

白云鄂博原型钡铁钛石晶体化学研究的新进展

沈致富¹⁾, 李国武²⁾, 王凯怡³⁾, 徐金沙¹⁾

1) 成都地质矿产研究所, 成都, 610082; 2) 中国地质大学(北京)晶体结构实验室, 北京, 100083;
3) 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京, 100029

内容提要:钡铁钛石是白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿发现的首个新矿物。迄今,已逾半个世纪。但是,关于原型钡铁钛石的化学分子式却有不同的表述,有的甚至殊异。拙文对这些写法各异的分子式进行了梳理,结合我们和国内外对原型钡铁钛石及其类似矿物的晶体结构测定,运用其最初发表的化学成分,按 3 种方法,重新计算矿物单位分子式中的离子数并分别加以评估。在此基础上,对原型钡铁钛石的晶体化学式作了初步改进。再者,关于原型钡铁钛石的晶胞参数,国内外亦存在歧见。主要根据晶体结构初步精修,借鉴东海产钡铁钛石晶体结构精测的启示,对原型钡铁钛石的真晶胞参数作了持之有据的推论。看来,原型钡铁钛石仍有深入研究的必要。可以肯定,它的晶体化学式、晶胞参数和晶体结构需要厘正、辩正和修正。

关键词:钡铁钛石;晶体结构;晶体化学式;晶胞参数

上世纪 50 年代末,前苏联矿物学家谢苗诺夫和我国矿物学家张培善在白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿发现了该矿产出的首个新矿物。根据矿物的化学成分,矿物命名为钡铁钛石(Bafertisite)(Semenov and Chzhan, 1959)。

嗣后,在哈隆克斯坦 Verknee Espe 稀有金属矿床中找到了晶形良好的钡铁钛石(Yakovlevskaya and Mineev, 1965)。再后,在俄罗斯北贝加尔发现锰钡铁钛石(manganiferous befertisite)(Ganzev et al., 1971)。其实,后者应该是最早发现 and 报道的钡锰钛石(hejtmanite),惜当初未视作独立矿物种。20 世纪 80 年代初,我国江苏东海县找到产出相对集中,粒径比较粗大的钡铁钛石,而且作了相当深入系统的矿物学研究(张淑君等,1982;吴功保等,1982)。

钡铁钛石矿物种发现至今,已达 50 余年。而且,在白云鄂博发现的新矿物中,好像钡铁钛石受关注程度最高。但是,关于它的化学分子式却有不同的表述,有的甚至殊异。拙文对这些写法各异的化学分子式作了梳理,结合我们和国内外对该矿物及其类似矿物的晶体结构测定,沿用最初发表的原始矿物化学成分,重新计算了原型钡铁钛石的单位分子式中的离子数(简称 *apfu*,下同)。以此为基础,初步改进了原型钡铁钛石的晶体化学式。另一方

面,关于原型钡铁钛石的晶胞参数亦是仁者见仁,智者见智,犹如地质学界对白云鄂博矿床的成因认识一样(白鸽和袁忠信,1983;中国科学院地球化学研究所,1988; Le Bas et al., 1992; Wang et al., 2010)。本文主要依据晶体结构精测的初步成果,借鉴东海钡铁钛石晶体结构的精测成果,对原型钡铁钛石的真晶胞参数作了推论。

钡铁钛石不但是矿物种名,而且也是族名。原型钡铁钛石晶体化学式的初步改进及其真晶胞参数的推论,至少可以做到正本清源,减少误读、误判,而且有可能为相关新矿物种的顺利登场,搭建新平台。

1 关于原型钡铁钛石的化学分子式

1.1 历史回顾

起初,发现者给出的原型钡铁钛石的化学分子式为 $BaFe_2 TiSi_2 O_9$ (Semenov and Chzhan, 1959)。基于至少连矿物的结构水都未纳入计算,该分子式不足为凭。

1963 年,我国卓越的结晶矿物学家彭志忠及其合作者沈今川分析了原型钡铁钛石的晶体结构,据实对发现者提供的矿物分子式予以重要修正的晶胞晶体化学式为: $2\{Ba(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg)(Fe^{2+}, Mn^{2+})Ti$

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40672025)和中国地质调查局地质调查项目(编号 1212011120267)联合资助的成果。

收稿日期:2011-09-14;改回日期:2012-01-18;责任编辑:周健。

作者简介:沈致富,男,1941 年生。研究员,从事矿物学、富挥发份火成岩的成岩、成矿研究。Email:sgf829@yahoo.com.cn。

$[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{O})(\text{OH}, \text{Cl})$ }, 简化的晶体化学式 $\text{BaFeFeTi Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})_2$ (彭志忠和沈今川, 1963)。

同年, 关雅先、Simonov 和前苏联科学院院士 Belov, 在苏联也对采自白云鄂博的原型钡铁钛石的晶体作了结构测定。他们书写的原型钡铁钛石的单位分子式: $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ (Guan et al., 1963)。

过了三年, 作为原型钡铁钛石发现者之一, 张培善(1966)把矿物的化学分子式更改为 $\text{BaFe}_2\text{Ti}[\text{O}(\text{OH})_2 | \text{Si}_2\text{O}_7]$, 但未对何以如此变更的原委作任何解释。

1982年, 我国学者计算东海产钡铁钛石的简式为 $\text{Ba}_{1.00}(\text{Fe}_{1.56}\text{Mn}_{0.26})_{1.82}\text{Ti}_{0.83}[\text{Si}_{1.90}\text{O}_7](\text{OH})_{1.15}\text{F}_{0.81}\text{Cl}_{0.04})_{2.00}$ (张淑君等, 1982)。

同年, 我国另外一些研究者在对东海钡铁钛石的穆斯堡尔谱研究的同时, 也对原型钡铁钛石的化学式作了计算, 但表达却有差异: $\text{BaFe}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{F})_2$ (吴功保等, 1982)。晚些日子, 阚学敏等(1982)在关于原型钡铁钛石的穆斯堡尔谱研究论文中, 表示的化学式为 $\text{BaFe}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})_2$ 。

