 无论是坐标参数、占位度及热振动参数的修正均不能达到降低R因子的目的。这就表明用最小二乘修正的数学方法无法找到Ba原子在四方孔道中正确位移方向及距离。为此笔者提出了Ba原子在四方孔道中微小位移(δ_z)的设置方案。

该方案是这样设定的: 以表4中15套Ba原子坐标为基准, 给每个坐标引入一个微小的位移量 δ_z , 即对表4中每个z值分别加或减一个 δ_z 。

表 4 安康矿超结构中15套Ba的初步原子坐标

Table 4. Primary fractional coordinates of Ba atoms in superstructure of ankangite

0, 0, Z		0.5, 0.5, Z	
原子	Z	原子	Z
Ba 1	0.0000	Ba 9	0.0357
Ba 2	0.0714	Ba10	0.1071
Ba 3	0.1429	Ba11	0.1786
Ba 4	0.2143	Ba12	0.2500
Ba 5	0.2857	Ba13	0.3214
Ba 6	0.3571	Ba14	0.3929
Ba 7	0.4286	Ba15	0.4643
Ba 8	0.5000		

0.0; 0.0 + δ_z ; 0.0714 - δ_z ; 0.0714; 0.0714 + δ_z0.5 - δ_z ; 0.5

(1) (16) (17) (2) (18) (29) (8)

0.0357 - δ_z ; 0.0357; 0.0357 + δ_z ;0.4643 - δ_z ; 0.4643; 0.4643 + δ_z

(30) (9) (31) (42) (15) (43)

此时Ba原子位置由15套演化为43套 (括弧内为原子序号)。各原子的位置如图4(c)所示。

在同一套设定方案中, 各原子的位移量 δ_z 是一个定值。该数值是考虑了历次亚晶胞的结构解析时Ba原子的位移量并经反复多次的设定方案的计算后给出的。本次计算中 δ_z 最后设定为0.0125, 相当于0.5176 Å。

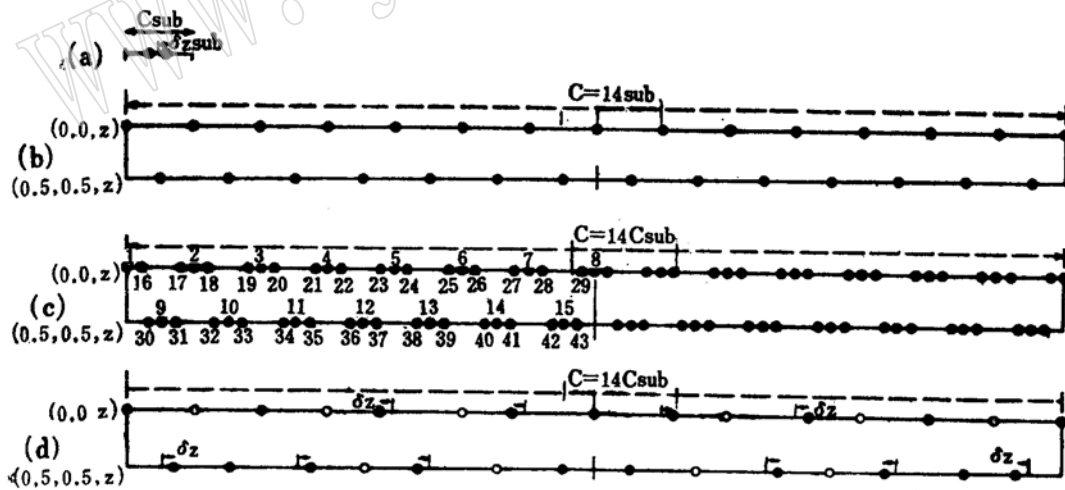


图 4 安康矿的孔道中Ba(●)与空位(○)的排列

(a) 亚晶胞中Ba原子的位置; (b) 15套Ba原子在超晶胞孔道中完全有序; (c) 超晶胞中43套部分占位的Ba原子; (d) Ba与空位在超晶胞两个孔道中的排列

Fig. 4. Arrangement of Ba(●) and vacancies(○) in ankangite

(a) Positions of Ba atoms in subcell; (b) Complete order of 15 sets of Ba atoms in tunnels of supercell; (c) 43 sets of partly occupied Ba atoms in supercell; (d) Arrangement of Ba and vacancy in two tunnels of supercell

