

文章编号: 1000-4734(2005)04-0313-08

新矿物丁道衡矿的晶体结构

李国武¹, 杨光明², 马喆生¹, 施倪承¹, 熊明¹, 沈致富³, 范海福⁴

(1. 中国地质大学(北京)晶体结构实验室, 北京 100033;

2. 中国地质大学(武汉); 3. 成都地矿所; 4. 中国科学院物理研究所)

摘要:对产于内蒙白云鄂博晶态富 Ti 和 Fe²⁺ 的硅钛铈矿族新矿物丁道衡矿 $\text{Ce}_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ 进行了晶体结构的精测, 求得晶胞参数: $a = 1.34656(15)\text{nm}$, $b = 0.57356(6)\text{nm}$, $c = 1.10977(12)\text{nm}$, $\beta = 100.636(2)^\circ$, 晶胞体积 $V = 0.84239(16)\text{nm}^3$. 单位晶胞中的分子数 $Z = 2$. 晶体结构测定中分别用 $P2_1/a$ 和 $C2/m$ 空间群来进行晶体结构解析, 解析表明, 两种结构模型最终得到的 R 因子分别为 0.026 和 0.021. 两种结构精修后的原子坐标、键长键角都完全合理. 根据结构分析及衍射数据消光规律统计认为, 丁道衡矿的空间群应该为 $P2_1/a$, 而 $C2/m$ 为假对称空间群, 结构属于具有 $C2/m$ 假对称的 $P2_1/a$ 超结构, 是一种超结构的新类型.

关键词: 新矿物; 丁道衡矿; 空间群; 晶体结构; 超结构

中图分类号: P575; P579.951 **文献标识码:** A

作者简介: 李国武, 男, 1964 年生, 副教授, 博士, 研究方向: X 射线晶体学, Email: liguowu@126.com, <http://www.crystallstar.org>.

丁道衡矿(Dingdaohengite-(Ce), 2005-014)是国际新矿物命名委员会于 2005 年 6 月 8 日批准的一种具有 $C2/m$ 假对称的 $P2_1/a$ 超结构晶态富 Ti 和 Fe²⁺ 的硅钛铈矿族新矿物. 通常, 一般称所谓的硅钛铈矿族矿物根据 β 为 100° 左右还是 114° 左右可以细分成硅钛铈矿(chevkinite)亚族($\beta \approx 100^\circ$)和珀硅钛铈矿(perrierite)亚族($\beta \approx 114^\circ$)^[1]. 就目前所知, 除传统的硅钛铈矿外, 属于硅钛铈矿亚族的成员只有 polykovite-(Ce)^[2] 和牦牛坪矿-(Ce)(IMA CNMMN 2003-017 新矿物); 属于珀硅钛铈矿亚族的成员除珀硅钛铈矿外, 还有 renjeite 和 matsubaraito. 至于锶硅钛铈矿(strontiochevkinite), 通常将其归于硅钛铈矿亚族, 但后来的研究表明, 它的 $\beta = 114.3^\circ$, 应属珀硅钛铈矿亚族^[3].

自然界产出的硅钛铈矿亚族矿物, 常呈非晶态(可能由于含有一定量的放射性元素 Th), 以

至于过去人们对该亚族矿物晶体结构的认识, 主要用合成产物——Mg-硅钛铈矿-(Nd)、Co-硅钛铈矿-(Nd)——的结构精测结果来代表, 或用灼烧天然产物退火后的结构分析成果来表征. 从而造成对硅钛铈矿亚族乃至整个硅钛铈矿族矿物的真空间群究竟是 $C2/m$, 或是 $P2_1/a$ 有不同的认识.

Gottardi (1960)^[4]首次测定了珀硅钛铈矿的晶体结构. 1964 年, 彭志忠和潘兆楷^[5]借鉴珀硅钛铈矿的晶体结构, 以白云鄂博产天然晶质“硅钛铈矿”构建了传统硅钛铈矿的结构模型. 鉴于当时的实验条件, 所解结构为二维结构模型, 未能计算出三维结构坐标, 结构精修尚存在疑问.

新近, 我们对产于白云鄂博原定名为“硅钛铈矿”的天然晶质矿物重新做了较全面而系统的矿物学研究. 结果表明, 在成分上, 白云鄂博“硅钛铈矿”实属传统硅钛铈矿的富 Ti 和 Fe²⁺ (或贫 Fe³⁺) 的类似物; 在结构上它具有 $P2_1/a$ 空间群. 必须指出, 这是迄今发现的首例具有 $P2_1/a$ 空间群的天然晶质硅钛铈矿亚族成员. 因此, 作为新的硅钛铈矿亚族新矿物向国际新

收稿日期: 2005-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 40472030)

