

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

萨碳硼镁钙石晶体结构的精确测定

杨光明¹⁾ 刘祥文¹⁾ 马喆生²⁾ 施倪承²⁾

1) 中国地质大学, 武汉, 430074; 2) 中国地质大学, 北京, 100083

内容提要 本文对萨碳硼镁钙石(sakhaite) $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{28}(\text{CO}_3)_{16}(\text{Cl}, \text{F})_6(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构进行了重新测定,求得晶胞参数: $a=b=c=1.46151(9) \text{ nm}$ 。晶胞体积: $V=3.1218(3) \text{ nm}^3$ 。单位晶胞中分子数 $Z=1$,空间群为 $Fd\bar{3}$ 。结构测定的精度偏离因子 $R=0.0504$ 。根据矿物化学成分及晶体结构特征,与前人报道的萨碳硼镁钙石及其人工合成矿物晶体结构特征进行了对比,指出本次测定的矿物与前人报道的天然萨碳硼镁钙石或人工合成矿物在矿物成分与结构上的差异,据此,讨论了我国产出的“萨碳硼镁钙石”有待重新命名的必要性。

关键词 萨碳硼镁钙石 晶体结构 结构精确

萨碳硼镁钙石属钙、镁碳硼酸盐矿物,于1966年首次在前苏联西伯利亚的一个镁夕卡岩硼矿床中发现。Ostrovskaya等根据矿物粉晶衍射数据测定为等轴晶系, $a=1.464(1) \text{ nm}$,并推测其可能的5种空间群: $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3$, $F\bar{4}3m$, $Fm3$ 和 $F23$,它的晶体化学式为 $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{28}(\text{CO}_3)_{16}\text{Cl}_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,当年在《American Mineralogist》杂志以矿物新名称(sakhaite)收录了该矿物研究摘要(IMA-CNMMN, 1966)。Чичагов等(1974)对 $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系合成的萨碳硼镁钙石进行了单晶结构的测定,获得的唯一空间群为 $F4_132$, $a=1.4690(3) \text{ nm}$,结构偏离因子为0.069,其晶体化学式为 $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{32}(\text{CO}_3)_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。Якубович等(1978)首次测定了天然萨碳硼镁钙石的单晶结构,其空间群为 $Fd\bar{3}m$, $a=1.4685(3) \text{ nm}$,结构的偏离因子为0.075,晶体化学式为: $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{32}(\text{CO}_3)_{16} \cdot 5.76\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{BO}_3)_2(\text{CO}_3) \cdot 0.36\text{H}_2\text{O}$ ($Z=16$)。由此看来,有关萨碳硼镁钙石的空间群还未测定出一致的结果,而且它的晶体化学式在首次以矿物新名称报道的分子式中含有较多的氯元素,而在后来人工合成晶体及天然晶体的单晶结构解析后的晶体化学式中均无氯元素存在。因此,有关萨碳硼镁钙石无论空间对称群还是晶体化学式均存在着异议。

近年来,笔者等曾采用现代透射电镜会聚束电子衍射(CBED)技术方法,对产于湖南常宁硼矿床

中的萨碳硼镁钙石进行了晶体学点群及空间群的测定,获得两种可能的空间群: $Fd\bar{3}$ 和 $Fd\bar{3}m$ 。根据三维定向带轴会聚束电子衍射象对称性特征,判断该矿物的空间群为 $Fd\bar{3}m$ 的可能性大,但同时也指出,尚需采用单晶X射线结构测定来进一步验证。

由此看来,查明天然萨碳硼镁钙石所属空间群及其精细结构特征,对重新认识前人有关萨碳硼镁钙石的矿物学及其晶体结构的研究结果是十分必要的。同时,对重新定义本文研究的类似萨碳硼镁钙石成分,而空间群与其不同的类似矿物的种属亦是必要的。

1 实验

1.1 萨碳硼镁钙石的产状及物理化学特点

本次用于晶体结构测定的样品产于我国湖南常宁七里坪大型镁夕卡岩型硼矿床。矿床位于大义山花岗岩侵入体与白云质灰岩接触的外接触带。与硼镁石、小藤石、氟硼镁石、黑硼锡镁矿和硼镁铁矿等硼矿物共生,伴生的脉石矿物主要有方解石、白云石、透辉石、镁橄榄石、粒硅镁石、水镁石及金云母等。晶体呈灰白色的不规则粒状,偶见八面体晶形,玻璃光泽,解理极不发育,摩氏硬度约5。其化学成分由电子探针多点定量分析获得。由于提取满足化学分析要求的样品数量十分困难,因此样品中的 H_2O 含量是采用探针分析结果总和的差减值。探针分析结果平均值(5次测定平均值)列于表1。

