

独居石和磷钇矿晶体结构的精确测定

宓锦校

沈今川 梁军 潘宝明

(武汉工业大学新材料研究所, 武汉 430070) (中国地质大学测试中心, 武汉 430074)

关键词 稀土矿物 独居石 磷钇矿 晶体结构 X射线

提要 本文用强功率四圆单晶衍射仪精确地修正了独居石和磷钇矿的晶体结构。独居石 [Monazite-(Ce), $CePO_4$] 属单斜晶系, $a=6.7843(17) \text{ \AA}$, $b=6.9891(12) \text{ \AA}$, $c=6.4592(10) \text{ \AA}$, $\beta=103.626(16)^\circ$, $Z=4$, 空间群为 $P2_1/n$ 。使用 1106 个 [$F \geq 3\sigma(F)$] 的独立衍射点, 经多轮最小二乘法修正后, 最终获得偏离因子 $R=0.060$ 。独居石的结构由孤立的 [PO_4] 四面体构成, Ce 位于 [PO_4] 四面体包围之中, Ce 的配位数为 9, 独居石的 Ce—O 平均键长为 2.552 \AA , P—O 平均键长为 1.528 \AA 。

磷钇矿 (Xenotime, YPO_4) 属四方晶系, 其晶格常数为: $a=6.8791(24) \text{ \AA}$, $c=6.0147(19) \text{ \AA}$, $Z=4$, 空间群为 $I4_1/amd$ (No. 141)。使用 142 个 [$F \geq 3\sigma(F)$] 的独立衍射点, 经多轮最小二乘法修正后, 最终获得偏离因子 R 为 0.0483。磷和氧形成四面体配位, 其 P—O 平均键长为 1.543 \AA ; 稀土钇与氧原子相连构成八次配位, 其 Y—O 平均键长为 2.333 \AA 。

独居石是一种稀土磷酸盐化合物, 它属于最常见的稀土矿物之一, 也是重要的工业矿物。其晶体结构由 Kokkoros 测定, 后由 Mooney 用粉晶 X 射线衍射法得到证实, 其后 Ueda⁽¹⁾和 Ghose⁽²⁾分别修正了其晶体结构, 但由于他们所使用的方法为 X 射线照相法或粉末法, 所用衍射点较少, 精度不高, R 因子都在 0.16 以上, 因此, 有必要对其晶体结构进行重新修正。

磷钇矿也是一种稀土磷酸盐矿物, 它以重稀土为主, 是最常见的重稀土矿物。其晶体结构由 Vegard 和 Strada 确定, 后由 Krstanovic⁽³⁾测定其氧原子位置, 其晶体结构属于早期测定, 精度不高, 故也有必要对其晶体结构进行重新精确修正。

1 实验过程

样品都来自我国湖北省通城县, 选自该县矿产公司提供的天然重砂。独居石样品呈蜡黄色, 微带肉红色, 测试样品的颗粒大小约为 0.15 mm ; 磷钇矿样品呈蜡黄色到浅黄绿色, 大小约为 0.3 mm , 晶形完好, 呈四方双锥和扁平四方柱的聚形。它们与磷灰石、磁铁矿、锆英石、石英等矿物伴生。独居石样品的化学成分列于表 1。其经验化学分子式为: $(Ce_{0.405} La_{0.212} Nd_{0.133} Pr_{0.040} Sm_{0.019} Gd_{0.008} Dy_{0.003} Y_{0.018})_{0.838} (Th_{0.073} Ca_{0.089} Al_{0.020} Fe_{0.012})$

• 国家教委博士点基金资助项目

本文于 1995 年 10 月 4 日收到, 1995 年 10 月 26 日改回。

$\text{Na}_{0.002} \text{K}_{0.002})_{0.204} (\text{P}_{0.923} \text{Si}_{0.068})_{0.991} \text{O}_4$, 其简化化学分子式为: CePO_4 .

