

(Fe₄Cr₄Ni)₉C₄的晶体结构*

施倪承** 马生 熊明 代明泉

(中国地质大学 X 射线衍射实验室, 北京 100083)

白文吉 方青松 颜秉刚 杨经绥

(中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

摘要 (Fe, Cr, Ni)₉C₄是一种(Fe, Cr, Ni)与C化合而成的金属碳化物矿物, 产于西藏罗布莎蛇绿岩块铬铁矿床中. 经晶体结构测定确定其晶体化学式为: (Fe_{4.12}Cr_{3.84}Ni_{0.96})_{8.92}C_{3.70}, 简化的化学分子式为(Fe₄Cr₄Ni)₉C₄. 该矿物属六方晶系, 空间群为P6₃ m c, Z = 6, 计算比重 $D_x = 7.089 \text{ g/cm}^3$. Fe, Cr, Ni各有其不同的晶体化学位置, 配位数近似于 12, 形成带折皱的堆积层与平的堆积层的互层结构. 部分金属原子具有缺位结构. Fe, Cr, Ni原子间的键长为 0.2525~0.2666 nm, C与Fe, Cr, Ni原子之间的距离为 0.1893~0.2169 nm. C的配位数为 6, 充填于Fe, Cr, Ni金属原子间构成三方柱配位多面体. 该配位多面体以共角顶或共棱方式相互连接构成了一种新型的金属碳化物结构.

关键词 西藏罗布莎 金属碳化物 晶体结构

罗布莎豆荚状铬铁矿床位于印度河-雅鲁藏布江缝合线处出露的罗布莎蛇绿岩块中^[1]. 铬铁矿体的围岩为方辉橄榄岩. 在方辉橄榄岩及铬铁矿床中已发现了大量地幔矿物. 其中已发现的金刚石约 120 颗^[2]. 并发现了大量的单质金属及金属互化物. 主要是Au, Cu, Fe, Ni, Cr, Al, W, Zn, Pb, Sn, Os, Ir, Ru, C 的金属单质及其互化物. 其中碳元素除形成金刚石、石墨外还与其他金属元素Fe, Cr, Ni, Ti, W等形成多种金属碳化物. 本次研究发现的(Fe, Cr, Ni)₉C₄ 就是该地区许多种碳与过渡族金属元素形成的化合物中的一种.

1 实验

本次研究的 Fe, Cr, Ni 的碳化物是在铬铁矿石的人工重砂中获得的, 样品为黑色, 颗粒大小为 0.02 ~ 0.06 mm. 对该区铬铁矿中的 Fe-Cr-Ni-C 的金属碳化物进行了大量的化学成分分析. 分析是由北京矿冶研究院陶淑风高级工程师测定的. 使用日立(HITACHI)S-350 型扫描电子显微镜加一台牛津(OXFORD)INCA 能谱仪进行的. 工作条件 20 KV, 工作距离 15 mm. 用 Co 标样校正. 本次研究的金属碳

2003-07-24 收稿, 2003-11-04 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 49972073, 40242013)

** E-mail: shinicheng@a-1.net.cn

化物中各元素的变化范围(质量百分数) Fe 为 1.81~76.67; Cr 为 11.03~87.33; Ni 为 3.80~18.18; C 为 7.06~8.70. 分析表明, 尽管过渡族金属元素含量变化幅度较大, 但各样品过渡族金属元素总量与碳元素的含量比基本上是恒定的. 即过渡族金属元素(Fe, Cr, Ni)与碳(C)的原子比约为 7:2~7:3. 对于本次进行 X 射线晶体学研究的样品预先进行了上述方法的化学成分的测定, 测得的数据(质量百分数): Fe 为 51.34; Cr 为 28.13; Ni 为 11.83; C 为 8.70. 这个数据与晶体结构计算出的各元素的原子数比较接近, 个别元素略有差别可能是电子探针的测点化学成分与整个晶体颗粒平均化学成分不完全一致所致. 本次研究样品的 X 射线晶体学实验是在中国地质大学(北京)X 射线衍射实验室进行的. 选取了 0.15 mm × 0.20 mm × 0.06 mm 的晶体安装到德国 Bruker 公司生产的带有 CCD(电子耦合探测器)系统的 SMART APEX X 射线单晶衍射仪的测角仪上. 用 Matrix 程序测得晶胞参数后用 Hemisphere 程序收集半球衍射数据, 用半球数据进行处理及最小二乘修正后计算出精确的晶胞参数, 对衍射数据进行指标化后求得以下晶体学参数:

晶系: 六方晶系;

空间群: $P6_3mc$

晶胞参数: $a=b=1.3839(2)$ nm, $c=0.44960(9)$ nm,
 $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

晶胞体积: $V=0.7457(2)$ nm³

分子数 $Z=6\{(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4\}$

计算密度: $D_{(\text{calc})}=7.089$ g/cm³

采用 Bruker SMART APEX CCD 系统的实验条件为: 扫描宽度 $\Delta\omega=\Delta\phi=0.3^\circ$, 每幅扫描时间 30 s, 收集数据范围 $(2\theta)9.00^\circ\sim 67.38^\circ$, 倒易空间中 hkl 的范围为: $-21 \leq h \leq 20$, $-20 \leq k \leq 21$, $-4 \leq l \leq 6$. 共收集了 6573 个衍射. 晶胞参数修正时选用了 $I > 2\sigma(I)$ 的所有衍射. 进行了 LP 因子及背景效应的校正(Bruker 公司 SAINT 程序). 用 SADABS(G. Sheldrick, 未公布程序, Bruker 公司提供)进行了经验吸收校正. 最终修正时对等效反射进行了合并. 晶体结构解析采用了 SHELEX 97 程序. 对各原子进行了坐标、占位度、各向同性及各向异性温度因子的最小二乘修正. 最

终修正结果为: $R_1[I > 2\sigma(I)]=0.079$, $WR_2=0.1777$, $\text{Goodness-of-fit}(F^2)=0.835$, 差值电子密度中 $\Delta\rho_{\text{max}}=0.006229$ enm³, $\Delta\rho_{\text{min}}=-0.002897$ enm³, 各原子的坐标参数、各向同性温度因子及占位度修正结果见表 1, 原子间键长见表 2.

表 1 (Fe, Cr, Ni)₉C₄ 原子坐标($\times 10^4$)、占位度($\times 10^4$)及各向同性温度因子($0.1 \text{ nm} \times 10^3$)

原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	占位度(Occ)	<i>U</i> _{eq}
Cr1	1226(3)	10613(2)	6060(11)	5000	8(1)
Cr2	4384(2)	8767(3)	-160(9)	4666(9)	1(1)
Cr3	4392(2)	10622(2)	-219(8)	9525(7)	2(1)
Fe4	3329(6)	11665(3)	7964(11)	4771(11)	2(1)
Fe5	3333	6667	8111(15)	1610(15)	6(3)
Fe6	2281(4)	9557(3)	7899(5)	10000	7(1)
Fe7	2274(3)	7726(3)	8063(7)	4210(7)	1(1)
Ni8	2726(2)	7274(2)	3049(6)	4778(6)	5(1)
C1	3947(14)	10948(16)	-4310(60)	8528(61)	11(6)
C2	4006(10)	8010(20)	5680(70)	5000	17(6)
C3	1850(20)	10926(12)	10120(60)	5000	5(5)

(Fe, Cr, Ni)₉C₄ 晶体结构中的重原子 Fe, Cr, Ni 由 SHELEX 97 程序的直接法首先获得, 碳原子是经过多次的差值傅里叶合成后得到的. 由于 Fe, Cr, Ni 均为过渡族元素, 原子序数很接近, 因此完全根据傅里叶合成图中的峰重来指派是有困难的. 本次研究除考虑峰重外还考虑了原子间的键长数据及化学分析结果综合多种因素才加以确定的. 多次的原子参数的最小二乘修正揭示了部分原子存在缺位情况. 根据原子的占位度修正计算出该矿物的晶体化学分子式为: $(\text{Fe}_{4.12}\text{Cr}_{3.84}\text{Ni}_{0.96})_{8.92}\text{C}_{3.70}$, 简化的晶体化学分子式为 $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$, 晶胞中的分子数 $Z=6$.