又过了四年, 《白云鄂博矿物学》专著问世。作为该书主笔和原型钡铁钛石发现者, 张培善再次将钡铁钛石的化学分子式又作了变更: $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Ti}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 。而且, 同样未对矿物分子式变更的缘由加以说明(张培善和陶克捷, 1986)。

1988年, 《白云鄂博矿床地球化学》专著出版。其中, 论及原型钡铁钛石时使用的化学分子式为 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_2$ (中国科学院地球化学研究所, 1988)。不难看出, 该分子式与张培善和陶克捷(1986)表达的钡铁钛石分子式相同, 差别仅在于前者按惯例把附加阴离子置于分子式末。

1990年代初, 新矿物钡锰钛石(hejtmantie)作为钡铁钛石的锰类似物见刊。文中, 发现者还对产于中国白云鄂博、东海, 哈萨克斯坦和俄罗斯北贝加尔的钡铁钛石及锰钡铁钛石的化学分子式重新作了计算(Vrana et al., 1992)。虽未分列出它们的分子式, 但根据表列的计算值很容易把前三地钡铁钛石的简化分子式写成 $\text{BaFe}_2^+\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH}, \text{F})_2$ 。而后者即俄罗斯北贝加尔产锰钡铁钛石的简化式则为 $\text{Ba}(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH}, \text{F})_2$, 这就是前面何以指出, 北贝加尔产锰钡铁钛石实属最早发现和报道的钡锰钛石矿物种的缘由。

上世纪末, 张培善等(1998)在《中国稀土矿物学》书内, 再次确认于1986年第二次改写的原型钡

铁钛石的分子式即 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Ti}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ 。次年, 杨主明等表达的原型钡铁钛石分子式却为 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH}, \text{Cl})_2$ (Yang et al., 1999)。

步入21世纪, 在一系列探讨钛双硅酸盐矿物的晶体结构论文(Rozenberg et al., 2003; Sokolova, 2006; Rastsvetaeva et al., 2008; Sokolova et al., 2009a, 2009b)中, 钡铁钛石自然是关注对象之一。Sokolova(2006)认为, 钡铁钛石和钡锰钛石的结构通式都为 $A^{\text{P}[6]}M^{\text{H}}M_2^{\text{O}}(\text{Si}_2\text{O}_7)X_{\text{M}}^{\text{O}}X_{\text{A}}^{\text{O}}X_{\text{M}}^{\text{P}}$ 。式内, $A^{\text{P}} = \text{Ba}$, $^{\text{[6]}}M^{\text{H}} = \text{Ti}$, $M_2^{\text{O}} = \text{Fe}, \text{Mn}$, $X_{\text{M}}^{\text{O}} = \text{O}$, $X_{\text{A}}^{\text{O}} = (\text{OH})$, $X_{\text{M}}^{\text{P}} = (\text{OH})$ 。其表列的钡铁钛石的晶体化学通式可以写成 $\text{BaBaFe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{TiTi}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2$ 。

借助 Bruck Smart CCD 单晶衍射仪, Li 等(2011)对东海产钡铁钛石做了晶体结构精测, 书写其简化式为 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH}, \text{F})_2$ 。

检索近30~50年来出版的权威性矿物种辞书, 其中关于钡铁钛石的化学分子式写法有: $\text{BaFe}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_9]$ (Bayliss et al., 1986)、 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{TiSi}_2\text{O}_7(\text{O}, \text{OH})_2$ (Strubel and Zimmer, 1987; Roberts et al., 1990; Mandarino, 1999) 和 $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{F})_2$ (Back and Mandarino, 2008)。

最近, 我们对白云鄂博原型钡铁钛石亦作了晶体结构精测(尚未最终完成), 其实验条件与前述东海产钡铁钛石的结构精测的测试条件完全相同。精测结果表明, 矿物中附加阴离子分别位于3个八面体的端氧上。参照角闪石类矿物每单位分子式中的两个附加阴离子位置被视作一个等效结构位置的范例(Leake et al., 1997; Hawthorn et al., 1995), 我们把钡铁钛石中两个 FeO_6 八面体端氧上的附加阳离子(OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、或 O^{2-})位置视为一个等效结构位置。同理, 其内 Fe 所占两个位置也看作一个等效结构位置。根据初步的晶体结构精测, 推出有所改进的原型钡铁钛石的晶体化学式(详后)。

1.2 各异分子式差别的梳理

比较上述写法各异的钡铁钛石化学分子式, 不难看出它们之间的主要分歧有二: 其一, 钡铁钛石单位分子式中, 阴离子(包括硅酸部分的氧和附加阴离子)总数是9, 还是10? 其二, 附加阴离子所占的2个等效结构位置中, 何种离子(O^{2-} 、 OH^-)占优? 乃至后面还会提到有水分子占优的可能性。

关于第一个问题, 不同方法测定原型钡铁钛石和其他地方产同种矿物的晶体结构, 一致说明钡铁

钛石晶体结构中,阴离子总数为 10。

关于第二个问题,只有根据最初发表的原型钡铁钛石的化学成分,重新计算 *apfu*,再按晶体结构测定指派占位元素,方可作出中肯的解答。

1.3 原型钡铁钛石 *apfu* 再计算及其评估

表 1 系重新计算的原型钡铁钛石 *apfu* 值。列入该表的还有 Vrana 等(1992)计算的原型钡铁钛石 *apfu*,以资比照。

表 1 原型钡铁钛石化学成分及其分子式(*apfu*)再计算

Table 1 Chemical composition and atoms per formula unit (*apfu*) recalculations of type bafertsite