注:本文为国家自然科学基金项目(编号49972016)资助成果。

收稿日期:2003-01-28;改回日期:2003-09-10;责任编辑:刘淑春。

作者简介:杨光明,男,1940年生,教授。主要从事矿物学及晶体化学与晶体结构研究。通讯地址:430074,武汉,中国地质大学。

表 1 萨碳硼镁钙石的化学成分(%)

Table 1 chemical compositions of sakhaite(%)

组分	本次工作		萨碳硼镁钙石(西伯利亚) ^①	
	含量	含量变化范围(5次)	样品1	样品2
K ₂ O	0.00			
Na ₂ O	0.05	0.04~0.06		
FeO	1.46	1.31~1.72	0.31	0.33
CaO	49.00	48.34~49.59	50.18	49.55
MgO	11.25	11.06~11.54	12.54	12.35
MnO	0.06	0.05~0.08		
Al ₂ O ₃	0.15	0.03~0.28	0.24	0.25
B ₂ O ₃	17.59	15.97~20.48	17.65	18.07
SiO ₂	0.19	0.13~0.25	0.25	0.25
TiO ₂	0.03	0.00~0.04		
CO ₂	14.55	12.83~17.33	14.33	14.87
F	0.60	0.18~0.89		
Cl	2.48	2.14~2.78	2.63	2.73
H ₂ O ⁺	2.59 ^②		2.75	2.52
合计	100.00		100.88	101.04
空间群	<i>Fd</i> $\bar{3}$		<i>Fm</i> $\bar{3}m$, <i>F</i> $\bar{4}3$, <i>F</i> $\bar{4}3m$, <i>Fm</i> 3, <i>F</i> 23	

注:①据 Островская и др. 1966; ② H₂O⁺ 为差减值。样品为中国石油天然气集团公司石油勘探开发科学研究院由英国产 LEO-435WP 型扫描电镜加一台牛津(OXFORD)INCA 能谱仪测定;测定条件:加速电压:20 kV;工作距离:15 mm。

表 2 萨碳硼镁钙石的原子坐标、温度因子及占位度

Table 2 Atomic fractional, isotropic thermoparameters and occupancy in sakhaite

原子	X	Y	Z	各向同性温度因子	占位度
Ca	0.6250	0.1250	0.87348(6)	0.0248(4)	1
Mg	0.7500	0.0000	0.7500	0.0085(4)	1
B	0.53411(18)	0.03411(18)	0.71589(18)	0.0063(7)	0.78(2)
C	0.5000	0.0000	1.0000	0.062(4)	1
O1	0.5213(5)	0.0212(5)	0.9166(4)	0.0511(16)	0.47(2)
O2	0.61050(14)	-0.00456(14)	0.75449(14)	0.0224(5)	1
Cl, H ₂ O	0.3750	0.8750	0.8750	0.28(2)	0.66(4)

1.2 晶体结构的测定

X 射线晶体学实验是在中国地质大学(北京)X

表 3 萨碳硼镁钙石原子的各向异性温度因子

Table 3 Anisotropic thermoparameters in sakhaite

原子	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ca	0.0193(4)	0.0192(4)	0.0359(5)	0.000	0.000	0.0066(2)
Mg	0.0085(4)	0.0085(4)	0.0085(4)	0.0002(3)	-0.0002(3)	0.0002(3)
B	0.0063(7)	0.0063(7)	0.0063(7)	-0.0026(8)	-0.0026(8)	0.0026(8)
C	0.062(4)	0.062(4)	0.062(4)	0.047(5)	0.047(5)	0.047(5)
O1	0.059(4)	0.058(4)	0.036(3)	0.015(3)	0.018(3)	-0.021(3)
O2	0.0116(8)	0.0277(10)	0.0279(11)	-0.0034(7)	-0.0031(6)	0.0032(6)
Cl, H ₂ O	0.28(2)	0.28(2)	0.28(2)	0.000	0.000	0.000