2 结构的描述

(Fe₄Cr₄Ni)₉C₄ 从金属学的分类来说属于过渡族金属元素与非金属元素(氢、碳、氮、硼、硅)所形成的金属碳化物^[3]. 一般说来如非金属原子与金属原子之间的半径比大于 0.59 时可形成复杂的结构. 如碳素铁中的 θ 相(Fe₃C), ε 相(Fe_{2.3}C), χ 相(Fe₂₀C₉)等. 显然(Fe₄Cr₄Ni)₉C₄ 与上述碳素铁晶体结构有一定的相似性. 由表 2 的键长数据可以看出, Fe, Cr, Ni 金属原子的配位数几乎全部为 12(其中约有九个键长为金属原子间的, 另外 3 个为金属原子与碳原子之间的键

表 2 $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni})_9\text{C}_4$ 的键长数据 ($\times 10^{-1} \text{ nm}$)^{a)}

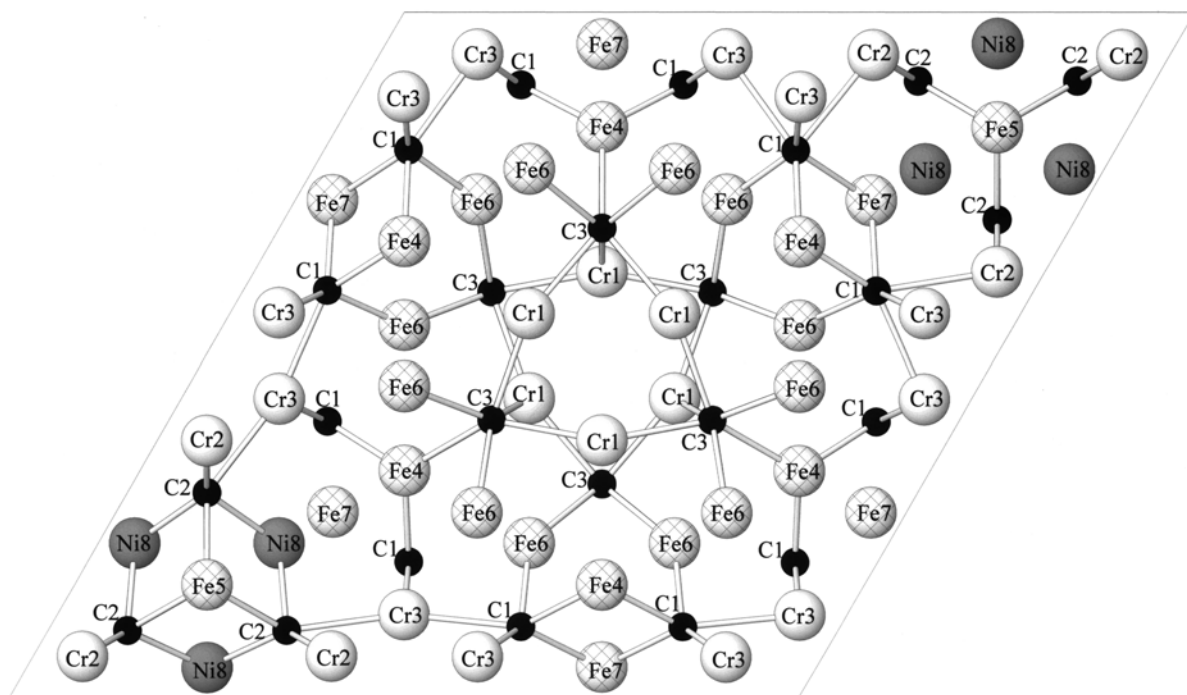
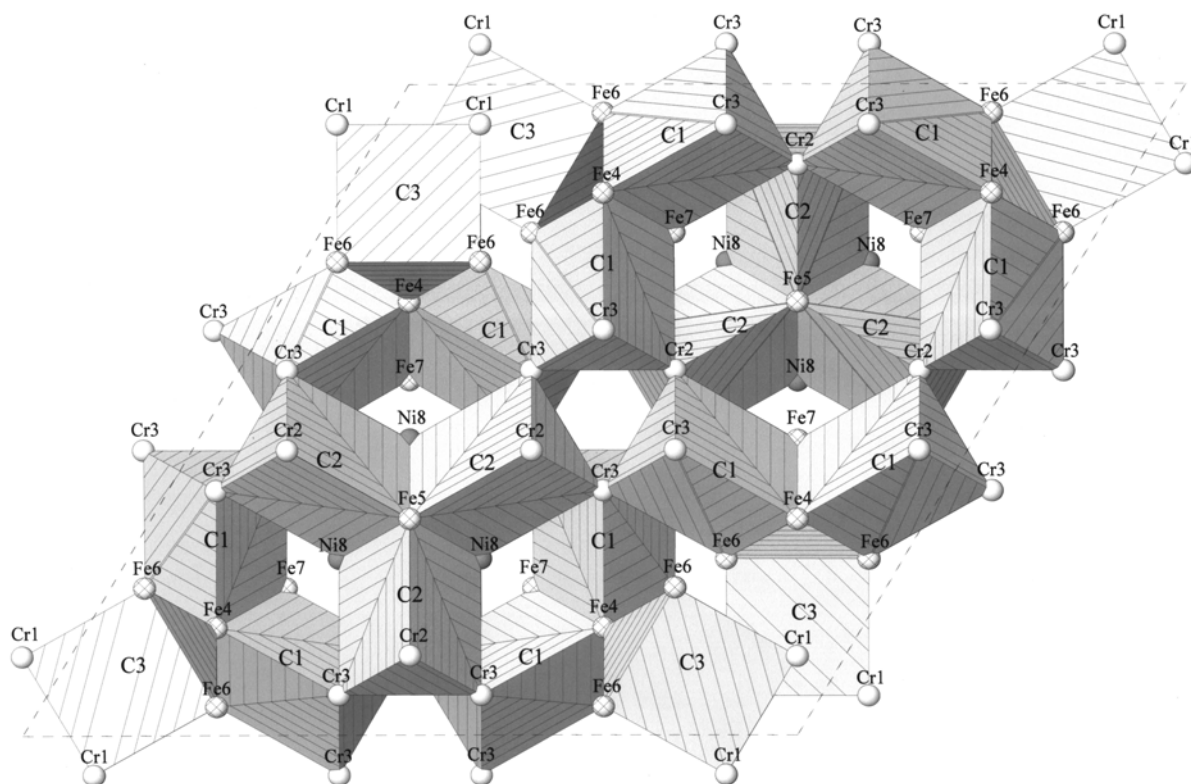
配位原子	键长	配位原子	键长	配位原子	键长	配位原子	键长
Cr1		Cr2		Cr3		Fe4	
-C3	1.973(28)	-C2(17)	2.081(29)	-C1	2.059(26)	-C1(7)	1.898(21)
-C3(5)	1.999(23)	-C1 $\times 2$	2.175(17)	-C1(16)	2.101(19)	-C1(14)	1.899(21)
-C3(3)	2.004(23)	-Cr3 $\times 2$	2.561(4)	-C2(11)	2.114(19)	-C3	2.017(32)
-Cr1 $\times 2$	2.545(7)	-Ni8	2.622(3)	-Cr3(13)	2.545(5)	-Fe6	2.526(5)
-Fe6 $\times 2$	2.619(6)	-Ni8(22)	2.623(3)	-Cr2	2.561(4)	-Fe6(19)	2.527(5)
-Fe6(19)	2.662(5)	-Fe5(17)	2.635(4)	-Fe6(15)	2.604(5)	-Ni8(6)	2.544(8)
-Fe6	2.662(5)	-Fe7(17)	2.652(4)	-Fe7(5)	2.638(3)	-Fe7(5)	2.642(7)
-Fe4	2.661(8)	-Fe7(21)	2.654(4)	-Ni8(5)	2.639(3)	-Cr3(7)	2.651(4)
-Cr1 $\times 2$	2.686(2)	-Cr3(16)	2.622(4)	-Fe4(17)	2.652(4)	-Cr3(14)	2.652(4)
