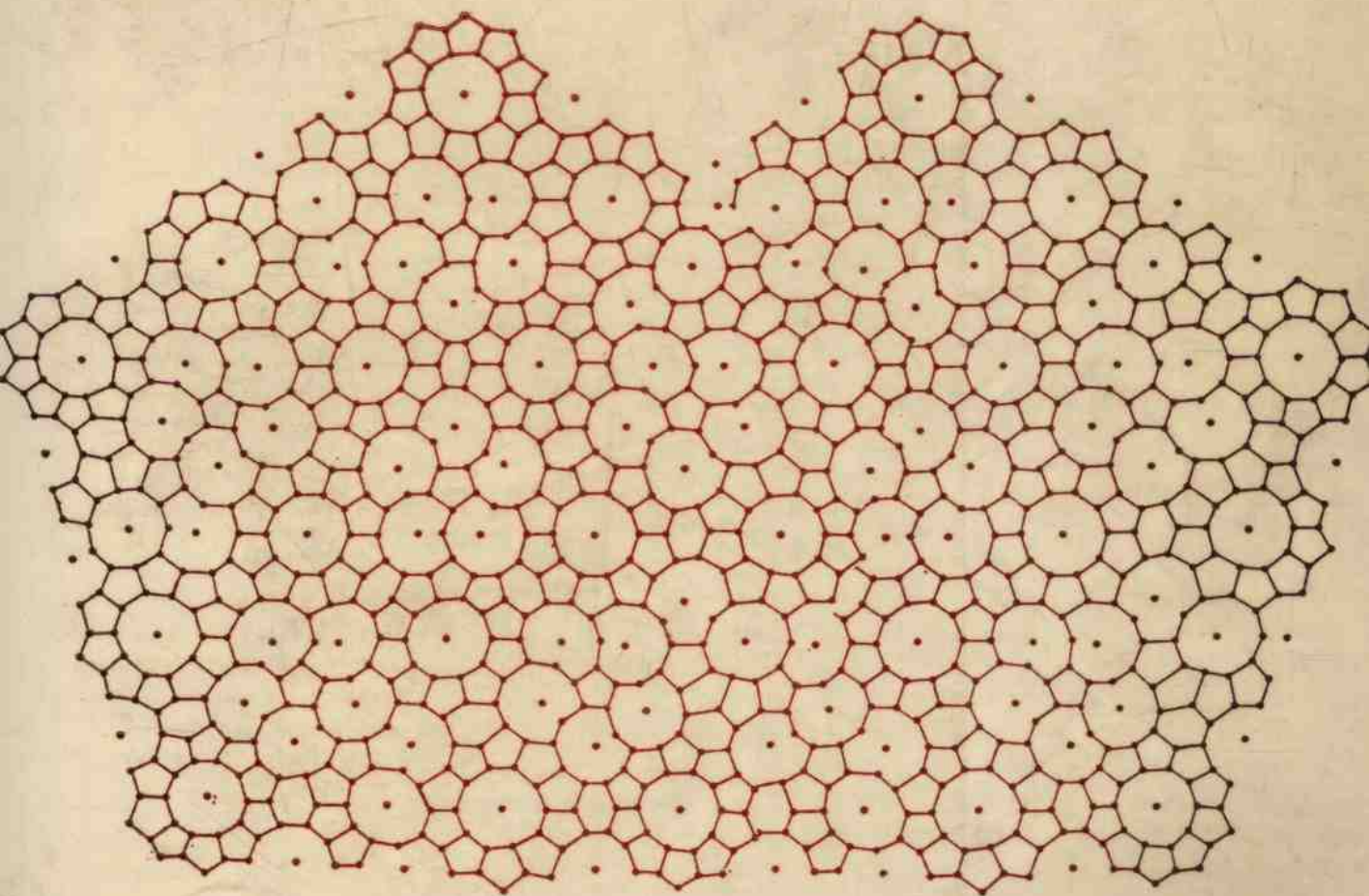


彭志忠论文选集

SELECTED WORKS
OF PENG ZHIZHONG

P22



● 中国地质大学出版社

彭志忠论文选集

SELECTED WORKS OF PENG ZHIZHONG

中国地质大学出版社

鄂新登字第 12 号

内 容 简 介

世界著名结晶矿物学家彭志忠教授以他超常的天赋和特有的勤奋在结晶矿物学领域里辛勤耕耘了 30 年, 为我们留下了丰富的学术遗产。《彭志忠论文选集》的 31 篇论文是从他一生中发表的 100 多篇论文中精选出来的。内容包括: 1. 矿物晶体结构分析成果; 2. 新矿物的研究; 3. 新的晶体化学现象及其规律研究; 4. 结构矿物学的新进展综述; 5. 准晶态的研究。