组分	含量(%) [*]	分子数	阴离子数	阳离子数		<i>apfu</i> I	<i>apfu</i> II	<i>apfu</i> III	<i>apfu</i> IV
SiO ₂	23.68	0.3941	0.7882	0.3941	Si	2.00	2.09	1.88	2.097
TiO ₂	15.39	0.1926	0.3852	0.1926	Ti	0.98	1.02	0.92	1.025
Al ₂ O ₃	0.29	0.0028	0.0084	0.0056	Al	0.03	0.03	0.03	0.030
Fe ₂ O ₃	1.08	0.0068	0.0204	0.0136	Fe ³⁺	0.07	0.07	0.06	0.072
FeO	22.56	0.3140	0.3140	0.3140	Fe ²⁺	1.59	1.67	1.50	1.671
MnO	1.62	0.0228	0.0228	0.0228	Mn	0.12	0.12	0.11	0.121
MgO	0.50	0.0124	0.0124	0.0124	Mg	0.06	0.07	0.06	0.066
CaO	0.37 ^{**}	0.0066	0.0066	0.0066	Ca	0.03	0.04	0.03	0.035
BaO	29.98	0.1955	0.1955	0.1955	Ba	0.99	1.04	0.93	1.040
Nb ₂ O ₅	0.84	0.0032	0.0160	0.0064	Nb	0.03	0.03	0.03	0.034
K ₂ O	0.12	0.0013	0.0013	0.0026	K	0.01	0.01	0.01	0.014
Na ₂ O	0.49	0.0079	0.0079	0.0158	Na	0.08	0.08	0.08	0.084
H ₂ O ⁺	1.65	0.0916	0.0916	(0.1832)	阳离子总数	5.99	6.27	5.64	6.289
Cl	0.63	0.0178	0.0178		OH	0.93	0.97	0.88	0.976
H ₂ O ⁻	0.14				Cl	0.09	0.09	0.09	0.095
Σ	99.34				O	1.51	1.92	1.03	1.929 [★]
Cl=O	-0.14				H ₂ O?	0.47	0.02	0.00	0.00
总量	99.20		1.8842	1.1820	附加阴离子总数	3.00	3.00	2.00	3.00 ^{★★}
计算根据						阳离子数和为 6	阴离子数和为 10	阴离子数和为 9	阴离子数和为 10
文献	①					本文			②

注: * 最初发表时的化学成分值; ** 张培善和陶克捷(1986)把 0.37 写成 0.23,疑系笔误;★Vrana 等未标示该值,此系笔者添加;★★原值为 1.071;①Semenov and Chzhan (1959); ②Vrana 等(1992)。

之所以首先依阳离子总数为 6 作基数计算(表 1“*apfu* I”),是因为结构测定证实,原型钡铁钛石单位分子中阳离子数之和是 6,尽管 Sokolova (2006)所列的通式内,阳离子数和为 12,但阴离子总数为 24,以公约数 2 化简后,单位分子式中的阳离子数和依照为 6。另一方面,阳离子总数为 6,业已成为了所有研究过钡铁钛石及其锰类似物(钡锰钛石)学者(Semenov and Chzhan, 1959; 彭志忠和沈今川,1963; Guan et al., 1963; Yakovlevslaya and Mineev, 1965; Ganzeev et al., 1971; 张淑君等, 1982; 吴功保等, 1982; 阚学敏等, 1982; Rastsvetaeva et al., 1991; Vrana et al., 1992; Yang et al., 1999; Sokolova, 2006; Li et al., 2011)的共识。再一方面,主要依照“*apfu* I”并顾及结构精测的初步成果(详见后述),我们姑且可以把原型钡铁钛石的经验化学式写为: (Ba_{0.99} K_{0.01})_{1.00} (Fe_{1.59}²⁺ Mn_{0.12} Fe_{0.08}³⁺ Na_{0.08} Mg_{0.06} Ca_{0.02} Al_{0.03}

Ca_{0.02} Nb_{0.01})_{1.99} (Ti_{0.98} Nb_{0.02})_{1.00} (Si₂O₇) (O_{0.51} H₂O_{0.47} OH_{0.02})_{1.00} (O_{1.00} OH_{0.91} Cl_{0.09})_{2.00}, 其简化的晶体化学式暂且写成 BaFe₂ Ti(Si₂O₇)(O, H₂O)(O, OH)₂。前述二式在电价上均平衡。又一方面,“*apfu* I”不仅阳离子和为 6,而且阴离子总数加上 0.47 个 H₂O 和 0.01 个 OH,其值为 10,这些都同晶体结构测定的初步结果相符;末了,以阳离子数和为 6 作基数计算,还可以规避因分析误差带来 *apfu* 计算超差。因此,权衡利弊,建议以阳离子之和为 6 作基数计算钡铁钛石、钡锰钛石的 *apfu*。

表 1 中的“*apfu* II”和“*apfu* IV”都是以钡铁钛石的阴离子数之和等于 10 作计算基数的。并且,如果两者的有效数字取位一致,则“*apfu* II”=“*apfu* IV”。按说,依阴离子总数为 10,应与钡铁钛石的晶体结构测定及精测实情吻合。可是,这样计算的阳离子总数大于 6(表 1),好像与业已达成共识的阳离子总数为 6 相悖。究其原委,也许主要肇因于矿物化学分析的误差所致。不过,依“*apfu* II”或/和

“*apfu*Ⅳ”,参照结构精测的初步成果,原型钡铁钛石的晶体化学式同样可暂写成 $\text{BaFe}^{2+2}\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O},\text{H}_2\text{O})(\text{O},\text{OH})_2$ 。

现在评估以阴离子总数为 9 作基数计算的“*apfu*Ⅲ”(表 1)。张淑君等(1982)、张培善和陶克捷(1986)、中国科学院地球化学研究所(1988)和张培善等(1998)都是照阴离子总数为 9 来计算钡铁钛石 *apfu* 的。应该指出,这样的计算不但经不起矿物晶体结构测定的检验,也经不起业已成为共识(即阳离子和为 6)(“*apfu*Ⅲ”的阳离子和为 5.64)的审视,还经不起分子式理应电价平衡的推敲。虽然从表面上看,张培善和陶克捷(1986),中国科学院地球化学研究所(1988)和张培善等(1998)都是按 Σ 阴离子=9 计算的 *apfu* 及其简化式[即 $\text{BaFe}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O},\text{OH})_2$]的表述无误,然其大前提错,必然南辕北辙。

