

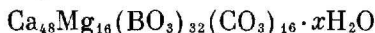
О. В. ЯКУБОВИЧ, Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, М. А. СИМОНОВ,  
академик Н. В. БЕЛОВ

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО САХАИТА**  
 $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{VO}_3]_2[\text{CO}_3] \cdot 0,36\text{H}_2\text{O}$

Кальций-магниевый карбонатоборат сахаит (из магниезиальных скарнов) описан в (1). В (2) на основе порошковых данных предложен вариант структуры этого минерала, отвечающий формуле



Кристаллическая структура синтетического сахаита с близким составом



расшифрована на основе дифракционного материала, полученного от монокристалла (3).

Нами исследованы любезно предоставленные С. В. Малинко монокристаллы природного сахаита из месторождения Солонго (4). Параметр кубической ячейки уточнен на автодифрактометре Р1 «Синтекс»:  $a = 14,685(3)$  Å. Экспериментальный материал — 83 независимых ненулевых

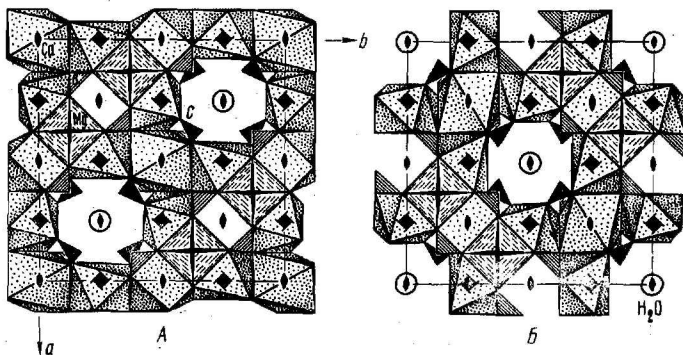


Рис. 1. Сахаит  $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{VO}_3]_2[\text{CO}_3] \cdot 0,36\text{H}_2\text{O}$ . Проекция  $xy$ . Катионные построения на уровнях  $z = 1/4$  (А) и  $1/2$  (Б)

( $I \geq 1,96\sigma I$ ) отражения — зарегистрирован ( $2\theta : \theta$ )-методом со скоростью сканирования  $6-24^\circ$  в минуту на том же автодифрактометре ( $\lambda \text{MoK}\alpha$ ,  $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,96 \text{ \AA}^{-1}$ ). Почти в три раза меньшее число отражений, полу-

ченных при съемке природного кристалла сахаита, по сравнению с синтетическим (213 отражений) связано с чрезвычайно малым размером исследуемого монокристалльного обломка ( $r_{\max} = 0,1$  мм). Систематические погасания рефлексов указывали на алмазную федоровскую группу (ф.г.)  $O_h^1 = Fd\bar{3}m$ , в отличие от ацентричной подгруппы  $F4_32$ , установленной для синтетического сахаита. Однако не исключалась возможность отсутствия отражений с индексами  $Ok\bar{l}$  ( $h\bar{k}0$ ,  $h0\bar{l}$ ), в которых  $k+l \neq 4n$  ( $k+h \neq 4n$ ,  $h+l \neq 4n$ ) и которые нарушают ф.г.  $Fd\bar{3}m$ , за счет высокой псевдосимметрии кристаллической структуры сахаита при малом числе зарегистрированных

Координаты базисных атомов и изотропные температурные факторы

АТОМ	Кратность	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
Ca	48	0,2489(6)	0	0	1,54(8)
Mg	16	0,125	0,125	0,125	0,2(2)
B	32	0,351(2)	0,351(2)	0,351(2)	1(1)
C	1/2 от 32	0,636(3)	0,636(3)	0,636(3)	2(1)
O <sub>1</sub>	1/2 от 96	0,157(2)	0,045(2)	0,634(4)	2,7(9)
O <sub>2</sub>	96	0,265(1)	0,118(2)	0,127(2)	1,7(2)
O <sub>3</sub>	3/4 от 8	0	0,5	0	9(2)

Таблица 2

Межатомные расстояния, А

Са-восьмивершинник		Mg-октаэдр	
Ca-O <sub>2</sub> (2)	2,55(5)	Mg-O <sub>2</sub> (6)	2,05(1)
O <sub>2</sub> '(2)	2,50(5)	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> '(6)	2,95(5)
O <sub>2</sub> '''(2)	2,69(5)	O <sub>2</sub> ''(3)	2,74(4)
Ca-O <sub>1</sub> '(2)	2,28(5) или Ca-O <sub>1</sub> ''(2)	O <sub>2</sub> '''(3)	2,93(3)
Среднее	2,51	Среднее O-O	2,89
O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> '''(2)	2,75(5)	В-треугольник	
O <sub>2</sub> <sup>v</sup> (2)	2,94(3)	B-O <sub>2</sub> (3)	1,39(2)
O <sub>2</sub> ''-O <sub>2</sub> <sup>v</sup> (2)	2,36(5)	O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (3)	2,36(3)
O <sub>2</sub> <sup>iv</sup> (2)	2,96(5)	С-треугольник	
O <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> '(2)	4,37(7) или O <sub>1</sub> <sup>iv</sup> -O <sub>1</sub> <sup>v</sup> (2)	C-O <sub>1</sub> (3)	1,23(4)
O <sub>2</sub> (2)	3,61(6)	O <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> (3)	2,13(5)
O <sub>2</sub> '(2)	3,13(4)		
O <sub>2</sub> ''(2)	2,66(6)		
O <sub>2</sub> <sup>v</sup> (2)	2,99(5)		
Среднее	3,01		

