

对于氟碳钡铈矿 (Cordylite-Ce) 成分与结构的质疑

沈今川 宓锦校
(中国地质大学, 武汉 430074)

主题词: 氟碳钡铈矿 稀土矿物 晶体结构 结构化学式

提 要: 本文讨论了氟碳钡铈矿的成分和结构问题。发现氟碳钡铈矿的成分、密度、折射率三者间的一致性参数很差, 晶体结构与光性和空间群相矛盾, 单个大阳离子的平均占有体积远大于同类矿物的平均占有体积, 它的晶体结构与同类矿物不可类比。由于受当时条件的限制, 在以往有关氟碳钡铈矿的成分和结构的资料中存在着一些明显的错误, 有必要对其进行重新定义。其结构化学式应改为: $(\text{Na}_{1-x}, \text{Ca}_{0.5x})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ 。

氟碳钡铈矿是一种稀土氟碳酸盐矿物。早在 1901 年, 由 Flink^[1] 发现于格陵兰南部 Narsarsuk。当时测得其化学成分如表 1 所示。而后, 由 Oftedal^[2] 于 1931 年测定其晶体结构。Donnay^[3] 等也作过有关报道。1975 年 Chen^[4] 等在加拿大魁北克省发现有氟碳钡铈矿, 对其进行过单晶和粉晶照相等方面的研究。在我国白云鄂博矿区也发现有氟碳钡铈矿^[5]。1987 年我国学者傅平秋等^[6,7] 在白云鄂博矿区发现一种新矿物, 其化学成分和物理性质等方面既相似又不同于所报道的格陵兰原始产地的氟碳钡铈矿的数据。在此不久, 奥地利学者 Zemann 等在研究氟碳钡铈矿时发现, 原来的有关氟碳钡铈矿的资料有误。而后, 作者在研究白云鄂博矿区稀土氟碳酸盐时, 发现一种钡稀土氟碳酸盐矿物, 其化学成分、晶体结构及物理性质既类似于傅平秋等提出的新物相又和它的有所不同。作者在分析和总结前人的资料以及自己深入研究之基础上, 提出了下列一种新的看法。笔者认为以往有关氟碳钡铈矿的成分和结构资料都存在着明显的错误。氟碳钡铈矿的结构化学式应为:

表 1 氟碳钡铈矿的化学成分
Table 1. Chemical composition of cordylite-(Ce)

产地	华北 ⁽⁵⁾	格陵兰 ⁽¹⁾	加拿大 ⁽⁴⁾	华北 ⁽⁶⁾
Na ₂ O				4.73
CaO	3.41	1.91	0.66	1.04
BaO	24.13	17.30	22.54	20.38
FeO		1.43		
Fe ₂ O ₃	0.87			
SrO	0.15		0.58	
MgO	1.01			
Ce ₂ O ₃	47.31	49.39	51.32	45.92
ThO ₂	0.19	0.30	0.26	
不溶物		2.58		
CO ₂	19.97	23.47	20.97	24.64
F	3.60	4.87	4.75	2.50
H ₂ O	0.58	0.80		
-O=F ₂	1.51	2.05	2.00	1.05
总计	99.71	100.00	99.08	98.16

(Na_{1-x}, Ca_{0.5x})BaCe₂(CO₃)₄F, 而不是 BaCe₂(CO₃)₃F₂。Na 和 Ca 等大阳离子在氟碳钡铈矿中有其自己的独立的晶体化学位置。作者的研究结果与傅平秋发现的白云鄂博矿相互支持、印证。而以往有关氟碳钡铈矿的资料都认为 Na、Ca 等以类质同象方式替代 Ba 和 Ce 的位置进入晶格。笔者认为此种观点是不正确的, 并从以下几个方面阐明作者的观点。

1 一致性参数

1864年, Gladstone和Dale提出了格拉斯顿-代尔公式。而后, 由 Larsen 于1921年将其引入矿物学中, 于是就建立起了矿物折射率、化学成分和密度之间的定量关系。格拉斯顿-代尔公式为: $K = (\bar{n} - 1) / d = K_1P_1/100 + K_2P_2/100 + \dots + K_nP_n/100$, 其中 K 为比折射能, \bar{n} 为折射率, d 为密度, K_1, K_2, \dots, K_n 为各组分的比折射能, P_1, P_2, \dots, P_n 为各组分的重量百分比。国际新矿物及矿物命名委员会主席 Mandarino⁽⁸⁻¹⁰⁾ 对格拉斯顿-代尔常数进行过系统研究, 把 $K_p = (\bar{n} - 1) / d$ 称为物理折射能, 把 $K_c = K_1P_1/100 + K_2P_2/100 + \dots + K_nP_n/100$ 称为化学折射能。从理论上讲, K_c 应等于 K_p 。因此, $1 - (K_p / K_c)$ 值的大小可以用来衡量矿物的密度、折射率和化学成分三者间的一致性程度。一致性参数 $1 - (K_p / K_c)$ 的值可分为五级, 即: 很好 ($0 - \pm 0.019$)、较好 ($\pm 0.020 - \pm 0.039$)、好 ($\pm 0.040 - \pm 0.059$)、一般 ($\pm 0.060 - \pm 0.079$) 和差 ($> \pm 0.079$)。