矿物命名委员会申报,并得到了确认。为了纪念我国已故的地质学家丁道衡先生故定名为丁道衡矿。

1 实验

1.1 化学成分

本次有幸得到产于内蒙白云鄂博矿区的完好单晶样品。5个测点的成分是在做过晶体结构精确的单晶上测获的。此次电子探针的测值与前人在上世纪60年代的湿法分析值之间基本相近,但Ti含量较高,TiO₂ 17.80%~18.64%,一般的硅钛铈矿在14%~16%之间。对Fe进行了穆斯堡尔谱Fe³⁺和Fe²⁺的含量比值分析,Fe²⁺大于Fe³⁺,据此计算的矿物化学式为:(Ce_{2.13}La_{1.49}Ca_{0.48}Th_{0.01})_{4.11}Fe²⁺(Ti_{0.88}Fe_{0.47}Mg_{0.41}Fe_{0.26}Al_{0.01})_{2.03}(Ti_{1.96}Nb_{0.04})_{2.00}Si₄O₂₂。简化分子式为:(Ce₄Fe²⁺(Ti,Fe²⁺,Mg,Fe³⁺)₂Ti₂Si₄O₂₂或Ce₄Fe₂Ti₃Si₄O₂₂e

1.2 晶体结构测定

选取尺寸为0.2 mm×0.1 mm×0.1 mm的晶体,在BRUKER SMART CCD单晶衍射仪上收集衍射强度数据。实验条件为Mo K_α射线,石墨单色器,晶体与CCD的距离50.17 mm,管压50 kV,管流30 mA。首先采用Matrix在2θ = -25°,φ = 0°,ω = -25°;2θ = -25°,φ = 90°,ω = -25°;2θ = 25°,φ = 0°,ω = 25°三个方向作ω扫描(Δω = 0.3°)各20幅图,获得初始晶胞参数和定向矩阵,最后用数据收集的2372个衍射点,通过最小二乘修正最终得到的晶胞参数:a = 1.34656(15) nm, b = 0.57356(6) nm, c = 1.10977(12) nm, β = 100.636°(2)晶胞体积V = 0.84239(16) nm³。衍射强度的收集采用ω扫描方式,每帧曝光10 s,扫描步宽Δω = 0.3°,扫描范围0°~180°,总计摄取图像1265帧,对倒易空间h为-14~14,k为-6~6,l为-12~9范围共收集到衍射数据3784个,对衍射强度数据进行了PL校正和经验吸收校正(SADABS程序)。将F₀ > 3σF₀的衍射视为可观测点和数据合并以后,共1217[R(int) = 0.0229]个独立衍射用于晶体测定和修正,晶体学数据见表1。

表1 丁道衡矿的晶体学参数

Table 1. Structure refinement information on Dingdaohengite-(Ce)

实验温度	296(2) K
波长	0.071073 nm
晶系	单斜晶系
空间群	P2 ₁ /a (pseudo-C2/m)
晶胞参数	a = 1.34656(15) nm b = 0.57356(6) nm c = 1.10977(12) nm β = 100.636(2)°
晶胞体积	0.84239(16) nm ³
Z	2
计算密度	4.858 g/cm ³
吸收系数	13.546 mm ⁻¹
晶体大小	0.1 mm × 0.1 mm × 0.2 mm
数据收集范围(2θ)	3.08° - 23.27°
指标范围	-14 ≤ h ≤ 14, -6 ≤ k ≤ 6, -12 ≤ l ≤ 9

测定样品的空间群利用SHELXTL 5.1FOR NT晶体结构解析软件包中的XPREP统计得出,经过程序对消光规律的统计,程序建议的最佳空间群为P2₁/a,我们将其空间群用于结构分析,结构用SHELXLS的直接法求得Ce, Ti Si及部分O的三维坐标,依据傅立叶合成和原子间的成键距离,得到了全部氧原子的坐标。利用SHELXL 93程序进行了原子坐标、占位度、各向同性及各向异性温度因子的最小二乘修正,最终的R因子为R[F² > 2σ(F²)] = 0.0264, wR₂(F²) = 0.0705, 差值电子密度图中, Δρ_{max}/nm⁻³ = 0.927 × 10⁻³, Δρ_{min}/nm⁻³ = -0.998 × 10⁻³。

在结构分析中我们也注意到,利用XPREP统计衍射数据时,在判断格子类型的统计中,除P格子外,C格子的消光判断因子也相对较低,如果忽略弱衍射点,而修改消光判别标准1/δ = 8后,程序判断空间群为C2/m,利用C2/m空间群再次进行结构分析,经直接法和数论傅立叶合成后得到全部原子坐标,R为0.06,经各向异性精修后R因子降到0.029,再经过占位度精修后R因子到R[F² > 2σ(F²)] = 0.0213, wR₂(F²) = 0.0559, 差值电子密度图中, Δρ_{max}/nm⁻³ = 0.500 × 10⁻³, Δρ_{min}/nm⁻³ = -0.819 × 10⁻³。意外的是用两种空间群都能得到相当好的结构参数,其两种结构模型的原子坐标及各向异性温度因子见表2.3。

表2 两种结构模型的原子坐标

Table 2. Atom coordinates and site occupancies for the $P2_1/a$ and $C2/m$ models