射线实验室进行的。选取了 0.1 mm × 0.1 mm × 0.04 mm 的晶体安装到德国 Bruker 公司生产的 SMART APEX CCD(电子耦合探测器)系统的 X 射线单晶衍射仪的测角仪上,采用 Matrix 程序测得晶胞参数后,用 Hemisphere 程序收集了反射球的半球衍射数据,用半球数进行处理及最小二乘修正(SAINT 程序)后计算出精确晶胞参数,对衍射数据进行指标数据化后求得其消光规律为:

$$hkl: h+k, h+l, k+l=2n$$

$$0kl: k+l=4n, k=2n, l=2n$$

$$hhl: h+l=2n$$

$$00l: l=4n$$

对于在 0kl 中, $k+l=4n$ 的衍射进行了细致的核对,所有的衍射均符合这一消光条件,因此,本次研究的样品只能属于 $Fd\bar{3}$ 及 $Fd\bar{3}m$ 中的一个空间群,而不属于 $F\bar{4}_132$ 。至于最终 $Fd\bar{3}$ 的确定是由晶体结构测定完成后才确定的。现将该矿物的晶体学参数归纳如下:

晶系:等轴晶系;

空间群: $Fd\bar{3}$;

晶胞参数: $a=b=c=1.46151(9)$ nm;

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

晶胞体积: $V=3.121.8(3)$ nm³

晶胞内分子数: $Z=2\{\text{Ca}_{24}\text{Mg}_8\text{B}_{14}\text{C}_8\text{C}_{13}\text{O}_{72}\text{H}_3\}$

采用 Bruker SMART APEX CCD 系统的实验条件为 ψ 及 ω 扫描方式,幅宽:0.3°,每幅扫描时间:30 s,收集衍射数据的范围(2 θ):4.82°~66.4°,倒易空间中 hkl 范围为 $h:-21\sim22, k:-19\sim22, l:-21\sim22$,共计收集了 6081 个衍射,晶胞参数的修正选用了 $I\geq 2\sigma(I)$ 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 SHELX 97 程序,采

用直接法首先获得了 Ca, Mg 及部分 O 的位置, 其他轻原子的位置是通过多次的差值傅里叶合成而获得的。对各类原子进行了坐标、各向同性及各向异性温度因子及占有度(部分原子)的最小二乘修正, 最终修正结果为 $R1[I > 2\sigma(I)] = 0.0504$, $WR2 = 0.1694$, $\text{Goodness-of-fit}(F^2) = 1.075$, 在差值电子密度图中 $\rho_{\max} = 0.335 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$; $\rho_{\min} = 0.051 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$, 各原子坐标及温度因子见表 2、3, 原子间键长见表 4。

表 4 萨碳硼镁钙石结构中各配位多面体的键长(nm)

Table 4 Interatomic distances(nm) of polyhedra in sakhaite

Ca-O 配位多面体		Mg-O 八面体	
Ca-O1 #12	0.22351(59)	Mg-O2 #13	0.20410(21)
Ca-O1	0.22351(59)	Mg-O2 #15	0.20410(21)
Ca-O2 #9	0.25010(20)	Mg-O2	0.20410(21)
Ca-O2 #13	0.25010(20)	Mg-O2 #14	0.20410(21)
Ca-O2 #16	0.25783(20)	Mg-O2 #17	0.20410(21)
Ca-O2 #14	0.25783(20)	Mg-O2 #2	0.20410(21)
Ca-O2	0.25796(20)		
Ca-O2 #12	0.25796(20)		
B-O 三角形		C-O 三角形	
B-O2 #10	0.13725(19)	C-O1 #9	0.12958(53)
B-O2 #16	0.13725(19)	C-O1 #5	0.12958(53)
B-O2	0.13729(19)	C-O1 #1	0.12958(53)
O2 #10-B-O2 #16	120.02(0)°	O #9-C-O #5	113.17(26)°
O2 #10-B-O2	119.99(0)°	O #9-C-O #1	113.17(25)°
O2 #16-B-O2	119.99(0)°	O #5-C-O #1	113.17(25)°

等效原子的平移:

#1 $-x+1, -y, -z+2$; #2 $-x+3/2, -y, -z+3/2$; #3 $z, x-1/2, y+1/2$; #4 $z-1/2, x-1/2, y+1$;
#5 $-z+3/2, -x+1/2, -y+1$; #6 $-z+5/4, -x+3/4, y+1/2$; #7 $z-1/4, x-1/4, -y+1$; #8 $y+1/2, z-1, x+1/2$;
#9 $-y+1/2, -z+1, -x+3/2$; #10 $y+1/2, -z+3/4, -x+5/4$; #11 $-y+1, z-3/4, x+1/4$; #12 $-x+5/4, -y+1/4, z$;
#13 $y+3/4, z-3/4, -x+3/2$; #14 $z, -x+3/4, -y+3/4$; #15 $-z+3/2, x-3/4, y+3/4$; #16 $-z+5/4, x-1/2, -y+3/4$;
#17 $-y+3/4, -z+3/4, x$