投入 43 套 Ba 原子后, 首先修正了 Ba 的占位率。此时 $R=0.3359$ 。然后在固定 Ba 的占位率的情况下对所有原子进行了坐标参数及热振动参数的修正, 最终 $R=0.2269$, $R_M=0.2157$ 。

如将 43 套位置中 Ba 原子占位率大于 0.1 的认为有原子占据, 小于 0.1 的位置认为是空位, 计算表明只有 10 套位置上有 Ba 原子的占据。表 5 列出了该 10 套 Ba 原子的坐标、占位率及各向同性温度因子。表 6 列出了安康矿超结构中所有 Ba 原子 (即 43 套, 包括占位率小于 0.1 的) 的占位率。Ti(V) 和 O 的原子坐标及热振动参数见表 7。安康矿超结构中 Ba—O 及 Ti—O 键长见表 8 和表 9。

表 5 安康矿超结构中 Ba 原子坐标、占位率(K)及热振动参数
Table 5. Coordinates, occupancies and thermoparameters of Ba atoms in supercell of ankangite

原 子	X	Y	Z	K	U_{eq}
Ba 1	0	0	0	0.181(14)	0.005(7)
Ba 3	0	0	0.143(1)	0.132(19)	0.069(7)
Ba23	0	0	0.273(7)	0.112(9)	0.096(3)
Ba27	0	0	0.416(5)	0.124(24)	0.052(3)
Ba 8	0	0	1/2	0.127(20)	0.050(5)
Ba31	1/2	1/2	0.048(4)	0.156(11)	0.127(2)
Ba10	1/2	1/2	0.107(5)	0.140(7)	0.091(5)
Ba35	1/2	1/2	0.191(2)	0.199(15)	0.078(4)
Ba38	1/2	1/2	0.309(2)	0.107(2)	0.058(1)
Ba15	1/2	1/2	0.464(5)	0.115(26)	0.137(8)

表 6 安康矿超结构中 Ba 原子的占位率
Table 6. Occupancies of Ba atoms in supercell of ankangite

Ba1	0.181 (4)	Ba23	0.112 (9)	Ba30	0.008 (8)	Ba38	0.107 (2)
Ba16	0.106 (12)	Ba5	0.007 (26)	Ba9	0.015 (3)	Ba13	0.058 (6)
		Ba24	0.001 (20)	Ba31	0.156 (11)	Ba39	0.015 (6)
Ba17	0.025 (5)	Ba25	0.012 (24)	Ba32	0.082 (22)	Ba40	0.001 (3)
Ba2	0.046 (7)	Ba6	0.031 (9)	Ba10	0.140 (7)	Ba14	0.039 (1)
Ba18	0.001 (20)	Ba26	0.005 (22)	Ba33	0.035 (5)	Ba41	0.007 (11)
Ba19	0.029 (23)	Ba27	0.124 (24)	Ba34	0.021 (24)	Ba42	0.064 (4)
Ba3	0.132 (19)	Ba7	0.005 (16)	Ba11	0.005 (13)	Ba15	0.115 (26)
Ba20	0.037 (5)	Ba28	0.007 (2)	Ba35	0.119 (15)	Ba43	0.003 (20)
Ba21	0.014 (9)	Ba29	0.094 (22)	Ba36	0.005 (20)		
Ba4	0.050 (23)	Ba8	0.127 (20)	Ba12	0.043 (21)		
Ba22	0.004 (11)			Ba37	0.017 (17)		

表 7 安康矿超结构中Ti、O的原子坐标、占位率(K)及各向同性温度因子(U)
Table 7. Coordinates, occupancies (K) and isotropic thermoparameters (U)
in superstructure of ankangite