$P2_1/a$ 结构模型					$C2/m$ 结构模型						
原子	Occ.	x	y	z	原子	Occ.	x	y	z		
A1	Ce1	0.89	0.43027(3)	0.51328(7)	0.76028(4)	A1	Ce1	0.891	0.43028(3)	1/2	0.76027(4)
A2	Ce2	0.91	0.14386(3)	0.49202(7)	0.76557(4)	A2	Ce2	0.908	0.14385(3)	1/2	0.76556(4)
B	Fe1	0.84	0	1/2	1/2	B	Fe1	0.852	0	1/2	1/2
C1	Fe2	0.291	0.25198(7)	0.25110(16)	0.50003(9)	C1	Fe2	0.208	1/4	1/4	1/2
C1	Ti3	0.71	0.25198(7)	0.25110(16)	0.50003(9)	C1	Ti3	0.79	1/4	1/4	1/2
C2A	Ti1	0.992	1/2	1/2	1/2	C2A	Ti1	0.987	1/2	1/2	1/2
C2B	Ti2	0.97	1/2	0	0	C2B	Ti2	0.97	1/2	0	0
Si1			0.29919(15)	0.0006(3)	0.76859(17)	Si1			0.29921(14)	0	0.76857(16)
Si2			0.35776(15)	0.4998(3)	0.04651(18)	Si2			0.35775(15)	1/2	0.04647(18)
O1			0.5219(3)	0.2567(8)	0.6267(4)	O1			0.5224(3)	0.7449(6)	0.6266(3)
O2			0.5228(3)	0.7466(8)	0.6265(4)	O2			0.4259(3)	0.2715(7)	0.0939(3)
O3			0.4212(4)	0.2644(8)	0.0943(4)	O3			0.2720(3)	0.241(5)	0.6853(3)
O4			0.4307(4)	0.7208(9)	0.0934(4)	O4			0.3543(4)	1/2	0.5226(4)
O5			0.2753(4)	0.2357(7)	0.6850(4)	O5			0.3138(4)	1/2	0.0933(4)
O6			0.2686(4)	0.7674(7)	0.6857(4)	O6			0.1501(4)	1/2	0.5108(4)
O7			0.3543(4)	0.5036(7)	0.5226(4)	O7			0.2297(5)	0	0.8713(5)
O8			0.3137(4)	0.5035(7)	0.9033(5)	O8			0.4152(4)	0	0.8281(5)
O9			0.1521(4)	0.4985(7)	0.5108(4)						
O10			0.2296(5)	0.0184(9)	0.8713(5)						
O11			0.4152(4)	-0.0178(9)	0.8280(5)						

注: Occ.表示原子的占位度.

表3 两种模型的热振动参数

Table 3. Anisotropic displacement parameters

 10^5 nm^2

$P2_1/a$ 结构模型							$C2/m$ 结构模型						
原子	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}	原子	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
A1	14(1)	28(1)	15(1)	1(1)	3(1)	0(1)	A1	14(1)	36(1)	15(1)	0	3(1)	0
A2	18(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	3(1)	0(1)	A2	18(1)	18(1)	18(1)	0	3(1)	0
B	17(1)	13(1)	14(1)	0(1)	0(1)	0(1)	B	17(1)	14(1)	14(1)	0	0(1)	0
C1	15(1)	12(1)	13(1)	0(1)	2(1)	0(1)	C1	16(1)	13(1)	13(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C2A	15(1)	14(1)	14(1)	0(1)	4(1)	0(1)	C2A	16(1)	14(1)	14(1)	0	4(1)	0
C2B	25(1)	15(1)	12(1)	0(1)	3(1)	0(1)	C2B	26(1)	15(1)	12(1)	0	4(1)	0
Si1	16(1)	10(1)	14(1)	1(1)	3(1)	1(1)	Si1	17(1)	11(1)	14(1)	0	3(1)	0
Si2	17(1)	14(1)	12(1)	0(1)	3(1)	0(1)	Si2	18(1)	15(1)	13(1)	0	3(1)	0
O1	16(3)	21(3)	18(3)	3(2)	5(2)	3(2)	O1	17(2)	21(2)	19(2)	3(2)	5(2)	4(1)
O2	16(3)	21(3)	20(3)	2(2)	6(2)	4(2)	O2	33(2)	28(2)	23(2)	3(2)	0(2)	12(2)
O3	27(3)	23(3)	24(3)	3(2)	2(2)	7(2)	O3	30(2)	14(2)	15(2)	1(2)	4(2)	1(2)
O4	30(3)	27(3)	21(3)	3(2)	1(2)	11(2)	O4	17(3)	16(3)	18(3)	0	5(2)	0
O5	27(3)	12(2)	14(2)	0(2)	4(2)	1(2)	O5	26(3)	18(2)	16(3)	0	3(2)	0
O6	26(3)	13(2)	15(2)	1(2)	3(2)	0(2)	O6	18(3)	14(3)	20(3)	0	4(2)	0
O7	17(3)	14(3)	17(3)	1(2)	5(2)	0(2)	O7	40(4)	65(4)	27(3)	0	19(3)	0
O8	25(3)	17(3)	16(3)	1(2)	3(2)	0(2)	O8	20(3)	62(4)	24(3)	0	1(2)	0
O9	17(3)	13(3)	20(3)	0(2)	4(2)	2(2)							
O10	39(4)	51(4)	26(3)	3(2)	19(3)	-5(3)							
O11	19(3)	51(4)	23(3)	1(2)	1(2)	0(2)							