本选集共 50 万字, 217 幅图。对于从事矿物晶体化学及材料科学学习和研究的大学生、研究生、科技工作者、教师均有重要参考价值。

*

*

*

彭志忠论文选集

出版发行 中国地质大学出版社 (武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 王小龙 黄秉艳 责任校对 黄秉艳

印 刷 湖南省地质测绘印刷厂 (衡阳市·421008)

开本 787×1092 1/16 插页 1 印张 18.875 字数 500 千字

1992 年 5 月 5 日第 1 版 1992 年 5 月第 1 次印刷 印数 1~600 册

ISBN 7- 5625-0651 -5/P. 230 定价: 38.00 元

谨 以 此 书

献给中国地质大学校庆四十周年





彭 志 忠
(1932~1986)

序 言

著名的矿物晶体结构专家彭志忠教授离开我们已经有6年多了。在此期间他的同事和学生一直在怀念他，因为他开拓了我国矿物学晶体结构的研究领域，作出了国内外同仁公认的卓越贡献；因为他培养和造就了一大批中国矿物学家，可谓桃李满天下；因为他治学严谨、博学多才，发现和帮助他人发现了一大批新矿物，使中国发现的新矿物在世界上名列前茅。我们大家怀念他，还因为他平易近人，诲人不倦，是中青年人的良师益友。历代中国知识分子，对友人最好的纪念就是替他出一本集子。对彭先生最好的纪念，我想当然是出版《彭志忠论文选集》了。今天，这部集子终于得以出版，这是我们矿物学界的一件大事，一件喜事。首先应该感谢编辑这部集子的同志们。

我们读这部论文集时，最好是结合历史背景，这样不但可以了解我国矿物晶体结构学的发展过程，也可以帮助我们研究彭志忠先生的学术思想的形成过程。40年代，中国的物理学家和化学家，例如余瑞璜、卢嘉锡和赵松鹤等，对晶体结构分析作出了很好的研究成果。而我国矿物晶体结构分析却是从50年代中期开始的，化学家唐有祺教授起了不可磨灭的作用。彭志忠先生曾从师于唐教授。葡萄石的晶体结构就是在这个时候测定的。它是在国内测定的第一个矿物结构，而且是一种新型的硅氧骨干类型。硅钡钛铈矿（即包头矿），是中国人测定的第一个自己发现的新矿物结构，而且是第一个肯定的四方环状硅酸盐星叶石的结构测定，首次发现了带分支的单链状硅酸盐结构。特别值得注意的是，这些成果是在中国还没有电子计算机的时代完成的，依靠的工具是李普逊卡片和算盘，以致当时来访的一位外国专家说：“用落后的设备，完成了第一流的工作。”这难道不令人钦佩吗？塔菲石的结构测定，充分表现了彭志忠对氧离子最紧密堆积规律和鲍林法则的深刻理解，否则在中国没有电子计算机的年月，对 c 轴如此之大的塔菲石怎么能在短短的一两个月内完成结构分析呢？

莱河矿（即高铁铁橄榄石）是中国发现的一个新矿物，也是目前世界矿物学家“会战”最热闹的矿物之一。我国的矿物学家自始至终都参与了研究工作。我们可以从这部集子中看到彭志忠在其中的作用，可谓一代先驱。

有五次对称存在的准晶态是80年代中期科学界的一项重大发现，中国在这方面的研究工作一直处于国际先进水平。只要留意国际上的文献就会发现，活跃的是物理学家、数学家和金属物理学家，矿物学家反映一直是迟钝的。但是，在中国却不然，第一个准晶态的结构模型是矿物学家彭志忠提出来的，以致后来中国几位中青年矿物学家仍在继续深入研究这个问题。彭志忠教授过早地去世，实在令人惋惜，否则他定能在这个问题上取得更大的成就。

凡是熟悉苏联文献的中国矿物学家都知道苏联有个结晶构造学家别洛夫，在乌克兰利沃夫的矿物学杂志上，几十年来连续发表了几十篇矿物结构的随笔，妙趣横生，可说是矿物学史的一绝。彭志忠教授晚年在《地质科技情报》（中国地质大学出版社）连续发表了一系列类似的“随笔”。我想，同志们一定会想到与别洛夫“异曲同工”。没有晶体结构的高深造诣，没

