

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

钒钡铜矿晶体结构的再测定

马 喆 生

何 瑞 林

(中国地质大学, 北京)

(陕西省地质矿产局中心实验室, 西安)

朱 小 玲

(中国地质科学院矿床研究所, 北京)



钒钡铜矿 $\text{Cu}_3\text{Ba}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$ 的空间群为 C_2/m , 晶胞参数: $a_0 = 1.0270(2)$, $b_0 = 0.5911(1)$, $c_0 = 0.7711(2)\text{nm}$, $\beta = 116.42(3)^\circ$ 。用 RIGAKU RASA-IIS 四圆单晶衍射仪收集了强度数据, 采用帕特逊法及电子密度函数法测定了晶体结构, 用 614 个独立的衍射点 ($|F_o| > 3\sigma|F_o|$) 对结构进行修正, $R = 0.051$ 。晶体结构分析表明钒钡铜矿具层状结构, 构造层平行于 (001)。

根据晶胞参数对其 X-射线粉晶衍射线进行了指标化。

钒钡铜矿 $\text{Cu}_3\text{Ba}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$ 的矿物学研究及其晶体结构测定, 曾于 1977 年进行^[1]。由于晶体结构测定是采用多重胶片法, 目估强度收集的衍射数据, 结构的精度较差。本次工作采用同一产地(陕西省安康县茨沟寒武纪黑色岩系中)的样品^[2], 进行了晶体结构的精确测定; 并改正了原来工作中对其晶胞的选择及空间群的确定方面的不妥之处; 在此基础上, 对其粉晶衍射线进行了指标化。

一、实 验

本次工作选取了大小为 $0.2 \times 0.2 \times 0.1\text{mm}$ 的晶体, 用 RIGAKU RASA-IIS 型四圆单晶衍射仪收集衍射数据。实验条件: MoK_α 射线, 石墨单色器, $2\theta-\omega$ 扫描方式, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描宽度: $\Delta\omega = 3.24 + 0.5\tan\theta$, 扫描范围 $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$, 对倒易空间 h : $-15 \sim 15$, k : $0 \sim 8$, l : $0 \sim 11$ 共收集了 892 个独立的衍射数据。对强度数据进行了 PL 因子修正, 未进行吸收校正。将 $|F_o| < 3\sigma|F_o|$ 的衍射视为不可观测点后, 共有 614 个衍射数据用于结构的测定与修正。

选用了 12 个 $2\theta > 25^\circ$ 的衍射, 用最小二乘法修正得到晶胞参数: $a_0 = 1.0270(2)$, $b_0 = 0.5911(1)$, $c_0 = 0.7711(2)\text{nm}$, $\beta = 116.42(3)^\circ$, $V = 0.4192\text{nm}^3$, $Z = 2$ 。根据衍射强度的消光规律, $hkl: h+k \approx 2n$, $h0l: (h \approx 2n)$, $0k0: (k \approx 2n)$ 。衍射符号: $2/mC-/-$, 可能的空间群: $C2/m$, $C2$ 及 Cm , 通过结构测定确定其空间群为 $C2/m$ 。

晶体结构是采用 Patterson 法(重原子法)解决的。首先确定了重原子 Ba 的位置。经

1)叶 芳等, 1985, 陕西矿物。陕西省地质矿产局测绘队印刷。

本文 1989 年 11 月收到, 1990 年 5 月改回, 周 健编辑。

Fourier 法合成得到了 Cu、V 及与其相配位的氧原子的坐标, R 因子为 0.151。利用块矩阵最小二乘法修正原子的坐标参数及各向同性温度因子, 四轮后 $R = 0.087$; 再进行各向异性温度因子修正, 并根据差值 Fourier 合成求得氢原子位置, 最终结果 $R = 0.051$ 。结构参数列于表 1。

表 1 钒钼铜矿的原子坐标及热振动参数
Table 1 Atomic coordinates and thermoparameter of vesignieite

原 子	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}
Ba	0	0	0.5	0.0041(1)	0.0010(2)
Cu1	0.5	0.5	0	0.0032(2)	0.0086(6)
Cu2	0.25	0.25	0	0.0035(2)	0.0068(6)
V	0.0898(3)	0.5	0.2697(4)	0.0088(4)	0.0242(9)
O1	0.2080(1)	0	0.1228(13)	0.0038(9)	0.0099(23)
O2	0.4822(10)	0.2411(16)	0.1902(13)	0.0104(11)	0.0164(24)
O3	0.2245(13)	0.5	0.1913(19)	0.0053(12)	0.0174(37)
O4	0.3303(31)	0	0.4941(25)	0.0336(16)	0.0916(50)
H	0.289(26)	0	0.247(35)	1.61 (B_0)	

