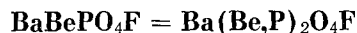


Д. П. ШАШКИН, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БАБЕФФИТА



В 1962 г. А. С. Назаровой в редкометалльно-флюоритовом месторождении Сибири обнаружен барий-бериллиевый фосфат (1). Минерал встречен в виде зерен изометричной и редко уплощенно-таблитчатой формы, размерами от $0,15 \times 0,2$ до $1 \times 1,5$ мм, агрегативного строения. Ограниченных кристаллов не отмечалось.

Химический анализ бабеффита, выполненный Н. Н. Кузнецовой (в процентах): BaO 56,50, BeO 11,63, P₂O₅ 26,55, F 7,27, F₂O₃ 0,3, H₂O^{+110°} 0,64; $\Sigma = 102,89 - 3,05$ (O → F₂) = 99,84. Исходя из него, А. С. Назарова дала формулу Ba₄Be₅(PO₄)₄OF₄·nH₂O (n = 0,3–0,4), которая и принята за основу при структурной расшифровке. По предварительным данным минералу была приписана тетрагональная федоровская группа $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$; a = 4,89, c = 16,74 Å.

Для детального рентгеноструктурного исследования были отобраны два изометричных обломка с линейными размерами $0,15 \times 0,2 \times 0,2$ мм. Юстировка образцов осуществлялась по лауэграммам методом Уманского – Квитки. В процессе структурной расшифровки установлена истинная ромбическая симметрия. Уточненные методом порошка (РКУ-114) параметры псевдотетрагональной ромбической ячейки (Лауэ-класс *mmm*): a = $6,93 \pm 0,01$; b = $16,74 \pm 0,03$; c = $6,93 \pm 0,01$ Å. При определенном по методу М. М. Василевского удельном весе d = 4,31 в соответствующей псевдотетрагональной призме содержится Z = 2 ед. указанного состава.

Для расшифровки структуры бабеффита использованы три развертки слоевых линий вокруг осей a и c: $60F_{0kl}^2$ (max sin $\theta / \lambda = 1,15$); $70F_{h,0}^2$ (max sin $\theta / \lambda = 1,094$); $86F_{h,1}^2$ (max sin $\theta / \lambda = 1,115$ Å⁻¹) с интенсивностями, оцененными по ставшему в наших лабораториях стандартным методу марок почернения с шагом $\sqrt{2}$. Закономерные погасания однозначно фиксировали гемиморфную федоровскую (алмазную) группу $C_{2v}^{19} = Fdd2^*$.

В соответствии с Z = 2 гранецентрированная F-ячейка бабеффита содержит 8 атомов Ba, 8 Be **, 8 P, 8 F и 32 атома O, для которых в рамках группы Fdd2 предусматриваются лишь общие положения с кратностью 16 и (на 2-ных поворотных осях) 8-кратные частные. Наличие в ячейке 8 атомов Ba, очевидно, в частных положениях обещало успешное применение метода тяжелого атома.

Анализ патерсоновской проекции UV при фиксированном в центросимметричной проекции xy-положении тяжелого Ba заставлял принять, что 8 атомов P и 8 Be занимают одно общее 16-кратное положение ***.

* Подгруппа ранее указанной тетрагональной после смены установки I на $F(D_{2h}^{19} = F4_1/ddm)$.

** 8 атомов Be в соответствии с результатами геометрического анализа.

*** Этот представляющийся парадоксальным вывод (см. также далее) находит оправдание в ранее расшифрованных структурах Be-фосфатов: гердерита (2), херлбутиита (3), бериллонита (4), в которых Be и P заполняют разные, но «качественно» весьма близкие позиции, причем почти всегда можно указать «параллельный» боро- (или алюмо)силикат, в котором пара (BeP)⁷⁺ соответствует равнозарядная пара (BSi)⁷⁺ или (AlSi)⁷⁺: датолит (2), данбуриит (5), нефелин (4).