有渊博的知识，这种随笔我敢断言是写不出来的。要是彭志忠教授能再活 30 年与别翁同寿，他的随笔一直写下去，我们矿物界同仁，乃至地质界同仁一定获益匪浅。就拿“准晶体分数维结构的发现及其在自然观方面的意义”一文就奇妙无穷。当我看到准晶五次对称被发现时，回想起二十多年前别洛夫提出“有机体以五次对称保其活性，抗拒结晶”的自然哲学思想多么有预见性。也许十几年或几十年后，当我们或我们的子孙看到分数维—自相似性被人们普遍接受是地学现象的常见规律时，也会想起彭志忠的这篇文章。

为了纪念我的恩师和挚友，还想写上一段。作为新中国第一代矿物学教育家，彭志忠先生还著有《结晶学教程》、《晶体测量》、《矿物 X-射线分析》。值得一提的是《晶体测量》一书，这是至今为止中国唯一的一本晶体测量的教科书。那个有近百个晶面的香花石晶体形态图永远留在矿物学家的脑海里。当我在加拿大多伦多自然博物馆看到哥尔斯密特（研究晶体测量的那位，而不是地球化学家哥尔斯密特）设计制造和使用的第一台双圈测角仪时，我就想到了彭先生给我们上晶体测量课时的情景。文化大革命中，他建议我对常林钻石作精确的晶体测量，可惜当时常林钻石在我手上停留的时间一刻也不能延长。彭先生一直感到遗憾。他的书教育了两代中国矿物学家。

我曾经在纪念彭先生的文章中说过，他是中国矿物学界的一棵有加利树，有加利树是与美洲的红杉（“世界爷”）齐名的最高大的树木。我之所以用澳洲的有加利树来形容他，用意是它并不像红杉生长在植被茂密的美洲，而是生存在遍布沙漠的澳洲。彭志忠教授是成长在矿物学研究水平总体不高的中国，是多么难能可贵。如果读者结合着中国当时的科研条件和历史条件来读他的这些论文，也许会同意我用有加利树来形容他。有加利树还有一层意思，生长很快，又高又直，是一种桉树，能分泌出糖份。今天二十几岁当教授、副教授不是一件太罕见的事。彭志忠先生 29 岁当副教授，42 岁当正教授，在当时都是中国地质界绝无仅有的。这是一部为 54 岁早逝的矿物学家出的论文集，我想不仅仅是为了方便读者了解这些矿物的晶体化学问题，还希望读者看到一个活在我们心中的彭志忠。我是这样理解编辑这部论文集的同志们良苦用心的，所以从二十多年接触和感受来写这篇序言。倘若读者看了能引起对彭志忠先生的崇敬心情，本人将不胜荣幸之至。

叶大年

1992 年 1 月 29 日深夜于北京

前 言

彭志忠先生自 1957 年发表他的第一篇论文“葡萄石的晶体结构”以来，以他超常的天赋和特有的勤奋在结晶矿物学领域里辛勤耕耘了 30 年，为我们留下了丰富的学术遗产。

《彭志忠论文选集》是以较少的篇幅来反映彭先生一生的主要学术成就为宗旨的。彭先生一生的主要学术论著我们已将它们收集在本书附录的著作目录之中，由附录中可以看出这次选入的论文仅为所有论文的四分之一左右，为此我们在入选论文方面作了如下几个方面的考虑：

1. 收录了彭先生早期的关于矿物晶体结构测定方面的大部分成果，因为这些论文一开始就曾引起了国际上较大的反响，而且其测定的正确性也为国际学术界所公认，被选入了世界各国的有关专著和教科书之中，同时也显示了彭先生在这一学术领域的开创性业绩。60 年代以后，晶体结构测定范围从主要为硅酸盐拓宽到其它领域，测定的数量也从十余个增加到六十多个，测定精度也有大幅度提高，由于篇幅所限反映这些学术成就的全貌是困难的，选集仅收入了若干结构类型较新、且具有较重要学术意义的个别矿物的测定成果。

2. 反映彭先生重要学术思想及学术观点的论文占了本选集的较大篇幅，如关于高铁铁橄榄石（即莱河矿）的论文充分显示了作者从实验资料的深刻剖析中推引出许多重要的科学概念的深厚功底。他提出有关该矿物的双晶、缺陷有序、无序等观点不仅圆满地解释了 X 射线实验数据，而且为后来的透射电子显微镜研究所证实，另外在氟碳铈钍矿的超结构、碳酸盐矿物阴、阳离子有序、无序问题及铂族元素矿物的晶体化学的论述不仅显示了他运用结晶学、晶体化学理论已达到炉火纯青的境地，而且他所作的许多天才的预测逐一被尔后的学科发展所证实。