1.4 原型钡铁钛石晶体化学式的改进

从后面的论述可知,如果从晶体结构精测来看,原型钡铁钛石的晶体化学式可能应表述为 $\text{BaFe}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O},\text{O})(\text{O},\text{OH})_2$ 。这里主要参照原始化学成分计算并通过不同方法求得原型钡铁钛石 *apfu* 及其评估,考虑到原型钡铁钛石晶体结构精测的初步成果,将其晶体化学式暂改进为: $\text{BaFe}_2^{2+}\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O},\text{H}_2\text{O})(\text{O},\text{OH})_2$ 。这同彭志忠和沈今川(1963)表达的简化晶体化学式差别在于,后二个附加阴离子位置上的占位分别由 $\text{O}(\text{OH})_2$ 初步改进成 $(\text{O},\text{H}_2\text{O})(\text{O},\text{OH})_2$ 。

必须指出,从化学成分计算所得的晶体化学式理应同结构精测所得的晶体化学式协调一致。现时存在的反差很可能缘于化学分析误差所致。因为原型钡铁钛石的化学成分是 50 余年前 Kazakova 的湿法分析值(Semenov and Chzhan, 1959)。而今,应该用电子探针分析验证。

2 关于原型钡铁钛石的晶胞参数

众所周知,如同化学组成一样,晶胞参数亦是矿物种最重要的本质特征。正是在这点上,半个多世纪以来,学界关于原型钡铁钛石的晶胞参数也是见仁见智,令人莫辨真伪。

2.1 问题的脉络

原型钡铁钛石的 X 射线衍射分析,最早是前苏联科学院 N. G. Pinevich 所作。他提供的斜方晶胞参数: $a_0 = 0.755 \pm 0.001$ nm、 $b_0 = 1.098 \pm 0.002$ nm、 $c_0 = 0.536 \pm 0.001$ nm; $V = 0.444$ nm³; $Z = 2$ 。

原型钡铁钛石论文面世时,其发现者认可上述参数,并且还用“光学性质比较清楚地反映着构造的歪曲而表现为单斜对称”(Semenov and Chzhan, 1959)圆其斜方晶系之说。

彭志忠和沈今川(1963)、Guan 等(1963)分别对原型钡铁钛石的晶体结构作了测定。前者将原型钡铁钛石所属晶系由斜方订正为单斜,其晶胞(以下简称亚晶胞)参数为: $a_0 = 1.098 \pm 0.002$ nm、 $b_0 = 0.680 \pm 0.001$ nm、 $c_0 = 0.536 \pm 0.001$ nm、 $\beta = 94^\circ$, 空间群可能为 $P2_1/m$ 或 $P2_1$, $Z = 2$ 。后者亦提供的是单斜晶胞(以下简称准晶胞)参数: $a = 1.060 = 0.530 \times 2$ nm、 $b = 1.364 = 0.682 \times 2$ nm、 $c = 1.247$ nm、 $\beta = 119^\circ 30'$, 空间群可能为 $C2/m$ 或 $C2$, $Z = 8$ 。由此可见,准晶胞的二个晶轴长分别是亚晶胞的两倍。换言之,准晶胞与亚晶胞之间存在二维公度超结构关系。

上世纪 70 年代后期,中国科学院地球化学研究所矿物 X 射线粉晶鉴定手册编著组(1978)发表了他们用粉晶衍射法求得原型钡铁钛石的晶胞参数。其值与彭志忠和沈今川(1963)值雷同,但空间群选定 $P2_1/m$ 。

到了 1980 年代中期,张培善和陶克捷(1986)全盘采纳彭志忠和沈今川(1963)测获的晶胞参数,但空间群用的是中国科学院地球化学研究所矿物 X 射线粉晶鉴定手册编著组(1978)成果,即 $P2_1/m$ 。遗憾的是,后来《白云鄂博矿床地球化学》一书论及钡铁钛石时,居然,匪夷所思地引用前苏联科学院 Pinevich 最初测得的斜方晶胞参数(中国科学院地球化学研究所,1988;Semenov and Chzhan, 1959)。

作为钡铁钛石的锰类似物,钡锰钛石的发现者分别用粉晶衍射和单晶旋进法测获该矿物的单斜晶胞参数。“真晶胞”: $a = 1.1754(3)$ nm、 $b = 1.3835(10) = 0.6918 \times 2$ nm、 $c = 1.0713(2) = 0.5357 \times 2$ nm、 $\beta = 112.18(2)^\circ$, 空间群 $A * / *$; 亚晶胞: $a = 1.1754$ nm、 $b = 0.6918$ nm、 $c = 0.5357$ nm、 $\beta = 112.18(2)^\circ$, 空间群 $P2_1/m$ (以上为旋进法测值)。

事实上,在钡锰钛石作为新矿物正式出世的头一年,俄罗斯学者率先发表了“天然产 Ba、Mn 钛硅酸矿物”即钡锰钛石的晶体结构(Rastsvetaeva et al., 1991)。他们提供的 $P2_1/m$ 变体的晶胞参数: $a = 0.5361$ nm、 $b = 0.6906$ nm、 $c = 1.2556$ nm、 $\beta = 119.8^\circ$; Cm 变体的晶胞参数: $a = 1.07232 = 0.53616 \times 2$ nm、 $b = 1.3812 = 0.6906 \times 2$ nm、 $c = 1.2563$ nm、 $\beta = 119.9^\circ$ 。