Полученные координаты x , y атомов (Р, Ве) уточнялись методом последовательных приближений с чередующимися построениями проекций электронной плотности и расчетом теоретических F по координатам максимумов, фиксированных на предыдущей ступени. Два сорта атомов О можно было локализовать лишь из разностных фурье-синтезов. При этом фактор расходимости в зоне ($h:k$) снижался с 30,6% на первом этапе по координатам Ва до 23,2%, которые не удалось уменьшить одним уточнением координат без введения температурного множителя. Это значение фактора расходимости соответствует тому минимальному $R^t = 0,75(\sqrt{1 - 0,75B} - 1) s_m^{1,8}$, который может быть достигнут без температурного множителя (6). После уточнения и введения изотропной температурной поправки с $B = 0,75$ фактор расходимости опустился до $R_{hko} = 8,7\%$. Уточнение координат x , y построенной centrosимметричной плоской модели выполнено автоматически на машине М-20 в Вычислительном центре Московского государственного университета методом наименьших квадратов по программам Б. Л. Тарнопольского, В. И. Андрианова (7).

Таблица 1

Атомы	x	y	z	Атомы	x	y	z
Ва	0	0	0	O ₂	0	0	0,598
Р, Ве	0,004	0,083	0,505	O ₃	-0,204	0,095	0,370
O ₁	0,046	0,155	0,630	(O, F) ₄	0,167	0,078	0,340

Имея координаты x , y и руководствуясь кристаллохимическими соображениями, можно по патерсоновской карте вчерне локализовать (Р, Ве) и три сорта кислородных атомов в боковой проекции yz . Соответствующая модель уточнялась циклом чередующихся расчетов электронной плотности и разностными фурье-синтезами. После введения изотропной температурной поправки с $B = 0,7$ фактор расходимости и для ацентричной боковой проекции yz с 25,5% по координатам Ва упал до 7,6%. При расчетах распределения электронной плотности в обеих проекциях использовались усредненная f -кривая, соответствующая отношению Р : Ве — 1 : 1, и кривая рассеяния О для локализации как атомов О, так и атомов F. Удовлетворительному балансу валентности отвечает следующее распределение анионов: анионы O₁ занимают 8-кратное положение на осях 2-го порядка (00 z), анионы O₂ — в общем 16-кратном положении, а остающиеся 8 атомов О вместе с 8 атомами F статистически * распределены по 16-кратной позиции.

В табл. 1 приведены координаты независимых базисных атомов, усредненные по двум проекции и соответствующие указанным коэффициентам расходимости. Вычисленные по этим координатам межатомные расстояния удовлетворительно согласуются с установленными ранее (табл. 2).

В соответствии с расшифрованной структурой химическую формулу бабеффита следует писать ВаВеРО₄F = Ва(Ве, Р)₂О₄F. В элементарной ромбической ячейке содержится $Z' = 8$ формульных единиц — Ва(Ве, Р)₂О₄F.

«Объемную» основу структуры бабеффита составляют перпендикулярные к длинной оси b слои из полярных (с осью 2) Ва-семивершинников (рис. 1А), которые в своем слое соединены вершинами каждый с 4 соседними в трельяжные сетки, также полярные (рис. 1Б). Вдоль оси b 4 такие сетки геометрически связаны проходящими между ними «алмазными» плоскостями скольжения (d), на которых располагаются цепочки из (Ве, Р)-

* По тем же причинам, которые заставили считать в одной позиции и Ве и Р. Как то отмечается далее, Ве- и Р-тетраэдры совместно создают каркас, весьма ажурный в том смысле, что каждый тетраэдр участвует в ажурной вязи лишь тремя своими вершинами. 4-ная свободная должна быть двувалентным О в Р-тетраэдре и одновалентным F в Ве-тетраэдре по статистическому закону, соответствующему такому же распределению Ве и Р.