3. 关于“结构矿物学新成就”的长篇连载的精妙之处，叶大年先生在序中已有评述。

4. 选集的最后部分我们几乎收入了彭先生关于准晶体研究方面的全部论著，这些论著之所以珍贵不仅是因为它们是先生以舍身忘死的为科学献身精神与疾病进行顽强拼搏而换来的，而且还在于它本身的学术意义的重大。先生在逝世前的遗言中曾说明他关于这方面的学术成果其重要性一点不亚于他以往的有关传统结晶学的研究。我们深信这一部分的论著的学术价值及理论意义将会得到历史的应有评价。

赞助《彭志忠论文选集》出版的单位：

中国地质大学（武汉）长江电镀金刚石钻头公司

中国地质大学（北京）X 光室

中国地质大学（北京）科研处

中国地质大学（武汉）测试中心 X 光室

中国地质大学（武汉）科研处

中国地质大学（武汉）测试中心粘土室

我们谨向上述单位致以最诚挚的谢意，并向负责筹款的吕录生同志、本选集编辑同志致谢。

参加本《选集》工作的有：

《彭志忠论文选集》筹备组成员：沈今川、马喆生、王根元、张建洪、施倪承。

论文选择、汇总和初审工作主要由马喆生和筹备组其它成员完成，此外还有西门露露、束今赋、陆琦。

沈今川、马喆生、张建洪、王根元等 9 人参加了中英文摘要和关键词的撰写，潘道钧主审了英文摘要。

中国地质大学（武汉）矿物教研室薛君治等 15 位教师参加了论文审读工作。

中国地质大学（武汉）、湖北区测队、中国地质大学（北京）绘图室承担了《选集》的绘图工作。

在此向上述单位及个人一并表示衷心的感谢！

《彭志忠论文选集》筹备组

1992 年 2 月 18 日

目 录

葡萄石的结构 (1959 年)	彭志忠 周公度 唐有祺	(1)
硅钡钛铌矿 (包头矿) 的晶体结构 (1960 年)		
.....	北京地质学院矿物教研室 X 光实验室	(9)
羟硅铍石的晶体结构 (1961 年)	彭志忠 龚夏生	(23)
钡铁钛石的晶体结构 (1963 年)	彭志忠 沈今川	(26)
塔菲石的晶体结构 (1963 年)	彭志忠 王奎仁	(30)
星叶石的晶体结构 (1963 年)	彭志忠 马喆生	(33)
硼镁石的晶体结构 (1964 年)	彭志忠 吴澄宇 张丕兴	(37)
香花石的晶体形态 (1964 年)	彭志忠 张荣英 张光荣	(41)
索伦石的晶体结构 (1974 年)	湖北地质学院 X 光实验室	(46)
纤钡锂石 $\text{BaMg}_2\text{LiAl}_3 [\text{Si}_2\text{O}_6]_2 (\text{OH}, \text{F})_2$ 及其晶体结构 (1977 年)		
.....	武汉地质学院 X 光实验室等	(61)
水碳硼石的晶体结构 (1977 年)	武汉地质学院 X 光实验室等	(81)
评我国近年来发现的铂族元素新矿物 (1978 年)	彭志忠 张建洪 西门露露	(86)
铁橄榄石-高铁铁橄榄石晶体结构中缺席的有序—无序现象		
及其成因探讨 (1979 年)	彭志忠	(97)
氟碳铈钡矿 (CEBAITE) 的晶体结构和钡-稀土氟碳酸盐的晶体化学		
(1979 年)	彭志忠 沈今川	(106)
我国发现的新矿物 (1981 年)	张建洪 彭志忠	(113)
碳铈钠石的晶体结构 (1982 年)	施倪承 马喆生 彭志忠	(126)
钡闪叶石的晶体结构和晶体化学 (1982 年)	彭志忠 张建洪 束今赋	(130)
结构矿物学的新成果 (1983 年)	彭志忠	(146)
矿物大孔洞骨架结构的分类 (1983 年, 1984 年)	彭志忠	(154)