作者对加拿大魁北克省产出的氟碳钡铈矿进行一致性参数计算, 结果如表 2 所示。 $1 - (K_p / K_c)$ 的值为 -0.1896 。用结构化学式 BaCe₂(CO₃)₃F₂ 的理想化学成分计算 $1 - (K_p / K_c)$ 得到的值为 -0.2139 。两者之绝对值都远大于 0.079 。前人测定的折射率和晶胞参数与本文作者测定的基本一致。由 $\rho = 1.66 \times 10^{-24} \cdot Z \cdot M / V$ 可知, 当晶胞体积不变时, 理论密度由其化学成分决定。很显然, 密度和折射率不是影响 $1 - (K_p / K_c)$ 值的根本原因。由此可知, 氟碳钡铈矿的化学成分是不可信的, 理想化学式 BaCe₂(CO₃)₃F₂ 也是不

表 2 氟碳钡铈矿的一致性参数
Table 2. Compatibility of cordylite-(Ce)

成 分	K	(1) wt. %	$K_p/100$	(2) wt. %	$K_p/100$
CaO	0.210	0.66	0.0014		
SiO	0.145	0.58	0.0008		
BaO	0.128	22.54	0.0289	24.13	0.0309
Ce ₂ O ₃	0.144	35.83	0.0516	51.64	0.0744
La ₂ O ₃	0.148	15.41	0.0228		
Yb ₂ O ₃	0.101	0.08	0.0001		
CO ₂	0.211	20.97	0.0442	20.77	0.0438
ThO ₂	0.167	0.26	0.0004		
F	0.047	4.75	0.0022	5.98	0.0028
总 计		101.08	0.1525	102.52	0.1519
-O ₂ =F	0.203	-2.00	-0.0041	-2.52	-0.0051
结 果		99.08	0.1484	100.00	0.1468
100%		100.00	0.1498	100.00	0.1468

说明: (1) 根据Chen(1975), 因 $\omega = 1.773$ (2), $\epsilon = 1.576$ (1), $D_{\text{cal}} = 3.97 \text{g/cm}^3$,
故 $\bar{n} = 1.7073$ 和 $K_p = 0.1782$, $K_c = 0.1498$ 。(2) 根据理论化学成分, $K_c = 0.1468$ 。

正确的。

2 晶体结构与光性

晶体结构与光性之间有一定的内在联系。在碳酸盐中, 如方解石, 因CO₃平面三角形垂直三次轴, 表现在光性上往往是负光性、高级白干涉色。氟碳钡铈矿的晶体结构曾由Oftedal测定, 其假定的原子坐标如表3所示。根据表3可知, 有两个CO₃平面三角形平行C轴, 这与一轴晶负光性相抵触, 同时也与其依据的空间群 $p6_3/mmc$ 相矛盾。在 6_3 螺旋轴上不可能有平行该轴的CO₃平面三角形存在, 因为在轴上及轴周围属于对称禁区, 只允许垂直该轴的CO₃平面正三角形存在, 除非对称降低。由此可见, Oftedal^[2]假定的晶体结构是错误的。单位晶胞内只有6个CO₃, 其位置是无法安排的。作者测定了氟碳钡铈矿的晶体结构, 确定其化学式为 $(\text{Na}_{1-x}, \text{Ca}_{0.5x})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$, $Z=2$ 。在单位晶胞中应有8个CO₃平面正三角形, 它们都与C轴垂直。

表 3 氟碳钡铈矿的坐标参数 (据Oftedal, 1931)
Table 3. Coordinate Parameters of Cordylite-(Ce)

原 子	X	Y	Z	说 明
2 Ba	0	0	0	
4 Ce	1/3	2/3	U	U~1/7
4 F	0	0	U	U~1/7
2 CO ₃	2/3	1/3	1/4	CO ₃ //C轴
4 CO ₃	1/3	2/3	U	U~0.07, ⊥C轴