表1 独居石的化学全分析及稀土配分
Table 1 Chemical Composition of Monazite- (Ce)

元素	质量分数	相对分子量	分子数	阳离子数	阴离子数	系数	稀土百分比
La_2O_3	14.61	325.811	0.04484	0.08968	0.13453	0.21202	25.04
CeO_2	29.45	172.115	0.17111	0.17111	0.25666	0.40453	48.12
Pr_6O_{11}	2.91	1021.446	0.00285	0.01709	0.02564	0.04040	4.83
Nd_2O_3	9.45	336.48	0.02802	0.05617	0.08425	0.13279	16.19
Pm_2O_3	—	—	—	—	—	—	—
Sm_2O_3	1.41	348.72	0.00404	0.00809	0.01213	0.01913	2.42
Eu_2O_3	0.071	351.93	0.00020	0.00040	0.00061	0.00095	0.12
Gd_2O_3	0.60	362.50	0.00166	0.00331	0.00497	0.00783	1.03
Tb_4O_7	0.069	747.70	0.00009	0.00037	0.00055	0.00087	0.12
Dy_2O_3	0.24	373.0	0.00064	0.00129	0.00193	0.00305	0.41
Ho_2O_3	0.048	377.86	0.00013	0.00025	0.00038	0.00059	0.08
Er_2O_3	0.061	382.52	0.0016	0.00032	0.00048	0.00076	0.10
Tm_2O_3	0.006	385.87	0.00002	0.00003	0.00005	0.00007	0.01
Yb_2O_3	0.017	394.93	0.00004	0.00009	0.00013	0.00021	0.03
Lu_2O_3	0.0023	397.93	0.00001	0.00001	0.00002	0.00002	0.00
Y_2O_3	0.87	225.81	0.00385	0.00771	0.01156	0.01823	1.49
P	12.09	30.97376	0.39033	0.39033	0.97583	0.92280	
Th	7.17	232.0381	0.03090	0.03090	0.06180	0.07305	
SiO_2	1.74	60.0855	0.02896	0.02896	0.05792	0.06847	
CaO	2.12	56.078	0.03780	0.03780	0.03780	0.08936	
Al_2O_3	0.43	101.963	0.00422	0.00843	0.01265	0.01993	
Fe_2O_3	0.40	159.694	0.00250	0.00501	0.00751	0.01184	
TiO_2	0.10	78.88	0.00125	0.00125	0.00250	0.00296	
MgO	0.05	40.305	0.00124	0.00124	0.00124	0.00293	
K_2O	0.03	94.1966	0.00032	0.00064	0.00032	0.00151	
Na_2O	0.03	61.98	0.00048	0.00096	0.00048	0.00227	
Σ	99.11				1.69194		100.00

说明: 在计算总量和阴离子数时, 磷和钍按氧化物计算, 稀土元素统一换算为三价氧化物。在计算化学分子式系数时, 假设氧等于4。测试方法有碱溶、阳离子树脂交换分离、ICP-AES法, 酸溶、原子吸收光度法等, 采用日立180-80型原子吸收分光光度计、法国JY38S型等离子光度计等仪器, 由湖北省地质实验研究所李紫芝、汪元香等同志测定。

将独居石安装在四圆测角计上, 用自动寻峰程序寻找25个强度较大的衍射峰, 建立定向矩阵, 通过晶胞变换获得一个初始的点阵常数, 再通过自动寻峰程序寻找强度较大、分

布适中的 25 个峰作为峰位修正及晶胞参数最小二乘法修正的基本数据, 精化所获得的晶胞参数, 最终结果如下: $a=6.784(17)\text{Å}$, $b=6.9891(12)\text{Å}$, $c=6.4592(10)\text{Å}$, $\beta=103.626(16)^\circ$, $Z=4$ 。在获得精确的置位参数之后, 进行衍射强度数据的收集。实验工作在转靶四圆单晶衍射仪 (日本理学电机 RASA-5RP) 上进行, 实验条件参见表 2。在收集强度数据时, 未设置消光条件。强度数据收集后, 经数学统计得到衍射条件如下: 在 $h0l$ 中, $h+l=2n$; 在 $0k0$ 中, $k=2n$; 在 $h00$ 中, $h=2n$; 在 $00l$ 中, $l=2n$, 由此得到其空间群为 $P2_1/n$ 。由于受条件限制, 强度数据未进行吸收校正。使用 SHELX-76 程序对原始强度数据进行处理后, 最终参与计算的独立衍射点为 1106 个 [$F \geq 3\sigma(F)$]。经多轮最小二乘法修正后, 最终获得偏离因子 $R=0.060$ 。

表 2 独居石和磷钇矿的晶胞参数和实验条件

Table 2 Lattice parameters and experimental conditions of monazite-(Ce) and xenotime-(Y)