		-Cr3(12)	2.663(4)	-Cr2(11)	2.663(4)	-Fe6 $\times 2$	2.658(5)
				-Fe6(17)	2.667(5)	-Cr1	2.662(8)
				-Cr3(15)	2.698(2)		
Fe5		Fe6		Fe7		Ni8	
-C2 $\times 3$	1.946(5)	-C1(25)	1.935(23)	-C1(25)	1.981(22)	-C2	1.941(21)
-Fe7 $\times 3$	2.542(6)	-C3(3)	2.069(22)	-C1(24)	1.983(22)	-C2(8)	1.939(21)
-Cr2 $\times 3$	2.635(4)	-C1(7)	2.359(20)	-C2(8)	2.471(15)	-Fe7(17)	2.941(4)
-Ni8 $\times 3$	2.655(7)	-C3	2.458(14)	-Ni8(7)	2.491(4)	-Fe7	2.502(4)
		-Fe6 $\times 2$	2.486(3)	-Ni8	2.502(4)	-Ni8 $\times 2$	2.523(9)
		-Fe4	2.526(5)	-Fe6	2.527(5)	-Fe4(3)	2.544(8)
		-Fe7	2.527(5)	-Fe6(18)	2.528(5)	-Cr2	2.622(3)
		-Fe6(18)	2.543(8)	-Fe5	2.542(6)	-Cr2(8)	2.623(3)
		-Cr3(16)	2.604(5)	-Cr3(16)	2.636(3)	-Cr3(16)	2.638(3)
		-Cr1(4)	2.620(6)	-Cr3(4)	2.638(3)	-Cr3(4)	2.639(3)
		-Fe4(3)	2.659(5)	-Fe4(4)	2.642(7)	-Fe5(17)	2.655(7)
				-Cr2(7)	2.652(4)		
C1		C2		C3			
-Fe4(17)	1.899(20)	-Ni8	1.941(21)	-Cr1	1.973(28)		
-Fe6(20)	1.935(22)	-Ni8(22)	1.939(21)	-Cr1(4)	1.999(23)		
-Fe7(23)	1.983(22)	-Fe5	1.946(26)	-Cr1(6)	2.004(23)		
-Cr3	2.058(26)	-Cr2(7)	2.081(29)	-Fe4	2.017(31)		
-Cr3(15)	2.101(18)	-Cr3(12)	2.114(19)	-Fe6(16)	2.065(22)		
-Cr2(11)	2.175(17)	-Cr3(16)	2.116(19)	-Fe6(6)	2.069(22)		

