

黄河矿的晶体结构*

范海福 張萊英 趙國俊

提 要

黄河矿是在我国发现的一种新的铍钡氟碳酸盐矿物,化学式为 $\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$.

根据单晶体 X 射线衍射资料,该晶体属三方晶系. 晶胞参数 $a = 5.1 \text{ \AA}$; $c = 19.6 \text{ \AA}$. 空间群是 C_3^2-R3 . 每个晶胞含有三个化学式量. 利用空间群的对称性及衍射强度测定了重原子的位置,并在此基础上结合晶体化学知识推断了轻原子的位置.

本文讨论了由此得出的晶结构的可靠性,并就其特点与同类矿物的晶体结构作了比较.

引 言

过去已经发现过一系列由钙和铍按不同比例组成的氟碳酸盐矿物如氟碳铍矿 (Bastnaesite, CeCO_3F)、氟碳钙铍矿 [Parisite, $\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$]、伦琴钙铍矿 [Roentgenite, $\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$] 及新奇钙铍矿 [Synchysite, $\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$] 等. 但是含铍和铍的氟碳酸盐矿物则只在南格陵兰发现过氟碳铍矿 [Cordylite, $\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$] 一种^[1]. Oftedal^[2, 3] 及 Donnay 等^[4] 曾利用晶体对 X 射线衍射的强度,结合对称性及晶体化学知识,对这些矿物的晶体结构作过详细的研究. 从他们的结果中可以看到钙铍氟碳酸盐的晶体结构随成分递变的情况^[3, 4].

黄河矿是在我国发现的铍钡氟碳酸盐矿物. 经测定^[5], 该矿物呈淡黄色; 单光轴, 负光性; 折光率 $N_o = 1.765$, $N_e = 1.603$; 比重为 4.67—4.51; 化学式为 $\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$. 按化学成分, 黄河矿和氟碳铍矿同属铍钡氟碳酸盐矿物, 并分别相应于钙铍氟碳酸盐矿物系列中的新奇钙铍矿和氟碳钙铍矿. 可以预料, 黄河矿和氟碳铍矿的晶体结构之间可能存在类似于新奇钙铍矿和氟碳钙铍矿之间的关系. 另外, 此两系列矿物的晶体结构之间亦将有若干共同的特点.

对称性及晶胞参数

光学性质表明, 黄河矿属中级晶系. 根据 X 射线衍射, 如果略去少数极弱的衍射点, 则晶体属三方晶系; 劳厄点群为 $D_{3d}-\bar{3}m$; 晶胞参数 $a = 5.1 \text{ \AA}$; $c = 9.8 \text{ \AA}$ (以后的讨论将表明晶胞的 c 应等于 19.6 \AA). 衍射点的指标都满足 $-h + k + l = 3n$ 的条件, 因此可能的空间群有 D_3^2-R32 , C_{3v}^2-R3m , $D_{3d}^2-R\bar{3}m$.

衍射强度的收集、测量及校正

样品是片状晶体, 最大直径约 0.1mm. 利用 $\text{CuK}\alpha$ 射线产生衍射, 衍射强度用魏森堡

* 1963年1月9日收到.

(Weissenberg)照相法收集,用多层底片法记录,并用目测法估计。温度因子及比例因子由威尔逊(Wilson)法^[6]求得。样品对 X 射线的吸收没有校正。

结构的测定

一、重原子的位置

由于衍射总强度百分之九十以上的衍射点都符合晶胞的对称性,可以预期真实的结构中大部分原子(特别是重原子)的分布应该基本上和晶胞的对称性相符。因此我们以晶胞的对称性作为讨论黄河矿晶体结构的出发点。考虑到氟原子和碳酸根的散射能力远小于 Ba 原子和 Ce 原子,另一方面, Ba 和 Ce 原子对 X 射线的散射能力差别很小,以致从实验上无法区分;因此作为一级近似,可以暂且把晶体看作只由一种重原子所构成。

