

Т а б л и ц а 4

Метрика решеток TR-ортосиликатов

Соединение	a , Å	c , Å	V , Å ³	ф. группа
$\text{Na}_5\text{Nd}_4[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})$	11,967	5,475	784,1	$I\bar{4}$
NaSmSiO_4	11,8	5,45	758,9	$I4/m$ [4]
$\text{NaGdSiO}_4 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	11,63	5,41	731,7	$I4/m$ [5]
$4\{\text{NaY}[\text{SiO}_4]\} \cdot \text{NaF}$	11,579	5,396	723,5	$I\bar{4}$ [3]

Таким образом, исследуемое соединение несомненно изоструктурно ортосиликатам Sm, Gd и Y [3–5]. В табл. 4 приведены рентгенографические характеристики структурно исследованных соединений этого типа. Хорошо прослеживается уменьшение периодов и объема элементарных ячеек в ряду Nd–Y. В работах [4, 5] авторы предположили, но не зафиксировали наличие ионов Na^+ и молекул воды. Очевидно, при уточнении структур этих соединений можно будет локализовать недостающие там атомы Na и O(OH), установив тем самым тождество структур Nd-, Sm- и Gd-фаз.

Автор благодарит О.С. Бондареву, И.П. Кузьмину и В.А. Кузнецова за предоставленные кристаллы.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Академии наук СССР, Москва

Поступило
24 VI 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Товбис А.Б., Щедрин Б.М. Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов. М., 1968.
2. Мурадян Л.А. Автоматизация исследований атомной структуры кристаллов дифракционными методами. М., 1974, вып. 3.
3. Меринов Б.В., Максимов Б.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. – ДАН, 1980, т. 255, № 2, с. 348–351.
4. Чичагов А.В., Илюхин В.В., Белов Н.В. – ДАН, 1967, т. 177, № 3, с. 574–577.
5. Аветисян Е.И., Чичагов А.В., Белов Н.В. – Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 5, с. 1066–1067.

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Е.В. СОКОЛОВА, Н.А. ЯМНОВА,
Ю.К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, А.П. ХОМЯКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ФОСФАТА
Na, Ca и Ba (Na_5Ca) $\text{Ca}_6\text{Ba}[\text{PO}_4]_6\text{F}_3$

(Представлено академиком В.И. Смирновым 15 VI 1983)

Новый природный фосфат натрия, кальция и бария — аркит установлен А.П. Хомяковым при изучении зерна структурно-поисковых окважин, пробуренных в районе Хибинского щелочного массива, и передан нам авторами [1] для детального рентгеноструктурного исследования.

Размеры гексагональной ячейки (лауэ-класс $R\bar{3}m$), определенные методами Лауэ и качания и уточненные на автодифрактометре Р1 "Синтекс" (Mo K_α -излучение, плоский графитовый монохроматор; $a_{rh} = 14,366(9)$ Å, $\alpha_{rh} = 28^\circ,58(2)$, $V = 599,6(5)$ Å³; в пересчете на гексагональную ячейку $a_{hex} = 7,094$, $c_{hex} = 41,320$ Å),

Таблица 1

Арктит. Координаты базисных атомов, индивидуальные изотропные и анизотропные температурные факторы

Атом	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}}$
	R-ячейка			H-ячейка			
Ba	0	0	0	0	0	0	0,82 (1)
Ca	0,44308 (6)	0,44308 (6)	0,9283 (1)	0,8383	-0,8383	0,6048	0,98 (2)
M	0,3130 (1)	0,3130 (1)	0,7828 (2)	0,8434	-0,8434	0,4696	0,80 (2)
P ₁	0,67541 (4)	0,67541 (4)	0,67541 (4)	0	0	0,67541	0,76 (4)
P ₂	0,20725 (4)	0,20725 (4)	0,20725 (4)	0	0	0,20725	0,65 (4)
P ₃	0,08372 (4)	0,08372 (4)	0,08372 (4)	0	0	0,08372	0,61 (4)
O ₁	0,1207 (1)	0,1207 (1)	0,1207 (1)	0	0	0,1207	1,1 (1)
O ₂	0,1900 (2)	0,1900 (2)	0,8345 (4)	0,7852	-0,7852	0,4048	1,18 (7)
O ₃	0,1938 (2)	0,1938 (2)	0,5445 (4)	0,8831	-0,8831	0,3107	0,85 (6)
O ₄	0,2450 (1)	0,2450 (1)	0,2450 (1)	0	0	0,2450	0,9 (1)
O ₅	0,3621 (1)	0,3621 (1)	0,3621 (1)	0	0	0,3621	1,3 (1)
O ₆	0,3146 (2)	0,3146 (2)	0,9599 (4)	0,7849	-0,7849	0,5297	1,88 (8)
F ₁	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5	0,7 (1)
F ₂	0,42926 (8)	0,42926 (8)	0,42926 (8)	0	0	0,42926	1,2 (1)