a) 原子的等效操作: (1) $-y+1, x-y+2, z$; (2) $-x+y-1, -x+1, z$; (3) $y-1, -x+y, z-1/2$; (4) $y-1, -x+y, z+1/2$; (5) $x-y+1, x+1, z-1/2$; (6) $x-y+1, x+1, z+1/2$; (7) $x, y, z+1$; (8) $-y+1, x-y+1, z$; (9) $-y+1, x-y+1, z+1$; (10) $-x+y, -x+1, z+1$; (11) $-x+1, -y+2, z-1/2$; (12) $-x+1, -y+2, z+1/2$; (13) $-x+y, y, z$; (14) $x, x-y+2, z+1$; (15) $x-y+1, -y+2, z-1/2$; (16) $x-y+1, -y+2, z+1/2$; (17) $x, y, z-1$; (18) $-y+1, -x+1, z$; (19) $x, x-y+2, z$; (20) $x-y+1, -y+2, z-3/2$; (21) $-x+y, -x+1, z-1$; (22) $-x+y, -x+1, z$; (23) $x-y+1, x+1, z-3/2$; (24) $y-1, -x+y, z+3/2$; (25) $x-y+1, -y+2, z+3/2$

长)。尽管Fe, Cr, Ni金属原子半径略有差异,但从堆积的倾向来看仍属于密堆积范畴。碳原子充填于金属原子空隙之间构成金属碳化物。 $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$ 中各原子的分布及碳与金属原子成键状况如图1所示,配位多面体分布如图2所示。从表2的键长数据可以看出,金属原子Fe, Cr, Ni之间皆可成键,其键长范围约为0.2486~0.2698 nm。其中Cr-Cr键长略大于Fe-Fe及Ni-Ni键长。对Cr原子堆积层进行考察发现它们并不是分布在一个平面上(图3)。这种情况与Fasiska等人^[4]所描述的 Fe_3C 中的带皱紧密堆积层的结构十分相似。但是对本矿物的晶体结构进行具体分析时发现,

它们不属于经典理论中的六方或立方最紧密堆积。如果将与碳成键的配位多面体在图中表示出来,则就可发现该配位多面体的形状既不是四面体也不是八面体,而是一种配位数为6的三方柱(如图2)。这种三方柱配位多面体的出现显然说明了碳原子半径与金属原子半径的比值已经足够地大,破坏了单纯由金属原子组成的等大球堆积状况,从而形成了较为复杂的晶体结构。