1.3 丁道衡矿晶体结构描述

对于两种结构模型,其结构形式完全一样(图1,2),在 $C2/m$ 结构模型中, $O1, O2, O3$ 位置在

$P2_1/a$ 结构模型中被 a 滑移面分裂为 b 坐标分别为 $+y$ 和 $-y$, 而 x, z 相同的两个位置, 即 $O1O2, O3O4, \bullet 5O6$ 。

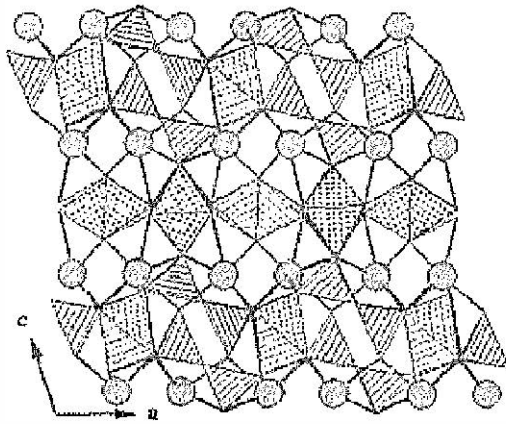


图1 $P2_1/a$ 模型结构图

Fig.1. The crystal structure of $P2_1/a$ model.

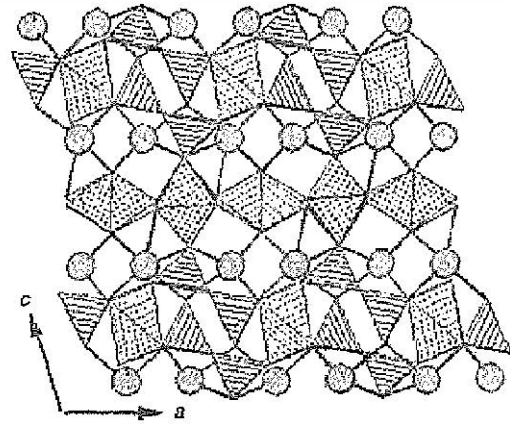


图2 $C2/m$ 模型结构图

Fig.2. The crystal structure of $C2/m$ model.

与其它钛铁矿族矿物的晶体结构类似,丁道衡的结构由两个单元层构成(图3,4),一层是 SiO_4 四面体和 B 位的 FeO_6 八面体共同组成的网层,平行 (001) 面排列,另一个由 FeO_6 共顶角组成的层,两个层面平行于 a, b 平面,两层交替沿 c 轴形成三维的网层,稀土大阳离子位于两个网层的空穴中。

结构中八面体有三种位置,用 $B, C1, C2$ 来表示(图3,4), B 位的八面体为 $Fe-O$ 八面体,以 Fe^{2+} 为主。 Fe^{3+} 位于八面体 $C1$ 位,结构中的 $C2$

$Ti-O$ 八面体有两个位置: $C2A$ $Ti-O$ 八面体的平均键长为 0.19877 nm; 而 $C2B$ $Ti-O$ 八面体的平均键长为 0.21547 nm(表4)。Ti 在两个位置上的占位度在 98% 以上。 $Fe-O$ 八面体也有两个位置:一个位于 B 位全部以 $Fe-O$ 共棱连接成八面体链平行于 b 轴延伸,另一个位置位于 $Ti-O$ 八面体间,与 $Ti-O$ 八面体共同组成八面体链,以 Fe^{3+} 和 Ti 为主。硅氧四面体的键角 $Si1-O7-Si2$ 在 $P2_1/a$ 结构模型中为 $167.0(4)^\circ$, $C2/m$ 结构模型中为 $169.3(5)^\circ$ (表5)。

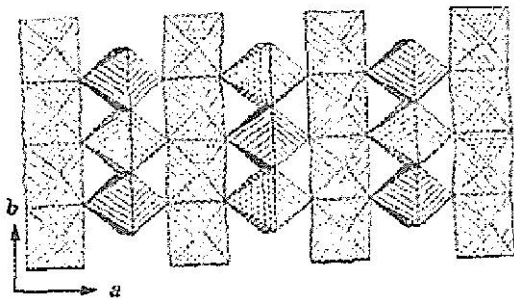


图3 FeO_6 和 TiO_6 八面体层

Fig.3. The layer of FeO_6 and TiO_6 octahedra.

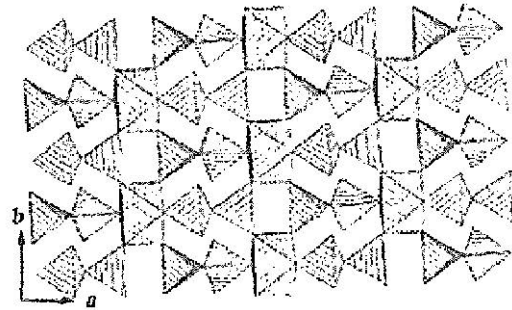


图4 硅氧四面体和 TiO_6 组成的网层

Fig.4. The layer of SiO_4 tetrahedra and TiO_6 octahedra.

