

$(\text{Ca}_{0.5}, \square_{0.5})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ 矿物晶体结构的测定

沈今川 宓锦校

(中国地质大学, 武汉 430074)

主题词: 晶体结构; 稀土矿物; 氟碳酸盐; 配位多面体; X射线单晶衍射

提 要: $(\text{Ca}_{0.5}, \square_{0.5})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ 属于六方晶系, 晶胞参数为: $a=b=5.093(6)\text{Å}$, $c=23.017(6)\text{Å}$, $\gamma=120^\circ$, $Z=2$ 。用强功率四圆单晶衍射仪在 $2\theta=2\sim 65^\circ$ 范围内共收集到 821 个原始衍射强度数据。晶体结构主要靠重原子法解出, 采用空间群 $P6_2C$, 根据 344 个独立衍射点经多轮最小二乘修正后, 获得其全部原子的三维坐标、占位度、各向同性及各向异性温度因子等参数, 最终的偏离因子 $R=0.05$ 。

前 言

作者在研究钡稀土氟碳酸盐系列矿物过程中, 发现一种钙钡稀土氟碳酸盐矿物。它产于我国内蒙白云鄂博矿区, 其理想化学式为: $(\text{Ca}_{0.5}, \square_{0.5})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ 。作者用强功率X射线单晶衍射仪对其进行了晶体结构的精确测定, 测得其全部原子的三维坐标、占位度、各向同性及各向异性温度因子等参数, 最终的偏离因子 $R=0.05$ 。

一、实验方法

样品系作者1987年从白云鄂博矿区采集的。原样经过破碎解离后, 选取无色透明、近于粒状的单晶颗粒为试样, 先在华盛顿照相机上拍摄回摆照片, 然后进行等倾华盛顿展开。晶体具有一组 $\parallel (0001)$ 的完全解理。因此, 定向并不困难。最后测得晶胞参数为 $a=b=5.10\text{Å}$, $c=23.02\text{Å}$, $\gamma=120^\circ$ 。仅在 $hh\bar{2}hl$ 和 $000l$ 的衍射类型中存在 $l=2n$ 的衍射条件, 故其衍射符号为 $6/mmmP-/-c$ 。

为了系统地收集三维衍射强度数据, 将已经过光学及X射线单晶照相检验的单晶颗粒, 安装到理学RASR-5RP强功率转靶四圆单晶衍射仪上。经过自动寻峰、最小二乘修正等步骤最后获得的精确晶胞参数为: $a=b=5.093(6)\text{Å}$, $c=23.017(6)\text{Å}$, $\gamma=120^\circ$, $Z=2$ 。在此基础上系统地收集了三维衍射强度数据, 实验条件如下: $\text{MoK}\alpha(\lambda=0.70926\text{Å})$ 、50kV、150mA, 石墨单色器, 狭缝 $H=3/4^\circ$ 、 $V=3/4^\circ$, 强度数据收集范围是 $2\theta=2\sim 65^\circ$ 、 $h=0\sim 7$ 、 $k=0\sim 7$ 、 $l=-34\sim 0$, 扫描方式为 $2\theta/\omega$ 联合扫描, 扫描速度 $8^\circ/\text{分}$, 扫描宽度为 $\Delta\omega=1.0+0.5\tg\theta$, 前后背景计数时间为 1 秒, 未进行吸收校正。为了仔细研究各种衍射类型的衍射存在条件, 收集数据时未考虑系统消光, 总共收集到 821 个原始衍射强度数据。使用 SHELX76 程序对数据中的等效反射进行归并、平均并抛弃 $F<3\sigma(F)$ 及 $\sin\theta/\lambda>0.8$ 的数据后, 最终参与计算的独立衍射点为 344 个。