与Fasiska等人^[4]所描述的 Fe_3C 的结构相似,本次研究的 $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$ 的晶体结构也是以金属原子Fe, Cr, Ni与C形成的三方柱配位多面体为特征的。

图 1 $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$ 中的原子排列图 2 $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$ 中三方柱配位多面体的分布

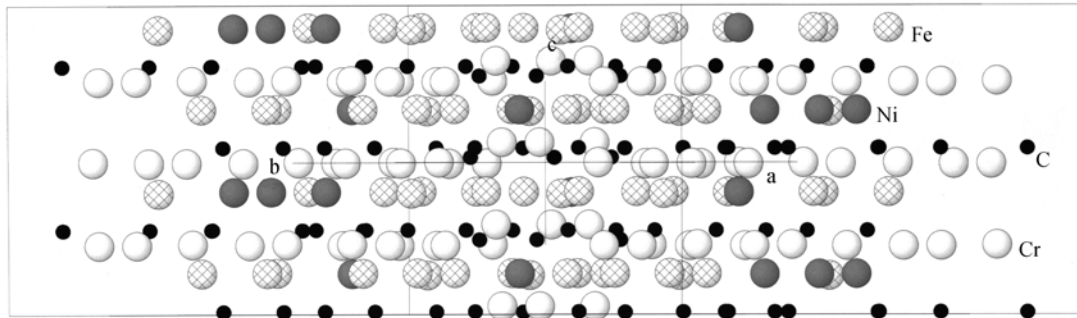


图 3 $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$ 中平层(Fe, Ni原子)与折皱层(以浅色球(Cr)及黑球(C)表示)的分布

将三方柱配位多面体作为该晶体结构的基本堆积模块, $(\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Ni})_9\text{C}_4$ 可用以下方式进行描述:

(1) 由图 2 左下方的三次轴中心(Fe5)可看出, 三方柱底面堆积层是由等边三角形(Ni8Ni8Ni8)及矩形(Ni8Cr3Cr3Ni8)组成. 作为三方柱底面之上的堆积层, 在 3 个 Ni8 原子空隙之上堆积的是 Fe5, 底面两个 Cr3 的上方堆积的是 Cr2, 堆积层中 Fe5 和 Cr2 的连线构成了三方柱的一根棱, 该棱与底面的连线构成了三方柱.

(2) 在三方柱底面及叠加于底面的由 Fe5 及 Cr2 构成的堆积层之间分布着碳原子层, 对于由 Fe5, Cr2, Ni8, Cr3 构成的三方柱, 碳原子(C2)位于三方柱中心.

(3) 由于 C2 三方柱中的原子 Fe5 位于三次轴上, 则通过旋转操作形成了彼此共棱的呈放射状的三方柱聚合体.

(4) C2 三方柱聚合体以共角顶方式与彼此共棱的两个 C1 三方柱相连接.

(5) C1 三方柱又以共角顶方式与 C3 三方柱相连, 从而构成了晶体结构整体.

金属碳化物与金属单质、合金及填隙化合物在晶体结构上的不同之处在于: 由于大量的碳原子的进入, 使整个结构偏离等大球最紧密堆积模式. 但对于呈三方柱配位的金属碳化物, 金属原子间依然保持着比较紧密的排列. 如在本矿物晶体结构中 Fe, Cr, Ni 原子之间的距离大部分均在 0.252~0.264 nm 之间. 如取这些值的一半则为 0.126~0.132 nm, 与 Fe, Cr, Ni 的原子半径十分接近. 在本矿物中沿 c 轴方向堆积层是相间排列的, 图 3 可以看出, 深色球(Fe, Ni)层与浅色球(包括浅色球 Cr 及黑色小球 C)组成的层呈相间排列. (Fe, Ni) 层为平层, 而(Cr, C)层为折皱层. 这种情况与接近准晶体结构的 Al_3Mn ^[5] 有相似之处,

但在 Al_3Mn 中折皱层是由两种原子半径略有差别(1 : 0.9)的金属原子组成的.

