道马矿晶体结构测定

丁奎首
(中国科学院地质研究所)

贺存恒　　郑启泰
(中国医学科学院基础医学研究所)　(中国科学院生物物理研究所)

道马矿系近年来在我国首次发现的一种新矿物，经电子探针多次分析，确定其化学式为 $PtCuAsS_2$[1,2]. 这是一种极为罕见的硫砷化合物，应用单晶X射线衍射法测定道马矿的晶体结构，以期阐明其结构特征.

一、实　验

道马矿的单晶为薄片状结晶. 应用魏森堡照相法，最初确定其劳埃对称型为 mmm，衍射消光规律为：hkl，$k+l=2n$；hol，$h=2n$，由此确定其可能的空间群为 $Ama2$ 或 $Amam$. 由派特逊图及E-图分析，最后确定空间群应为 $Aa(C_s^1-C_c)$，属单斜晶系. 晶胞参数为：$a=5.852$ Å，$b=15.876$ Å，$c=3.756$ Å，$\beta=90°$. 晶胞内分子数 $Z=4$，计算密度 $D_x=7.598$ gcm^{-3}. 并以该晶胞参数修订了原粉末衍射数据(表1).

用 PW-1100 四圆衍射仪收集衍射强度数据，晶体大小为 0.28 × 0.19 × 0.04mm. 收集条件为：$M_0K\alpha$ 辐射，石墨单色器，θ 范围：3°—25°，独立衍射点为354个. 由威尔逊统计获得 $B=0.72$ Å^2，$K=3.722$.

二、结构测定

应用直接法（MULTAN, 1974）测定结构振幅位相. 选取 $|E|\geqslant 1.0$ 共52个衍射点，相应的 Σ_2 关系式(取 $|E_{h'}\cdot E_h\cdot E_{h-h'}|=1$) 为246个. 由收敛图确定起始套反射点（表2），由此获得十六个可能解. 按联合品质因数值并参照起始套位相与收敛位相的符合程度，获得显示正确解的一套位相值，在相应的 E-图上得到 Pt，Cu，As，S_1，S_2 五个原子的位置，坐标参数如表3.

由上述参数计算三维电子密度（图1），$R=0.36$.

分析结果表明，Pt 原子位于八面体中心，其配位原子为 S_1，S_2，As；As 原子位于四面体中心，其配位原子为 Pt，S_2；Cu 原子位于另一类四面体中心，其配位原子为 S_1，S_2；而 S_1，S_2 原子分别占有其它两类四面体中心，其配位原子分别为 Pt，Cu 与 Pt，Cu，As(图2).

本文 1980 年 4 月 24 日收到.

表 1　道马矿粉末衍射数据

实验条件：CuKα 辐射，35KV、30mA，相机 ϕ114.6mm，曝光 8 小时

线　序	hkl	I	$d_{(实测)}$(Å)	$d_{计算}$(Å)
1	020	5	7.95	7.938
2	120	3	4.71	4.710
3	140	6	3.29	3.284
4	031	2	3.06	3.062
5	200	10	2.93	2.926
6	131	4	2.72	2.713
7	160	2	2.40	2.410
8	240	3	2.35	2.355
9	151	<1	2.24	2.240
10	231	<1	2.13	2.115
11	080	1	1.98	1.984
12	260	2	1.96	1.962
13	071	2	1.94	1.941
14	320	2	1.89	1.894
15	251	3	1.86	1.867
16	022	3	1.82	1.827
17	122	5	1.73	1.744
18	311	2	1.72	1.720
19	042	3	1.70	1.697
20	142	5	1.63	1.630
21	202	2	1.58	1.580
22	062	2	1.53	1.531
23	400	2	1.46	1.463
24	2.10.0	1	1.39	1.395
25	440	1	1.37	1.372
26	431	2	1.32	1.320
27	342	4	1.28	1.280
28	451	<1	1.25	1.252
29	391	2	1.23	1.235
30	113	1	1.22	1.220
31	033	3	1.21	1.218
32	2.12.0	1	1.20	1.205
33	133	3	1.19	1.192
34	1.10.2	3	1.18	1.189
35	402	≪1	1.15	1.154
36	422	2	1.14	1.142
37	540	2	1.12	1.122
38	1.14.0	3	1.11	1.113
39	531	2	1.09	1.093
40	2.13.1	3	1.08	1.079
41	1.12.2	<1	1.06	1.063
42	462	3	1.05	1.057
43	313	<1	1.05	1.051
44	3.10.2	≪1	1.03	1.029
45	0.15.1	2	1.01	1.018
46	193	5	1.00	1.005
47	3.13.1	1	0.998	0.9979
48	522	4	0.989	0.9856
49	542	2	0.963	0.9636
50	562	5	0.930	0.9299