二、结构的测定

为了确定重原子(Ba、Ce)的位置,首先计算了三维原子间向量函数 $P(uvw)$ 。由于原点为重原子所占据,所以在三维帕特逊图上清楚地显示出重原子间向量所形成的峰。将上述由三维帕特逊图上推引出来的全部重原子坐标作为原始参数,按 $P6_3/mmc$ 空间群进行三轮最小二乘修正后,偏离因子 R 迅速下降至0.20。轻原子O、F、C以及Ca的位置是根据差值电子密度计算结果及晶体化学考虑安排的。经多轮修正后,一套氧原子的位置明显偏离 $Y=2X$,故改用空间群 $P\bar{6}2c$ 安排原子坐标。这两个空间群等效点系位置十分相似,只是后者不存在直立对称面。用空间群 $P\bar{6}2c$ 对全部原子的三维坐标、占位度、热振动参数(见表1)进行多轮最小二乘修正,最后得到各向同性热振动 R 因子为0.06,各向异性热振动 R 因子为0.05,所提出的结构模型得到证实。

表1 原子座标参数、占位度及热振动参数

Table 1. Atomic coordinate parameters, occupancies and thermal vibration parameters

原子	X/A	Y/B	Z/C	K	U_{11}
Ba	0.0000	0.0000	0.0000	0.1667	0.0097 (5)
Ce	0.6667	0.3333	0.1458 (0)	0.3333	0.0089 (3)
Ca	0.3333	0.6667	0.2500	0.0833	0.006 (2)
C(1)	0.3333	0.6667	0.0656 (4)	0.3333	0.009 (4)
O(1)	0.455 (4)	0.498 (4)	0.0656 (4)	1.0000	0.007 (2)
C(2)	0.0000	0.0000	0.1780 (4)	0.3333	0.010 (4)
O(2)	0.147 (7)	0.291 (2)	0.1780 (4)	1.0000	0.015 (2)
F	0.6667	0.3333	0.2500	0.1667	0.030 (6)

三、结构的描述

1. 轻、重原子的分布特点

Ba、Ce、CO₃各自呈六方底心网格状分布。F和Ca原子处于同一高度上,沿六方晶胞的长对角线方向分布,处于 $(1/3, 2/3, 1/4)$ 和 $(2/3, 1/3, 1/4)$ 位置上。它们各自呈六方底心网格状,且共同组合构成六方环,六方环中的三个F原子和三个Ca原子相间分布。Ba、Ce、CO₃和F、Ca形成的六方底心网格层平行(0001)面沿c轴方向按Ba-Ce-Ca-Ce-Ba……的顺序堆垛排列,CO₃平面正三角形垂直于c轴分布成层,CO₃的网层位于两层大阳离子层之间。

2. Ba、Ce的配位数及配位多面体

在晶体结构中,Ba、Ce的配位数分别为12和10(见表2)。Ba的配位多面体为畸变的六方柱,上、下两个六边形各自由三条长边和三条短边组成,它们相互间错开60°,即上、下长短边相对。上、下两个六边形相间的六条短边分别与六个CO₃平面三角形共棱相连接。Ba的畸变六方柱配位多面体之间以共棱的方式相互连接成平行(0001)的配位多面体网层(参见图1)。

RE为一配位数为10的1-6-3皇冠状多面体,皇冠状多面体的顶端为F所占据,中间的六边形由相间的三条长边和三条短边组成,其中的三条短边与三个 CO_3 平面三角形共棱相连接。底面为一正三角形,与三个 CO_3 平面三角形共角顶相连。RE配位多面体之间彼此共角顶连接成平行(0001)的配位多面体网层(见图2)。