3 单个大阳离子的平均占有体积及配位多面体

氟碳钡铈矿属于稀土氟碳酸盐矿物,它与氟碳铈矿、黄河矿和氟碳钡铈矿同属于一个钡-稀土氟碳酸盐系列。它不是一个类质同象系列,系列中的各个物相在成分与结构上都各不相同。但它们在结构上有某些共同特征,有着类似的配位多面体和相似的平均键长。

$(Ca_{0.5}, \square_{0.5})BaCe_2(CO_3)_4F$ 中的Ba, Ce大阳离子配位多面体与黄河矿^[11]中的Ba, Ce配位多面体在形状上相似,配位数相同,平均键长相近。这说明作者重新测定的结构是可信的,与系列中的其它矿物可以类比,而由Ofstedal提出的结构模式与别的矿物无法类比。

表 4 单个大阳离子的平均占有体积

Table 4. Mean occupied volume of a single large cation

矿物名称	氟碳铈矿	氟碳钡铈矿		白云鄂博矿	黄河矿	氟碳钡铈矿
化学式	$Ce(CO_3)F$	$Ca_{0.5}BaCe_2(CO_3)_4F$	$BaCe_2(CO_3)_3F_2$	$NaBaCe_2(CO_3)_4F$	$BaCe(CO_3)_2F$	$Ba_3Ce_2(CO_3)_5F_2$
晶胞体积	431	517	517	519	853	1430
大阳离子数	6	7	6	8	12	20
体积/阳离子数	71.8	73.9	86.2	64.9	71	71.5

在表4中,列出了系列中各个矿物的单位晶胞体积和大阳离子数,并计算了单个大阳离子在晶胞中的平均占有体积(V_{\mp})。 V_{\mp} 通常为 72 \AA^3 左右。 $(Ca_{0.5}, \square_{0.5})BaCe_2(CO_3)_4F$ 的 V_{\mp} 为 73.9 \AA^3 ,它与氟碳铈矿、黄河矿和氟碳钡铈矿的相一致。而氟碳钡铈矿的 V_{\mp} 为 86.2 \AA^3 ,此数值远大于 72 \AA^3 ,显然不甚合理。单个大阳离子的平均占有体积有力地说明:Ca、Na等大阳离子在晶格中不是以类质同象方式存在,而是有其自身的独立的晶体化学位置。

4 与黄河矿结构对比

黄河矿(Huangheite-Ce)是一种钡-稀土氟碳酸盐矿物,它的化学式为 $BaCe(CO_3)_2F$,它属于三方晶系,其晶胞参数为 $a=b=5.065(2) \text{ \AA}$ 、 $c=38.40(2) \text{ \AA}$ 、 $\gamma=120^\circ$, $Z=6$,空间群为 $R3m$ 。若不区分Ba、Ce大阳离子,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轴高度分为3个小层,则黄河矿的C轴高度相当于4个亚晶胞、12个小层,每一小层的高度相当于 $38.4/12=3.2 \text{ \AA}$ 。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 $\cdots-Ba(Z, 0)-F\}-CO_3-Ce-CO_3-Ba-CO_3-Ce-CO_3-\{F-Ba(Z, 1/3)-F\}-CO_3-Ce-CO_3-Ba-CO_3-Ce-CO_3-\{F-Ba(Z, 2/3)-F\}-CO_3-Ce-CO_3-Ba-CO_3-Ce-CO_3-\{F-Ba(Z, 1)-\cdots$ 的顺序堆垛而成。 $(Ca_{0.5}, \square_{0.5})BaCe_2(CO_3)_4F$ 与黄河矿同属于钡-稀土氟碳酸盐系列矿物,它的晶胞参数为 $a=5.093(6) \text{ \AA}$ 、 $c=23.017(6) \text{ \AA}$, $Z=2$,空间群为 $P\bar{6}2c$ 。它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。在黄河矿中, 有12个Ba、Ce 大阳离子, 而在氟碳钡铈矿中只有6个Ba、Ce大阳离子, 因此, C轴应为 $38.40/2=19.20$, 而事实上实测c轴为 23.017 \AA 。比较 $(\text{Ca}_{0.5}, \square_{0.5})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ 与黄河矿的晶体结构, 发现它们之间有许多相似之处。它的晶体结构可以看成是黄河矿的结构经过剪裁、拼接而成。它由黄河矿Z=0和1/3位置的Ba层及附近的两个F层用一个Ca层替换、并在Ca的位置上进行镜面操作形成。在黄河矿中, Ba层和F层的距离为 0.6259 \AA 。由于{F-Ba-F}三层被Ca层替换, 相应地C轴缩短了 $2 \times 0.6259 \text{ \AA}$ 。氟碳钡铈矿的C轴可从黄河矿推出: $38.40 \times 2/3 - 4 \times 0.6259 = 23.0964 \text{ \AA}$, 这与实测的 23.017 \AA 非常接近。这进一步说明作者测定的结构的合理性。