原子	β_{33}	β_{44}	β_{13}	β_{23}	
Ba	0.0041(2)	0	0.0018(1)	0	
Cu1	0.0051(4)	0	0.0020(2)	0	
Cu2	0.0046(3)	-0.0005(2)	0.0016(2)	-0.0004(3)	
V	0.0038(4)	0	0.0014(3)	0	
O1	0.0048(14)	0	0.0021(10)	0	
O2	0.0182(19)	-0.0039(14)	0.0102(13)	-0.0085(18)	
O3	0.0160(28)	0	-0.0002(5)	0	
O4	0.0074(13)	0	0.0036(10)	0	
H					

注: 表中各向异性温度因子系数的表达式是:

$$\exp \left[-\frac{1}{4} (\beta_{11} h^2 a^{*2} + \beta_{22} k^2 b^{*2} + \beta_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} h k a^* b^* + 2\beta_{13} h l a^* c^* + 2\beta_{23} k l b^* c^*) \right]$$

二、结构的描述

钒钼铜矿晶体结构沿 b 轴的投影如图 1。结构中 Cu 有两种晶体化学位置即 Cu1 及 Cu2, 其中 Cu2- $O_4(OH)_2$ 八面体以共用 O1(OH)-O3 棱的方式形成平行于 b 轴的链, 此八面体链又以共用 O1(OH)-O2 棱的形式与 Cu1- $O_4(OH)_2$ 八面体相联, 形成如图 2 所示的 Cu-O(OH) 八面体网层。在此八面体层中 Cu 离子只充填了 2/3 八面体空隙; V 为四面体配位 $[VO_4]$ 并与 Cu-O(OH) 八面体层以共角顶 O2, O3 形式相联; Ba 与 8 个氧原子配位, 并与 $[VO_4]$ 四面体以共角顶连接形成结构整体。因此钒钼铜矿具有层状结构的特点, 构造层平行于 (001)。结构的特征能很好的解释钒钼铜矿的形态、解理及光学性质。钒钼铜矿中各配位多面体的键长与键角列于表 2。

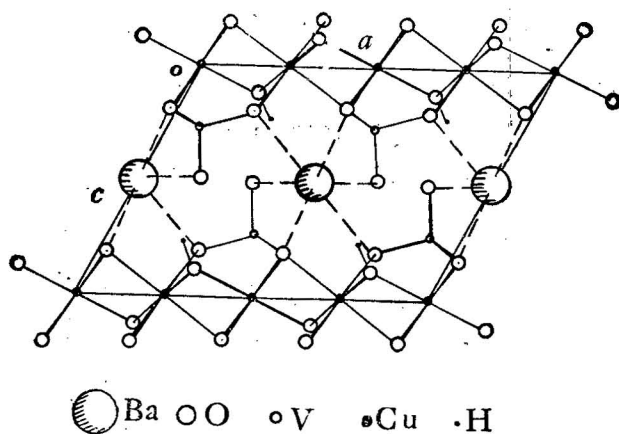


图 1 钒钡铜矿晶体结构沿 b 轴的投影
Fig. 1 Projection of vesignieite along b -axis

表 2 钒钡铜矿中各配位多面体的键长 (nm) 与键角($^{\circ}$)

Table 2 Interatomic distances and angles of coordination polyhedra in vesignieite

Cu1-O(OH) 八面体

Cu1-O1(OH)	0.1913(21)nm ($\times 2$)	O2-Cu1-O'2	89.0(1) $^{\circ}$ ($\times 2$)
Cu1-O2	0.2183(2) ($\times 4$)	O2-Cu1-O''2	90.9(1) ($\times 2$)
平 均	0.2093	O2-Cu1-O1(OH)	94.4(9) ($\times 4$)
		O2-Cu1-O'1(OH)	85.6(9) ($\times 4$)

羟基 OH = O1-H 0.095(1)nm

Cu2-O(OH) 八面体

Cu2-O1(OH)	0.1905(4)nm ($\times 2$)	O2-Cu2-O'1(OH)	86.0(5) $^{\circ}$ ($\times 2$)
Cu2-O2	0.2174(32) ($\times 2$)	O2-Cu2-O''1(OH)	93.9(5) ($\times 2$)
Cu2-O3	0.2185(4) ($\times 2$)	O2-Cu2-O3	89.2(7) ($\times 2$)
平 均	0.2088	O2-Cu2-O'3	90.8(7) ($\times 2$)
		O3-Cu2-O''1	93.9(3) ($\times 2$)
		O3-Cu2-O'1	86.1(3) ($\times 2$)

V-O 四面体

V-O2	0.1740(8)nm ($\times 2$)	O2-V-O'2	110.0(7) $^{\circ}$
V-O3	0.1739(9)	O2-V-O3	110.9(1) ($\times 2$)
V-O4	0.1631(18)	O2-V-O4	108.5(8) ($\times 2$)
平均	0.1713	O3-V-O4	107.8(9)