无水碳酸盐矿物结构中阴阳离子有序—无序问题 (1984 年)	彭志忠 (162)
硅氧骨干的分类问题 (1984 年)	彭志忠 (172)
大青山矿的晶体结构 (1985 年)	西门露露 彭志忠 (188)
$\text{Pd}_5(\text{Sb}, \text{As})_2$ 矿物的晶体化学 (1985 年)	彭志忠 (194)
五次对称轴和准晶态的发现及其在结晶学、矿物学和地质学中	
的意义 (1985 年)	彭志忠 (200)
准晶体的构筑原理及微粒分数维结构模型 (1985 年)	彭志忠 (219)
沂蒙矿的晶体结构 (1985 年)	彭志忠 陆 琦 (233)
从氧离子最紧密堆积的观点研究氧化物矿物的晶体结构 (1986 年)	彭志忠 (238)
准晶格的推导与准晶体的微粒分数维结构模型 (1986 年)	彭志忠 (264)
含五次对称的准晶体的点群与单形 (1986 年)	彭志忠 (267)
准晶体分数维结构的发现及其在自然观方面的意义 (1986 年)	彭志忠 (273)
含五次对称的准晶格的推导及微粒分数维结构模型 (1988 年)	彭志忠 (276)
彭志忠学术成就简介 (附论文总目录)	(284)

Contents

Structure of Prehnite (1959)	Peng Zhizhong Zhou Gongdu Tang Youqi (1)
Crystal Structure of Baotite (1960)	X-Ray Laboratory of Beijing Geologic College (9)
Crystal Structure of Bertrandite (1961)	Peng Zhizhong Gong Xiasheng (23)
Crystal Structure of Bafertisite (1963)	Peng Zhizhong Shen Jinchuan (26)
Crystal Structure of Taaffeite (1963)	Peng Zhizhong Wang Kuiren (30)
Crystal Structure of Astrophyllite (1963)	Peng Zhizhong Ma Zhesheng (33)
Crystal Structure of Szaibelyite (1964) ...	Peng Zhizhong Wu Chengyu Zhang Peixing (37)
Crystal Form of Hsianghualite (1964)	
.....	Peng Zhizhong Zhang Rongyin Zhang Guangrong (41)
Crystal Structure of Suolunite (1974)	X-Ray Laboratory of Wuhan Geologic College (46)
Crystal Structure of Balipholite (1977)	X-Ray Laboratory of Hubei Geologic College (61)
Crystal Structure of Carboborite (1977)	
.....	X-Ray Laboratory of Hubei Geologic College et al. (81)
Discussion on Published Articles Concerned With the New Platinum-Group	
Minerals Discovered in China in Recent Years (1978)	
.....	Peng Zhizhong Zhang Jianhong Ximen Lulu (86)
A discussion on Order-Disorder of Deficiency in the Series of Fayalite-Ferrifayalite	
Crystal Structure and Its Genesis (1979)	Peng Zhizhong (97)
Crystal Structure of Cebaite and Crystal Chemistry of Barium-Rare Earth	
Fluo-Carbonate (1979)	Peng Zhizhong Shen Jinchuan (106)
New Minerals Discovered in China (1981)	Zhang Jianhong Peng Zhizhong (113)
Crystal Structure of Carbocernaite (1982) ...	Shi Nicheng Ma Zhesheng Peng Zhizhong (126)
Crystal Structure and Crystal Chemistry of Barytolamprophyllite (1982)	
.....	Peng Zhizhong Zhang Jianhong Shu Jinfu (130)
New Results of Structural Mineralogy (1983)	Peng Zhizhong (146)
Classification of Framework Structures with Large Cavities in Minerals	

(1983, 1984)	Peng Zhizhong (154)
Discussion on Order-Disorder of Anions and Cations in the Crystal Structures of	
Anhydrous Carbonate Minerals (1984)	Peng Zhizhong (162)
Classification of the Silicon-Oxygen Skeletons (1984)	Peng Zhizhong (172)
Crystal Structure of Daqingshanite (1985)	Ximen Lulu Peng Zhizhong (188)
Crystal Chemistry of $\text{Pd}_3(\text{Sb}, \text{As})_2$ Minerals (1985)	Peng Zhizhong (194)
Significance of the Discovery of the Five-Fold Symmetry Axis and the	
Quasicrystal in Crystallography, Mineralogy, and Geology (1985)	
.....	Peng Zhizhong (200)
Building Principles of Quasicrystal and the Particle Fractal Structural Model (1986)	
.....	Peng Zhizhong (219)
Crystal Structure of Yimengite (1985)	Peng Zhizhong Lu Qi (233)
Considering the Crystal Structures of Oxide Minerals From the View of Closest	
Packing of Oxygen Anions (1986)	Peng Zhizhong (238)
Deduction of the Quasicrystal Lattice and the Particle Fractal Structure Model (1985)	
.....	Peng Zhizhong (264)
Point Groups and the Single Forms of Quasicrystals with Five-Fold Symmetry (1986)	
.....	Peng Zhizhong (267)
Discovery of the Quasicrystal Fractal Structure and Its Significance on the	
Understanding of Natural Phenomena (1986)	Peng Zhizhong (273)
Deduction of the Quasicrystal Lattice and the Particle Fractal Structure Model (1988)	
.....	Peng Zhizhong (276)