5 结论

由于受当时的条件限制, 氟碳钡铈矿以往测定的成分和结构存在着明显的错误。作者在深入研究之基础上, 澄清了有关氟碳钡铈矿成分和结构的一系列问题, 测定了它的一个端员组分 $(\text{Ca}_{0.5}, \square_{0.5})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ 的成分与结构。作者认为以往发现的所谓的氟碳钡铈矿, 由于没有考虑到Ca、Na等元素, 因此, 它不一定是同一物相, 格陵兰发现的氟碳钡铈矿可能与加拿大发现的有所不同。仅在白云鄂博矿区发现的氟碳钡铈矿就可以分为Na和Ca两个不同端员。还可能有的端员和混合组分存在。虽然过去有关氟碳钡铈矿的成分与结构都存在着明显的错误, 但新矿物及矿物命名原则规定了它仍有优先权, 不允许取消‘氟碳钡铈矿(Cordylite-(Ce))’这个矿物名, 但可以重新定义。为了解决这个难题, 作者建议保留氟碳钡铈矿(Cordylite)作为族名, 而不同端员组分的矿物种, 如白云鄂博矿(Na)和本矿物(Ca)可以分别命名, 这个问题还有待新矿物及矿物命名委员会讨论决定。

参 考 文 献

- 1 Flink G. On the minerals from Narsarsuk on the firth of Tunugdliarfik in Southern Greenland. Meddel. om Grønland, 1901, (24): 42-49.
- 2 Oftedal I. On Parisite, synchisite and cordylite. Z. Krist, 1931, (79): 437-464.
- 3 Donnay G, Donnay J D H. Cordylite re-examined. Bull. Geol. Soc. Amer, 1955, (66): 1551 (abstr).
- 4 Chen T T, Chao G Y. Cordylite from Mont st. Hilaire, Quebec. Canadian Mineralogist. 1975, 13(1): 93-94.
- 5 王贤觉. 钡-稀土氟碳酸盐族矿物的研究. 地球化学, 1973, (1): 31-38.
- 6 傅平秋. 新矿物——白云鄂博矿. 矿物学报, 1987, 7(4): 289-297.
- 7 傅平秋. 白云鄂博矿的晶体结构. 矿物学报, 1987, 7(4): 298-304.
- 8 Mandarino J A. The Gladstone-Dale relationship, part I: derivation of new constants, Canadian Mineralogist, 1976, 14: 498-502.
- 9 Mandarino J A. The Gladstone-Dale relationship. Part II: trends among constants, ibid, 1978, 16: 169-174.
- 10 Mandarino J A. The Gladstone-Dale relationship. Part III: some general applications, ibid, 1979, 17: 71-75.
- 11 千金子. 黄河矿超结构的测定. 物理学报, 1982, 31(5): 577-583.

New Data on Cordylite-(Ce)

Shen Jinchuan, Mi Jinxiao

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: cordylite-(Ce), rare earth mineral, crystal structure, structural chemical formula

Abstract

A careful study of cordylite-(Ce), a barium rare earth fluor-carbonate mineral, has yielded the following results:

(1) The compatibility values ($1-K_p/K_c$) of cordylite-(Ce) are very low (-0.1896 and -0.2139 respectively for data given by Chen (1975) and ideal chemical composition). (2) The structure of cordylite-(Ce) assumed by Oftedal (1931) is in contradiction with its optical properties and space group. (3) The mean occupied volume of a single large cation (unit cell volume/number of large cations per cell) of cordylite-(Ce) is unusual (86.2 \AA^3), i. e. it is much larger than the volume in similar minerals such as ce-baite-(Ce) and huangheite-(Ce) (about 72 \AA^3). (4) Cordylite-(Ce) has no coordination polyhedra similar to those in huangheite-(Ce) etc. (5) The structure of cordylite-(Ce) can not be compared with that of similar minerals. The previously-given chemical composition and structure of cordylite-(Ce) is therefore incorrect, and the formula of cordylite-(Ce) should be expressed as $(\text{Na}_{1-x}, \text{Ca}_{0.5x})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$.