отражений. Перевод  $I$  в  $|F_{hkl}|$  без учета поглощения и все последующие расчеты выполнены с использованием специализированных систем XTL и E-XTL «Синтекс».

При уточнении структурной модели в рамках голоэдрической ф.г.  $Fd\bar{3}m$  за исходные взяты координаты атомов Ca, Mg, B, C, O из <sup>(5)</sup>, определенные при исследовании кристаллической структуры харкерита в псевдоячейке (сходной с «сахантовой» ячейкой) с параметрами, в два раза меньшими истинных ( $a' = a/2 = 14,73 \text{ \AA}$ ), и ф.г.  $Fd\bar{3}m$ . Конечным результатом был  $R_{hkl} = 10\%$ .

Основываясь на координатах атомов из <sup>(3)</sup>, структуру уточняли в рамках ацентричной группы  $F4_32$ , установленной для синтетического сахара, поскольку погасания, полученные для минерала, не противоречили этой группе. Высокие значения  $B_i$  для углерода ( $B_C = 58$ ) и кислорода одного сорта ( $B_{O_1} = 6,5$ ) свидетельствовали о неправильном задании этих атомов в позициях 16 :  $d$  и 48 :  $g$  соответственно. Смещение центра тяжести атома C с точки пересечения осей  $L_3$  и  $L_2$  в менее симметричное положение (32 :  $e$ ) на оси третьего порядка при атоме O<sub>1</sub> в позиции общего типа (96 :  $h$ ) снизило индивидуальные температурные факторы до 2 и 2,7 соответственно для C и O<sub>1</sub>. Указанные позиции атомы C и O<sub>1</sub> занимают статистически наполовину аналогично тому, что имеет место в харкерите <sup>(5)</sup>. На рассчитанном на основе заданных атомов Ca, Mg, B, C, O распределении электронной плотности ( $\rho_{xyz}$ ) выявлены два пика, отвечающие восьми-

кратным позициям ф.г.  $F4_132$  и крупным пустотам — камерам двух сортов в структурной модели. Однако при помещении в эти позиции атомов O и последующем уточнении методом наименьших квадратов стало очевидно, что лишь в одной из них, а именно в позиции 8:  $b$ , статистически расположены молекулы  $H_2O$ . Уточнение полученной модели структуры привело к  $R_{\text{вкл}}=7,5\%$  в изотропном приближении. На основании этих результатов предпочтение отдано энантиоморфной группе  $F4_132$ . Заключительные координаты базисных атомов и отвечающие им межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2 соответственно. При  $d_{\text{экср}}=2,82 \text{ г/см}^3$  в ячейке сахараита содержится  $Z=16$  единиц  $Ca_4Mg[BO_3]_2[CO_3] \cdot 0,36H_2O$  ( $d_{\text{выч}}=2,8 \text{ г/см}^3$ ).

Восьмивершинники вокруг атомов Ca в структуре сахараита, как и в других Ca- и Ca, Mg-боратах (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>), представляют собой деформированные томсоновские кубы. Статистическое (наполовину) заполнение атомами O<sub>1</sub> позиции общего типа делает возможными две координации Ca (табл. 2) со средними расстояниями Ca—O=2,51 либо 2,56 Å при средних O—O=3,01 либо 3,16 Å. Атомы Mg расположены в почти правильных октаэдрах с 6 расстояниями Mg—O=2,05 Å (O—O=2,74—2,95 Å). Расстояния B—O и C—O в треугольниках BO<sub>3</sub> и CO<sub>3</sub> равны соответственно 1,39 и 1,23 Å.