从晶体的密度及晶胞参数算得每个晶胞含有三个重原子。根据 R 晶胞的要求,这三个重原子的位置必须是 $000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ 。现在再将 Ba 原子和 Ce 原子分开考虑:根据化学成分, Ba 和 Ce 的原子数比是 1:1,而 X 射线所显示出的晶胞只能容纳 Ba 和 Ce 原子共 3 个,因而互相矛盾。要获得合理的解释而又不与重原子的分布及 R 格子的对称性相抵触,就会得到这样的结论: Ba 原子和 Ce 原子沿 c 方向以 9.8 \AA 为距离交替地排列。这样,假如其他原子近似地以 9.8 \AA 为周期(此点将被下节的结论所证实),则尽管实际上晶胞的 $c = 19.6 \text{ \AA}$,但是由于 X 射线分辨不出 Ba 和 Ce,故衍射图上的 c 就恰好短了一半。将晶胞的原点取在 Ba 原子中心,则三个 Ba 原子的位置是 $000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$; 三个 Ce 原子的位置是 $00\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{6}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{5}{6}$ 。由 Ba 和 Ce 的参数对 $h0l$ 衍射求得的结构因子计算值 $|F_{Ba, Ce}|$ 及由衍射强度求得的结构因子实验值 $|F_0|$ 列于表 1。从表 1 的数值计算得偏离因子

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_{Ba, Ce}||}{\sum |F_0|} = 0.16.$$

此数值与实验误差范围已很接近,这表明 Ba 和 Ce 的参数是可靠的和相当准确的。

表 1 黄河矿结构因子表

指标 ¹⁾	$ F_0 $	$ F_{Ba, Ce} $	指标 ¹⁾	$ F_0 $	$ F_{Ba, Ce} $	指标 ¹⁾	$ F_0 $	$ F_{Ba, Ce} $	指标 ¹⁾	$ F_0 $	$ F_{Ba, Ce} $
003	248	283	205	130	227	502	195	166	$\bar{2}010$	139	165
006	222	208	208	281	187	505	221	160	$\bar{3}00$	259	222
009	137	190	2011	149	163	$\bar{1}02$	336	283	$\bar{3}03$	251	212
0012	169	162	303	221	209	$\bar{1}05$	203	246	$\bar{3}06$	195	188
101	306	313	306	224	187	$\bar{1}08$	208	199	$\bar{3}09$	164	169
104	270	262	309	195	169	$\bar{1}011$	163	169	$\bar{4}02$	181	187
107	194	212	401	276	187	$\bar{2}01$	266	254	$\bar{4}05$	139	172
1010	141	175	404	123	166	$\bar{2}04$	186	234	$\bar{4}08$	154	157
202	281	287	407	164	166	$\bar{2}07$	211	196			

1) 所用指标系按 $a = 5.1 \text{ \AA}$, $c = 9.8 \text{ \AA}$ 计算。

二、CO₃²⁻ 和 F⁻ 的位置

C, O, F 等原子对 X 射线的散射能力都远比 Ba, Ce 等原子弱, 另外 Ba 和 Ce 又恰巧分布在 R 格子的结点上, 因此在每一个可能的衍射中, Ba, Ce 的贡献都将大大地压倒 C, O, F 的贡献. 此一事实在上节的 R 数值中已得到反映. 这使得很难利用衍射强度去进一步发现轻原子的位置, 而只能从对称性、晶体化学等其他角度作一些推测.

事实上, C, O, F 等原子的分布不一定和晶胞的对称性相符, 但是从晶体化学的角度考虑, 这些原子起码应该近似地满足重原子所要求的最低对称性. 这样, 可能的空间群就有 4 个: $D_{3d}^2-R\bar{3}m$, C_{3v}^2-R3m , D_3^2-R32 , C_3^2-R3 . 所有这些空间群的对称性都要求晶胞中 6 个 CO₃²⁻ 的 C 原子落在三次轴上, 因而也要求 CO₃²⁻ 平面与 *c* 轴垂直. 对于空间群 $D_{3d}^2-R\bar{3}m$ 及 C_{3v}^2-R3m , 这样的分布都必将导致在晶体化学上不合理的结果. 因此这两个空间群是不可能的. 另外, 每个晶胞中含有 3 个 F 原子, 而在空间群 D_3^2-R32 中, 除被 Ba 及 Ce 占去的位置外再找不到与此数目相应的等效位置, 因而 D_3^2-R32 也是不可能的. 这样, 可能的空间群就只剩下 C_3^2-R3 .