葡萄石的结构

彭志忠 周公度 唐有祺

摘要 葡萄石的组成为 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。晶体的 Laue 对称性确定为 D_{2h}^+ 。正交晶胞的参数为 $a_0 = 0.464\text{nm}$, $b_0 = 0.55\text{nm}$, $c_0 = 1.84\text{nm}$ 。晶体的密度为 2.925g/cm^3 。正交晶胞中含有 $2\{\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$ 。晶体的可能空间群为 D_{2h}^+-Pncm 或 C_{2h}^+-Pnc2 。为推引阳离子在晶胞中各种可能的分布方式, 计算若干 Patterson 函数, 然后逐步按照对称性、空间考虑以及硅酸盐的其它晶体化学特点, 对阳离子和阴离子的位置作出安排, 从而得到一合理的试用结构。它具有 D_{2h}^+ 的对称性。最后, 按照这个模型计算电子密度分布函数 $\rho(x, z)$ 和 $\rho(y, z)$, 计算结果肯定了试用结构。葡萄石结构系由 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 OH^- 和 $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^{5-}$ 等离子组成, 其中层状硅氧骨干与 (001) 面平行, 相邻的骨干通过 Al^{3+} 离子结合。在结构中 Al 离子有两种配位: 一半在四面体中, 另一半为八面体配位。Ca 离子与 5 个氧原子和 2 个羟基配位。葡萄石中 $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^{5-}$ 的结构型式与一般层状硅氧骨干不同, 是一种架状层型。根据晶体结构可以解释葡萄石的各种性质。

关键词 葡萄石, 硅酸盐, 晶体结构, 架状层型

在硅酸盐矿物的结构中, 已经确定了不少代表性的结构型式, 阐明了很多矿物的组成和性能。然而仍有不少硅酸盐矿物, 按其组成和性能, 往往不能纳入已知的结构型式中。葡萄石就是这类矿物中引人注意的一种。

葡萄石的组成为 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。晶体属正交晶系, 其密度为 2.925g/cm^3 。晶体在 (001) 面上具中等解理。Martin^[1] 曾测得晶体的热电效应。Gossner 和 Mussnug^[2] 最先给出正交晶胞的参数:

$$a_0 = 0.465\text{nm};$$

$$b_0 = 0.552\text{nm};$$

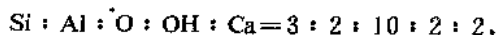
$$c_0 = 1.853\text{nm}。$$

他们应用回转法收集衍射数据, 并察觉 $0kl$ 中 $k+l$ 为偶数和 $h0l$ 中 l 为偶数的衍射条件。但由于衍射点 027 的出现, 他们否定 $0kl$ 中的系统消光, 从而认为空间群是 C_{2h}^+-Pnc2 。Strukturberichte^[3] 的编者在引录 Gossner 等的结果时认为不能忽视 $0kl$ 中 $k+l$ 为偶数的衍射条件, 从而将晶体的空间群定为 D_{2h}^+-Pncm 。

很多矿物学家曾根据以上的数据和其他性能, 对葡萄石的结构型式进行过研究和探讨。他们的讨论着重在葡萄石中硅氧骨架的型式和 Al 原子在结构中的配位型式等方面, 当然这两者是紧密联系的。

在硅氧骨干型式方面还未有定论。根据葡萄石的化学组成, Dana 矿物学教程^[4] 中认为葡萄石是酸性正硅酸盐 $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。Gossner 和 Mussnug 认为葡萄石是链型硅酸盐

$\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_2(\text{AlOH})(\text{AlO}_2\text{H})$ 。他的见解曾为 Бетехтин^[5]等所接受。Berman^[6]根据葡萄石具有板状晶形以及平行于底面的完好解理,将葡萄石归入脆云母族中。在自然界中,葡萄石与泡沸石经常共生,而且在前者的化学组成中:



从而 Niggli^[7]在其著作中将葡萄石归入泡沸石族中。

对于葡萄石中铝原子的配位型式问题,各学者的见解还很不一致。显然,如将葡萄石归入泡沸石族,则全部铝原子应进入硅氧骨干的四面体中。但在 Strunz^[8]矿物表中,将全部铝原子都放在配位八面体中。这样,在葡萄石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 中,应该存在一种以上的硅氧骨干。Белов^[9]比较葡萄石与绿帘石^[10]、黑柱石^[11]、黝帘石^[12]等矿物时,认为葡萄石与后三者相仿,亦系由周期为 0.56nm 的 AlO_6 八面体链组成。Winchell^[13]从晶体光性的研究中发现,葡萄石内部部分铝原子可为铁取代,从而认为其中当含有配位八面体 AlO_6 并猜测葡萄石具有层型结构。Соболев^[14]根据葡萄石的相对密度和折光率介于泡沸石和绿帘石之间以及它在盐酸中难以溶解等性能,推测葡萄石结构中有一半铝原子处在八面体配位中,另一半则在硅氧骨架的四面体中。根据结构式 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$,他猜测葡萄石具有层型或双环型硅氧骨干。

在本工作中,葡萄石的结构已予测定。结果显示,葡萄石中的硅氧骨干不能纳入已知的各种硅氧骨干型式中。从葡萄石的结构可阐明它的组成与性能。

1 晶体外形和衍射数据

本工作中所用葡萄石标本产于德国。标本曾经光学性质和 Dabye-Scherrer 图的鉴定。晶体属正交晶系,其外形约如图 1。晶体的三个单形各为斜方柱 $m\{110\}$,轴面 $a\{100\}$ 和 $c\{001\}$,而 $(110) \wedge (1\bar{1}0) = 80^\circ 4'$ 。在晶面 (100) 上有平行于 b 的条纹。晶体具有平行于 (001) 的中等解理。

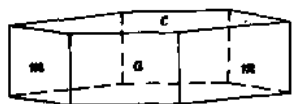


图 1 晶体的外形

单形 $a\{100\}$ 、 $c\{001\}$ 和 $m\{110\}$

按晶体外形,我们用偏光显微镜选取若干合用的晶体,所选晶体的直径不超过 0.1mm。应用 $\text{CuK}\alpha$ 射线摄取各收集 $h0l$, $0kl$, $1kl$ 和 $2kl$ 等衍射的等倾斜 Weissenberg 图。晶体的 Laue 对称性确定为 D_{2h} 。从回摆图和 Weissenberg 图引出晶胞参数:

$$a_0 = 0.464 \pm 0.002 \text{ nm};$$

$$b_0 = 0.550 \pm 0.002 \text{ nm};$$

$$c_0 = 1.840 \pm 0.006 \text{ nm}.$$

Weissenberg 图经指标化后肯定,在 $0kl$ 中 $k+l$ 为偶数和 $h0l$ 中 l 为偶数的衍射点才出现。Gossner 等提及的衍射点 027 肯定未出现。根据系统消光,晶体的空间群确定为 $D_{2h}^1 - Pnca$ 或 $C_{2h}^2 - Pnc2$ 。晶胞中含 $2\{\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$ 。晶体密度的计算值为 2.88 g/cm^3 。

衍射强度系用多重胶片目测法取得。数据经过各种因子修正后还进行了还原。

2 结构的测定

2.1 重原子按等同点系的安排

每一晶胞含 $2\{\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$,其中钙、铝和硅原子序数较高,本文中称为重原子。晶

体是否具对称中心,尚未确定。为不损害一般性,我们不妨先按 C_{2h}^2-Pnc2 安排重原子。在空间群 C_{2h}^2-Pnc2 中共有 3 种等同点系,其 Wyckoff 记号各为 a, b 和 c 。现设各等同点系的坐标为:

$$4c: x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z,$$

$$2b: \frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z,$$

$$2a: 0, 0, z; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z,$$

坐标轴系的原点放在二重旋转轴 2 上,而滑移面 a 和 c 各为平面 $x=0, \frac{1}{2}$ 和 $y=\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ 。晶胞中 14 个重原子可按下列 4 种情形分解为若干套等同点系。

(I)	(II)	(III)	(IV)
4 c	4 c	4 c	2 a
4 c	4 c	2 a	2 a
4 c	2 a	2 a	2 a
2 a	2 a	2 a	2 a
	2 a 或 b	2 a 或 b	2 a 或 b
		2 a 或 b	2 a 或 b
			2 a 或 b

2.2 重原子的 y 坐标

图 2 示 Patterson 投影 $P(v, w)$ 。在图中各峰都集中在 $v=0, 1/4, 1/2, 3/4$ 等线上。这样,结构中的重原子应分布在 $y=0, 1/4, 1/2, 3/4$ 等线上。分布在 $y=1/4, 3/4$ 上的原子必须是按等同点系 c 安排的原子。因此, IV 可以不予考虑。