表 4 两种结构模型键长对比表

Table 4. Interatomic distances 10^{-1} nm

$P2_1/a$ 结构模型		$C2/m$ 结构模型	
A1-O8	2.430(5)	A1-O5	2.429(5)
A1-O2	2.496(4)	A1-O1	×2 2.528(3)
A1-O1	2.562(4)	A1-O3	×2 2.628(4)
A1-O4	2.612(5)	A1-O2	×2 2.633(4)
A1-O5	2.624(5)	A1-O4	2.647(5)
A1-O5	2.635(5)	A1-O8	×2 2.9812(16)
A1-O7	2.648(5)	A2-O1	×2 2.503(3)
A1-O3	2.653(5)	A2-O2	×2 2.505(4)
A1-O11	2.810(5)	A2-O5	2.506(5)
A2-O3	2.476(5)	A2-O3	×2 2.581(3)
A2-O1	2.484(4)	A2-O6	2.850(5)
A2-O8	2.507(5)	B-O1	×4 2.012(3)
A2-O2	2.522(4)	H-O6	×2 2.030(5)
A2-O4	2.541(5)	C1-O6	×2 1.965(3)
A2-O5	2.579(4)	C1-O4	×2 1.991(3)
A2-O5	2.584(4)	C1-O3	×2 2.025(3)
A2-O9	2.850(5)	C2A-O1	×4 1.970(3)
B-O2	×2 2.005(5)	C2A-O4	×2 2.023(5)
B-O1	×2 2.019(5)	C2B-O8	×2 2.035(6)
B-O9	×2 2.029(5)	C2B-O2	×4 2.212(4)
C1-O9	×2 1.959(4)	Si1-O8	1.580(6)
C1-O7	×2 1.983(4)	Si1-O7	1.603(6)
C1-O5	2.021(5)	Si1-O3	×2 1.633(3)
C1-O5	2.030(5)	Si2-O5	1.590(5)
C2A-O1	×2 1.964(4)	Si2-O7	1.617(6)
C2A-O2	×2 1.976(4)	Si2-O2	×2 1.630(4)
C2A-O7	×2 2.023(5)		
C2B-O11	×2 2.038(6)		
C2B-O4	×2 2.205(5)		
C2B-O3	×2 2.220(5)		
Si1-O11	1.583(6)		
Si1-O10	1.607(6)		
Si1-O6	1.633(5)		
Si1-O5	1.635(5)		
Si2-O8	1.591(5)		
Si2-O10	1.619(6)		
Si2-O4	1.629(5)		
Si2-O3	1.633(5)		

表 5 两种结构模型四面体、八面体键角对比表

Table 5. Selected bond angles($^\circ$)

$P2_1/a$ 结构模型		$C2/m$ 结构模型	
O2-B-O1	×2 86.71(19)	O1-B-O1	×2 86.72(19)
O2-B-O1	×2 93.29(19)	O1-B-O1	×2 93.28(19)
O2-B-O9	×2 86.54(17)	O1-B-O5	×2 86.54(13)
O2-B-O9	×2 93.46(17)	O1-B-O5	×2 93.46(13)
O1-B-O9	×2 93.46(17)	O1-B-O5	×2 93.46(13)
O1-B-O9	×2 86.54(17)	O1-B-O5	×2 86.54(13)
O-B-O	180.0(3)	O-B-O	180.0
O9#5-C1-O7	86.15(19)	O6-C1-O4	×2 86.13(15)
O9#9-C1-O7#7	86.12(13)	O6-C1-O4	×2 93.37(15)
O9#9-C1-O7	95.57(19)	O6-C1-O3	×2 86.85(17)
O9#5-C1-O7#7	92.17(19)	O6-C1-O3	×2 93.15(17)
O9#9-C1-O5#2	92.83(19)	O4-C1-O3	×2 93.62(16)
O9#5-C1-O5#2	87.12(19)	O4-C1-O3	×2 86.38(16)
O9#9-C1-O5#7	86.54(19)	O-C1-O	180.00(1)
O9#5-C1-O5#7	93.54(19)		
O7-C1-O5#2	85.97(19)	O1-C2A-O1	×2 89.1(2)
O7#7-C1-O5#2	94.01(19)	O1-C2A-O1	×2 90.9(2)
O7-C1-O5#7	93.19(19)	O1-C2A-O4	×4 86.31(13)
O7#7-C1-O5#7	85.86(19)	O1-C2A-O4	×4 93.69(13)
O5#2-C1-O5#7	178.90(17)	O-C2A-O	80.0
O9#9-C1-O9#5	178.28(16)		
O7-C1-O7#7	178.31(16)	O3-C2B-O2	×4 102.60(14)
		O6-C2B-O2	×4 77.40(14)
O1-C2A-O2	×2 89.0(2)	O2-C2B-O2	×2 90.5(2)
O1-C2A-O2	×2 91.0(2)	O2-C2B-O2	×2 89.5(2)
O1-C2A-O7	×2 86.55(17)	O-C2B-O	80.00(1)
O1-C2A-O7	×2 93.45(17)		
O2-C2A-O7	×2 93.93(17)	O8-Si1-O7	111.4(3)
O2-C2A-O7	×2 86.07(17)	O8-Si1-O3	×2 109.74(18)
O-C2A-O	80.0(3)	O7-Si1-O3	×2 107.64(19)
O11-C2B-O4	×2 101.0×(2)	O3-Si1-O3	110.6(3)
O11-C2B-O4	×2 78.97(19)		
O11-C2B-O3	×2 104.0(2)	O5-Si2-O7	112.8(3)
O11-C2B-O3	×2 76.0(2)	O5-Si2-O2	×2 113.99(18)
O4-C2B-O3	×2 89.7(2)	O7-Si2-O2	×2 104.0(3)
O4-C2B-O3	×2 90.3(2)	O2-Si2-O2	107.0(3)
O-C2B-O	180.0(2)		
		Si1-O7-Si2	169.3(5)
O11-Si1-O10	111.6(3)		
O11-Si1-O6	107.9(3)		
O10-Si1-O6	109.4(3)		
O10-Si1-O3	105.7(3)		
O11-Si1-O5	111.5(3)		
O6-Si1-O5	110.7(3)		
O8-Si2-O10	112.7(3)		
O8-Si2-O4	113.6(3)		
O8-Si2-O3	114.3(3)		
O10-Si2-O4	103.1(3)		
O10-Si2-O3	105.2(3)		
O4-Si2-O3	106.9(3)		
Si1-O10-Si2	167.0(4)		