Таблица 1 (окончание)

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ba	0,70 (1)	0,70 (1)	0,70 (1)	-0,32 (1)	-0,32 (1)	-0,32 (1)
Ca	0,79 (2)	0,79 (2)	0,69 (2)	-0,31 (2)	-0,33 (1)	-0,33 (1)
M	0,77 (3)	0,77 (3)	1,03 (5)	-0,40 (4)	-0,36 (2)	-0,36 (2)
P ₁	0,73 (3)	0,73 (3)	0,73 (3)	-0,34 (2)	-0,34 (2)	-0,34 (2)
P ₂	0,57 (3)	0,57 (3)	0,57 (3)	-0,25 (2)	-0,25 (2)	-0,25 (2)
P ₃	0,57 (3)	0,57 (3)	0,57 (3)	-0,26 (2)	-0,26 (2)	-0,26 (2)
O ₁	1,7 (1)	1,7 (1)	1,7 (1)	-0,80 (6)	-0,80 (6)	-0,80 (6)
O ₂	1,01 (7)	1,01 (7)	0,31 (9)	-0,56 (9)	-0,18 (5)	-0,18 (5)
O ₃	1,08 (7)	1,08 (7)	0,76 (9)	-0,70 (8)	-0,33 (4)	-0,33 (4)
O ₄	2,3 (1)	2,3 (1)	2,3 (1)	-1,1 (7)	-1,1 (7)	-1,1 (7)
O ₅	1,4 (1)	1,4 (1)	1,4 (1)	-0,67 (5)	-0,67 (5)	-0,67 (5)
O ₆	1,43 (8)	1,43 (8)	0,45 (9)	-0,6 (1)	-0,30 (5)	-0,30 (5)
F ₁	0,7 (1)	0,7 (1)	0,7 (1)	-0,32 (6)	-0,32 (6)	-0,32 (6)
F ₂	1,27 (8)	1,28 (8)	1,27 (8)	-0,60 (4)	-0,60 (4)	-0,60 (4)

Примечание. Здесь в табл. 2 $M = (Na_{0,833}Ca_{0,167})$. $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

достаточно хорошо согласуются с установленными ранее [1]. Основной экспериментальный материал при структурной расшифровке — интенсивности 1996 независимых ненулевых ($I \geq 1,96 \sigma I$) отражений ($\max \sin \theta / \lambda = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$) — зарегистрирован ($2\theta : \theta$) — методом с переменной скоростью сканирования $4-24^\circ$ в 1 мин на том же дифрактометре РГ с кристалла с линейными размерами $0,125 \times 0,1 \times 0,025$ мм. Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ без учета поглощения ($\mu r_{\max} = 0,46$) и последующие расчеты выполнены с использованием специализированной вычислительной системы Е-ХТЛ "Синтекс". Анализ функции Патерсона в рамках высокосимметричной ф.г. $R\bar{3}m$ позволил определить позиции атомов Ba, Ca и P. Фактор расходимости при этом соста-

Т а б л и ц а 2
Арктит. Межатомные расстояния (Å)

Са-полиэдр		Ва-полиэдр		М-полиэдр	
Са – O ₂	2,414 (3) × 2	Ва – O ₂	3,294 (5) × 6	М – O ₁	2,264 (2)
O ₃	2,470 (3) × 2	O ₃	2,818 (3) × 6	O ₂	2,766 (6)
O ₄	2,374 (2)			O ₆	2,367 (3) × 2
O ₅	2,411 (2)			O ₆	2,585 (6)
F ₃	2,435 (1)			F ₁	2,299 (2)
				F ₂	2,544 (2)
Среднее	2,427	Среднее	3,056	Среднее	2,456
(O–O) _{ср}	3,167	(O–O) _{ср}	3,194	(O–O) _{ср}	3,253
<u>Р-тетраэдры</u>					
P ₁ – O ₃	1,547 (3) × 3	P ₂ – O ₄	1,561 (2)	P ₃ – O ₂	1,540 (3) × 3
O ₅	1,549 (1)	O ₆	1,521 (4) × 3	O ₁	1,525 (1)
Среднее	1,548	Среднее	1,531	Среднее	1,536
(O–O) _{ср}	2,526	(O–O) _{ср}	2,498	(O–O) _{ср}	2,509