项 目	独居石	磷钇矿
晶胞参数 (Å)	$a=6.7843(17)$, $b=6.9891(12)$ $c=6.4592(10)$, $\beta=103.626(16)$	$a=6.8791(24)$ $c=6.0147(19)$
晶胞体积 (Å ³)	297.65	284.63
单位晶胞分子数	$Z=4$	$Z=4$
理论密度 (g/cm ³)	5.235	4.291
空间群	$P2_1/n$	$I4_1/amd$
数据收集范围	$2\theta=2-69^\circ$, $h=0-10$ $k=0-11$, $l=-10-10$	$2\theta=2-70^\circ$, $h=0-11$ $k=0-11$, $l=0-9$
独立衍射点	1106 个 [$F \geq 3\sigma(F)$]	142 个 [$F \geq 3\sigma(F)$]
偏离因子	$R=0.060$	$R=0.0483$
晶体大小、形状	直径约 0.15 mm, 近圆粒状	直径约 0.3 mm, 为四方双锥和扁平四方柱形
参比标准反射	120, 012, 01 $\bar{2}$	200, 020, 112
线性质量吸收系数	157 cm ⁻¹	215 cm ⁻¹
实验条件	MoK α_1 ($\lambda=0.70926$), 50 kV, 120 mA, 石墨单色器、狭缝 $H=3/4^\circ$, $V=3/4^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{分}$, 扫描宽度 $\Delta\omega=1.0+0.45\tg\theta$, 前后背景计数时间为 1 秒	

磷钇矿所获得的晶胞参数为: $a=6.8791(24)\text{Å}$, $c=6.0147(19)\text{Å}$, $Z=4$ 。在收集强度数据时, 设置 $h+k+l=2n$ (体心点阵) 为衍射条件。强度数据收集后, 经数学统计得到其它衍射条件如下: 在 $hk0$ 中 $h, k=2n$; 在 hhl 中 $2h+l=4n$; 在 $00l$ 中 $l=4n$; 在 $h\bar{h}0$ 中 $h=2n$; 所得空间群为 $I4_1/amd$ (No. 141)。使用 SHELX-76 程序对原始强度数据进行处理后, 最终参与计算的独立衍射点为 142 个 [$F \geq 3\sigma(F)$]。经多轮最小二乘法修正后, 最终获得偏离因子 R 为 0.0483。

2 晶体结构解析

晶体结构解析是通过三维帕特逊 $P(uvw)$ 合成解决的, 先采用 SHELXS-86 程序帕特

逆法获得帕特逊函数向量峰, 通过程序自动解释获得可能的重原子位置。输入重原子 Ce 或 Y 的坐标位置, 经多轮最小二乘法修正后, 再进行差值傅里叶合成, 从差值傅里叶图中获得全部轻原子的原子坐标。独居石重原子的坐标参数和温度因子参数修正采用如下方法: 设该位置的总占位度为 1, 依据化学分析结果将占位度分解给各主要的稀土元素和其它大阳离子, 使各稀土元素和大阳离子的原子散射因子共同参与计算。用 SHELX-76 程序对全部原子的坐标、温度因子进行多轮修正后, 最终获得的独居石和磷钇矿的原子坐标参数及各向同性温度因子参数列于表 3, 由此计算得到的键长和键角值列于表 4。

表 3 独居石和磷钇矿的原子坐标及各向同性温度因子

Table 3 Atomic coordinates and isothermal parameters of monazite-(Ce) and Xenotime-(Y)

矿物	原子	X (A)	Y (B)	Z (C)	U ₁₁
独居石	Ce	0.2186 (2)	0.3409 (2)	0.8995 (2)	0.0068 (2)
	P	0.1951 (6)	0.3366 (6)	0.3879 (6)	0.0044 (6)
	O (1)	0.1164 (18)	0.1668 (19)	0.4990 (19)	0.0117 (19)
	O (2)	0.3733 (17)	0.2863 (17)	0.2907 (18)	0.0078 (18)
	O (3)	0.2499 (17)	0.4909 (17)	0.5538 (18)	0.0086 (19)
	O (4)	0.0283 (19)	0.3974 (19)	0.1946 (20)	0.0128 (21)
磷钇矿	Y	0.0000	0.7500	0.1250	0.0039 (5)
	P	0.0000	0.2500	0.3750	0.0117 (13)
	O	0.0000	0.0756 (11)	0.2136 (11)	0.0183 (24)

表 4 独居石和磷钇矿的键长和键角

Table 4 Bond distances and angles of monazite-(Ce) and xenotime-(Y)