当然,分布在 $y=0, 1/2$ 上的原子也可按等同点系 c 安排。我们可以根据 Patterson 函数中的情况排除这可能性^①。现在的问题是究竟有几套按等同点系 c 安排的原子分布在 $y=1/4, 3/4$ 上?最后,我们肯定这样的原子只有一套。

综上所述,在不损害一般性的条件下,14 个重原子可分解为下列 6 套等同点系。

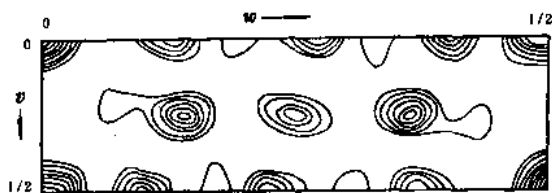


图 2 Patterson 投影 $P(v, w)$

① 每套这样的原子会产生下列 Harker 峰:

u	v	w
$2x$	0	0
$2x$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	0	0

而在 Patterson 函数 $P(u, 0, w)$ 中, $w=0$ 的线上只于 $u=0$ 和 $\frac{1}{2}$ 各有一峰,从而 x 不是 0,就应是 $\frac{1}{4}$ 。若 $x=0$ 时,这一套原子就不是按等同点系 c 而按 a 或 b 安排的。若 $x=\frac{1}{4}$ 时,这一套原子 $(\frac{1}{4}, 0, z)$ 就会与按等同点系 a 中原子 $(0, 0, z')$ 产生非 Harker 峰于 $(\frac{1}{4}, 0, z-z')$ 。但在 $P(\frac{1}{4}, v, w)$ 中并未出现这种峰。

$$M: x, \frac{1}{4}, z; x, \frac{3}{4}, z; x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z$$

$$M_1: 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, 0, z_1; 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_1$$

$$M_2: 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, 0, z_2; 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_2$$

$$M_3: 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, 0, z_3; 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_3$$

$$M_4: 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, 0, z_4; 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_4$$

$$M_5: 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, 0, z_5; 0 \text{ 或 } \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z_5$$

2.3 重原子的 z 坐标

根据 Patterson 投影 $P(v, w)$ 可以引出图 3 中的 7 套等同点系, 其中有一套等同点系 a 或 b 显然是虚的。现在的问题是, 究竟那一套是虚的? 鉴于在 $P(v, w)$ 中 $1/4, 1/4$ 处的峰比它右边和左边的峰要低, 我们初步认为, 图 3 中等同点系 M_0 上大概并无原子。为确定这一点, 我们曾根据图 3 按空间群 C_{2h} 计算 $\rho(y, z)$ 。计算结果完全肯定上面的推论。

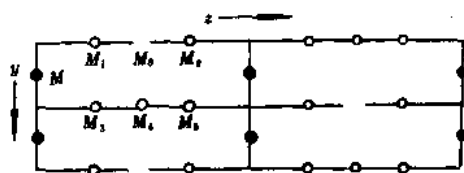


图 3 重原子在(100)面投影中的分布

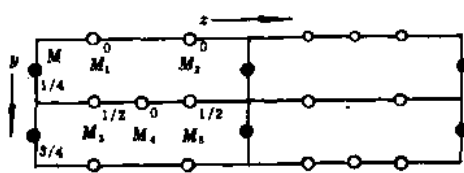


图 4 重原子的 x 坐标

2.4 重原子的 x 坐标

据 Patterson 函数中的情况, 等同点系 M 的 $x=1/4$ ^①。等同点系 M_1, M_2, M_3, M_4 和 M_5 的 x 坐标可根据下面的空间考虑在 0 和 $1/2$ 中取舍。结果见图 4。

2.5 重原子的辨认, 关于氧原子位置的线索

全部重原子的坐标值已初步引出。目前还剩两个问题。第一, 分布在各等同点系中的重原

① 等同点系 M 应产生下列 Harker 峰:

u	v	w
$2x$	$\frac{1}{2}$	0
$2x$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0	0	$\frac{1}{2}$
0	0	0

从 $P(u, w)$ 中可见, $x=0$ 或 $1/4$ 。若 $x=0$ 时, M 与等同点系 M_1 产生非 Harker 峰于 $(0, \frac{1}{4}, z-z_1)$ 。但在 $P(0, v, w)$ 中并无相称的峰。因此, 等同点系 M 的 $x=1/4$, 而 M 与 M_i 间的非 Harker 峰 $(1/4, 1/4, z, z_i), i=1, 2, 3, 4, 5$ 确在 $P(1/4, v, w)$ 中出现。