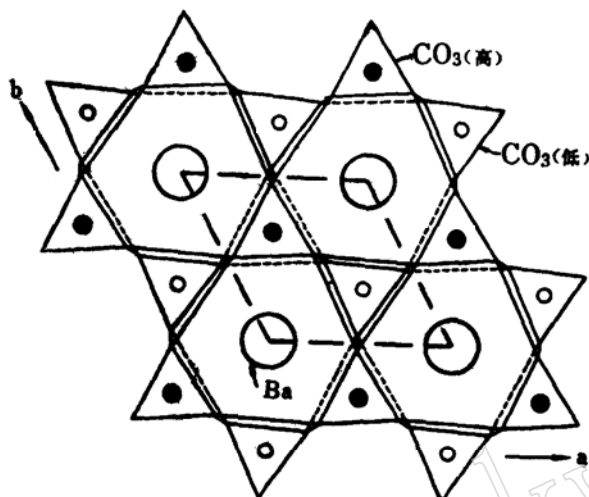


图1 钡(Ba)的配位多面体网层

Fig. 1. Polyhedral net-layer of barium

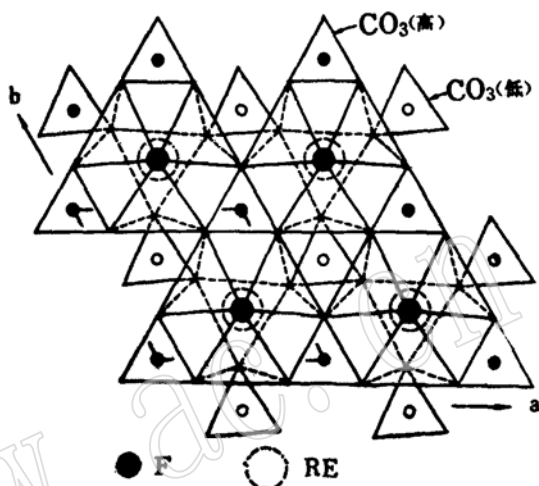


图2 铈(Ce)的配位多面体网层

Fig. 2. Polyhedral net-layer of cerium

表2 大阳离子的三种不同类型的配位多面体

Table 2. Three kinds of coordination polyhedra of large cations

类型	阳离子	配位数	配位多面体	平均键长 (Å)
1	Ba	12	畸变六方柱	2.973
2	RE	10	1-6-3 皇冠状	2.577
3	Ca	9	腰鼓状	2.540

Ba、RE的高配位数配位多面体曾见于黄河矿^[1]和氟碳铈钡矿^[2]中。在Z轴上不同高度的RE配位多面体网层通过F原子共角顶相连。Ba和RE的配位多面体网层通过共棱连接成三维格架。

3. 钙(Ca)的配位数及配位多面体

将钙周围的阴离子连接起来便形成如图3所示的配位数为9的腰鼓状多面体。上、下两个正三角形的六个角顶分别与六个 CO_3 平面三角形相连,中间的三个F原子形成一个正三角形。Ca的点对称称为 $\bar{6}$ 。

4. 键长和键角

根据最终原子三维坐标计算得到的键长和键角列于表3,个别键长对平均键长的偏差值和阴阳离子的电价平衡列于表4。Ba—O的平均键长为2.973 Å, Ce—O(F)的平均键长为2.577 Å, Ca—O(F)的平均键长为2.540 Å。由此可见,Ba—O的键长远远大于Ce—O(F)或