原子	X	Y	Z	K	U_{eq}
Ti1	0.340 (6)	0.854 (5)	0.0	0.500	0.022 (9)
Ti2	0.334 (1)	0.853 (2)	0.0677 (7)	1.000	0.012 (2)
Ti3	0.337 (2)	0.845 (2)	0.1392 (4)	1.000	0.002 (3)
Ti4	0.320 (2)	0.856 (3)	0.2114 (6)	1.000	0.016 (3)
Ti5	0.331 (2)	0.850 (2)	0.2835 (4)	1.000	0.026 (1)
Ti6	0.345 (2)	0.836 (2)	0.3535 (4)	1.000	0.004 (2)
Ti7	0.334 (9)	0.844 (9)	0.4265 (2)	1.000	0.204 (10)
Ti8	0.335 (3)	0.853 (3)	0.5	0.500	0.008 (3)
Ti9	0.165 (2)	0.653 (2)	0.0356 (5)	1.000	0.010 (3)
Ti10	0.164 (5)	0.650 (5)	0.1019 (10)	1.000	0.056 (8)
Ti11	0.163 (2)	0.649 (2)	0.1737 (5)	1.000	0.012 (3)
Ti12	0.168 (2)	0.653 (2)	0.2463 (5)	1.000	0.004 (3)
Ti13	0.167 (5)	0.658 (5)	0.3123 (4)	1.000	0.356 (13)
Ti14	0.160 (2)	0.647 (2)	0.3870 (6)	1.000	0.015 (4)
Ti15	0.163 (2)	0.649 (2)	0.4614 (4)	1.000	0.014 (3)
O1	0.334 (5)	0.030 (4)	0.0	0.500	0.022 (2)
O2	0.331 (4)	0.038 (4)	0.070 (2)	1.000	0.010 (7)
O3	0.339 (7)	0.032 (7)	0.138 (5)	1.000	0.075 (7)
O4	0.332 (6)	0.038 (6)	0.213 (4)	1.000	0.073 (6)
O5	0.332 (7)	0.038 (6)	0.282 (6)	1.000	0.093 (3)
O6	0.366 (9)	0.040 (8)	0.3536 (1)	1.000	0.012 (6)
O7	0.338 (4)	0.035 (5)	0.4234 (4)	1.000	0.079 (8)
O8	0.331 (5)	0.039 (4)	0.5	0.500	0.050 (4)
O9	0.346 (2)	0.314 (2)	0.0	0.500	0.074 (3)
O10	0.343 (9)	0.301 (9)	0.070 (5)	1.000	0.009 (3)
O11	0.342 (2)	0.298 (3)	0.139 (9)	1.000	0.117 (9)
O12	0.342 (6)	0.298 (7)	0.214 (1)	1.000	0.045 (1)
O13	0.340 (2)	0.304 (3)	0.281 (5)	1.000	0.161 (1)
O14	0.350 (9)	0.296 (7)	0.356 (1)	1.000	0.017 (7)
O15	0.345 (8)	0.300 (2)	0.429 (2)	1.000	0.031 (3)
O16	0.347 (5)	0.300 (9)	0.5	0.500	0.062 (5)
O17	0.160 (8)	0.201 (7)	0.035 (1)	1.000	0.016 (6)
O18	0.161 (3)	0.204 (3)	0.104 (2)	1.000	0.036 (8)
O19	0.162 (7)	0.203 (6)	0.175 (1)	1.000	0.081 (8)
O20	0.158 (8)	0.201 (8)	0.249 (9)	1.000	0.051 (3)
O21	0.150 (8)	0.201 (8)	0.319 (1)	1.000	0.299 (4)
O22	0.155 (7)	0.201 (4)	0.319 (1)	1.000	0.050 (3)
O23	0.152 (7)	0.202 (7)	0.462 (1)	1.000	0.009 (3)
O24	0.167 (8)	0.468 (9)	0.035 (1)	1.000	0.005 (6)
O25	0.165 (9)	0.461 (8)	0.100 (1)	1.000	0.016 (6)
O26	0.168 (7)	0.456 (7)	0.177 (1)	1.000	0.008 (2)
O27	0.161 (2)	0.465 (1)	0.243 (1)	1.000	0.162 (3)
O28	0.170 (3)	0.467 (4)	0.312 (1)	1.000	0.295 (2)
O29	0.169 (5)	0.457 (5)	0.383 (1)	1.000	0.008 (8)
O30	0.170 (2)	0.459 (2)	0.459 (1)	1.000	0.155 (3)

