

УДК 549.731

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАЛЬЦИБОРИТА



Минерал кальциборит — новый безводный Са-борат, обнаруженный в 1951 г. Е. С. Петровой в скарированных известняках Новофроловского месторождения, — назван в соответствии с предложенной ею химической формулой $5\text{CaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_5\text{V}_8\text{O}_{17}$ (^{1, 2}).

Данные микрохимического анализа, полученные с учетом минеральных примесей, при повторном изучении минерала С. В. Малинко и др. (³) (в вес. %): SiO_2 0,55; Fe_2O_3 0,22; Al_2O_3 0,18; CaO 44,08; MgO 0,81; V_2O_5 47,58; CO_2 6,07; As_2O_5 0,30; H_2O^+ 0,17; H_2O^- 0,50; $\Sigma = 100,46\%$ привели к более простому соотношению $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ в кальциборите, и следовательно к формуле $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ или CaV_2O_4 .

Кроме минерала кальциборита, синтетически получены 4 полиморфных модификации того же состава (фазы I, II, III и IV). Структуры I, III и IV фаз решены, для фазы же II определены лишь размеры элементарной ячейки, совпадающие в пределах точности с параметрами изученного нами минерала кальциборита, а именно образцов его, любезно предоставленных С. В. Малинко в кристаллохимическую лабораторию ВИМСа (⁴⁻⁶).

Параметры ромбической ячейки (лауэвский класс mmm), уточненные методом порошка (РКУ-114):

$$a = 8,38 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$b = 13,82 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$c = 5,006 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Лучшее соответствие экспериментальной плотности с рентгеновской для формулы CaV_2O_4 позволило принять последнюю за исходную при решении структуры ($d = 2,88 \text{ г/см}^3$; $\rho_x = 2,90 \text{ г/см}^3$). В элементарной ячейке указанных размеров содержится $Z = 8$ единиц CaV_2O_4 .

Основной экспериментальный материал при расшифровке структуры кальциборита дали развертки слоевых линий (вейсенбергограммы, $\text{MoK}\alpha$ -излучение вокруг основных кристаллографических направлений: $hk0$ — $hk4$, $0kl$, $h0l$, $h1l$ ($\max \sin \theta / \lambda = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$).

Интенсивности рефлексов оценивались по маркам почернения с шагом $\sqrt{2}$. Систематические погасания на развертках слоевых линий однозначно определяют наиболее вероятную федоровскую группу $D_{2h}^{10} = Pccn$.

Решение структуры кальциборита в соответствии с предварительно рассчитанным критерием тяжести ($r' = 1,55$) выполнено методом (полу)тяжелого атома (¹⁰).

Короткое ребро $c = 5,0 \text{ \AA}$ исключает возможность расположения Са в частных положениях с кратностью 4 (a, b, c, d). Анализ патерсоновских

Т а б л и ц а 1

Кальциборит, координаты базисных атомов

Атомы	x/a	y/b	z/c
Ca	0,386	0,143	0,123
V ₁	0,537	0,139	0,624
V ₂	0,742	0,052	0,365
O ₁	0,391	0,185	0,633
O ₂	0,742	—0,009	0,114
O ₃	0,596	0,112	0,365
O ₄	0,885	0,112	0,378

проекций $P(uv)$, $P(vw)$ и далее всей 3-мерной функции Паттерсона $P(uvw)$ позволил локализовать атомы Ca в общем положении. Псевдопериод $c' = c/2$ значительно затруднял локализацию атомов кислорода и бора, и позиции последних были найдены путем построения трехмерных полных и разностных синтезов электронной плотности. В ходе последовательных приближений фактор расходимости R_{hkl} улучшился от 42,5% с учетом одного независимого Ca до 25,2% по всем атомам. Уточнение координат базисных атомов, выполненное автоматически на машине М-20 в Вычислительном центре МГУ методом наименьших квадратов (программы Б. А. Тарнопольского, В. И. Андрианова⁽¹¹⁾) по трехмерному