鉴此,大体说来,钡锰钛石的亚晶胞(或其 $P2_1/m$ 变体晶胞)与彭志忠和沈今川(1963)所测原型钡铁钛石的亚晶胞相当,前者的“真晶胞”(或其 Cm 变体晶胞)相当于 Guan 等(1963)测得后者的准晶胞。因为,后者的亚晶胞与准晶胞之间, β 相差达 25.5° 。正如彭志忠和沈今川(1963)曾注意过的那样,“在钡铁钛石晶体的等倾斜华盛顿照片上发现 $h00$ 、 $h20$ 、 $h40$ 、 $h02$ 、 $h04$ 等倒易格子排列都有因衍射点的弥散而连成连续线条的现象,此种现象显然是与晶体沿(001)面的不规则堆积有关”。

20 世纪末,杨主明等对原型钡铁钛石和东海产钡铁钛石用单晶照相法测得亚晶胞空间群为 $P2_1/m$,“真晶胞”空间群为 Cm 。而粉晶衍射法求得原型钡铁钛石的“真晶胞”参数为 $a=1.0612(3)$ nm、 $b=1.3637(7)$ nm、 $c=1.2464(2)$ nm、 $\beta=119.49(2)^\circ$ 。也就是说,这套参数可与 Guan 等(1963)测得的值对比。相应地,东海钡铁钛石“真晶胞”参数为 $a=1.0633(6)$ nm、 $b=1.367(1)$ nm、 $c=1.2465(5)$ nm、 $\beta=119.55(4)^\circ$ (Yang et al., 1999)。然而,头年(1998 年),《中国稀土矿物学》重申 12 年前认可的原型钡铁钛石的晶胞参数(张培善等,1998;张培善和陶克捷,1986)

颇具戏剧性的是,新世纪头 10 年中期(?)、Sokolova 等意在研究哈萨克斯坦“晶体最好”的钡铁钛石而赴费尔士曼矿物博物馆观察标本,却意外发现了与钡铁钛石、金沙江石紧密共生的新矿物——Camarate(Sokolova et al., 2009a; Camara et al., 2009)。在她发表涉及钡铁钛石晶体结构的论文中,有关原型钡铁钛石的晶胞参数均引 Guan 等(1963)的测值(Sokolova, 2006)。看来,她虽然对钡铁钛石的晶体结构着墨不少,但好像并未对“晶体最好”的哈萨克斯坦产钡铁钛石作结构精测。

检索国内外关于矿物种方面的权威性工具书,所引原型钡铁钛石的晶胞参数,同样莫衷一是:有引用 1959 年发表的斜方晶胞参数值,增补空间群为 $Pmnm$ (Bayliss et al., 1986),有援引彭志忠和沈今川(1963)的亚晶胞参数值(王濮等,1984;Roberts et al., 1990),更多的近版辞书则以沿用 Guan 等(1963)的准晶胞参数为主。

2.2 东海产钡铁钛石晶体结构精测的启示

如果说,以前所测原型钡铁钛石晶体结构,囿于仪器性能不高使得分析精度欠佳的话,那么新近,借助 Bruck Smart CCD 单晶衍射仪,中国地质大学(北京)晶体结构实验室测定东海韧性剪切变形、变

质碱性花岗岩所产钡铁钛石的晶体结构,不但精度大为提高,而且取得新知新见:①矿物具有明显的超结构弱衍射点,而且在倒易衍射点中,沿 a^* 、 b^* 、 c^* 3 个方向均有超结构加密弱衍射点分布;②涵盖所有弱衍射点测得新的“三维超晶胞”,其参数: $a=1.06502(15)=0.53251 \times 2$ nm、 $b=1.37233(19)=0.68617 \times 2$ nm、 $c=2.16897(3)=1.08449 \times 2$ nm、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=94.698(3)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$,空间群为 Cm , $V=3.1594(8)$ nm³, $Z=16$;③若忽略 c^* 方向的弱衍射点,获得“二维超晶胞”参数: $a=1.06548(15)=0.53274 \times 2$ nm、 $b=1.37284(19)=0.68642 \times 2$ nm、 $c=1.16900(17)$ nm、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=112.322(28)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$,空间群为 Cm , $V=1.58180$ nm³, $Z=8$;④若忽略所有弱衍射点,测获的最小亚晶胞参数为: $a=0.53249(17)$ nm、 $b=0.68669(22)$ nm、 $c=1.08709(36)$ nm、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=94.740(62)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$,空间群为 $P2_1/m$, $Z=2$;⑤三维超结构——钡铁钛石矿物中的新结构(Li et al., 2011),把东海产钡铁钛石的晶体结构精测成果(Li et al., 2011),彭志忠和沈今川(1963)、Guan 等(1963)关于原型钡铁钛石结构测定成果,Rastsvetaeva 等(1991)对于钡锰钛石的结构测定成果和 Vrana 等(1992)的有关工作成果辑成表 2。通过表 2 的对比,特别是东海产钡铁钛石晶体结构的精测所获得的新知新见,对深化认识原型钡铁钛石的晶体化学特征颇多启示。启示之一是,有必要按东海产同种矿物所作结构精测相同的实验条件,对原型钡铁钛石的晶体结构亦作精测。

3 原型钡铁钛石晶体结构精测的初步成果概述

勿庸讳言,原型钡铁钛石的晶体结构精测尚未最终完成。其瓶颈之一在于,我们的结构分析同 Sokolova (2006)所谓钡铁钛石“ X_M^O 位置总是由一个氧原子所占”的认识有出入。原型钡铁钛石的结构精测表明,在其结构中,与 TiO_6 八面体连接的一个端氧位置有可能是 H_2O 或 OH 或 O^{2-} ,结构精修发现这个氧附近总有两个其他原子,键长 $0.09 \sim 0.10$ nm 左右,与 $H-O$ 键长相当。说得明白些,该位置很可能以 H_2O 为主所占。瓶颈之二在于,尽管原型钡铁钛石如同东海产钡铁钛石那样具有显著的超结构弱衍射点,而且同样在倒易衍射点中沿 a^* 、 b^* 、 c^* 3 个方向均有(图 1),但 c^* 方向的加密衍射点如此嫌弱,以致于据此不能测到理想的能解结构的真晶胞参数。不过,仍可持之有据地勾勒原型钡铁钛石真晶胞参数