вил 52%, а после уточнения методом наименьших квадратов (МНК) – 29%. Из построенных на основе уточненных координат базисных атомов синтезов электронной плотности выявлены недостающие атомы Na, O и F. Разделение анионной части структуры на атомы O и F проводили с учетом формального баланса валентных усилий на анионах и величин межатомных расстояний катион–анион. Уточнение полученной модели структуры в полноматричном изотропном приближении снизило *R*-фактор до 5,3%, в анизотропном – до 3,4%. При анализе полученной структурной формулы минерала выявился избыток одного отрицательного заряда. Кроме того, у атома Na величина изотропного температурного фактора ($B_{\text{изо}} = 0,25 \text{ \AA}^2$) оказалась существенно заниженной по сравнению с величинами $B_{\text{изо}}$ для атомов Ва, Са и Р (0,7–0,9 \AA^2). Поэтому было предположено совместное заполнение данной позиции атомами Na и Са. При фиксированных значениях $B_{\text{изо}} = 0,5–0,8 \text{ \AA}^2$ уточнялся фактор заполнения этой позиции с последующим расчетом эффективной рассеивающей способности и подбором смешанных кривых атомного рассеяния Na и Са. Наименьший фактор расходимости (3,1%) при уточнении всей модели МНК соответствовал следующему распределению катионов в данной позиции М: Na_{0,833}, Са_{0,167}. Таким образом, структурная формула минерала арктита (Na₅Са)Са₆Ва[PO₄]₆F₃ ($Z = 1$, ф.г. $R3m$, $d_{\text{выч}} = 3,19$, $d_{\text{экср}} = 3,13 \text{ г/см}^3$). Заключительные координаты базисных атомов, изотропные и анизотропные температурные факторы и межатомные расстояния в структуре арктита приведены в табл. 1 и 2.

Атомы Ва в структуре арктита располагаются в centrosимметричных вытянутых вдоль вертикальной оси 3 двенадцативершинниках – икосаэдрах, шесть вершин которых (O₃) удалены от атомов Ва на 2,818 Å и образуют уплощенный октаэдр, другие шесть (O₂) – на 3,294 Å и принадлежат двум антипараллельным перпендикулярным осям 3 граням икосаэдра, являющимся общими с Р₃-тетраэдрами. Расстояния O–O и Ва-полиэдре варьируются в пределах от 2,521 (общие ребра с Р₃-тетраэдрами) до 4,072 Å (среднее O–O = 3,194 Å). Атомы Са и М центрируют семивершинники. Шесть вершин Са-полиэдра заняты атомами O (Са–O = 2,374–2,470 Å), седьмая – атомом F₂ (Са–F₂ = 2,435 Å). У М-полиэдра пять ближайших атомов O находятся на расстояниях 2,264–2,766 Å и два атома F – на расстояниях 2,299 и 2,544 Å. Расстояния между анионами в окружении Са изменяются: O–O от 2,488 до 3,607 Å и O–F = 2,775–4,107 Å, в М-полиэдре: O–O от 2,497 до 3,780 Å, O–F от 2,825 до