矿物	原子	键长 (A)	原子	键角 (°)	键长 (A)
独居石	Ce—O (2)	2.449 (11)	P—O (3)		1.504 (11)
	O (4)	2.457 (13)	O (2)		1.529 (12)
	O (3)	2.468 (11)	O (4)		1.535 (13)
	O (3)	2.520 (11)	O (1)		1.545 (13)
	O (2)	2.527 (11)	实测		1.528
	O (1)	2.554 (12)	O (3) — P — O (2)	111.8 (7)	2.511 (12)
	O (4)	2.572 (13)	O (3) — P — O (4)	113.1 (7)	2.535 (13)
	O (1)	2.624 (12)	O (3) — P — O (1)	105.9 (7)	2.434 (12)
	O (1)	2.795 (12)	O (2) — P — O (4)	103.4 (7)	2.405 (13)
	实测	2.552	O (2) — P — O (1)	114.0 (7)	2.579 (11)
			O (4) — P — O (1)	108.7 (7)	2.503 (12)
	磷钇矿	Y—O (1)	2.302 (7) × 4	P—O (1)	
O (1)		2.364 (7) × 4	实测		1.543
实测		2.333	O (1) — P — O (1)	113.3 (4)	2.578
			O (1) — P — O (1)	102.0 (4)	2.399

在独居石差值傅里叶合成图中, 扣除一套磷原子和四套氧原子的原子向量峰后, 发现

还有一部分残余向量峰，它们的向量 Q2 和 Q3 其位置离铈原子的距离只有 0.35 Å，从 Q2 到 Q3 也只有 0.70 Å，不宜解释成氧的原子位置，作者将其解释为稀土元素周围的残余峰。在稀土矿物的差值电子密度函数合成图中，经常会在稀土元素周围出现一些残余峰，这一现象作者已在多个稀土矿物中发现。

3 晶体结构的描述

独居石与富钍独居石 [cheralite, (Th, Ca, Ce) PO₄] 等结构，P 原子位于略有畸变的孤立 [PO₄] 四面体中心，Ce 位于 [PO₄] 四面体包围之中，Ce 的配位数为 9 (图 1)。Ghouse 指出独居石 Ce 的配位数为 8 次，尽管 Ueda 描述的配位数为 9 次，但其给出的键长不甚合理，Ce—O 最短的键长仅为 2.29 Å 和 2.30 Å；而最长的却为 2.96 Å 和 3.31 Å (参见表 5)。本文给出的独居石的 Ce—O 平均键长为 2.55 Å，最短的键长为 2.449 Å，最长的为 2.795 Å，两者相差较小；P—O 平均键长为 1.528 Å，键角 O—P—O 在 103.4°—113.1° 范围内。富钍独居石与独居石结构相比，由于 Th、Ca 的类质同象代替，而 Th⁴⁺ 的 9 次配位离子半径为 1.09 Å、Ca²⁺ 为 1.18 Å、Ce³⁺ 为 1.196 Å，故使富钍独居石 Ce—O 平均键长 (2.522 Å, Finney⁽⁴⁾) 减小，而有趣的是其 P—O 键长 (1.541 Å) 却增大。这一键长变化规律与前人描述的有一些差别，主要是由于前人测定的精度不够引起的。

磷钇矿的晶体结构比较简单，它与锆英石 (Zircon, ZrSiO₄) 等结构。磷和氧配位形成孤立的 [PO₄] 正四面体，其 P—O 平均键长为 1.543 Å。稀土钇与周围的 8 个氧原子相连构成 8 次配位，其 Y—O 平均键长为 2.333 Å (图 2)。

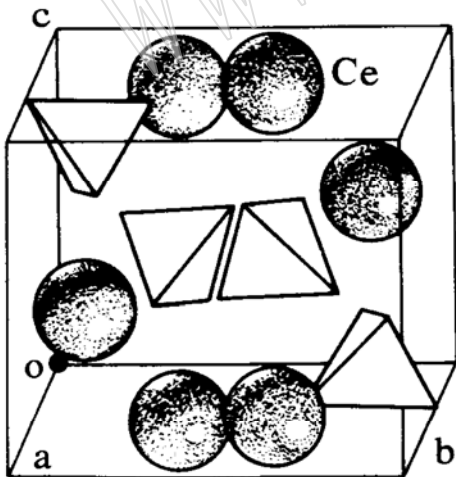


图 1 独居石的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of monazite-(Ce)