Ca—O(F) 的键长。因此, 很容易从键长和配位形式上来区分Ba和Ce, 而Ce和Ca则很容易从Patterson图上的峰的高低来区分。

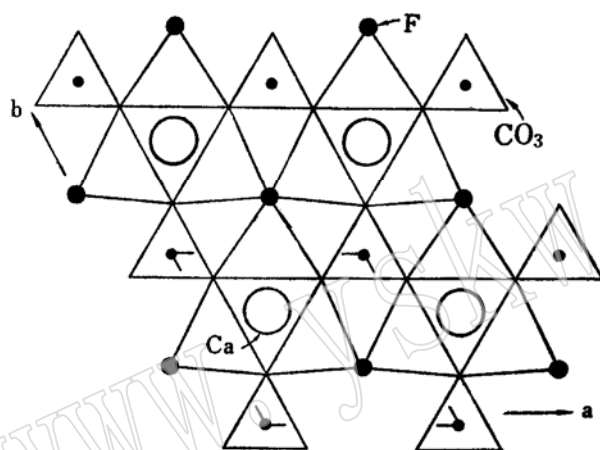


图 3 钙(Ca)的配位多面体网层

Fig. 3. Polyhedral net-layer of calcium

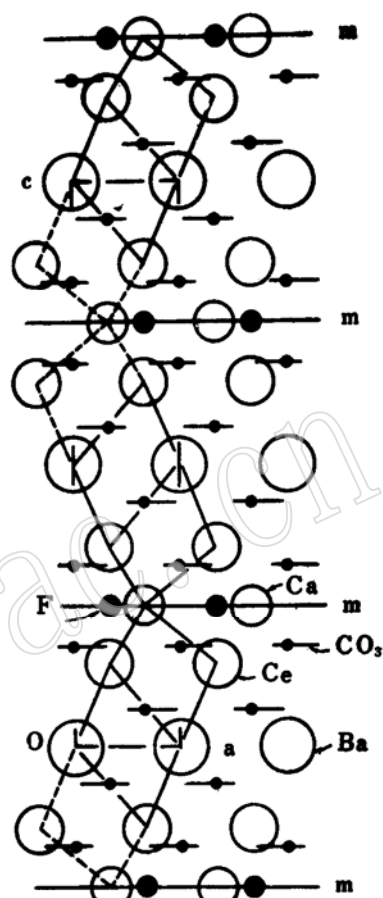


图 4 晶体结构图 (// (101) 投影)

Fig. 4. Crystal structure (prejection // (101))

表 3 键长(Å)和键角

Table 3. Bond distances (Å) and angles

O(1)—Ba	3.058(0)	(6 ×)*	O(1)—Ce	2.47(1)	(3 ×)
O(1)—Ba	2.887(0)**	(6 ×)	O(2)—Ce	2.662(3)	(3 ×)
平均	2.973		O(2)—Ce	2.660(3)	(3 ×)
O(2)—Ca	2.34(1)	(6 ×)	F—Ce	2.398(2)	
F—Ca	2.941(0)	(3 ×)	平均	2.577	
平均	2.540		O(2)—O(2)	2.21(2)	
O(1)—O(1)	2.24(2)		C(2)—O(2)	1.278(0)	
O(1)—C(1)	1.29(1)		O(2)—C(2)—O(2)	120°	
O(1)—C(1)—O(1)	120°				

* 键的个数、**标准偏差值

表 4 电价平衡表*

Table 4. Electrostatic valence balance of cations and anions

	Ba	RE	1/2Ca	C(1)	C(2)	ΔP_0	N
F	2/12	3/10	1/9	4/3	4/3	-0.067	2
O(1)	$2 \times (-0.086)$	$2 \times (-0.179)$	3×0.401	4/3		-0.033	6
O(1)	2×0.085	-0.107		4/3		-0.033	6
O(2)		2×0.083	-0.20		4/3	0.044	6
O(2)		2×0.085	-0.20		4/3	0.044	6

*表中给出的是个别键长对平均键长的偏差值及其个数, ΔP_0 为阴离子的配位电价对理论电价的偏差, N为单位晶胞中原子个数。

四、与类似结构对比

本结构与黄河矿的晶体结构有许多相似之处。黄河矿的化学式为 $\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$, 属三方晶系, 其晶胞参数为 $a=b=5.065(2)$ 、 $c=38.40(2)$ Å、 $\gamma=120^\circ$ 、 $Z=6$ 、空间群为 $R3m$ 。若Ba、Ce不分, 则位于菱面体角顶的大半径阳离子构成黄河矿的亚晶胞($a=5.07$, $c=9.80$)。如果将亚晶胞按c轴(0, 1/3, 2/3)高度分为三个小层, 则黄河矿的c轴高度相当于四个亚晶胞、12个小层, 每一小层的高度相当于 $38.4/12=3.2$ Å。黄河矿的晶体结构可以看成是有序化的方解石型结构。它是由Ba、Ce、F和 CO_3 各自组成的六方底心网层沿c轴以……-Ba(Z, 0)-F-CO₃-Ce-CO₃-Ba-CO₃-Ce-CO₃-{F-Ba(Z, 1/3)-F}-CO₃-Ce-CO₃-Ba-CO₃-Ce-CO₃-{F-Ba(Z, 2/3)-F}-CO₃-Ce-CO₃-Ba-CO₃-Ce-CO₃-{F-Ba(Z, 1)-……}的顺序堆垛而成。本文测定的晶体结构也可以看成是Ba、Ce、Ca、F和 CO_3 组成的六方底心网格层沿c轴方向以……Ba(Z, 0)-CO₃-Ce-CO₃-{F+Ca}-CO₃-Ce-CO₃-Ba(Z, 0.5)-CO₃-Ce-CO₃-{F+Ca}-CO₃-Ce-CO₃-Ba(Z, 1)……的顺序堆垛而成(见图4)。还可以把它看成是黄河矿的结构经过剪裁、拼接而成, 是由黄河矿Z=0和1/3位置的Ba层及附近的两个F层用一个Ca(F)层替换、并在Ca的位置上进行镜面对称操作形成。在黄河矿中, Ba层和F层的距离为0.6259。由于{F-Ba-F}三层被Ca(F)层替换, 相应地c轴缩短了 2×0.6259 。本矿物的c轴可从黄河矿推出: $38.40 \times 2/3 - 4 \times 0.6259 = 23.0964$ Å, 这与实测的23.017 Å非常接近。