В кубической структуре сахараита прежде всего выделяется каркас (клетка) из колонок Ca-восьмивершинников (см. рис. 1). В каждой колонке Ca-полиэдры связаны общими гранями; в трех взаимно перпендикулярных направлениях колонки объединяются в каркас через общие ребра (рис. 1). Каждый Mg-октаэдр, имеющий 6 общих граней с 6 Ca-восьмивершинниками, играет роль узла, связывающего три взаимно перпендикулярных колонки. Собранный таким образом каркас «укрепляют» изолированные BO<sub>3</sub>- и CO<sub>3</sub>-треугольники. Каждый треугольник BO<sub>3</sub> зажат между тремя Ca-полиэдрами и имеет с ними все общие ребра. CO<sub>3</sub>-треугольники сцеплены с Ca-полиэдрами только через общие вершины. В структуре много места занимают пустоты — камеры двух типов, которые чередуются вдоль координатных осей подобно ионам Na и Cl в каменной соли. Более мелкие пустоты первого типа, представляющие собой архимедовы кубооктаэдры, образованы 6 прямоугольными (слегка надломленными) гранями Ca-томсоновских кубов, 4 расположенными по тетраэдру треугольными гранями Mg-октаэдров и 4 треугольниками BO<sub>3</sub>, также расположенными по тетраэдру. Пустоты — камеры другого типа гораздо крупнее. В их образовании участвуют Ca-полиэдры и также тетраэдрически расположенные 4 треугольника BO<sub>3</sub> и 4 треугольника CO<sub>3</sub>. Именно в этих камерах находят место молекулы H<sub>2</sub>O в природном сахараите, H<sub>2</sub>O и HCl — в харкерите (<sup>8</sup>), в отличие от синтетического сахараита, где молекулы H<sub>2</sub>O занимают более мелкие камеры первого типа. Можно отметить, что каждый CO<sub>3</sub>-треугольник принадлежит одновременно двум пустотам второго типа, отделяя одну камеру от соседней, в то время как каждый BO<sub>3</sub>-треугольник разделяет камеры разного типа. Вхождение в структуру сахараита CO<sub>3</sub>-групп связано с искажением Ca-полиэдров. В случае идеальных Ca-томсоновских кубов соседние полиэдры связываются между собой гранями, и тем самым нет мест для атома углерода.

Если исходить из формулы сахараита



то остаются не локализованными 4 атома Cl и 8 групп (OH)<sup>-</sup>. В (<sup>2</sup>) предложено размещение атомов Cl в узлах гранецентрированной ячейки сахараита. В случае харкерита из Шотландии (<sup>8</sup>) атомы хлора статистически совместно с частицами H<sub>2</sub>O распределены в крупных камерах, но отмечается, что роль атома Cl не ясна. Не исключено, что в структуре сахараита 4 атома Cl вместе с H<sub>2</sub>O (как и в харкерите) статистически занимают восьмикратные позиции 8:  $b$  ф.г.  $F4_132$ .

Более вероятным представляется замещение другого типа. В (9) при исследовании кристаллической структуры  $\alpha$ - $Mg_2VO_3F$  констатируется изоморфное замещение равнообъемных и равнозарядных групп  $(VO_3)^{3-}$ — $(3F)^{3-}$ . В (2) отмечается, что в сахаите атомы В частично замещены тройками протонов:  $VO_3=H_3O_3=(OH)_3$ . Такое замещение имеет место в ашаритах (10). В нашем случае в 32-кратной позиции имеется лишь 28 групп  $[VO_3]^{3-}$  и отсутствуют позиции для 4 атомов Cl и 8 групп  $(OH)^-$ . В свете изложенного можно предположить изоморфное замещение 4 недостающих борокислородных групп на кажущиеся лишними 12 ( $4Cl^-$  и  $8OH^-$ ) одновалентных ионов:  $4(VO_3)^{3-}=4Cl^-+8OH^-$ . Косвенным доказательством замещения именно этого типа в сахаите можно считать более низкое значение  $B_1$  у атомов O вокруг В, нежели у атомов O другого сорта.

В заключение авторы благодарят С. В. Малинко за предоставленные кристаллы сахаита, Е. П. Железина и Е. Л. Белоконеву — за помощь в получении экспериментального материала и проведении расчетов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. В. Островская, Н. Н. Церцев, И. Б. Никитина, Зап. Всесоюзн. мин. общ-ва, т. 95, № 2 (1966). <sup>2</sup> И. В. Островская, Тр. Минералогич. музея им. А. Е. Ферсмана, в. 19, 197 (1969). <sup>3</sup> А. В. Чичагов, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 218, № 3, 576 (1974). <sup>4</sup> С. В. Малинко, Д. Э. Цыденова, В сб.: Разведка и охрана недр, № 9, 1 (1970). <sup>5</sup> M. P. Machin, G. Mische, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., Н. 5, 228 (1976). <sup>6</sup> М. А. Симонов, Вестн. МГУ, № 3, 15 (1975). <sup>7</sup> Н. В. Белов, Очерки по структурной минералогии, М., 1977. <sup>8</sup> G. Ginseppetti, F. Mazzi, S. Tadini, Am. Mineral., v. 62, 263 (1977). <sup>9</sup> А. А. Бровкин, Л. В. Никишова, Кристаллография, т. 20, в. 4, 740 (1975). <sup>10</sup> А. П. Григорьев, А. А. Бровкин, И. Я. Некрасов, ДАН, т. 166, № 4, 937 (1966).