表 2 钡铁钛石族:钡铁钛石和钡锰钛石的晶体化学特征比较

Table 2 Bafertisitite group: Crystal-Chemical characteristics between bafertisitite and hejtmantite

矿物种名		钡 铁 钛 石						钡 锰 钛 石						
产地		中国白云鄂博(原产地)						中国东海县			俄罗斯北贝加尔		赞比亚中央省	
晶胞名		亚晶胞	准晶胞	真晶胞	亚晶胞	准晶胞	最小亚晶胞	二维超晶胞	三维超晶胞	$P2_1/m$ 晶胞	Cm 晶胞	亚晶胞	“真晶胞”	
分子式		$BaFe_2^{2+} Ti(Si_2O_7)(O, H_2O)$ (O, OH) ₂ (?)			$BaFe_2^{2+} Ti(Si_2O_7)$ O(OH) ₂		$Ba(Fe, Mn)_2 TiO$ (Si ₂ O ₇)(OH, F) ₂			$Ba(Mn, Fe)_2 Ti(Si_2O_7)O(OH, F)_2$				
空间群		$P2_1/m$	Cm	?	$P2_1/m$	Cm	$P2_1/m$	Cm	$P2_1/m$	$P2_1/m$	Cm	$P2_1/m$	Cm	
晶胞参数	a (nm)	a_0 0.53824	a' 1.07287 ($2a_0$)	a'' ~ $2a_0$	a_0 1.098	a' 1.060 ($2c_0$)	a_0 0.53247	a' 1.06548 ($2a_0$)	a'' 1.06502 ($2a_0$)	a_0 0.5361	a' 1.07232 ($2a_0$)	a_0 1.1754	a' 1.1754	
	b (nm)	b_0 0.6941	b' 1.38215 ($2b_0$)	b'' ~ $2b_0$	b_0 0.680	b' 1.364 ($2b_0$)	b_0 0.68669	b' 1.37284 ($2b_0$)	b'' 1.37233 ($2b_0$)	b_0 0.6906	b' 1.3812 ($2b_0$)	b_0 0.6918	b' 1.3835 ($2b_0$)	
	c (nm)	c_0 1.1054	c' 1.18088	c'' ~ $3c_0$	c_0 0.536	c' 1.247	c_0 1.08709	c' 1.16900	c'' 2.16897 ($2c_0$)	c_0 1.2556	c' 1.2563	c_0 0.5357	c' 1.0713 ($2c_0$)	
	β	94.6587	112.2845	?	94	119.5	94.740	112.322	94.698	119.8	119.9	112.18	112.18	
	V (大中小)	小	中	大	小	中	小	中	大	小	中	小	中	
Z	2	8	24	2	8	2	8	16	2	8	2	8		
R	—	—	—	—	0.153	0.069	0.049	0.063	不详	不详	—	—		
资料来源		本文			彭志忠和 沈今川 (1963)	Guan 等 (1963)	Li 等 (2011)		Rastsvetaeva 等 (1991)		Vrana 等 (1992)			

的轮廓: $a'' \approx 2a_0$ 、 $b'' \approx 2b_0$ 、 $c'' \approx 3c_0$ (?), $Z = 24$ (?). 如果忽略 c^* 方向的弱衍射点, 获得准晶胞的参数为 $a' = 1.07287$ nm、 $b' = 1.38215$ nm、 $c' = 1.18088$ nm, $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 112.2845^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$, 空间群 Cm , $V = 1.620309$ nm³, $Z = 8$; 如果忽略所有弱衍射点, 获得亚晶胞参数为 $a_0 = 0.53824$ nm、 $b_0 = 0.69410$ nm、 $c_0 = 1.10541$ nm, $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 94.6587^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$, 空间群 $P2_1/m$, $V = 0.411607$ nm³, $Z = 2$ (表 2)。

4 原型钡铁钛石、东海钡铁钛石和钡锰钛石晶体化学式比较

前已论及, 原型钡铁钛石的晶体化学式可以初步改进为 $BaFe_2^{2+} Ti(Si_2O_7)(O, H_2O)(O, OH)_2$, 或者可能为 $BaFe_2^{2+} Ti(Si_2O_7)(H_2O, O)(O, OH)_2$ 。而东海产钡铁钛石的晶体化学式正如吴功保等(1982)、Sokolova(2006)、Li 等(2011)书写的: $Ba(Fe, Mn)_2 Ti(Si_2O_7)O(OH, F)_2$; 矿物种钡锰钛石的晶体化学式正像 Vrana 等(1992)、Rastsvetaeva 等(1991)表达的: $Ba(Mn^{2+}, Fe)_2 Ti(Si_2O_7)O(OH, F)_2$ 。有比较, 才有鉴别。

试比较白云鄂博原型钡铁钛石和东海产钡铁钛石的晶体化学式, 至少末位附加阴离子位置上的占位离子有质的区别, 很可能应属两种不同但彼此有关的矿物种。

试比较原型钡铁钛石与钡锰钛石的晶体化学式, 除末位附加阴离子位置上所占居优的阴离子有

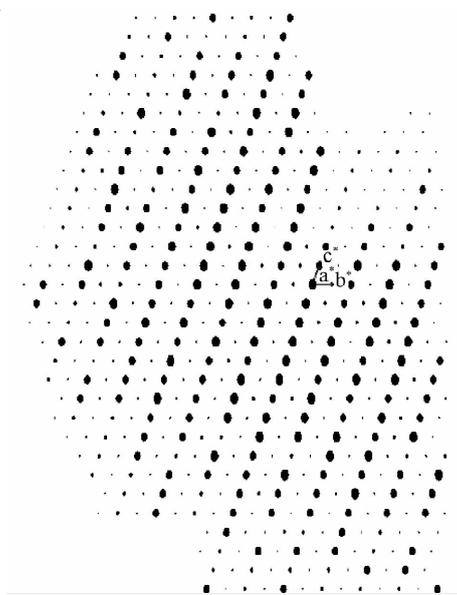


图 1 原型钡铁钛石单晶衍射倒易点(a^*c^* 平面)
Fig. 1 Reciprocal spots viewed down (a^*c^* plane)
of type bafertisitite