Ba-O 配位多面体

Ba-O2	0.2774(3)nm ($\times 4$)	O2-Ba-O'2	66.96(6) $^{\circ}$ ($\times 2$)
Ba-O3	0.2771(48) ($\times 2$)	O2-Ba-O''2	113.04(8) ($\times 2$)
Ba-O4	0.3421 (1) ($\times 2$)	O2-Ba-O3	67.0(7) ($\times 4$)
平 均	0.2935	O2-Ba-O'''3	113.0(7) ($\times 4$)
		O2-Ba-O4	51.2(7) ($\times 2$)
		O2-Ba-O'4	70.9(5) ($\times 2$)
		O2-Ba-O4	109.1(5) ($\times 2$)
		O2-Ba-O'4	128.8(7) ($\times 2$)
		O3-Ba-O4	109.3(3) ($\times 2$)
		O3-Ba-O'4	70.7(2), ($\times 2$)
		O4-Ba-O'4	60.47(2)
		O3-Ba-O'''3	180.0(0)

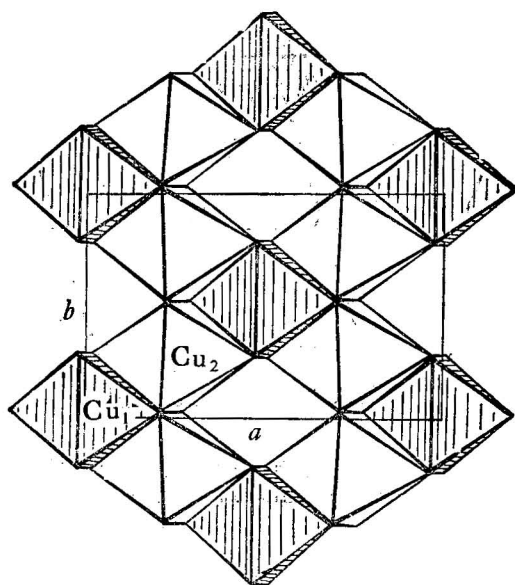


图 2 钒钡铜矿中的 $\text{Cu}-\text{O}(\text{OH})$ 八面体网层
Fig. 2 The copper octahedral sheet in vesignieite

三、讨 论

表 3 列出了钒钡铜矿的晶体学数据,同时列出了 1977 年测定的结果。显然两次确定的晶胞参数与空间群不相同。

表 3 钒钡铜矿的晶体学数据
Table 3 Crystal data of vesignieite

晶 系	本 次 工 作		文 献 [1]
	单 斜		
a_0	1.0270(2)nm		1.0277nm
b_0	0.5911(1)		0.5964
c_0	0.7711(2)		1.4002
β	116.42(3)°		106
V	0.41920(21)nm ³		0.85808nm ³
空间群	$C 2/m$		$C 2/c?$
分子式	$\text{Cu}_3\text{Ba}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$		
Z			4
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	142.4cm ⁻¹		

根据文献[1]中其单晶照相所列出的衍射条件是

$$hkl: h+k=2n, k+l=2n, h+l=2n$$

$$h0l: h+l=2n$$

$$0kl: k+l=2n$$

$$h00: h=2n$$

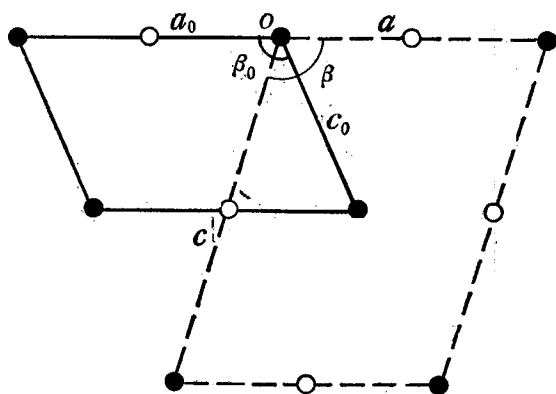


图 3 钒钼铜矿的底心 (C) 晶胞与面心 (F) 晶胞的选择与转换关系
Fig. 3 Diagram illustrating unit-cell transformation of vesignieite