按 C_3^2-R3 的对称性, 由 CO₃²⁻ 构成的正三角形必须垂直于 *c* 轴, 而重原子的分布还要求 C 原子的坐标接近于 $00\frac{1}{3}$ 及 $00\frac{2}{3}$. 但是三角形的取向仍然有两种可能: 一种是使每一个 O 原子和三个金属阳离子“连接”; 另一种是使每一个 O 原子和两个金属阳离子“连接”. 但前者会造成不合理的配位数和键长, 因而不可能. 根据后者, O 原子的坐标约为 $0\frac{1}{3}\frac{1}{3}$ 及 $\frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}$. 在此基础上, F 原子的位置又有两种可能, 即 $00\frac{1}{3}$ 或 $00\frac{2}{3}$. 但前者将使 Ce³⁺ 的配位数高于 Ba²⁺, 而且价平衡情况亦不如后者理想(参看表 2), 因此 F 的近似位置应为 $00\frac{2}{3}$. 最后, 根据标准离子半径将 C, O, F 等原子的位置略作调整就得到表 3 所示的全部原子参数. 相应的键长数据见表 4.

表 2 黄河矿阴离子价平衡情况

离子	配 位 情 况		平衡电价		离子 电 价	误 差	
	1	2	1	2		1	2
O ⁼	$\frac{1}{3}C^{4+} + \frac{1}{9}Ce^{3+} + \frac{1}{7}Ba^{2+}$	$\frac{1}{3}C^{4+} + \frac{1}{7}Ce^{3+} + \frac{1}{9}Ba^{2+}$	1.953	1.985	-2	2.3%	0.8%
F ⁻	$\frac{1}{9}Ce^{3+} + \frac{1}{7}Ba^{2+}$	$\frac{1}{7}Ce^{3+} + \frac{1}{9}Ba^{2+}$	1.286	1.095	-1	29%	10%

表 3 黄河矿原子参数

原子	X	Y	Z
Ba	0.000	0.000	0.000
Ce	0.000	0.000	0.500
C ₁	0.000	0.000	0.245
C ₂	0.000	0.000	0.780
F	0.000	0.000	0.369
O ₁	0.064	0.271	0.245
O ₂	0.197	0.275	0.780

表 4 黄河矿键长及原子间距离

键	键长(Å)
O—C	1.25
O—Ba	2.80; 2.78
O—Ce	2.48; 2.34
F—Ba	3.02
F—Ce	2.52
O—O (CO ₃ ²⁻ 内部)	2.17
O—O (相邻的 CO ₃ ²⁻ 之间)	2.90
O—F	2.72; 2.70

讨 论

一、臆结构的可靠性

从以上讨论推引出的臆结构,就整体而言,在几何上和化学上是合理的,而且能够说明黄河矿的衍射特点,因而基本上是可靠的。但是它毕竟是以臆晶胞为基础,因此它和真实的结构之间肯定会有差别。为此有必要探明这个臆结构在多大程度上反映真实的情况。对于重原子 Ba 和 Ce 的位置,因有衍射强度的直接证明,偏离因子 R 又相当小,故可认为它和真正的位置极其接近甚至完全相同。对于 CO_3^{2-} , 臆结构和真实结构之间可能有较大的出入。但是只要重原子的位置无误,为了保持合理的原子间距离和配位数, CO_3^{2-} 平面必然会分布在 Ba, Ce 所构成的垂直于 c 轴的原子层之间,并将近乎垂直于 c 轴。关于后一点,还可以从晶体具有显著的负光性一事得到补充证明。 CO_3^{2-} 的这种分布至少也将近似地导致 $R3$ 的对称性,而且其参数也将大致上与表 3 的数值相符。至于 F^- 的分布则是在上述基础上考虑原子间距离、价平衡等因素后的唯一可能结果。

综上所述,尽管我们还不清楚臆结构和真实结构之间精确的联系,但是可以肯定,它们在下列几点上是相同的,至少也是极接近的。这就是:

1. Ba 和 Ce 具有表 3 所示的参数,分布在一个 R 网格的结点上;
2. CO_3^{2-} 平面与 c 轴垂直,并分布于两层重原子之间;
3. F 和 Ba 具有相近的 z 参数,即近似地和 Ba 分布在同一个垂直于 c 轴的平面上。