表 8 安康矿超结构中Ba-O键长(Å)
Table 8. Ba-O interatomic distances (Å) in superstructure of ankangite

Ba1-O1	3.39 (5)	× 4	Ba31-O9	3.16 (3)	× 4
Ba1-O17	2.98 (7)	× 8	Ba31-O10	2.78 (2)	× 4
			Ba31-O24	3.45 (7)	× 4
Ba3-O3	3.40 (1)	× 4	Ba10-O10	2.97 (5)	× 4
Ba3-O18	2.97 (3)	× 4	Ba10-O11	2.98 (3)	× 4
Ba3-O19	2.98 (7)	× 4	Ba10-O25	3.38 (9)	× 4
Ba23-O5	3.44 (8)	× 4	Ba35-O11	3.17 (3)	× 4
Ba23-O20	2.78 (1)	× 4	Ba35-O12	2.77 (6)	× 4
Ba23-O21	3.16 (8)	× 4	Ba35-O13	3.44 (7)	× 4
Ba27-O7	3.46 (5)	× 4	Ba38-O13	2.74 (8)	× 4
Ba27-O22	2.80 (4)	× 4	Ba38-O14	3.14 (9)	× 4
Ba27-O23	3.15 (3)	× 4	Ba38-O28	3.46 (7)	× 4
Ba8-O8	3.40 (1)	× 4	Ba15-O15	2.97 (5)	× 4
Ba8-O23	2.98 (6)	× 8	Ba15-O16	2.97 (9)	× 4
			Ba15-O30	3.39 (2)	× 4

表 9 安康矿超结构中Ti-O键长(Å)
Table 9. Ti-O interatomic distances (Å) in superstructure of ankangite

Ti1-O1	1.972 (5)		Ti6-O6	1.986 (9)		Ti11-O3	1.906 (8)
Ti1-O9	2.066 (3)		Ti6-O14	1.981 (8)		Ti11-O4	2.236 (8)
Ti1-O17	2.026 (6)	× 2	Ti6-O21	2.155 (7)		Ti11-O11	1.940 (4)
Ti1-O24	1.954 (7)	× 2	Ti6-O22	2.103 (5)		Ti11-O12	2.119 (5)
平均	2.005		Ti6-O28	2.066 (3)		Ti11-O19	1.956 (7)
			Ti6-O29	1.983 (4)		Ti11-O26	1.903 (6)
Ti2-O2	1.905 (5)		平均	2.046		平均	2.012
Ti2-O10	2.020 (3)		Ti7-O7	1.952 (8)		Ti12-O4	2.018 (7)
Ti2-O17	1.956 (7)		Ti7-O15	1.963 (7)		Ti12-O5	1.962 (6)
Ti2-O18	1.921 (2)		Ti7-O22	2.042 (6)		Ti12-O12	1.944 (8)
Ti2-O24	2.005 (8)		Ti7-O24	2.100 (9)		Ti12-O13	2.000 (2)
Ti2-O25	1.961 (9)		Ti7-O29	1.885 (7)		Ti12-O20	1.949 (4)
平均	1.961		Ti7-O30	2.100 (4)		Ti12-O27	1.956 (2)
Ti3-O3	1.872 (7)		平均	1.976		平均	1.972
Ti3-O11	1.968 (2)		Ti8-O8	1.947 (2)		Ti13-O5	1.888 (5)
Ti3-O18	2.137 (3)		Ti8-O16	1.963 (7)		Ti13-O6	2.069 (9)
Ti3-O19	1.976 (5)		Ti8-O24	2.147 (2)	× 2	Ti13-O13	1.977 (4)
Ti3-O25	2.095 (7)		Ti8-O30	2.100 (3)	× 2	Ti13-O14	2.108 (7)
Ti3-O26	1.934 (6)		平均	2.052		Ti13-O21	1.964 (8)
平均	1.997					Ti13-O28	1.910 (4)
Ti4-O4	1.862 (7)		Ti9-O1	1.983 (9)		平均	1.986
Ti4-O12	2.046 (5)		Ti9-O2	1.944 (1)		Ti14-O6	1.892 (9)
Ti4-O19	1.908 (7)		Ti9-O9	2.038 (2)		Ti14-O7	2.043 (5)
Ti4-O20	1.954 (3)		Ti9-O10	1.985 (7)		Ti14-O14	1.918 (8)
Ti4-O26	2.081 (6)		Ti9-O17	1.938 (6)		Ti14-O15	2.110 (6)
Ti4-O27	1.971 (2)		Ti9-O24	1.898 (9)		Ti14-O22	2.063 (7)
						Ti14-O29	1.872 (5)