1.3 结构的描述

在萨碳硼镁钙石中, Ca 的配位数为 8, 构成畸变的 Ca-O 立方体, Mg 的配位数为 6, 构成 Mg-O 八面体, 硼和碳分别为三角形配位。整个结构是由彼此以共棱方式连结的 Ca-O 立方体及 Mg-O 八面体(它们通过 BO_3 三角形以共角顶方式彼此连接起来), 这两种阳离子配位多面体连接成的框架。对于 Mg-O 八面体与 BO_3 三角形的连接来说, BO_3 三角形的 3 个顶点分别与 3 个 Mg-O 八面体的角顶以共角顶方式相连, 即每个 Mg-O 八面体的 6 个角顶均以共角顶方式与 BO_3 三角形相连, 通过这种连接方式连接成八

面体墙。八面体墙两个行列的方向互相交叉形成了以 Mg-O 八面体为主的阳离子配位多面体框架, 框架间的近似于菱形的孔道充填着大阳离子 Ca 及 CO_3 三角形(图 1)。

如果以 Ca-O 立方体为基本构筑模块来描述萨碳硼镁钙石的晶体结构, 则结构框架是由畸变的 Ca-O 立方体以共棱的方式连接而成的(图 2)。框架构成了两种不同的似四方环, 其中空隙较大的似四方环的内侧有 BO_3 及 CO_3 与 Ca-O 立方体以共角顶方式相连, 而似四方环的中心为 Cl 离子或 H_2O 所充填。在较小的似四方环内侧, 只有 BO_3 三角形与 Ca-O 立方体以共角顶方式相连, 而且环的中心没有 Cl 离子或 H_2O 充填。

2 讨论

本次测定湖南常宁县硼矿床中萨碳硼镁钙石的晶体结构表明, 其空间群为 $Fd\bar{3}$, 这与前人报道的无论是天然晶体还是合成晶体的空间群不同。Островская 等(1966)首次根据粉晶衍射数据推断出 5 种可能的空间群 $Fm\bar{3}m, F43m, F43, Fm3$ 和 $F23$ 。Чичагов 等(1974)采用人工合成晶体获得的唯一空间群为 $F4_132$ 。Якубович 等(1978)测定天然萨碳硼镁钙石(产地与 Островская 等, 1966, 相同)的空间群为 $Fd\bar{3}m$, 采用不同的测定方法测定的晶胞参数十分相近。导致该矿物晶体学空间群不同的可能原因在于:

(1) Островская 等(1966)报道的 5 种可能空间群, 是根据粉晶数据导出的, 由于利用粉晶衍射数据只能求出其衍射符号为 $F-$, 属于此衍射群的空间群有 5 种, 即为 $Fm\bar{3}m, F43m, F43, Fm3$ 和 $F23$ 。

(2) Чичагов 等(1974)所测定的合成晶体的空间群为 $F4_132$, 其晶体化学式为: $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{CO}_3)_{16}(\text{BO}_3)_{32} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而天然萨碳硼镁钙石的晶体化学式为: $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{CO}_3)_{16}(\text{BO}_3)_{28}\text{Cl}_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 与前者不同的是含有较多的 Cl 离子和 H_2O^+ , 且 (BO_3) 的数量亦不同。虽然后来采用与 Островская 等(1966)相同产地的天然晶体所测定的空间群为: $Fd\bar{3}m$, 其晶体化学式为: $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{CO}_3)_{16}(\text{BO}_3)_{32} \cdot 5.76\text{H}_2\text{O}$, 这一化学式与合成晶体的化学式一样缺少 Cl 和 H_2O^+ , 不同于 Островская 等(1966)报道的天然矿物的化学组成。然而本次测定的矿物空间群为 $Fd\bar{3}$, 晶体化学式中含有较多的 Cl 和 H_2O^+ , 这与 Островская 等(1966)报道的化学组成接近, 但空间群不同。