表 4 钒钼铜矿 X-射线粉晶衍射线的指标
Table 4 Index of X-ray powder diffraction pattern

序 号	I/I_0	d (测量值)	本 次 工 作			文献[1] $h \ k \ l$
			d (计算值)	h	$k \ l$	
1	2	0.692	0.691	0	0 1	0 0 2
2	2	0.4960	0.4960	2	0 1	2 0 0; 1 1 $\bar{1}$
3	2	0.4580	0.4572	2	0 0	1 1 1
4	1	0.3575				
5	3	0.3456	0.3455	0	0 2	0 0 4
6	10	0.3220	0.3225	$\bar{1}$	1 2	2 0 4; 1 1 3
7	4	0.2953	0.2950	3	1 1	3 1 $\bar{1}$
8	8	0.27135	0.27162	3	1 2	3 1 3
9	6	0.25635	0.25614	1	1 2	1 1 $\bar{5}$
10	1	0.25425	0.25410	2	2 1	2 0 4; 4 0 2
11	3	0.24880	0.24839	2	2 0	4 0 0
12	6	0.22960	0.22968	2	2 2	0 0 6; 4 0 4; 2 2 2
13	1	0.21722	0.21761	2	2 1	4 0 2
14	2	0.19254	0.19235	4	2 1	1 1 7; 5 $\bar{1}$ $\bar{7}$
15	1	0.19012	0.19010	4	2 2	4 2 0
16	3	0.18210	0.18219	4	0 4	0 2 6; 4 2 4; 1 3 3
17	2	0.17552	0.17551	$\bar{1}$	3 2	1 1 8; 4 2 2
18	2	0.17312	0.17276	0	0 4	0 0 8
19	1	0.16590	0.16574	3	3 2	6 0 0; 6 0 4
20	4	0.16136	0.16126	2	2 4	4 0 $\bar{8}$; 5 1 3; 2 2 6
21	1	0.15160	0.15162	2	2 3	4 0 6
22	4	0.14790	0.14792	0	4 0	3 1 7; 6 2 2
23	1	0.13458	0.13459	5	1 2	4 2 6
24	1	0.12825	0.12829	4	0 6	2 2 10
25	1	0.12535	0.12531	3	1 6	2 0 10
26	1	0.11245	0.11237	0	4 4	3 3 7

$$0k0: k = 2n$$

$$00l: l = 2n$$

在这些衍射类型中只有 hkl 类型的衍射是独立的, 按其衍射条件应为面心格子 F , 而不是底心格子 C 。其它类型的衍射都为 F 格子的派生条件, 因而其衍射符号应为 $2/mF-/-$, 可能的空间群是 $F2/m$, $F2$ 及 Fm , 而不应为 $C2/c$ 。这一事实在文献[1]中的粉晶衍射线指标化中更为明显, 在 26 条衍射线中只有一条衍射线 ($d = 0.1755$) 118 为 C 心格子衍射特征, 其余衍射线的指标 hkl 为全奇或全偶(见表 4), 也证实了其所选取的晶胞为面心格子 F 。

根据布拉维格子的选取原则, 对于单斜晶系面心 (F) 格子应选为底心格子(当 $\beta < 120^\circ$ 时), 即 $F \equiv C^{[2]}$ 。它们的关系如图 3 所示。断线表示文献[1]中所选取的面心 F 晶胞 a, b, c , 实线为本次确定的底心 C 晶胞 a_0, b_0, c_0 , 两者的关系:

$$\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

用 C 心晶胞的定向对文献[1]中所列的粉晶衍射数据指标化(采用 APELEMNENT 程序—No. 9214)。衍射线的指标 (hkl), d 值的计算值及观察值见表 4。

参 考 文 献

- [1] 陕西省地质局西安实验室、中国地质科学院地矿所, 1977, 钒钼铜矿的矿物学及其晶体结构。地质学报, 第 1 期, 第 67—83 页。
- [2] Ladd, M. F. C. and Palmer, R. A., 1985, Structure Determination by X-Ray Crystallography. Plenum Press. New York and London, pp. 63—65.

REDETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF VESIGNIEITE

Ma Zhesheng

(*China University of Geosciences*)

He Ruilin

(*Central Laboratory, Bureau of Geology and Mineral Resources*)

Zhu Xiaoling

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences*)

Abstract

Vesignieite, $\text{Cu}_3\text{Ba}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2$, crystallizes in space group C2/m with $a_0 = 1.0270(2)$, $b_0 = 0.5911(1)$, $c_0 = 0.7711(2)\text{nm}$, $\beta = 116.42(3)^\circ$. The intensity data were collected with the RIGAKU RASA-IIS single-crystal four-circle diffractometer. The structure was determined by Patterson and Fourier methods and refined by the leastsquares technique to a final R index of 0.051 for 614 independent reflections with $|F_0| > 3\sigma|F_0|$.

The crystal structure analysis shows that vesignieite has a layer structure parallel to (001).

The powder diffraction lines were reindexed.

作 者 简 介

马喆生,女,1937年生。1961年毕业于北京地质学院岩石矿物学专业。长期从事矿物学、矿物晶体结构与晶体化学的研究,并发表多篇论文。现任中国地质大学(北京)矿物晶体结构与晶体化学研究室主任、副教授。

通讯处:北京学院路29号 邮政编码 100083。