续表

平均	1.970	平均	1.964	平均	1.983
Ti5-O5	1.936 (6)	Ti10-O2	1.883 (8)	Ti15-O7	2.003 (5)
Ti5-O13	2.018 (2)	Ti10-O3	2.152 (7)	Ti15-O8	2.098 (1)
Ti5-O20	2.066 (3)	Ti10-O10	1.879 (5)	Ti15-O15	2.061 (6)
Ti5-O21	1.896 (8)	Ti10-O11	2.138 (4)	Ti15-O16	2.141 (7)
Ti5-O27	2.164 (6)	Ti10-O18	1.942 (3)	Ti15-O24	1.973 (4)
Ti5-O28	1.882 (3)	Ti10-O25	1.892 (9)	Ti15-O30	1.878 (2)
平均	1.994	平均	1.982	平均	2.026

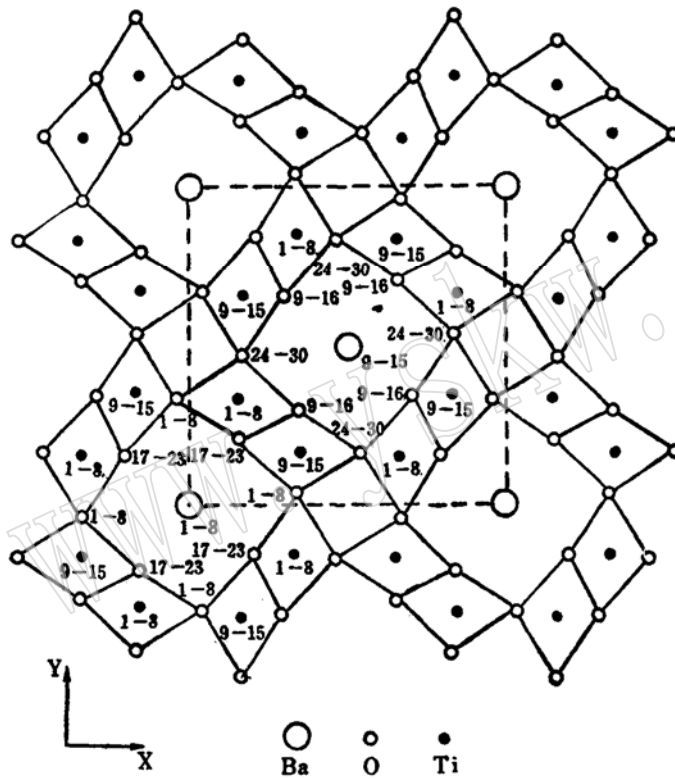


图5 安康矿超结构沿C轴的投影

(图例中的数字代表原子的序号)

Fig. 5 Projection of ankanite superstructure along c axis
(The number near the circles and dots represents ordinal number of atoms)

安康矿超结构沿C轴的投影如图5所示。超结构中Ti(V)-O八面体的联结方式与平均结构完全一致。即Ti(V)-O八面体双链以共角顶方式彼此联结成四方孔道。八面体略有变形。各变形八面体中Ti(V)-O的平均键长变化范围为1.97—2.05 Å。计算表明，Ti和V在八面体中的占位是无序的。

在四方孔道中Ba原子的排列如图6所示。Ba的位置有两种情况：一是位于对称中心。如原点(0, 0, 0)及孔道中心(0, 0, 0.5)。它们均与12个氧相配位，其中与Ba位于同一平面上的4个氧的距离为3.39—3.40 Å，与另外8个氧的距离为2.98 Å；另一种情况是位于四次旋转轴上的Ba原子，计算表明，这些Ba原子沿孔道发生了位移(如