二、黄河矿晶体结构的特点及其与同类矿物的比较

从黄河矿的晶体结构(图 1)可以看到,由重原子以及由 CO_3^{2-} 所构成垂直于 c 轴的面网沿 c 方向交替地堆叠。这是已知的银铈及钙铈氟碳酸盐矿物所共有的。另一方面,与新奇钙铈矿相比,尽管黄河矿具有和它酷肖的化学成分(只是以银代替了新奇钙铈矿的钙),但是它们的晶体结构却有显著的区别:在黄河矿中,两层相邻的同类重原子之间相距 6.54 \AA ,而在新奇钙铈矿中则为 9.12 \AA ;在黄河矿中,全部 CO_3^{2-}

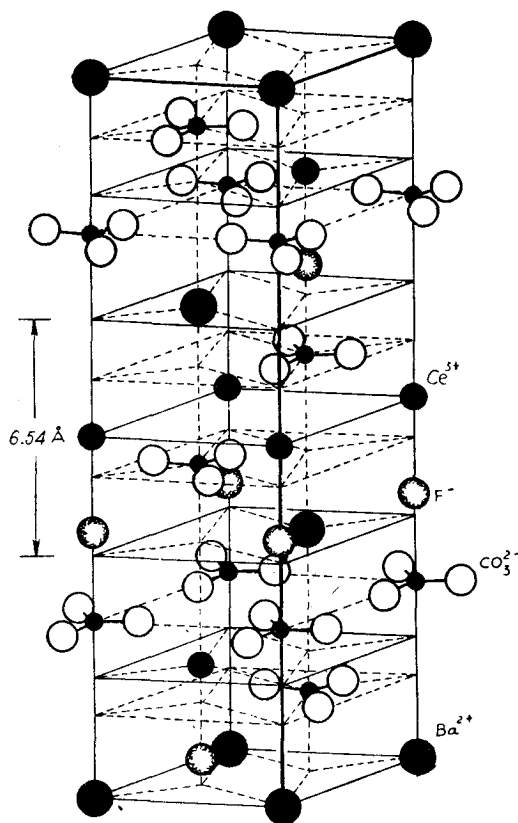


图 1

都垂直于 c 轴,而在新奇钙铈矿中则全部平行于 c 轴;在黄河矿中与 F 构成一个垂直于 c 轴的面网的是 Ba,而在新奇钙铈矿中与 F 构成一个垂直于 c 轴的面网的是 Ce。简单地从几何上考虑,这些差别都可以认为是由于 Ba^{2+} 的半径较大于 Ca^{2+} 及 Ce^{3+} 这一事实所引

起的。

黄河矿和氟碳铈钨矿是目前所知仅有的两种铈钨氟碳酸盐矿。它们都以其负光性区别于钙钨氟碳酸盐矿；与此相应，在晶体结构上则以全部或大部分 CO_3^{2-} 垂直于 c 轴为特征。细察二者的晶体结构可以发现一些有趣的联系。黄河矿的晶胞沿 c 方向可分为等长的三段，每段长 6.54 \AA （参看图 1 及图 2 a“H”）。在氟碳铈钨矿的晶胞中也可以找到类似

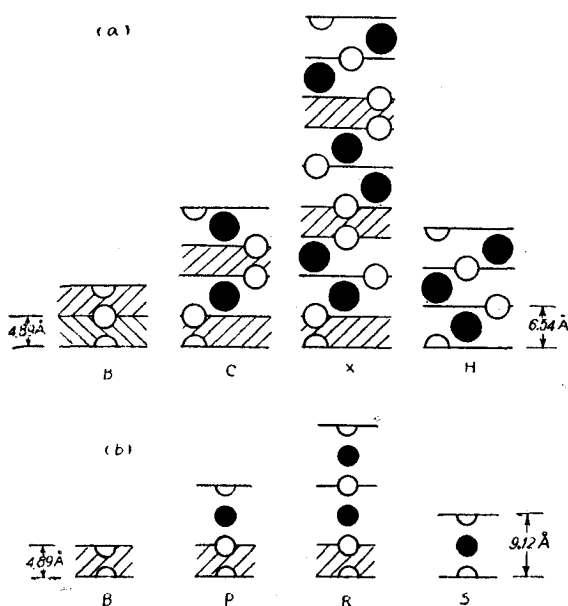


图 2

- (a) B—氟碳铈钨矿(Bastnaesite)
 C—氟碳铈钨矿(Cordylite)
 X—假想的矿物($\text{Ba}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_8$)
 H—黄河矿
 ○—Ce
 ●—Ba
- (b) (择自 Donnay^[4])
 B—氟碳铈钨矿(Bastnaesite)
 P—氟碳钙钨矿(Parisite)
 R—伦琴钙钨矿(Roentgenite)
 S—新奇钙钨矿(Synchysite)
 ○—Ce
 ●—Ca