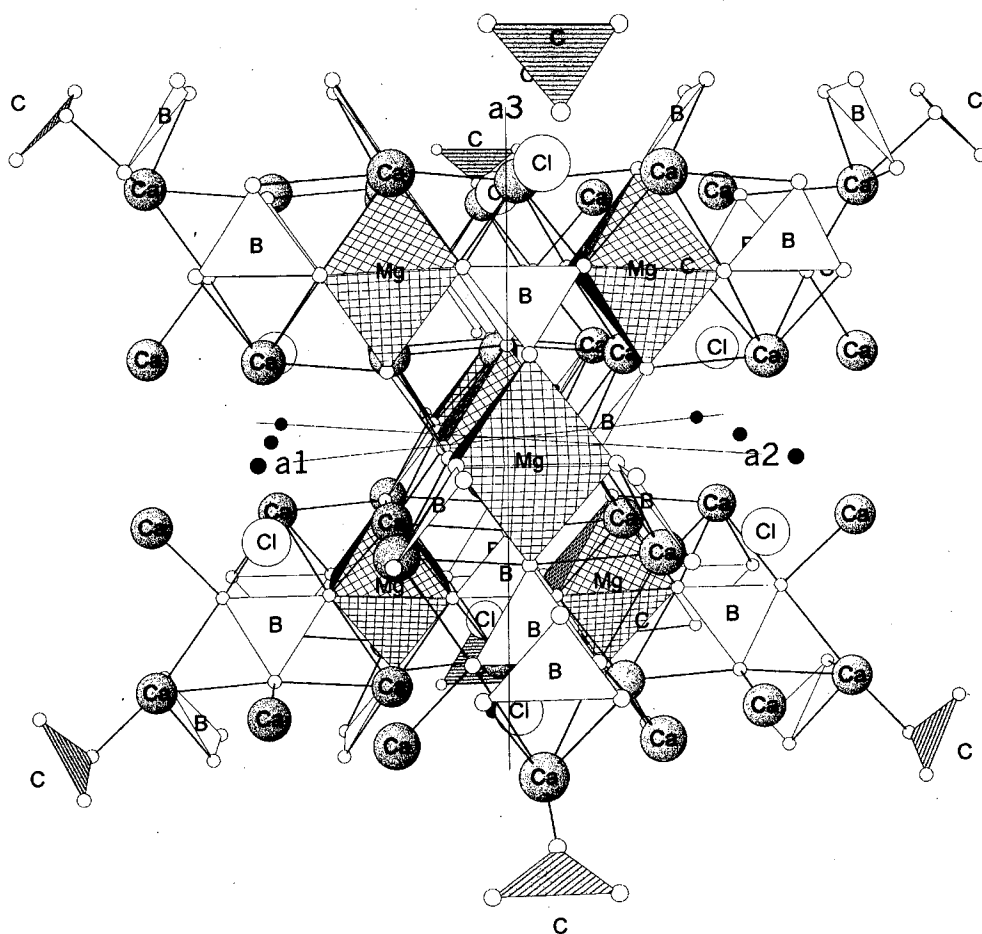


图 1 萨碳硼镁钙石的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of sakhaite

(3) 空间群 $F\bar{4}_132$ 与 $Fd\bar{3}m$ 中所有特殊等效点系的重复位置其空间分布是相同的,且反射条件也相同,两者的差别是各自的一般点系重复点位置不同,相应的反射条件也不同,其中 $F\bar{4}_132$ 中的 $0kl$ 型反射只有 $l=2n$,而 $Fd\bar{3}m$ 中的 $0kl$ 反射条件为 $k+l=4n$ 。后者与本次测定的 $Fd\bar{3}$ 中的 $0kl$ 反射条件相同。但我们对 $Fd\bar{3}$ 和 $Fd\bar{3}m$ 两种空间群分别进行了精细结构的解析后发现,采用 $Fd\bar{3}$ 获得的结构偏离因子 R 值最小,键长键角更趋合理,同时也能安排 Cl 和 H_2O 较合理的位置。这样,在完成晶体结构的精测后才最终确定该矿物的空间群为 $Fd\bar{3}$,而不是 $Fd\bar{3}m$ 。

(4) 从本次测定的晶体结构、前人合成晶体与天然晶体结构特征对比可以看出,该类矿物晶体结

构中的 Ca, Mg, B, C 原子的位置基本相似,即构筑成基本相似的结构框架,只是由于配位氧原子[包括 Cl 离子和 (OH) 根]的位置环境稍有变化(方位与距离),即可导致可能不同的空间对称性,由此导致不同的空间群也就成为可能。