图7的Ba23, Ba27, Ba31, Ba35, Ba38等)。因而使其配位多面体变得更不规则：4个长的Ba-O距离为3.43—3.45 Å，四个短的Ba-O距离为2.72—2.81 Å，还有4个Ba-O键长为3.14—3.18 Å。孔道中相邻Ba原子的距离一般大于3.00 Å。

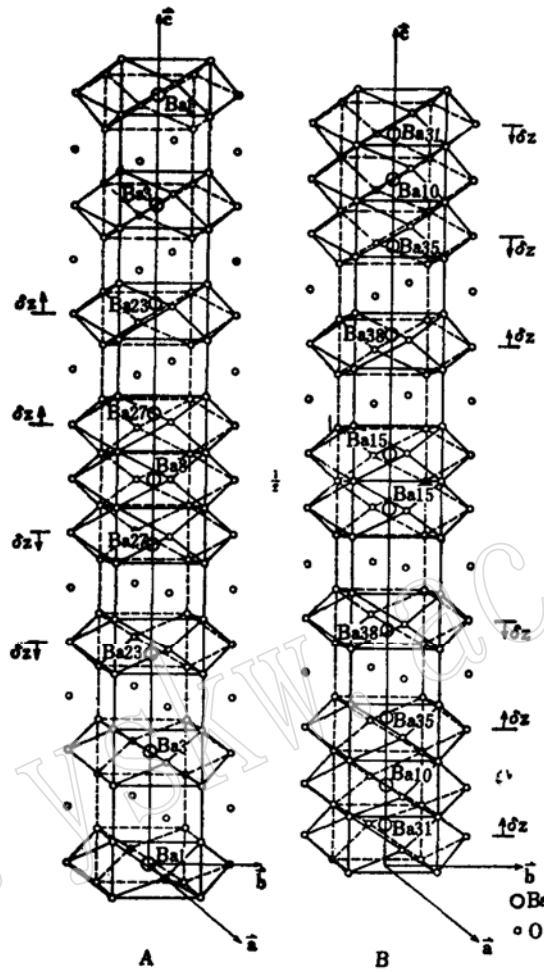


图 8 安康矿四方孔道中Ba原子的分布

A:(0,0,Z)孔道; B:(0.5,0.5,Z)孔道

Fig. 6. Distribution of Ba atoms in square prismatic tunnels of ankangite

A:(0,0,Z) tunnel; B:(0.5,0.5,Z) tunnel

四、讨论

调制结构是指晶体在生长过程中由于温度、压力、成分等条件的改变而引起的晶体平移周期方面的一种变化。这种变化使得原来的晶体基本结构周期(即晶胞)无法描述其平移对称特点,需要在基本周期上叠加一个明显增大的周期,当被叠加的调制周期与原来的基本周期不可通约时,则就产生了无公度调制结构。

对于无公度相晶体衍射空间的倒易矢量的描述, De Woff 及 Janner 等人已提出了附加维的理论^[5-6], 即采用如下公式:

$$\mathbf{K} = \sum_{i=1}^N h_i \mathbf{a}_i^* \quad h_i \text{ 为整数}$$

利用该表达式可对卫星点加以指标, 从而确定 $N > 3$ 的即维数在三维以上的结晶学点群

及超空间群。在安康矿的X射线衍射及电子衍射研究中,笔者已完成了四维空间中倒易点阵的描述及测定工作^[2,3]。

对于无公度相的正空间的晶体结构的测定显然要比其倒易点阵的描述困难得多。为了对它进行精确的测定和描述,一个迫切需要解决的问题是对无公度调制结构进行正确的分类。Janner等人^[7]曾将无公度调制划分成位移调制、占位调制及复合调制三种类型。但对于准晶体来说显然不属于上述三种类型中的一种,因此被看作是一种新的类型。笔者在准晶体研究中曾提出了按照平移对称操作的特征来划分无公度相的观点。并指出准晶体是以放大(或缩小)这种具分数维性质的平移为特征的^①。对于非准晶体的无公度相的调制结构来说,重要的是对其调制波形态及参数进行描述。如在辉锑锡铅矿研究中发现它是由方铅矿结构层(t层)及二硫锡矿结构层(b层)的错配而形成的正弦波的调制结构^②。其波长为 47 \AA ,振幅为 0.5 \AA ,波形如图7所示。