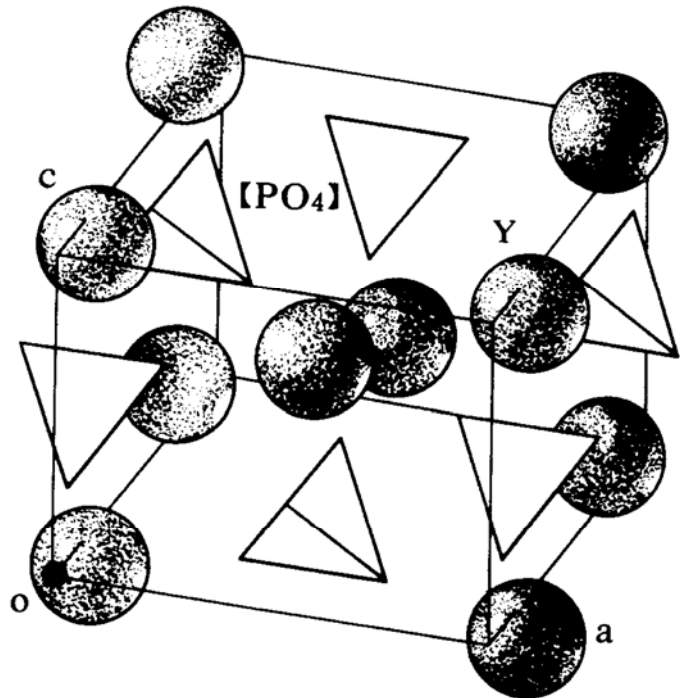


图 2 磷钇矿的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure of xenotime-(Y)

表5 前人测定的独居石原子坐标参数和原子间键长 (据 T. Ueda, 1967)
Table 5 Atomic coordinates and bond distances given, (by T. Ueda, 1967)

原子	X	Y	Z	键长 (Å)			
Ce	0.275	0.658	0.100	Ce—O (1)	2.29	Ce—O (4)	2.30
P	0.261	0.658	0.575	O (2)	2.31	O (1)	2.34
O (1)	0.250	0.492	0.400	O (4)	2.34	O (3)	2.37
O (2)	0.417	0.650	0.808	O (3)	2.65	O (2)	2.96
O (3)	0.083	0.667	0.692			[Ce—O (2)]	3.31
O (4)	0.250	0.825	0.400			实测	2.45

磷钇矿与独居石同属稀土磷酸盐矿物,但由于钇的离子半径比铈的要小,因此,磷钇矿为四方晶系,而独居石为单斜晶系。

本文得到国家教委博士点基金“钠钙钡稀土氟碳酸盐的晶体结构和晶体化学”项目的资助,在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 Miyawaki R & Nakai I. Crystal Structures of Rare Earth Minerals. In: Gschneidner K A Jr. & Eyring L, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Tokyo: Elsevier Science Publisher B V, 1993, 16: 303—310.
- 2 Ghose K M. Refinement of the Crystal Structure of Heat-treated Monazite Crystal. Indian J. Pure Appl. Phys., 1968, 6 (6): 8—265.
- 3 Krstanovic I. Crystal Structure of Monazite. Z. Kristallogr., 1965, 121: 315.
- 4 Finney J J & Rao N N. Crystal Structure of Cheralite. Am. Mineral., 1967, 52 (1—2): 9—13.

The Crystal Structure Refinement of Monazite-(Ce) and Xenotime-(Y)

Mi Jinxiao

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Shen Jinchuan, Liang Jun, Pan Baoming

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: rare earth mineral; monazite-(Ce); Xenotime-(Y); crystal structure; X-ray

Abstract

The crystal structures of monazite-(Ce) and xenotime were refined by High Power Four-Circle X-ray diffractometer. Monazite-(Ce), CePO_4 , is monoclinic, with parameters as follows: $a=6.7843(17)\text{ \AA}$, $b=6.9891(12)\text{ \AA}$, $c=6.4592(10)\text{ \AA}$, $\beta=103.626(16)^\circ$, $Z=4$, and space group $P2_1/n$. Totally 1106 independent reflections [$F \geq 3\sigma(F)$] were collected and then employed to make intensity calculation. The least-square refinement of the atomic coordinates and thermoparameters showed that R is 0.060. The oxygen and phosphorus atoms form an insulated $[\text{PO}_4]$ tetrahedron. The coordination number of Ce is nine. The average distances are $\text{Ce}-\text{O}=2.552\text{ \AA}$ and $\text{P}-\text{O}=1.528\text{ \AA}$.

Xenotime (YPO_4) belongs to tetragonal system; its lattice parameters are as follows: $a=6.8791(24)\text{ \AA}$, $c=6.0147(19)\text{ \AA}$, $Z=4$, and space group $I4_1/amd$ (No. 141). A total of 142 independent reflections [$F \geq 3\sigma(F)$] was collected and then employed to make intensity calculation. The least-squares refinement showed that R is 0.045. The coordination number of Y is eight. The mean bond distances are $\text{Y}-\text{O}=2.333\text{ \AA}$ and $\text{P}-\text{O}=1.543\text{ \AA}$.