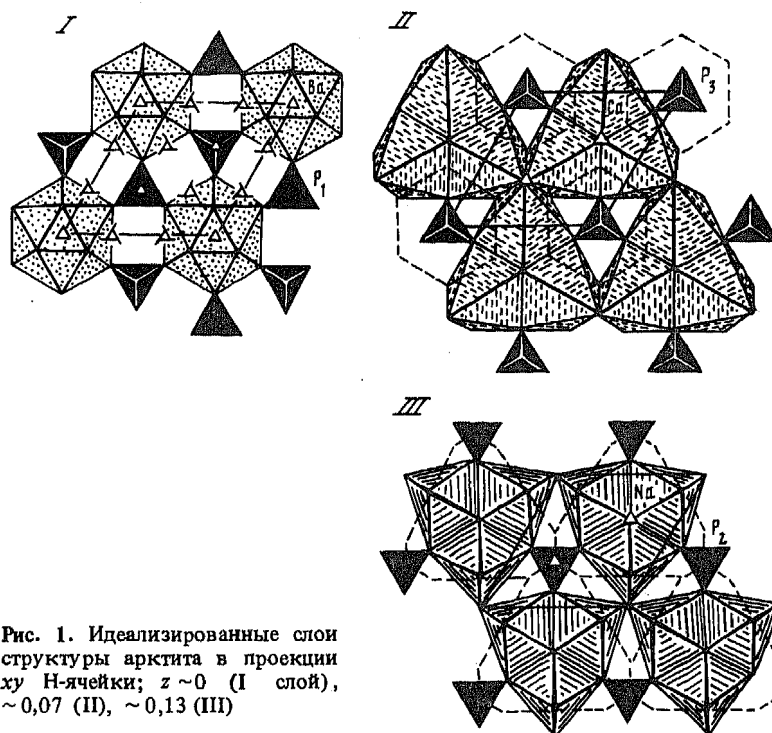


Рис. 1. Идеализированные слои структуры арктита в проекции xu H -ячейки; $z \sim 0$ (I слой), $\sim 0,07$ (II), $\sim 0,13$ (III)

3,140 Å и $F-F = 2,923$ Å. У трех ортотетраэдров $P-O = 1,521-1,561$ Å при $O-O = 2,481-2,564$ Å (среднее 2,311 Å). Укороченные ребра полиэдров Ca и M являются общими для двух или трех полиэдров.

Архитектурная основа структуры арктита $(Na_5Ca)Ca_6Ba[PO_4]_6F_3$, несмотря на большой параметр $c_{hex} = 41,320$ Å, сравнительно проста. В структуре минерала можно выделить три параллельных плоскости (001) оригинальных слоя (рис. 1), размножение которых двумя системами центров инверсии приводит к 15 слоям, приходящимся на период с ячейки. Слой I (рис. 1) образован изолированными Ва-икосаэдрами, связанными между собой лишь через фосфорные P_1 -ортотетраэдры. Слой II (рис. 1) — это тройки связанных осью 3 и сочлененных по общим граням Ca-семивершинников, соединяющиеся через общие ребра полиэдров, принадлежащих разным тройкам, в слой. В пустотах треугольного сечения зажаты P_3 -тетраэдры. Слой III (рис. 1) представлен тройками, но уже M-семивершинников, также сочлененных между собой через общие грани. Соединение же соседних троек происходит по общим вершинам M-полиэдров. P_2 -ортотетраэдры расположены так же, как в слое II, но ориентированы вдоль оси 3 в противоположную сторону.

Система центров инверсии на уровнях $0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ по оси с ячейки не размножает слой I, благодаря чему он оказывается зажатым между двумя centrosимметричными слоями из Ca-полиэдров (II) (рис. 2a), каждый из которых представляет собой корундовый слой. Пустоты в Ca-слоях располагаются друг под другом таким образом, что дают возможность большому полиэдру Ва поместиться в межслоевом пространстве, внедрившись в прилежащие Ca-слои. Сочленение Ва-икосаэдров с Ca-семивершинниками происходит по общим ребрам, а P_1 -тетраэдры связаны с общими вершинами троек Ca-полиэдров одного слоя и тремя противоположными ребрами с Ca-полиэдрами другого слоя, образуя пачку, состоящую из трех слоев: двух кальциевых, между которыми зажаты Ва-двенадцативершинники и P_1 -тетраэдры.