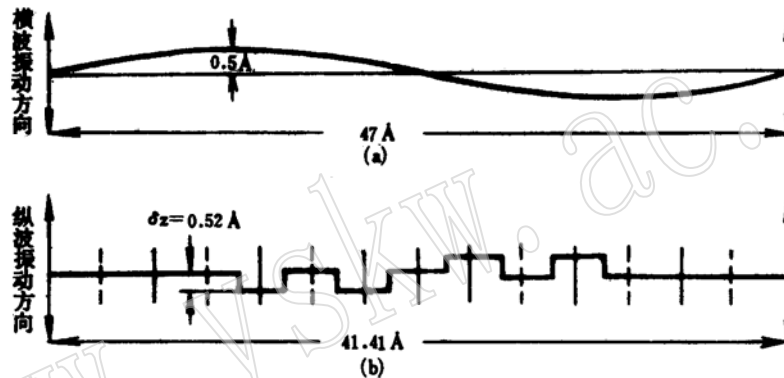


图7 辉锑锡铅矿及安康矿无公度调制波形态示意图

(a)辉锑锡铅矿,横波调制,调制波为正弦波,波长 47 \AA ,振幅 0.50 \AA ;

(b)安康矿,纵波调制,调制波为方波,波长 41.41 \AA ,振幅 0.52 \AA

Fig. 7. Shapes of modulation waves in franckeite and ankangite

(a.) Franckeite; transverse wave modulation, sine wave, wave length 47 \AA , amplitude 0.50 \AA ; (b). Ankangite; longitudinal wave modulation, square wave, wave length 41.41 \AA , amplitude 0.52 \AA .

对于安康矿来说, Ba原子的空位是形成无公度调制的主要因素。空位的产生造成了相邻Ba原子间的微小位移,从而形成了空位-位移型调制(或称占位-位移型调制)。其调制波形态如图7(b)所示。图中竖的直线分隔表示了亚晶胞的14个分隔。实线表示Ba原子的占据,虚线表示空位。Ba原子在各亚晶胞中的位移量并非是一个连续的变量,而是一个恒定值。因此它属于一种方波调制。波的振动方向与孔道的延长方向一致,故为纵波调制。该周期序列可用增加维数或晶胞倍数的方法进行更准确的描述。

安康矿的无公度调制结构的研究表明,对于非准晶体的一般调制结构而言,其无公度平移可能不是晶胞级别的,而仅仅是晶胞中的某些部分(如个别原子)。对于无公度调制的这种成因机制的分析将大大简化计算工作量,从而使复杂结构获得合理的解析成为可能。

① 施倪承、闵乐泉、沈步明,准晶体的晶胞构成及准晶格的推导。中国科学(待刊)。

② 汪苏、马喆生、郭可信,辉锑锡铅矿族矿物的透射电镜研究。中国科学(待刊)。

参 考 文 献

- [1] 熊明、马赭生、彭志忠, 1988, 新矿物安康矿. 科学通报, 第18期, 1401—1404.
- [2] 周健、马赭生, 1987, 安康矿不相称超晶格有序及相似矿物的晶体化学. 现代地质, 第1卷, 第1期, 77—83.
- [3] 吴晓京、李方华、马赭生、施倪承, 1990, 安康矿一维无公度调制结构的电子衍射研究. 物理学报, 第39卷, 第2期, 231—237.
- [4] Xiang Shi-Bin, Fan Hai-Fu, Wu Xiao-Jing and Li Fang-Hua. Acta Cryst. . 1990, A46, 924—934.
- [5] Wolff, P. M. de Janssen, T. and Janner, A. , 1981. The superspace group for incommensurate crystal structure with a one dimensional modulation. Acta Cryst. , A37, 625—636.
- [6] Janner, A. , Janssen, T. and de wolf. P. M., 1983. Determination of the Bravais class for a number of incommensurate crystal. Acta Crystal, A39, 671—678.
- [7] T. Janssen and A. Janner, 1987. Incommensurability in crystal. 1988. Advances in Physics, Vol. 36, No 5, 521—617
- [8] Eric Fanchon, Jean Vict, Jean Louis Hodeau Pierre Wolfer and Duc Tran Qui, 1987. Acta Cryst. B34, 440—448.