2 讨论

2.1 关于硅铈钨矿亚族矿物的空间群

如前所述,人们对硅铈钨矿亚族矿物的真空间群认识存在歧见。一种是彭志忠等^[5]1964年利用多重胶片法所确定的 $C2/m$ 。杨光明等^[6]通过透射电镜研究认为格子类型为 C 心格子, Yang Zhuming 等^[7]认为结构是 $C2/m$ 的原因是 Ti, Fe 等在八面体中的无序占位造成了对称的增高。另一种是, Calvo 和 Faggiani^[8]对人工合成硅铈钨矿类似物进行的晶体结构研究,所定的空间群为 $P2_1/a$, 并认为结构中存在假对称面, 该结构被收录在目前无机晶体结构数据库(ICSD)中作为硅铈钨矿的晶体结构数据。

日本学者 Miyawaki 和 Matsubata 等^[9-11]在珀硅铈钨矿、 $SrZr$ 硅铈钨矿类似物 regeite 的晶体结构研究中,对比了该矿物的 $P2_1/a$ 和 $C2/m$ 结构模型,结果表明两种模型均具有较好的 R 因子和结构参数,但作者分析衍射点中存在的弱衍射点并不符合 C 心格子的衍射规律后认为,该矿物是具有假 $C2/m$ 空间群的 $P2_1/a$ 对称结构。

杨光明等^[6]认为,天然产出的硅铈钨矿亚族矿物

的真空间群为 $C2/m$,而人工合成的是 $P2_1/a$ 。但从目前的研究成果来看,并非完全具有这样的规律。

在本次测定中,仔细分析了产于白云鄂博的晶质丁道衍矿的衍射数据,通过对衍射数据的观察,我们注意到,衍射数据中对于 hkl 具有指标为 6 5 1, 9 2 2, 2 3 6, 4 3 2, 9 2 4, 12 3 3 等弱的衍射(图 5), 其 $1/\delta$ 可达 8~15 ($1/\delta > 3$ 为可观察点), 这些指标并不符合 $h+k=2n$ 的 C 心格子的衍射规律, 尽管这些衍射较弱, 但忽略它们并不可取。在 $P2_1/a$ 结构模型中, 注意到 O1 和 O2, O3 和 O4, O5 和 O6 这三对氧原子的坐标极为接近, 如果说在极小的误差范围内, 把它们视为相等的话, 结构就从 $P2_1/a$ 空间群变为 $C2/m$ 空间群。事实上 $C2/m$ 空间群就是将本来位置相差极小的 O1O2, O3O4, O5O6 原子作为同等位置而产生的结果(图 6)。因此, 造成了 $C2/m$ 和 $P2_1/a$ 两种空间群都能得到很好的结构参数, 但从结构精修的角度和衍射数据具有非 C 心格子的衍射特征看, $P2_1/a$ 空间群结构模型才能反映真实的结构, 而 $C2/m$ 空间群结构则是在忽略弱衍射点情况下用强衍射点精修的假对称空间群的平均结构。这一结论与 Miyawaki 和 Matsubata 等关于 regeite 的晶体结构研究结论完全一样。

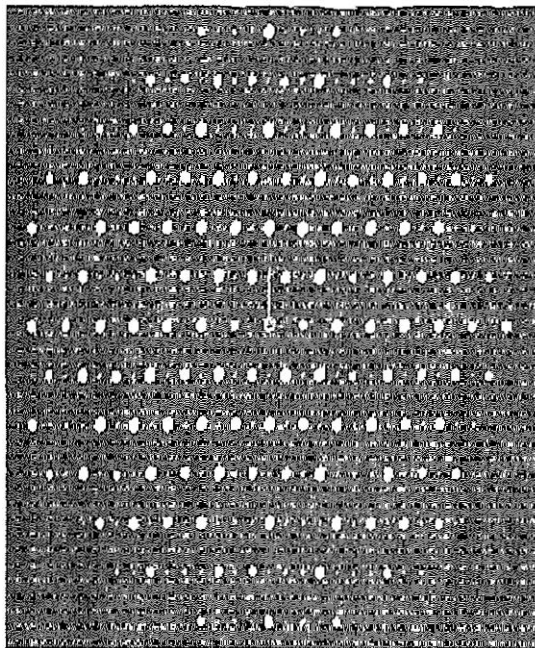


图 5 CCDX 射线单晶衍射仪收集的衍射数据在倒易空间中 $[001]$ 方向的投影图, $h+k=2n$ 为强衍射点, 所有的 $h+k=2n+1$ 为弱衍射点

Fig. 5. Reciprocal spots viewed down $[001]$, $h+k=2n$ being strong, $h+k=2n+1$ being weak.