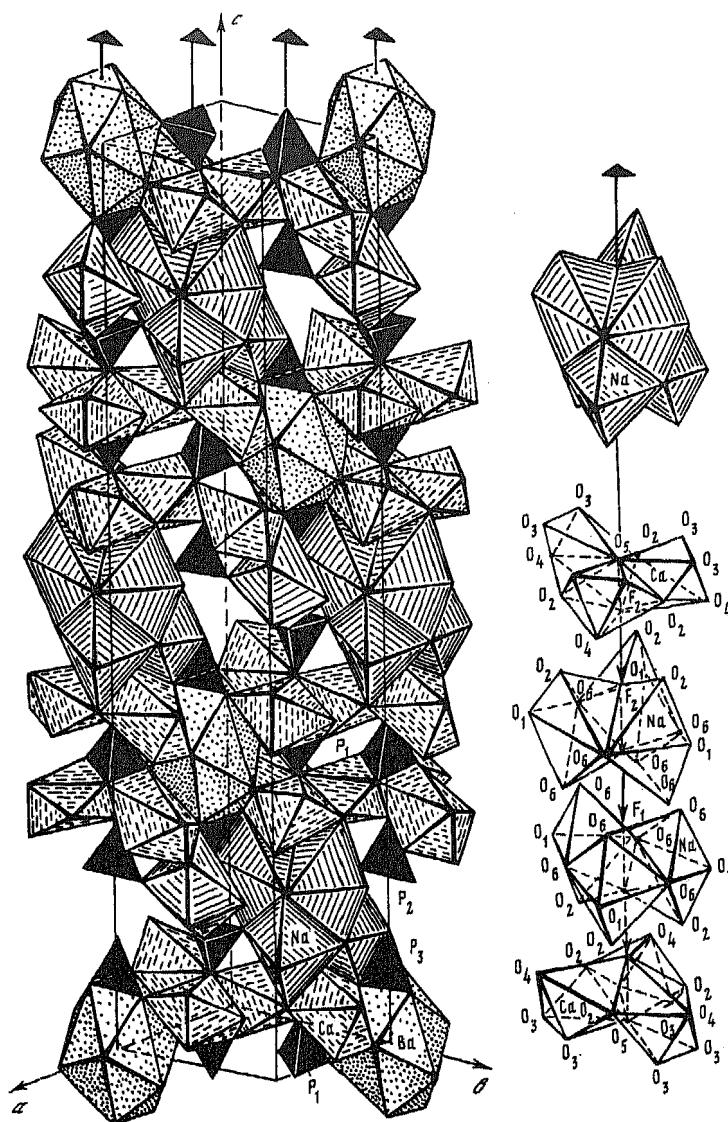


Рис. 2. Фрагмент структуры арктиита в аксонометрии (а) и способ сочленения троек из Са- и М-полиэдров в филенку (б). Полиэдр М обозначен Na по преобладающему катиону. Отдельно показан шестичленный М (Na)-кластер

Вторая система центров инверсии на уровнях $1/6$, $3/6$, $5/6$ по оси c находится между двумя одинаковыми слоями из М-полиэдров (III), причем в них располагаются атомы F_1 , координирующие М-семивершинники. Благодаря этому тройки М-семивершинников попарно объединяются через общие грани в шестичленные кластеры (рис. 2б). Таким образом, два centrosymметричных М-слоя оказываются связанными в пачку, сложенную М-кластерами, соединенными между собой через общие вершины. Кроме того, сочленению отдельных кластеров способствуют P_2 -ортотетраэдры, свободные вершины которых соединяются с общим кислородом Са-троек. Ортотетраэдры P_3 II слоя объединяют I и III слои, соединяясь с Ва-икосаэдрами по общим горизонтальным гранями и с М-полиэдрами через общие наклонные ребра. Пачка же

из М-кластеров оказывается расположенной между двумя Са-слоями. Сочленение Са-и М-полиэдров происходит по общим ребрам (рис. 2б).

Рассматривая структуру арктита $(\text{Na}_5\text{Ca})\text{Ca}_6\text{Ba}[\text{PO}_4]_6\text{F}_3$ в диагональном сечении, т.е. в проекции на плоскость (110) (рис. 2а), можно увидеть, что структура построена из параллельных Са-слоев (II), переложённых в одном случае Ва-икосаэдрами, в другом — М-кластерами. С другой стороны, на вертикальные оси 3 структуры минерала как бы нанизаны отдельные структуры единицы — филенки (рис. 2б), слагающие совместно с Ва-икосаэдрами всю структуру. Каждая такая филенка построена из М-кластера, с двух сторон к которому присоединены через общие ребра тройки Са-семивершинников. С осью филенки совпадают вертикальные ребра Са-и М-троек (O_5-F_2 , F_2-F_1 , F_1-F_2 , F_2-O_5), которые как бы материализуют оси 3 структуры.

Таким образом, данные структурной расшифровки в целом согласуются с результатами химического анализа и первоначальной эмпирической формулой $\text{Na}_2\text{Ca}_{3,3}\text{Ba}_{0,5}[\text{PO}_4]_3\text{F}$ ($Z=2$), причем изменилось лишь содержание Na и F. В ходе структурного анализа не подтвердилось предположение о возможном изоморфном вхождении Ва (совместно с Са) в структуру, где он занимает самостоятельную структурную позицию, но выявлен изоморфизм Na и Са в позиции М ($\text{Na}_{0,833}\text{Ca}_{0,167}$). Наличие в структуре арктита слоев, перпендикулярных оси *c* гексагональной ячейки, хорошо объясняет совершенную спайность минерала по (001).

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР, Москва

Поступило
20 VI 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Хомяков А.П., Быкова А.В., Курова Т.А. — Зап. Всес. мин. общ-ва, 1981, т. 110, вып. 4, с. 506–508.