Crystal Structure Determination of Ankangite with One Dimensional Incommensurate Modulation

Shi Nicheng, Ma Zhesheng, Liu Wei

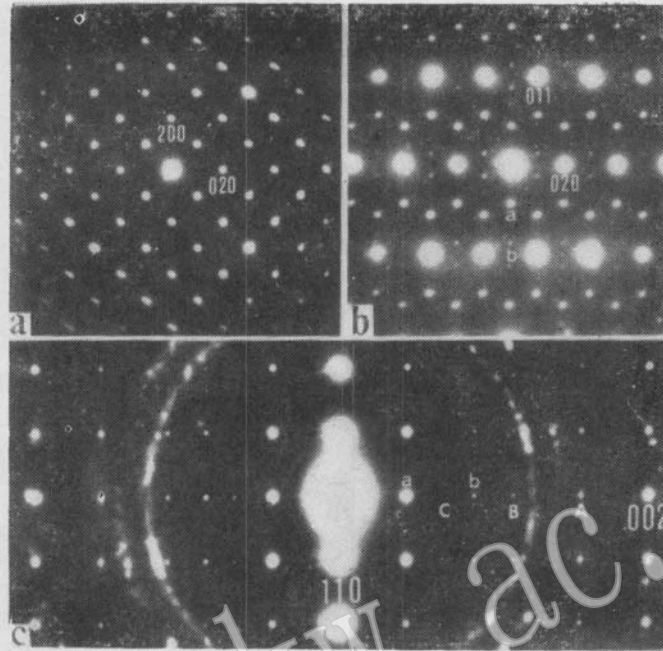
(China University of Geosciences, Beijing)

Key words: Ankangite; crystal structure determination; one dimensional incommensurate modulation; occupancy modulation; displacive modulation

Abstract

Ankangite is a new mineral discovered in the Shiti barite deposit, Ankang County, Shaanxi Province, with approximate formula $Ba_{1.2}(Ti_{5.3}V_{2.8})_{8.1}O_{16}$. One dimensional incommensurate modulated structure is found along its *c*-axis, and the wave vector is $q=1/2.30 \text{ c}^*$. Ankangite (its average structure) is isostructural with hollandite. Space group $I4/m$, $a=10.139(4) \text{ \AA}$; $b=2.961(2) \text{ \AA}$, $Z=1$. The intensity data of the average structure were obtained on a CAD-4 diffractometer, and $R=0.039$ (535 independent reflections). Its Supercell is 14 times as large as its subcell. Space group $P4/m$, $a=10.126(4) \text{ \AA}$, $c=41.41(2) \text{ \AA}$, $Z=14$. 8696 independent reflections, including main and satellite reflections, were collected by RASA-II S type diffractometer (RIGAKU), and $R=0.2157$ (2353 observed reflections). The vacancies and displacement of Ba atoms were determined in square-prismatic tunnels. The determination indicates that the incommensurate modulation of ankangite is a combination of occupancy modulation and displacive modulation, and is a square wave modulation along *c*-axis.

施倪承等：具一维无公度调制的安康矿的晶体结构测定



照片1 安康矿的电子衍射图

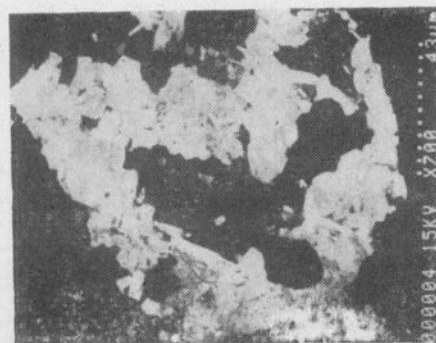
(中国科学院物理研究所 吴晓京摄)

(a) 沿 $[001]$ 带轴；(b) 沿 $[100]$ 带轴；(c) 沿 $[1\bar{1}0]$ 带轴

张培善等：白云鄂博矿物岩石研究的新进展*



照片1 白云鄂博H8白云岩中的环带状锆石，各环带中的硅、锆、铪的含量有不同变化。



照片2 白云鄂博H8白云岩中的锆石(亮灰)为铀钙矿(亮白)所交代的图象。整个大颗粒具锆石的原来轮廓。