3 讨论

过渡族元素 Fe, Cr, Ni 等元素与碳化合而成的矿物及合成物主要可分为填隙化合物(interstitial phase)及金属碳化物(compound phase)两种类型. 统计表明当 H, B, C, N 及 Si 与过渡金属元素 Fe, Cr 及 Ni 等元素的半径比 R_x/R_m 小于 0.59 时形成填隙化合物, 当 R_x/R_m 大于 0.59 时形成化合物物相. 由于过渡族元素的原子半径一般为 0.124~0.130 nm, 而碳的共价半径为 0.077 nm, 它们之间半径比 $R(\text{C})/R(\text{Fe, Cr, Ni})$ 约为 0.59~0.62. 本次研究的矿物, C 与 Fe, Cr, Ni 原子半径比正巧在 0.59 附近, 但测定表明其晶体结构应属金属碳化物而不是填隙化合物. 考虑到 Karen 等人^[6]测定的 Mn_7C_3 及 Fasiska 等人^[4]测定的 Fe_3C 物相, 过渡金属与碳化合而成的金属碳化物均是以配位数为 6 的三方柱配位多面体为特征的, 因此对这种配位多面的晶体化学略加说明是有必要的.

3.1 堆积的密集指数

在金属学中通常将金属原子等大球堆积中球体体积占晶胞体积的比称作为堆积的密集指数. 如对于等大球最紧密堆积来说, 不论是六方还是立方最紧密堆积, 其密集指数均为 0.7405. 三方柱的密集指数可用柱体内原子体积与三方柱体积之比求得. 三方柱体积为

$$V_a = S \times h,$$

S 为三方柱三角形底面积, h 为三方柱高度.

设金属原子球体的半径为 1, 则底面三角形的边为 2,

$$Va = (1/2 \times 2 \times \sqrt{3}/2 \times 2) \times 2 = 3.4641$$

球体所占体积为

$$Vb = (4/3\pi R^3)/2 = 2.094,$$

则密集指数为

$$Vb/Va = 2.094/3.4641 = 0.6046.$$

求得的密集指数为 0.6046, 远小于等大球最紧密堆积的密集指数 0.7405, 因此有利于共价半径为 0.077 nm 碳离子的进入. 这正是此类金属碳化物倾向于形成三方柱配位而不是八面体配位的原因之一.

3.2 充填原子与堆积原子的半径比

对于由等大球堆积组成的三方柱, 充填原子与堆积原子的半径比可由下列直角三角形求出:

$$Rx + Rm = \sqrt{(R1^2 + R2^2)},$$

其中 $R1$ 为三方柱底面三角形顶点至中心的距离, 设原子半径($R2$)为 1, 则为

$$R1 = (2 \times \sqrt{3}/2) \times 2/3, R2=1,$$

$$Rx + Rm = \sqrt{(1.15469^2 + 1^2)} = 1.5275.$$

将该数值减去堆积的等大球原子半径(设定为 1)即为 0.528. 故充填原子半径与堆积原子半径比为 0.528 : 1. 这个数值与 Zoltai 等人^[4]给出的数值(0.529)

基本上是一致的.

除了三方柱配位多面体以外, 在速冷合金中准晶体的晶体化学已得到广泛的研究^[8], 二十面体按上述方法可算得其 Rx/Rm 的原子半径比应为 0.909. 考虑到金属及准晶体的实际情况则充填原子与堆积原子的半径比及其与相应的配位多面体形态(包括配位数)之间的关系至少可扩充成如表 3 所示.

表 3 晶体中配位多面体、配位数与充填原子/堆积原子半径比之间的关系

充填原子半径与堆积原子半径比	配位数	配位多面体形态
0.155	3	三角形
0.255	4	四面体
0.414	6	八面体
0.528	6	三方柱
0.732	8	立方体
0.909	12	二十面体
=1.000	12	立方八面体

与金属碳化物 Fe_3C , Fe_7C_3 , Mn_3C 及 Cr_3C_2 的晶体结构相比较, 本矿物与上述物相均是由配位数为 6 的三方柱构成, 各三方柱之间也都是由共棱及共角顶的方式相连的. 但在 Fe_3C , Fe_7C_3 , Mn_3C 及 Cr_3C_2 的晶体结构中主要的结构单元是以共棱方式连接的双三方柱, 其典型结构如 Fe_3C (图 4) 所示. 而在本矿物

