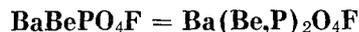


Д. П. ШАШКИН, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

**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 бабевфита, выполненный Н. Н. Кузнецовой (в процентах): BaO 56,50, BeO 11,63, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 26,55, F 7,27, F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,3, H<sub>2</sub>O<sup>+110°</sup> 0,64;  $\Sigma = 102,89 - 3,05$  (O → F<sub>2</sub>) = 99,84. Исходя из него, А. С. Назарова дала формулу Ba<sub>4</sub>Be<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>OF<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (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 бабевфита 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<sup>-1</sup>) 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 гранцентрированная F-ячейка бабевфита 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), хербутита (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)<sup>7+</sup> соответствует равнозарядная пара (BSi)<sup>7+</sup> или (AlSi)<sup>7+</sup>: датолит (2), данбуриг (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 centrosymmetricной 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 <sub>2</sub>	0	0	0,598
Р, Ве	0,004	0,083	0,505	O <sub>3</sub>	-0,204	0,095	0,370
O <sub>1</sub>	0,046	0,155	0,630	(O, F) <sub>4</sub>	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 O<sub>1</sub> занимают 8-кратное положение на осях 2-го порядка (00z), анионы O<sub>2</sub> — 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  $BaBePO_4F = Ba(Be, P)_2O_4F$ . В элементарной ромбической ячейке содержится  $Z' = 8$  формульных единиц —  $Ba(Be, P)_2O_4F$ .

«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 (Be, P)-

\* 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.

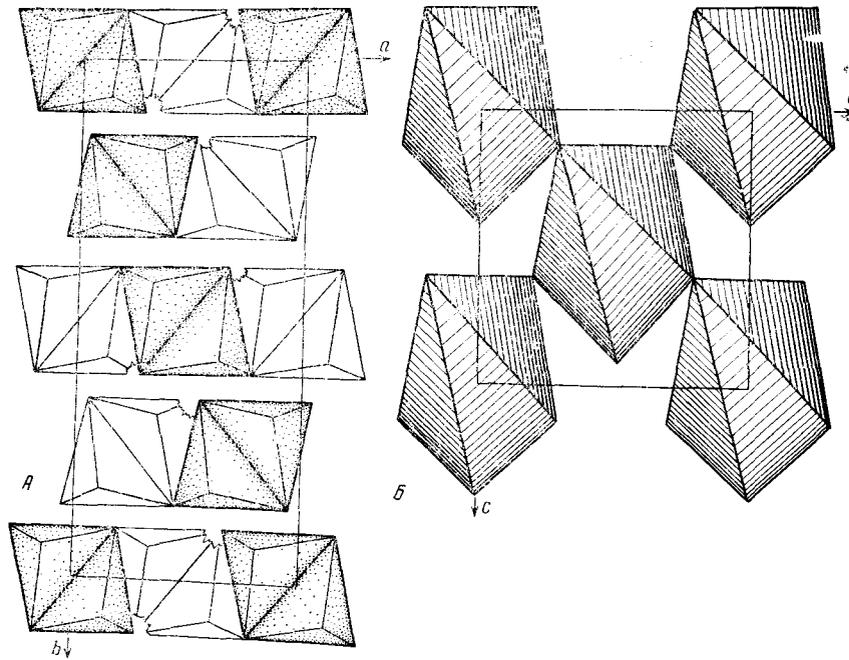


Рис. 1. Слои из Ва-полиэдров в структуре бабейфита. А — алмазная упаковка слоев, В — трельяжная полярная сетка из Ва-семивершинников

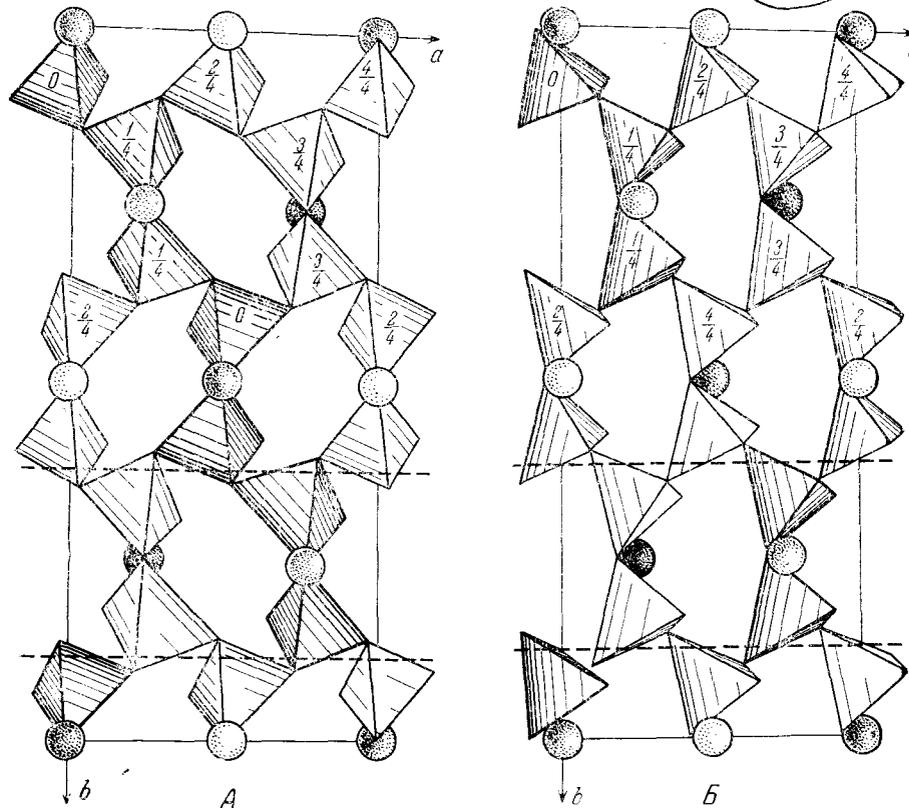


Рис. 2. Бабефит. Метаципочки из (Ве, Р)-тетраэдров вдоль 4 алмазных плоскостей скольжения (2 из них отмечены прерывистыми линиями). Дробями отмечены разные уровни, на которых располагаются 4 тетраэдра одного звена. А — проекция  $ab$ , В — проекция  $bc$

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 (<sup>8</sup>), но в последнем перекрещивающиеся

Таблица 2

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

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

\*\* Атомы, берущиеся из соседней ячейки.

\*\*\* Атомы, имеющие одинаковое кристаллографическое положение.

цепочки [SiO<sub>3</sub>] 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 [Z<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>∞∞∞</sub> (Z = Be, P), т. е. перед нами третья полиморфная разновидность диметасиликатного радикала после [Z<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>∞∞</sub>-сеток и [Z<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>-бесконечных лент «2-й главы» кристаллохимии силикатов (<sup>9</sup>).

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

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