五、超结构

以c轴为旋转轴, 进行等倾华盛顿堡展开。强衍射点清楚地显示出一个六方晶胞: $a=b=5.10$ Å, $c=23.02$ Å。经仔细观察, 在零层的华盛顿堡照片上发现有微弱的超结构衍射点, 原来的a、b轴需要加倍。新的超结构晶胞应为 $a'=b'=10.20$ Å、 $c=23.02$ Å、 $\gamma=120^\circ$ (实验条件为 $\lambda\text{CuK}\alpha$ 、50kV/120mA, 24h)。此种超结构可能与组成结构的阴阳离子在水平方向的有序分布、特别是Ca位置上的缺席有序有关, 有待进一步证实。

结束语

本结构测定的结果表明它与由傅平秋^[3]等测定的白云鄂博矿的晶体结构相一致, 所不

同的是白云鄂博矿中Na的位置在本矿物中由Ca代替, Na为一价, 而Ca为二价, 为了保持电价平衡, Ca不可能占满等效点系中的所有位置, 这从Ca原子占位度的数值可以看出, 并存在着缺席有序的可能性, 有待今后进一步工作证实。本工作将有助于澄清氟碳钡铈矿、白云鄂博矿和本矿物之间的相互关系。

参 考 文 献

- [1] 千金子等, 1982, 黄河矿超结构的测定。物理学报, 第31卷, 第5期, 577—583。
[2] 沈今川、泌锦校, 1987, 钡稀土氟碳酸盐晶体化学研究取得重要进展。地质科技情报, 第6卷, 第4期, 18—30。
[3] 傅平秋, 1987, 白云鄂博矿的晶体结构。矿物学报, 第7卷, 第4期, 298—304。

Crystal Structure of (Ca_{0.5}, □_{0.5})BaCe₂(CO₃)₄F

Shen Jinchuan, Mi Jinxiao

(China University of Geosciences, Wuhan)

Key words: crystal structure; rare earth mineral; fluor-carbonate mineral; coordination polyhedron; single crystal X-ray diffraction

Abstract

This paper deals with a fluor-carbonate mineral of Ca-Ba-REE(Ce-series) recently discovered in China by the authors, whose crystal structure has been thoroughly studied. The data collection was completed on a RASA-5RP automatic four-circle single crystal diffractometer in our university (graphite monochromator, MoK α , 50kV/150mA, $2\theta=2-65^\circ$). The cell parameters refined on this device are $a=b=5.093(6)\text{ \AA}$, $c=23.017(6)\text{ \AA}$ and $V=517\text{ \AA}^3$. 821 reflections were collected, of which 344 show $F>3\sigma(F)$. The structure was solved by three-dimensional Patterson P(uvw) and the differential electron density map using space group $P6_2c$. Isotropic refinement led to the value $R=0.06$ for all 344 independent reflections, and anisotropic refinement to $R=0.05$. Atomic coordinates, site occupancies and isotropic thermal vibration parameters are given in Table 1. The structure has a layered feature ($\parallel c$ axis). All heavy atoms (Ba, Ce) and CO₃ group form a hexagonal base-centered net-like framework. At $z=1/4$ and $z=3/4$ the hexagonal layer consists of Ca and F atoms, in which each kind of atoms is also arranged in a hexagonal base-centered net-like framework. Those hexagonal layers of atoms are stacked along c axis in the sequence of Ba-Ce-Ca-Ce-Ba... The plane of CO₃ group is normal to c axis.