

OH⁻/F⁻ 替代对氟碳铈矿晶体结构的影响

许金贵¹, 钟启发^{1,2}, 赵伟^{1,2}, 范大伟¹, 周文戈¹

1. 中国科学院地球化学研究所

2. 中国科学院大学

稀土元素(REE)包括镧系元素(Ln)、钇和铈。由于它们在众多现代技术中的重要性,如荧光体、磁铁、电子产品、催化剂和陶瓷等,使得它们对经济、可再生能源和国家安全至关重要^[1]。尽管稀土元素在地壳中的丰度不低,但可开采的稀土矿床却并不多。已知有 200 多种含稀土元素的矿物,但全球大多数稀土元素供应却主要来自少数几种矿物,如氟碳铈矿、独居石、磷钇矿等^[1]。氟碳铈矿是最常见的稀土矿物,全球大部分稀土元素供应与氟碳铈矿有关,因此,深入了解氟碳铈矿的物理和化学性质对于建立准确的预测稀土元素的富集和分馏的模型至关重要。

氟碳铈矿的一般化学式为 LnCO₃(F_{1-x}OH_x),对于天然样品,其中 Ln 主要为轻稀土元素,如 La、Ce、Pr、Nd,而重稀土氟碳铈矿(Y)的产出相对较少^[2]。氟碳铈矿晶体为六方晶系 *P62c*,空间群为 *P6*。在 OH⁻/F⁻ 替代达一定阈值后,氟碳铈矿会相变为羟碳铈矿,也是六方晶系,但属于空间群。尽管氟碳铈矿是最常见的稀土元素矿物之一,对其热力学性质的研究仍相当匮乏^[3]。特别是对于重要的端元和固溶体氟碳铈矿的热力学性质缺乏全面系统的研究。因此,对氟碳铈矿固溶体热力学行为的认识仍然十分有限。

天然氟碳铈矿/羟碳铈矿不仅在 Ln 位置上存在不同稀土元素离子的替代,同时也存在 OH⁻/F⁻ 的替代。本文系统研究了 OH⁻/F⁻ 的替代对于氟碳铈矿晶体结构的影响。我们在高温高压条件下合成了 CeCO₃(F_{1-x}OH_x) 固溶体系列(x = 0.20-0.85),并对合成样品进行了单晶 X 射线衍射和拉曼光谱实验研究。结果表明,随着 OH⁻/F⁻ 替代程度的增加,1) 氟碳铈矿相变为羟碳铈矿,相变边界约在 x = 0.50; 2) 氟碳铈矿和羟碳铈矿的晶胞参数和晶胞体积均呈非线性增大,显示了非理想的固溶体热力学行为; 3) 氟碳铈矿和羟碳铈矿的 Ce-O/F 多面体体积增大,且在相边界附近出现异常; 4) 氟碳铈矿的对称伸缩振动拉曼峰(ν_1) 在 x = 0.45 处分裂,并随着 x 的增大而更加显著; 5) ν_1 拉曼峰位移与 OH⁻/F⁻ 替代程度呈现出显著的线性关系,或可用来指示氟碳铈矿/羟碳铈矿中 OH⁻/F⁻ 的替代程度。这项研究为进一步探讨 OH⁻/F⁻ 替代对氟碳铈矿/羟碳铈矿热力学性质的影响奠定了基础。

关键词: 氟碳铈矿; 羟碳铈矿; OH⁻/F⁻ 替代; 晶体结构

参考文献:

- [1] Chakhmouradian, A.R. and F. Wall, Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) [J]. Elements, 2012, 8(5): 333-340.
- [2] Mineyev, D.A., T.I. Lavrisheva, and A.V. Bykova, Yttrian bastnaesite, an alteration product of gagarinite [J]. International Geology Review, 1971, 13(5): 644-648.
- [3] Gysi, A.P. and A.E. Williams-Jones, The thermodynamic properties of bastnaesite-(Ce) and parisite-(Ce) [J]. Chemical Geology, 2015, 392: 87-101.

基金项目: 中国科学院 BR 计划青年项目

第一作者简介: 许金贵, 男, 33 岁, 研究员(博士研究生), 矿物学, 实验矿物学

通讯作者: 许金贵