大黑点强衍射点, 小黑点弱衍射点, 在 a^* 、 b^* 方向有弱的 $1/2$ 加密点

Bigger black spots are strong and small spots are weak diffractions. There are weak $1/2$ additive spots in the a^* and c^* direction

本质差别外, 前者的 M^O 位上以 $Fe^{2+} > Mn^{2+}$ 为特征, 而后者则反之。

试比较东海产钡铁钛石同钡锰钛石的其质的差

异仅表现为 M^o 位上的离子占位殊异。据此,可以,而且应该实事求是地认为,钡锰钛石不是原型钡铁钛石的锰类似物,它应该是东海产钡铁钛石的锰类似物。

我们知道,IMA CNMMN 规定,对矿物的成分新种而言,基本要求是:相对于一个已知矿物种的等效结构位置,一种可能的矿物至少要有有一个结构位置应当主要由一种不同的化学元素占据(Nickel and Grice, 1998)。通过上面的比较,不难看出,相对原型钡铁钛石——不论主要根据初步晶体结构精测所得 $BaFe_2^{2+}Ti(Si_2O_7)(H_2O, O)(O, OH)_2$, 还是主要按照原始化学成分计算所得 $BaFe_2^{2+}Ti(Si_2O_7)(O, H_2O)(O, OH)_2$ (按说,二者应该一致,因故存疑)——和钡锰钛石的晶体化学式,东海钡铁钛石有可能具有某种成分新的特征。

5 小结

(1) 透视原型钡铁钛石写法各异的化学分子式,其主要分歧在于:①矿物单位分子式中,阴离子总数是 9, 还是 10? ②矿物单位分子式中,二个附加阴离子占据的结晶学位置上是 O^{2-} 或者 OH^- , 还是 H_2O 为主? 没有疑义和异议,先前的矿物晶体结构测定和我们新近的相关工作均表明,钡铁钛石单位分子式中,阴离子总数为 10。

(2) 根据最初发表的原型钡铁钛石原始化学成分,按照阳离子总数为 6 或/和阴离子总数为 10, 计算矿物的 *apfu*, 再考虑到结构测定的初步成果,原型钡铁钛石的晶体化学式似可以初步改进为 $BaFe_2^{2+}Ti(Si_2O_7)(O, H_2O)(O, OH)_2$; 其可能性更大的晶体化学式也许为 $BaFe_2^{2+}Ti(Si_2O_7)(H_2O, O)(O, OH)_2$ 。为规避因分析误差伴随的 *apfu* 超差,最好以阳离子数和为 6 作基数,计算钡铁钛石和钡锰钛石的 *apfu*。

(3) 梳理原型钡铁钛石表述各异的晶胞参数,分歧主要源自,早先测定其晶体结构使用的仪器性能不高,致使矿物在 3 个方向上的弱衍射点未显示和/或显示弱而未充分注意,因而各自测得亚晶胞和准晶胞二种差异分明的晶胞参数。

(4) 显而易见,原型钡铁钛石的晶胞参数应以包括 c^* 方向非常弱的衍射点在内求得的真晶胞为准。遗憾的是,目前暂未测获理想的能解结构的真晶胞参数,有待继续探索。不过,仍可形似、神似地勾勒出真晶胞参数概貌: $a'' \approx 2a_0$ 、 $b'' \approx 2b_0$ 、 $c'' \approx 3c_0$ (?), $Z = 24$ (?)(表 2)。这里,不妨预言,所谓钡锰钛石的

“真晶胞”,很可能只是其准晶胞,而真正的真晶胞有待发现,或者换言之,如同钡铁钛石一样,钡锰钛石也存在三维超结构和/或三维调制结构。

(5) 综合考虑,原型钡铁钛石的晶体化学式、晶胞参数和晶体结构需要更加深入的研究,并在其基础上,分别加以厘正、辩正和修正。

(6) 相对于原型钡铁钛石和钡锰钛石,所谓东海钡铁钛石可能具有某种成分新的特征。

参 考 文 献

- 白鸽,袁忠信. 1983. 白云鄂博矿床成因分析. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, (4): 1~15.
- 阙学敏,张恩林,李宜荣. 1982. 钡铁钛石和金沙江石的穆斯鲍尔谱研究. 矿物学报, (2): 150~163.
- 彭志忠,沈今川. 1963. 钡铁钛石的晶体结构. 科学通报, (6): 66~68.
- 王濮,潘兆楹,翁玲宝,等. 1984. 系统矿物学(中册). 北京:地质出版社, 474~475.
- 吴功保,王友桐,张淑君,丁浩华. 1982. 硅钡钛石的穆斯堡尔研究. 岩矿测试, 1(1): 23~29.
- 张培善. 1966. 钡铁钛石的新资料. 地质科学, (4): 426~428.
- 张培善,陶克捷. 1986. 白云鄂博矿物学. 北京:科学出版社, 141~143.
- 张培善,陶克捷,杨主明,杨学明. 1998. 中国稀土矿物学. 北京:科学出版社, 15~230.
- 张淑君,丁浩华,郭宗山,叶庆同. 1982. 硅钡铁钛石的新资料. 地质论评, 28(3): 250~256.
- 中国科学院地球化学研究所. 1988. 白云鄂博矿床地球化学. 北京:科学出版社, 203~205.
- 中国科学院地球化学研究所矿物 X 射线粉晶鉴定手册编写组. 1978. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册. 北京:科学出版社, 270.
- Back M E, Mandarino J A. 2008. Fleischet's Glossary of Mineral Species 2008. The Mineralogical Record Inc., 17.
- Bayliss P, Erd D C, Mrose M E, Sabina A P, Smith D K. 1986. Mineral Powder Diffraction File (Data Book). International Centre for Diffraction Data, 82.
- Camara F, Sokolova E, Nieto F. 2009. Camaraite, $BaNa(Fe^{2+}, Mn)_8(Si_2O_7)_4(OH, F)_7$. II. The crystal structure and crystal chemistry of a new group II. Tidisilicate mineral. Mineral. Magazine, 73(5): 855~870.
- Ganzev A A, Efimov A F, Lyubimova G V. 1971. Manganiferous bafertisitite from the Burpala massif (northern Baikal). Trudy Miner. Muz. AN SSSR., 20: 195~197 (in Russian).
- Guan Y S, Simonov V I, Belov N V. 1963. The crystal structure of bafertisitite, $BaFe_2TiO(Si_2O_7)(OH)_2$. Doklady AN SSSR., 149: 1416~1419 (in Russian).
- Hawthorn F C, Ungaretti L, Oberti R. 1995. Site populations in minerals: terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. Can. Mineral., 33: 907~911.
- Le Bas M J, Keller J, Tao Kejie, Wall F, Williams C T, Zhang Peishan. 1992. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. Mineralogy and Petrology, 46: 195~228.
- Leake R E, Moolley A R, Apps C E S, et al. 1997. Nomenclature of amphiboles: sport of the subcommittee on amphiboles of the IMA CNMMN. Mineral. Magazine, 61: 295~321.