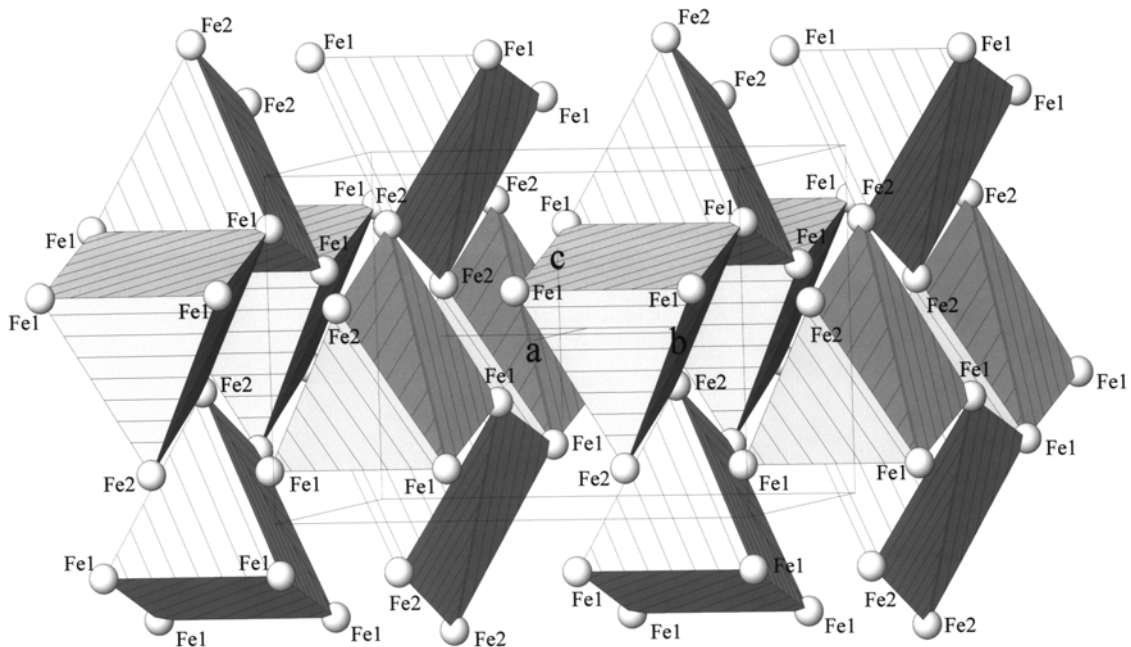


图 4 Fe_3C 的晶体结构

以三方柱配位多面体表示, 三方柱中心为碳原子, 晶体结构数据引自文献^[4]

主要的结构单元是 3 个三方柱以共棱方式连接成的聚合体(图 2)。这种新型的连接方式在金属碳化物中十分罕见。本矿物晶体结构的复杂性可能与它的化学成分多样性(即同时含有 Fe, Cr, Ni 三种金属元素)有关。本次研究仅对该矿物的化学成分及晶体结构进行报道, 该矿物的其他矿物学测试及研究工作仍在进行中。

致谢 本次研究得到北京科技大学陈冷博士有益的指导和帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 白文吉, 周美付, Robinson P T, 等. 西藏罗布莎豆荚状铬铁矿、金刚石及伴生矿物成因. 北京: 地震出版社, 2000. 1~27
- 2 白文吉, 杨经绥, Robinson P T, 等. 西藏罗布莎蛇纹岩铬铁矿中金刚石的研究. 地质学报, 2001, 75(3): 404~409
- 3 冯 端. 金属物理学. 北京: 科学出版社, 2000. 11~30
- 4 Fasiska E J, Jeffrey G A. On the cementite structure. *Acta Crystallographica*, 1965, 19: 463~471
- 5 Shi N C, Li X Z, Ma Z S, et al. Crystalline phases related to a Decagonal Quasicrystal, I. A single crystal X-ray diffraction study of the orthorhombic Al_3Mn phase. *Acta Crystallographica*, 1995, (B50): 22~30
- 6 Karren P, Fjellvag H, Kjekshus A, et al. On the phase relations and structural and magnetic properties of the stable manganese carbides Mn_{23}C_6 , Mn_5C_2 and Mn_7C_3 . *Acta Chemica Scandinavica*, 1991, 45: 549~557
- 7 Zoltai T, Stout J H. *Mineralogy, Concepts and Principles*. Minneapolis, Minnesota: Burgess Publishing Company, 1985. 110~113
- 8 马喆生, 施倪承. X 射线晶体学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. 199~204