以上讨论可以看出,本次测定的“萨碳硼镁钙石”在空间群以及晶体化学式中 Cl 离子与 (OH) 根数量与前人研究的萨碳硼镁钙石均有较大的差别。因此,我国常宁地区产出的这种类似矿物,其种属是否有必要根据国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会 (IMA-CNMMN 组织) 的有关规定进行重新厘定,将有待全面的矿物学研究后再加以确定(有关矿物学研究见另文报道)。

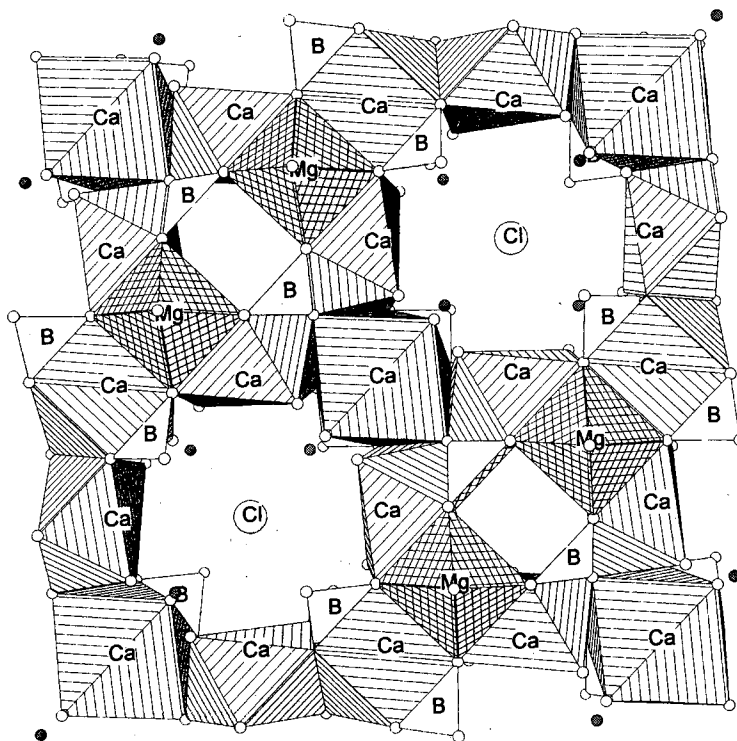


图 2 萨碳硼镁钙石的晶体结构沿 c 轴投影(从分数坐标 $-0.157 \rightarrow 0.400$ 的投影)

Fig. 2 The projection along c axis for sakhaite (fractional coordinates from -0.157 to 0.400)

References

- IMA-CNMMN. 1966. New Mineral Names, Sakhaite. Amer. Mineral., 51: 1817.
- Островская И В, Перцев Н Н, Никитина И Б. 1966. Сахаитный карбонатоборат кальция и магния. Зап. Всесоюз. Мин. Общ., 95, Вып. 2: 193~202.

Чичагов А В, Симонов М А, Белов Н В. 1974. Кристаллическая структура сахаита $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{BO}_3)_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. ДАН, СССР, 218(3): 576~579.

Якубович О В, Егоровтисменко Ю К, Симонов М А, Белов Н В. 1978. Кристаллическая структура природного сахаита $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{BO}_3)_2(\text{CO}_3) \cdot 0.36\text{H}_2\text{O}$. ДАН, СССР, 239(5): 1103~1106.

Determination of the Crystal Structure of Sakhaite

YANG Guangming¹⁾, LIU Xiangwen¹⁾, MA Zhesheng²⁾, SHI Nicheng²⁾

1) China University of Geosciences, Wuhan, 430074; 2) China University of Geosciences, Beijing, 100083

Abstract

The crystal structure of a sakhaite specimen from a magnesian skarn borate deposit in Changning, Hunan province, China has been determined by means of the single crystal structure analysis. The results show that the mineral is cubic, $a=b=c=1.46151(9)$ nm, $V=3.1218(3)$ nm³, space group $Fd\bar{3}$, $Z=1$; final R indices $[I \geq 2\sigma(I)] = 0.0504$, R indices (all data) = 0.0581; crystal chemical formula: $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{28}(\text{CO}_3)_{16}\text{Cl}_6(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The characteristics of chemical composition and crystal structure of the mineral are compared with those of natural and synthesized sakhaite reported, and the studies show the two are different in crystal structure and chemical composition. We thus suggest that the sakhaite produced in China should be renamed according to rules for new minerals by the CNMMN (IMA).

Key words: sakhaite; crystal structure; structure analysis