- LI Guowu, Xiong Ming, Shi Nicheng, Ma Zhesheng. 2011. A new three-dimensional superstructure in bafertisite. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 85(5): 1028~1035.
- Mandarino J A. 1999. *Fleischer's Glossary of Mineral Species 1999*. The Mineralogical Record Inc., 11.
- Nickel E H, Grice J D. 1998. The IMA CNMNM: procedures and guidelines on mineral nomenclature, 1998. *Can. Mineral.*, 36: 913~926.
- Rastsvetaeva R K, Tamazyan R A, Sokolova E, Belakovskii D I. 1991. Crystal structure of two modifications of natural Ba, Mn-titanosilicate. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 36:186~189.
- Rastsvetaeva R K, Eskova E M, Dusmatov V D, Chukanov N V, Schneider F. 2008. Surkhobite: revalidation and redefinition with the new formula, $(\text{Ba}, \text{K})_2 \text{CaNa}(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_8 \text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_6$. *Eur. J. Mineral.*, 20: 289~295.
- Roberts W L, Cempbell T J, Rapp Jr G R. 1990. *Encyclopedia of Minerals*. Van Nostrand Reinhold Company, 62.
- Rozenberg K A, Rastsvetaeva R K, Verin I A. 2003. Crystal structure of surkhobite: new mineral from the family of titanosilicate micas. *Crystallogr. Rep.*, 48: 207~209.
- Semenov E I, Chzhan Peishan. 1959. New mineral bafertisite. *Science Record, New Ser.* 3(12): 523~525.
- Sokolova E. 2006. From stractyre topology to chemical composition. I. Structural hierarchy and stereochemistry in titanium disilicate minerals. *Can. Mineral.*, 44: 1273~1330.
- Sokolova E, Abdu Y, Hawthorne F C, Stepanov A V, Bekenova G K, Kotel'nikov P E. 2009a. Camaraite, $\text{Ba}_3\text{NaTi}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH}, \text{F})_7$. II. A new mineral Ti-silicate from the Verknee Espe deposit, Akjailyautas Mountains, Kazakhstan. *Mineral. Magazine*, 73(5): 847~854.
- Sokolova E, Camara F, Hawthorne F C, Abdu Y. 2009b. From structure topology to chemical composition. VII. Titanium silicate: the crystal structure and crystal chemistry of Jinshajiangite. *Eur. J. Mineral.*, 21: 871~883.
- Strubel G, Zimmer S H. 1987. *Mineralogical Dictionary*. Moscow: Nedra Press, 56 (translation from German into Russian).
- Vrana S, Rieder M, Gunter M E. 1992. Hejtmanite, a manganese-dominant analogue of bafertisite, a new mineral. *Eur. J. Mineral.*, 4: 35~43.
- Wang Kaiyi, Fan Hongrui, Yang Kuifeng, Hu Fangfang, Ma Yuguang. 2010. Bayan Obo carboaites: texture evidence from polyphase inclusive and extrusive carbonatites. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 84(6): 1365~1376.
- Yakovlevskaya T A, Mineev D A. 1965. Crystallography and optical orientation of bafertisite. *Trudy Mineral. Muz. AN SSSR.*, 16: 293~294 (in Russian).
- Yang Zhuming, Cressey G, Walch M. 1999. Reappraisal of the space group of bafertisite. *Powder Diffraction Journal*, 14(1): 22~24.

Advances in Crystal-Chemistry Study of Type Bafertisite from Bayan Obo, China

SHEN Ganfu¹⁾, LI Guowu²⁾, WANG Kaiyi³⁾, XU Jinsha¹⁾

1) Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu, 610082;

2) China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083;

3) Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029

Abstract

Bafertisite is the first new mineral found in the Bayan Obo iron mine, Inner Mongolia, China. To date, it has been over half a century, but the expression concerned with the formula of type bafertisite and unit-cell parameters are still controversial, some even very different. This study compiled all the expressions related to the formula. Combined with the structural refinements of type bafertisite and minerals alike conducted home and abroad and the preliminarily-published chemical compositions, we calculated and re-evaluated atoms per formula unit (*apfu*) using three calculation methods. Based on this research, the crystal chemical formula of type bafertisite was improved tentatively. In addition, the unit-cell parameters are also in dispute. Based on the preliminary refinement to the crystal structure and enlightenment from crystal structure of the same mineral in East Sea, our improvement to the unit-cell parameters of type bafertisite has solid evidence. Therefore, it is necessary to conduct in-depth research on the type bafertisite. One thing is sure that the crystal chemical formula, unit-cell parameters, and crystal structure need to determination, refinement and modification.

Key words: bafertisite; structural refinement; crystal chemical formula; unit-cell parameters