表2　起始套

指　标	位 相 值	正　确　解	
		起始位相	收敛位相
4 6 0	360°	360°	360°
6 2 0	360° Σ_1	360°	360°
6 0 0	180° Σ_1	180°	180°
6 8 0	360° Σ_1	360°	360°
2 3 1	360° 原点	360°	360°
5 4 0	360° 原点	360°	360°
2 0 2	45°,135°,225°,315°,	225°	218°
3 1 1	45°,135°,对映体	45°	19°
3 4 0	180°	180°	180°

表　3

原　子	X	Y	Z
Pt	0.250	0.180	0.053
Cu	0.249	0.454	0.052
As	0.867	0.230	0.052
S_1	0.650	0.416	0.050
S_2	0.650	0.116	0.050

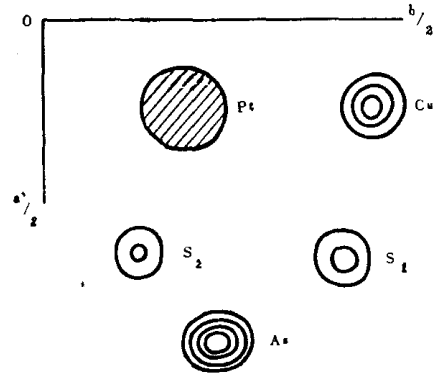

图1　道马矿三维电子密度图

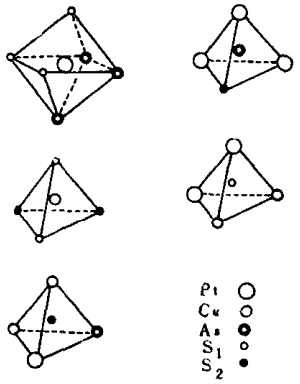

图2　道马矿原子配位多面体图

道马矿的晶体对称性，由于 Pt、Cu 原子在晶胞中的位置取值为 (1/4, Y, 0)，在加权倒易空间中附加了 m 对称性[即 $I(hkl) = I(\bar{h}kl)$]，从而出现赝对称性变为正交晶系，在 E 图中，As，S_1，S_2 原子是以如下形式的双解出现的：

$$x\ y\ z,\ 1/2-x,\ y,\ z.$$

若以 Aa 空间群计算，采用三维派特逊分析，由于 Pt 原子坐标采取特殊值，附加赝二次对称轴，这同样导致了 As，S_1，S_2 原子位置的另一种形式的双解[3]

$$x\ y\ z,\ 1/2-x,\ y,\ \bar{z}.$$

但由于道马矿结构中所有的原子其 z 坐标均近似取值为零，因此由伪正交晶系 $Ama2$ 的 E-图与 Aa 空间群的三维派特逊分析所得到的双解形式均变为

$$x\ y\ 0;\ 1/2-x,\ y,\ 0.$$

这是道马矿晶体结构分析中的一个重要特点.

三、结　语

1. 结构分析的结果确认道马矿属于 A_2BX_2 类型的新矿物. 迄今，尚未见任何一种硫砷化合物与之类同.

2. 道马矿晶体结构属于一种新的结构. 尽管与之相似的矿物有硫砷铅铜矿($PbCuAsS_3$)[4]、辉砷铜矿 ($CuAsS$)[5] 及硫铜锑矿 ($CuSbS_2$)[6] 等，但结构却不相同. 如在 $PbCuAsS_3$ 中，Pb 组成了 $Pb-S_6$ 八面体；Cu 组成了 $Cu-S_4$ 四面体；As 组成了 $As-S_3$ 三方锥，而在道马矿中，Pt，Cu，As，S 原子是以八面体与四面体配位形式出现的，此即成为该矿物结构的主要独特之处.

有关道马矿的晶体结构细节将另文报道.

致谢：於祖相同志提供了样品，伍伯牧、窦士琦同志协助收集数据，高维安、刘淑华同志编制了部分计算程序，谨致谢意.

参　考　文　献

[1] 於祖相等，地质学报，1974，2：202.
[2] 於祖相等，地质学报，1978，4：320.
[3] 郑启泰，物理学报，**29** (1980)，533.
[4] Hellner, E., Leineweber, G., *Z. Kristallogr.*, **107** (1956), 150.
[5] Craig, D. C., Stephenson, N.C., *Acta Cryst.*, **19** (1965), 543.
[6] Hofmann, W., *Z. Kristallogr.*, **84**(1933), 177.