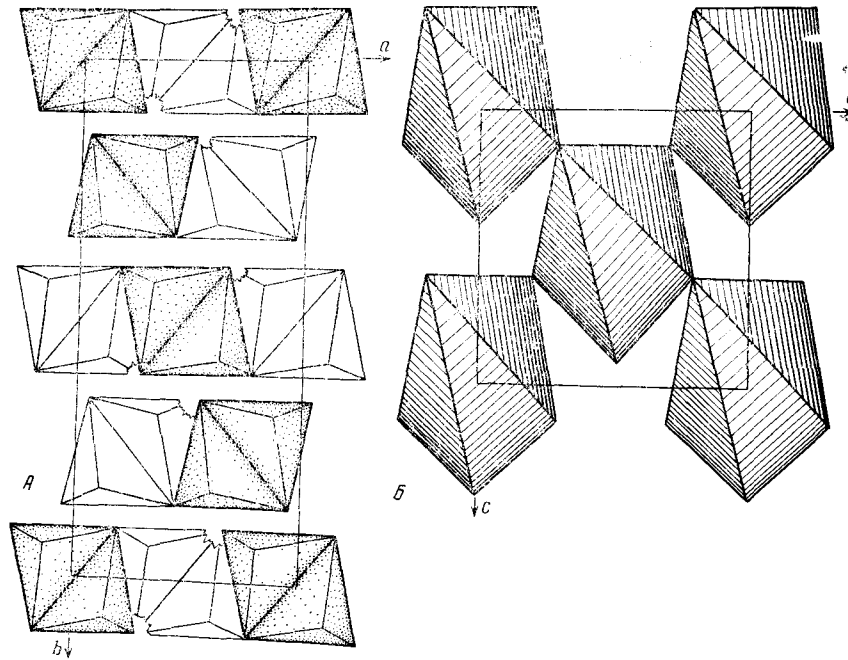


Рис. 1. Слои из Ва-полиэдров в структуре бабеффита. А — алмазная упаковка слоев, В — трельяжная полярная сетка из Ва-семивершинников

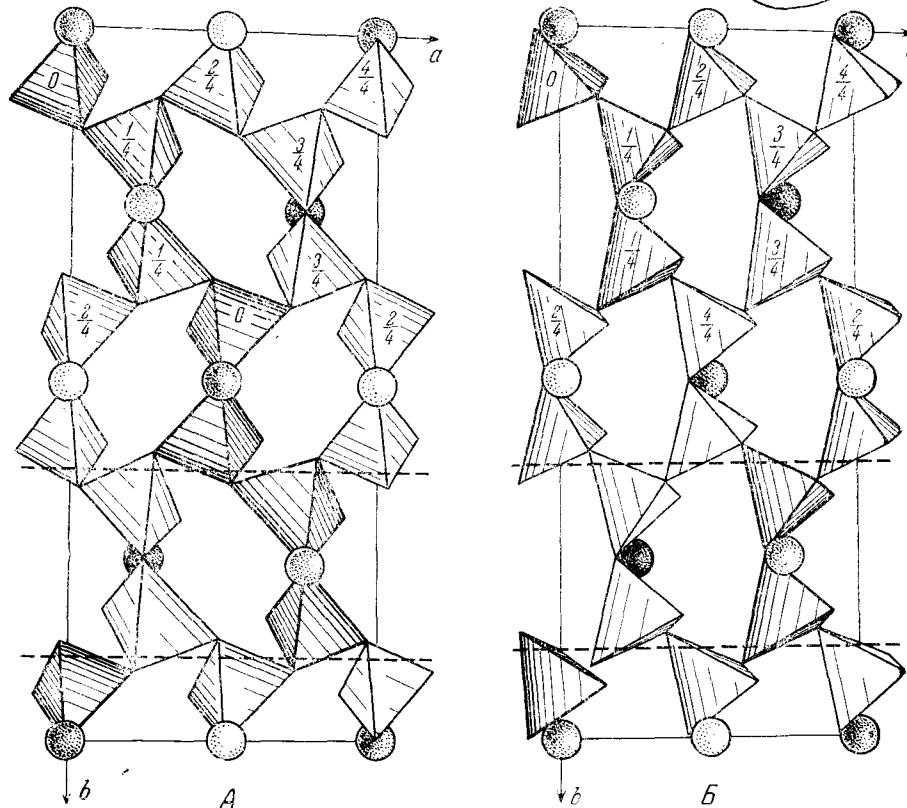


Рис. 2. Бабеффит. Метацепочки из (Ве, Р)-тетраэдров вдоль 4 алмазных плоскостей скольжения (2 из них отмечены прерывистыми линиями). Дробями отмечены разные уровни, на которых располагаются 4 тетраэдра одного звена. А — проекция ab , В — проекция bc