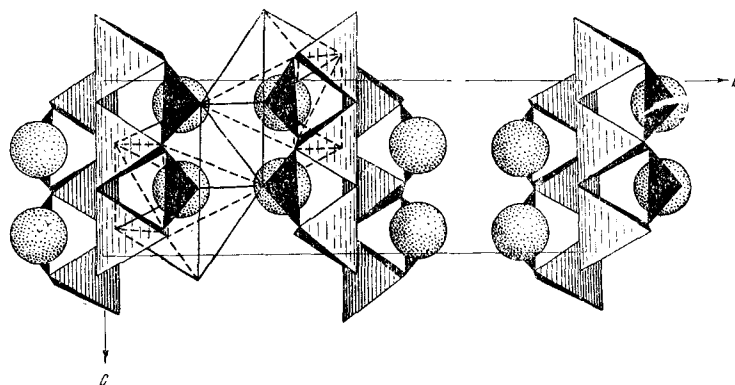


Рис. 1. Кальциборит; атомы кальция показаны шарами, для двух из них выделены взаимосвязанные полиэдры

набору интенсивностей (300 независимых и ненулевых рефлексов), с введением изотропной температурной поправки $B = 0,56$, снизило фактор расходимости до $R_{hkl} = 12,2\%$ (табл. 1).

Межатомные расстояния, рассчитанные по заключительным координатам, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в кальциборите (А)

В ₁ -треугольник	В ₂ -тетраэдр	Ca-полиэдр	
В ₁ — O ₃ = 1,36	В ₂ — O ₃ = 1,48	Ca — O ₁ ' = 2,62	O ₁ ''' — O ₁ ' = 3,08
В ₁ — O ₁ = 1,38	В ₂ — O ₄ = 1,46	Ca — O ₁ = 2,52	O ₁ ''' — O ₂ = 3,00
В ₁ — O ₄ = 1,44	В ₂ — O ₂ = 1,51	Ca — O ₂ = 2,57	O ₁ ''' — O ₄ = 2,48*
O ₁ — O ₃ = 2,31*	В ₂ — O ₂ ' = 1,51	Ca — O ₂ ' = 2,45	O ₁ '' — O ₁ ' = 2,97
O ₁ — O ₄ = 2,48*	O ₄ — O ₃ = 2,42	Ca — O ₁ '' = 2,39	O ₁ ' — O ₃ = 3,55
O ₃ — O ₄ = 2,44	O ₄ — O ₂ = 2,44	Ca — O ₁ ''' = 2,37	O ₁ ' — O ₄ = 3,59
	O ₄ — O ₂ ' = 2,31	Ca — O ₃ = 2,23	O ₂ — O ₄ = 3,43
	O ₃ — O ₂ = 2,42	Ca — O ₄ = 2,34	O ₂ — O ₂ ' = 2,51*
	O ₃ — O ₂ ' = 2,49	O ₁ — O ₁ ' = 3,08	O ₂ — O ₁ '' = 2,96
	O ₂ — O ₂ ' = 2,51*	O ₁ — O ₁ '' = 3,44	O ₂ ' — O ₁ '' = 3,00
		O ₁ — O ₂ ' = 2,96	O ₂ ' — O ₃ = 3,17
		O ₁ — O ₃ = 2,31*	O ₂ ' — O ₄ = 4,13
		O ₁ ''' — O ₁ '' = 3,44	O ₃ — O ₄ = 2,57
Ср. В ₁ — O = 1,39	Ср. В ₂ — O = 1,49	Ср. Ca — O = 2,44	
O — O = 2,41	O — O = 2,43	O — O = 3,08	

* Общие ребра, соединяющие борные треугольники и тетраэдры с кальциевыми полиэдрами.

На рис. 1 приведена проекция yz структуры кальциборита, причем конкретно выделены кислородные тетраэдры и зачерненные треугольники вокруг бора. Показанные шарами — атомы кальция.

Катионы в структуре кальциборита находятся в восьмивершинниках-дельтадодекаэдрах. Перекрещивающиеся пары этих Ca-полиэдров связаны в бесконечные колонки, вытянутые вдоль короткого ребра c (торцовая проекция колонки на рис. 2). На элементарную ячейку приходится две такие колонки, каждая из которых окружена шестью борокислородными цепочками $[B_4O_8]_{\infty}^{4-}$ (рис. 2). Эти колонки можно считать основными строительными стержнями структуры, цепочки же из В-тетраэдров и особенно В-треугольники цементируют их в единый каркас (рис. 2). Вся структура вдоль оси a распадается на двухслойные пакеты, соединенные общими ребрами Ca-полиэдров (рис. 1). На период b приходится два таких двухслойных пакета на уровнях $y = 0$ и $y = 1/2$.