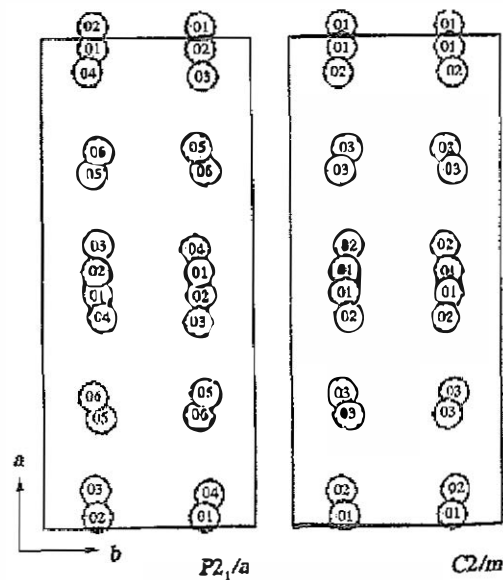


图 6 在 $P2_1/a$ 和 $C2/m$ 两种模型中 O1-3 的位置 (在 $P2_1/a$ 为假对称面, $C2/m$ 为对称面)

Fig. 6. The O1-O3 sites in the $P2_1/a$ and $C2/m$ models.

最近我们对采自四川攀枝花铁矿的硅钛铈矿矿物,按与上述丁道衡矿相同的实验条件,也做了结构精测。结果表明,衍射中无弱衍射点,其空间群为 $C2/m$ (有关成果拟另文报道)。由此,我们认为,不论是 $C2/m$ 还是 $P2_1/a$ 都可以是硅钛铈矿亚族矿物的真空间群。

2.2 丁道衡矿的晶体结构特征

用范海福等^[12]编写的超结构晶体结构解析程序 SAPI (Structure Analysis Programs with Intelligent control) 对衍射点进行分析,结果表明,该矿物的衍射数据具有 $h+k=2n$ 的赝对称衍射规律,即 $h+k=2n$ 为强衍射点,所有的 $h+k=2n+1$ 为弱衍射点(图5),对比两个结构模型可以清楚地发现, $P2_1/a$ 和 $C2/m$ 结构除了 O1, O2, O3 的位置外, C1 位置的坐标也有明显的不同。在 $P2_1/a$ 结构模型中该位置出现很小的偏离,其结果是使在原 $C2/m$ 模型中的特殊等效位置而变为一般等效位置(表2)。其原因可能是成分中含有较高的 Ti, 在该位置大部分 Fe 被 Ti 取代而发生的位移,同时 O1-O3 在 $P2_1/a$ 结构中由于原子坐标的偏移而呈现赝对称面(图6),因此,在衍射特征上表现出 $h+k=2n$ 为强衍射点的赝对称衍射规律。对于两种结构模型,虽然晶胞参数没有变,但是对于 P 格子来说,对称重复性为一个晶胞(图7),而对于 $C2/m$, 由于存在真正的对称面,对称

重复性只有 P 格子的二分之一。因此,富 Ti 和 Fe^{2+} 硅钛铈矿的结构可以认为是具有 $C2/m$ 赝对称空间群的 $P2_1/a$ 超结构,是一种表现为赝空间群对称的超结构新类型。

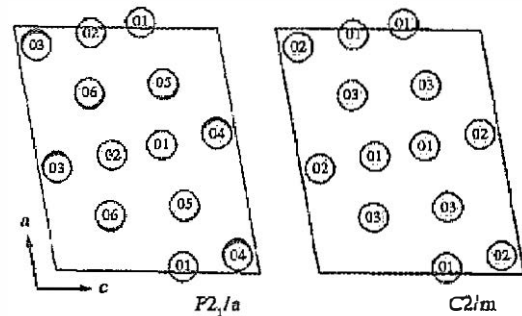


图7 在 $P2_1/a$ 和 $C2/m$ 两种模型中 O1-3 的对称位置

Fig. 7. The O1-O3 sites in the $P2_1/a$ and $C2/m$ models

3 结论

通过结构分析及衍射数据消光规律统计,丁道衡矿晶体结构的真空间群应该为 $P2_1/a$, 而 $C2/m$ 为赝对称空间群。结构属于具有 $C2/m$ 赝对称空间群的 $P2_1/a$ 超结构,是一种表现为赝空间群对称的超结构新类型。为具有结构新和成分占位新的天然晶质硅钛铈矿亚族新矿物。

参 考 文 献:

- [1] MacDonald R, Belkin H E. Compositional variation in minerals of the chevkinite group[J]. Mineralogical Magazine, 2002, 66 (6): 1075-1098.
- [2] Popov V A, Pautov L A, Sukolova E, et al. Polyakovite-(Ce), (REE, Ca)₂(Mg, Fe²⁺)(Cr³⁺, Fe³⁺)₂(Ti, Nb)₂Si₄O₂₂, a new metamict mineral species from the Ilmen Mountains, Soantherms, Russia. Mineral description and crystalchemistry[J]. Can Mineral, 2001, 39:1095-1104.
- [3] Haggerty S E, Mariano A N. Strontian-ioparite and strontian-chevkinite: two new minerals in rhombic fenites from the Panama Basin carbonates [J]. South America Contrib Mineral Petrol, 1983, 84:365-381.
- [4] Gottardi C. The crystal structure of perrierite[J]. Am Mineral, 1960, 45:1-14.
- [5] Peng Z, Pan Z. The crystal structure of chevkinite[J]. Scientia Sinica, 1964, 13(9):1539-1945.
- [6] 杨光明, 褚兆榕, 吴秀玲, 等. 四川昌北稀土矿床中的硅钛铈矿[J]. 矿物学报, 1991, 11(2):109-114.
- [7] Yang Zhuning, Fleck M, Smith M, et al. The crystal structure of natural Fe-rich chevkinite-(Ce) [J]. Eur J Mineral, 2002, 14:909-975.
- [8] Calvo C, Faggiani R. A re-investigation of the crystal structures of chevkinite and perrierite[J]. Am Mineral, 1974, 59:1277-1285.
- [9] Miyawaki R, Matsubara S, Miyajima H. The crystal structure of rengerite Sr₂ZrTi₂(Si₂O₇)₂O₈ [J]. Journal of Mineralogical and Petrological Science, 2002, 97: 7-12.
- [10] Miyajima H, Matsubara S, Miyawaki R, et al. Rengerite, Sr₂ZrTi₂O₂₂, a new mineral, the Sr-Zr-analogue of perrierite from the Itoigawa-Ohmi district, Niigata Prefecture, Central Japan[J]. Mineral Magazine, 2001, 65(1):111-120.
- [11] Miyajima H, Miyawaki R, Ito K, Matsubaraite S. Sr₂Ti₂(Si₂O₇)₂O₈, a new mineral, the Sr-Ti analogue of perrierite in jadeitite from the

- Itogawa-Ohmi district, Niigata Prefecture, Japan[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2002, 14 (6): 1119 - 1128.
- [12] Fan Hai-fu, Yao Jia-ming, Qian Jin-zi. The program SAPI and its applications. I. Automatic search of pseudo-systematic extinction for solving superstructures[J]. *Acta Cryst*, 1988, A44: 688 - 691.
- [13] 张如柏, 龙烈云. 川西南某地酸性花岗岩中的硅铁锶矿[J]. *成都地质学院学报*, 1987, 14(2): 61 - 64
- [14] 宋仁奎, 丁荟首, 李衍. 赛马矿和硅铁锶矿中铁的占位研究[J]. *科学通报*, 1999, 44(13): 1449 - 1451.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW MINERAL DINGDAOHENGITE-(Ce)

LI Guo-wu¹, YANG Guang-ming², MA Zhe-sheng¹, SHI Ni-cheng¹,
XIONG Ming¹, SHENG Gan-fu³, FAN Hai-fu⁴

(1. *China University of Geosciences (Beijing)*, Beijing 100083, China; 2. *China University of Geosciences (Wuhan)*,
Wuhan 430074, China; 3. *Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources*, Chengdu 610082 China;
4. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences*, Beijing 100080, China)

Abstract: Dingdaohengite-(Ce) (IMA CNMMN 2005-014) is a new mineral of the Chevkinite group found in Bayun Obo, Inner Mongolia, China. The chemical formula of the sample is $Ce_4Fe_2Ti_3Si_4O_{22}$. Crystals are monoclinic with unit-cell parameters $a = 1.34656(15)$ nm, $b = 0.57356(6)$ nm, $c = 1.10977(12)$ nm, $\beta = 100.636(2)^\circ$, $V = 0.84239(16)$ nm³ and $Z = 2$. The structures of Dingdaohengite-(Ce) were refined with space group $P2_1/a$ and $C2/m$. Least-squares refinement results showed that both structural models of Dingdaohengite-(Ce) are very good, $R1 = 0.027$ with $P2_1/a$ and $R1 = 0.021$ with $C2/m$. In order to illustrate the relationship between the two space groups $P2_1/a$ and $C2/m$, the distribution of diffraction intensities were inspected. Pseudo-extinction was found that reflections with $h+k=2n$ are systematically strong, while those with $h+k=2n+1$ are weak. By neglecting systematically weak ($h+k=2n+1$) reflections the space group became $C2/m$. It is concluded that the crystal structure of Dingdaohengite-(Ce) is a superstructure with space group $P2_1/a$. It possesses pseudo symmetry corresponding to the space group $C2/m$.

Key words: Dingdaohengite-(Ce); crystal structure; space group; superstructure