тетраэдров пироксенового типа (рис. 2); они тянутся параллельно то одной, то другой взаимно перпендикулярным диагоналям псевдоквадратной грани *ac*. В четырехчленных звеньях каждой из 4 перекрещивающихся цепочек (вдоль *b*) по закону алмазной плоскости тетраэдры поочередно смотрят в разные стороны по оси *b*. Эти цепочки вполне подобны цепочкам в алмазной же структуре *Zn*-чкаловита (8), но в последнем перекрещивающиеся

Таблица 2

(P, Be)-тетраэдр		Ba-полиэдр	
атомы	<i>d</i> , Å	атомы	<i>d</i> , Å
P, Be — O ₁	1,51	Ba — O ₁ *	2—2,75
P, Be — O ₂	1,53	Ba — O ₂ **	1—2,79
P, Be — O ₃ **	1,70	Ba — O ₃	2—3,33
P, Be — (O, F) ₄ ***	1,61	Ba — (O, F) ₄	2—2,93
O ₁ — O ₂	2,62	O ₁ — O ₃	4,90
O ₁ — O ₃	2,63	O ₁ — (O, F) ₄	3,19
O ₁ — (O, F) ₄	2,53	O ₂ — O ₁	3,21
O ₂ — O ₃	2,65	O ₂ — O ₃	5,76
O ₂ — (O, F) ₄	2,49	O ₃ — (O, F) ₄	2,60
O ₃ — (O, F) ₄	2,61	O ₃ — (O, F) ₄	2,90
		O ₃ — O ₃	5,21

* Атомы, которые с соответствующими базисными связаны элементами симметрии группы.

** Атомы, берущиеся из соседней ячейки.

*** Атомы, имеющие одинаковое кристаллографическое положение.

цепочки [SiO₃] остаются индивидуальными, друг от друга не зависящими, тогда как в бабеффите цепочки задевают друг друга — имеют общие вершины — и создают трехмерную вязь, весьма ажурную, поскольку во взаимном сцеплении тетраэдров участвуют лишь 3 вершины из 4, и потому формулой каркаса становится [Z₂O₅]_{∞∞∞} (Z = Be, P), т. е. перед нами третья полиморфная разновидность диметасиликатного радикала после [Z₂O₅]_{∞∞}-сеток и [Z₂O₅]_∞-бесконечных лент «2-й главы» кристаллохимии силикатов (9).

Авторы благодарят Ю. К. Егорова-Тисменко за существенную помощь при оформлении работы, а Г. А. Сидоренко за интерес к работе и ценное обсуждение

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья

Поступило
13 VII 1967

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Назарова, Н. Н. Кузнецова, Д. П. Шашкин, ДАН, 167, № 4, 895 (1966). ² П. В. Павлов, Н. В. Белов, Кристаллография, 4, № 3, 324 (1959). ³ В. В. Бакакин, Н. В. Белов, ДАН, 135, № 3, 587 (1960). ⁴ Н. И. Головастик, Кристаллография, 6, № 6, 909 (1961). ⁵ В. В. Бакакин, В. Б. Кравченко, Н. В. Белов, ДАН, 129, № 2, 420 (1959). ⁶ А. В. Никитин, В. И. Симонов, Кристаллография, 8, № 3 (1963). ⁷ Б. Л. Тарнопольский, В. И. Андрианов, ЖСХ, 4, № 3, 434 (1963). ⁸ М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 164, № 12 (1965). ⁹ Н. В. Белов, Структурный анализ силикатов и их кристаллохимия в СССР. Сборн. Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования, «Наука», 1967.