Подобному строению хорошо соответствуют плоскости совершенной спайности перпендикулярной оси b и несовершенной — перпендикулярной отмеченному псевдопериоду $c' = c/2$ в минерале кальциборите.

С точки зрения систематики структур боратов наиболее характерной особенностью кальциборита нужно считать ранее неизвестные бесконечные борокислородные цепочки $[B_4O_8]_{\infty}^{4-}$ (рис. 1). Этот радикал представляет собой метаборную цепочку $[B_2O_5]_{\infty}$ из BO_4 -тетраэдров (метагерманатный тип), инкрустированную BO_3 -треугольниками. Таким образом, в структуре кальциборита в отличие от априорно предположенной А. С. Поваренных тройной координации бора (¹²), но в согласии с Захариасеном (⁷) половина атомов бора в тетраэдрической координации. Если считать метацепочку $[BO_3]_{\infty}$ основной, то инкрустирующий В-треугольник вносит с собой только один атом О.

В соответствии с расшифрованной структурой кристаллохимическая формула кальциборита $Ca_2[B_4O_8] = Ca_2[BO_3BO]_2$, что подтверждает справедливость химической формулы минерала, приведенной в работе (³).

Пользуясь случаем, авторы выражают благодарность Ю. К. Егорову-Тисменко за помощь в оформлении работы, Г. А. Сидоренко за постоянный интерес к работе и С. В. Малинко за предоставленные ею образцы минерала.

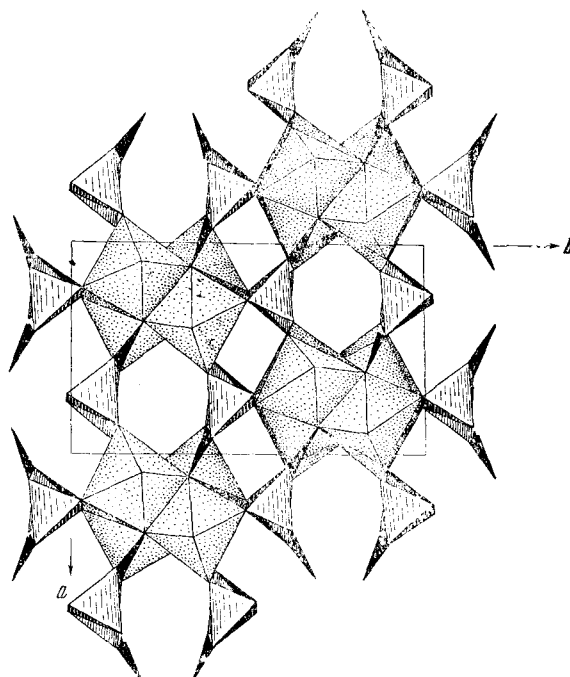


Рис. 2. Кальциборит; проекция структуры в полиэдрах на плоскость xy

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Петрова, Тр. Инст. горнохим. сырья, в. 2 (1955). ² С. В. Малинко, Кандидатская диссертация, Новый тип эндогенной борной минерализации и некоторые вопросы генезиса боратов в гидротермальном процессе, 1962. ³ С. В. Малинко, Н. Н. Кузнецова и др., Зап. Всесоюзн. минерал. общ., **92**, в. 6 (1963). ⁴ W. H. Zachariassen, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **17**, 617 (1931). ⁵ W. H. Zachariassen, Q. E. Ziegler, Zs. Kristallogr., **83**, 354 (1932). ⁶ M. Marezio, H. A. Plettinger, W. H. Zachariassen, Acta crystallogr., **16**, 390 (1963). ⁷ M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta crystallogr., **B25**, 955 (1969). ⁸ M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta crystallogr., **B25**, 955 (1969). ⁹ И. Я. Некрасов и др., Изучение высокотемпературных боратов, «Наука», 1970. ¹⁰ М. А. Симонов, Кандидатская диссертация, Кристаллические структуры натрий-кадмиевых силикатов, 1969. ¹¹ Б. Л. Тарнопольский, В. И. Андрианов, ЖСХ, **4**, № 3, 434 (1963). ¹² А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966.