矿物都是由两种基石按不同比例所组成。其中氟碳铈钨矿基石是两个系列所共有的，另外两种基石各为新奇钙钨矿基石和黄河矿基石。在此可以看到，黄河矿在铈钨系列中所占的地位恰如新奇钙钨矿在钙钨系列中的地位。它们的结构虽不相同，但其碱土和稀土元素的原子比数都是 1:1。在铈钨系列中目前尚未发现与伦琴钙钨矿相应（即化学成分为 $\text{Ba}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_8$ ）的矿物。但是不难预料，假如存在这种矿物，其重原子在晶胞中的分布很可能象图 2 a“X”所示的情况，相应的 C 周期或 ΓC 周期约为 53.9 \AA ，重原子所要求的最低对称性应为 C_3^2-R3 。

本工作蒙中国科学院地质研究所提供样品，并蒙北京大学唐有祺教授热心指导，特此

的两段，每段长 6.52 \AA ，它们只在轻原子的分布上与黄河矿略有不同（参看 Oftedal 原文^[3]图 2“D”）。另外剩下的两段与黄河矿的差别较大，但却很象氟碳铈钨矿^[2]。如果只考虑重原子的分布，则氟碳铈钨矿、氟碳铈钨矿及黄河矿的晶体结构可示意地表达如图 2 a 中的 B, C 及 H。由图可见，黄河矿的晶胞可看成是由三块图案相同的基石堆成；氟碳铈钨矿则由两块图案相同但异于黄河矿的基石堆成；至于氟碳铈钨矿的晶胞则可看作是由黄河矿的基石与氟碳铈钨矿的基石按 1 与 1 之比沿 c 方向交替堆迭而成，其 c 周期就是这些基石高度之和。按基石高度算得 Cordylite 的 c 应为 $2 \times (4.89 + 6.54) = 22.86 \text{ \AA}$ ，而实验值为 22.8 \AA ^[3]，二者非常接近。这三种矿物之间的关系很象 Donnay 等^[4]所指出的钙钨氟碳酸盐矿物之间的关系（图 2 b），这一系列矿物都可以认为是由氟碳铈钨矿及新奇钙钨矿的基石按不同比例堆叠而成。

比较钙-钨、铈-钨两系列氟碳酸盐矿物（图 2 a 及 b）可见，每一系列

表示深切感謝。

参 考 文 献

- [1] Flink, G., *Meddeleser om Grönland*, **24** (1901), 42.
- [2] Oftedal, I., *Zeit. Krist.*, **78** (1931), 462.
- [3] Oftedal, I., *Zeit. Krist.*, **79** (1931), 437.
- [4] Donnay, G. and Donnay, J. D. H., *Amer. Min.*, **38** (1953), 932.
- [5] E. И. 謝苗諾夫及張培善, 科学通报, 1961, 6 月号, 第 46 頁.
- [6] Wilson, A. J. C., *Nature*, **150** (1942), 152.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF HWANGHOITE (HUANG HE KUANG)

FAN HAI-FU ZHANG RUNG-YING ZHAO GUO-GÜNG

ABSTRACT

A mineral having the chemical formula of $\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ newly found in China is called Hwanghoite and may be named from the structural point of view as barium-synchysite.

It is shown by X-ray examination that the crystal structure of this mineral has the pseudo rhombohedral unit cell with $a=5.1 \text{ \AA}$, $c=19.6 \text{ \AA}$ and space group C_3^1-R3 . The unit cell contains three molecules of $\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$. The positions of the heavy-atoms are located by the symmetry of the space group and verified by the single crystal X-ray diffraction intensities, while that of the light-atoms are deduced from geometrical and chemical considerations on the basis of the heavy-atom positions.

The reliability of the pseudo structure so obtained is discussed and the important aspects of the structure are compared with similar known minerals.