

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА "КАЛЬКИБЕБОРОСИЛИТА" И ЕЕ МЕСТО В ИЗОМОРФНОМ РЯДУ ДАТОЛИТ-ГАДОЛИНИТ

© 1996 г. Р. К. Расцветаева, Д. Ю. Пущаровский*, И. В. Пеков*, А. В. Волошин**

Институт кристаллографии РАН, Москва

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

**Геологический институт Кольского научного центра РАН, Апатиты

Поступила в редакцию 06.09.95 г.

Исследована структура (автодифрактометр "Энраф-Ноннус", $R_{int} = 6.2\%$, $775 |F| > 3\sigma(F)$) минерала "калькибеборосилита" – представителя группы датолита-гадолинита. Параметры моноклинной ячейки: $a = 9.846(4)$, $b = 7.600(2)$, $c = 4.766(2)$ Å, $\beta = 90.11(3)^\circ$, $V = 356.6$ Å³, пр. гр. $P2_1/a$, $Z = 4$. Отмечены особенности строения минерала в сравнении с другими членами семейства.

Структурный тип датолита $CaBSiO_4(OH)$ -гадолинита $Y_2FeBe_2[SiO_4]_2O_2$ -гердерита $CaBePO_4F$ охватывает большое число природных и синтетических соединений. Первые структурные определения этих минералов [1 - 3] позволили выявить главные черты их изотипии, связанные в одном случае с заменой двух катионов B^{3+} и Si^{4+} в датолите на равнозарядную пару Be^{2+} и P^{5+} в гердерите, а в другом – с заменой эквивалентных катионных пар Ca^{2+} и B^{3+} датолита на Y^{3+} и Be^{2+} гадолинита, сопровождаемой параллельным вхождением в структуру последнего катионов Fe^{2+} и вытеснением групп $(OH)^-$ анионами O^{2-} . Последовавшие в дальнейшем новые минералогические находки наряду с экспериментальными работами по синтезу и прецизионными структурными определениями отдельных представителей этой группы [4 - 6] значительно расширили представление о кристаллохимических особенностях этого изотипного ряда. При этом в результате детальных исследований кристаллохимии синтетических материалов – аналогов гадолинита – установлен [7, 8] характерный для этого минерала чрезвычайно широкий изоморфизм, предполагающий замену Fe на Mg, Ni, Co, Zn, Cu, Mn и Cd, а Y на La, Sm, Yb, Ce, Nd, Dy, Gd, Er, Tm и Lu. Выявление сложной химической природы этой группы минералов и их синтетических аналогов в конечном итоге привели к формализованному представлению об их составе в виде обобщенной формулы $A_2BC_2D_2X_{10}$, где $A = Y, Ca, Yb, Ce, Al, Mn$; $B = Fe^{2+}, Ca, (Mg, Fe)$; $C = Be, B$; $D = Si, (Si, B), P, As$; $X = O, OH, H_2O$, и созданию их кристаллохимической систематики [6] (табл. 1).

При всем разнообразии составов минералов семейства гадолинита-датолита их можно подразделить на две большие группы: B-содержащие и Be-содержащие. Впервые минерал, содержащий оба эти элемента, с составом, промежу-

точным между датолитом $CaBSiO_4OH$ и хинганитом $YBeSiO_4OH$, был установлен в пегматитах щелочных сиенитов Дар-Пиоза (Алайский хребет, Таджикистан) и кратко описан без собственного названия Е.И. Семеновым с соавторами в 1963 г. [9]. Химический состав этой фазы приблизительно соответствует формуле $(Ca_{0.9}REE_{1.1})Fe_{0.25}(B_{1.3}Be_{0.9})[SiO_4]_2(OH_{1.6}O_{0.8})$ или в упрощенном виде $YCaBeBSi_2O_8(OH)_2$ [9]. А.С. По-

Таблица 1. Главные особенности состава минералов семейства датолит-гадолинит-гердерит $A_2BC_2D_2X_{10}$

Минерал	A	B	C	D	X
Гадолинит-Y	Y	Fe ²⁺	Be	Si	O
Гадолинит-Ce	Ce	Fe ²⁺	Be	Si	O
Минасжерайсит-Y	Y	Ca	Be	Si	O
Кальциогадолинит (синт.)	Ca, Y	Fe ³⁺	Be	Si	O
Хинганит-Y	Y	□*	Be	Si	O, OH
Хинганит-Yb	Yb	□	Be	Si	O, OH
Хинганит-Ce	Ce	□	Be	Si	O, OH
Эвклаз	Al	□	Be	Si	O, OH
Гомилит	Ca	Mg, Fe	B	Si	O, OH
Датолит	Ca	□	B	Si	O, OH
Бакерит	Ca	□	B	Si, B	O, H ₂ O
"Калькибеборосилит"	Y, REE, Ca	Fe, Mn, □	B, Be	Si	O, OH
Гердерит	Ca	□	Be	P	O, F
Гидроксилгердерит	Ca	□	Be	P	O, OH
Вайрюненит	Mn	□	Be	P	O, OH
Бергслагит	Ca	□	Be	As	O, OH

* □ – Вакансии.

Таблица 2. Соотношения редкоземельных элементов в "калькибеборосилите" из Дара-Пиоза

Содержание REE_2O_3 , масс. %	Соотношения REE , % от суммы															
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
1	29.04	3.9	10.5	1.0	3.2	0.4	0.0	0.8	0.1	2.1	0.4	2.9	0.5	3.2	0.4	70.6
2	30.63	1.9	9.3	1.2	5.1	1.3	0.4	1.6	0.5	3.3	1.3	3.2	0.3	1.3	0.1	69.2

Примечание. Составы REE для двух разных зерен "калькибеборосилита". 1 – аналитик И.М. Куликова, 2 – аналитик Я.А. Пахомовский.

Таблица 3. Координаты и эквивалентные тепловые параметры ($B_{экр}$) атомов в структуре "калькибеборосилита"

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{экр}, \text{Å}$	Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{экр}, \text{Å}$
T(1)	0.0808(3)	0.2705(3)	0.4835(7)	1.49(6)	O(2)	0.453(1)	0.292(1)	0.674(2)	2.3(1)
T(2)	0.339(1)	0.414(2)	0.544(3)	1.6(2)	O(3)	0.202(1)	0.337(1)	0.684(2)	2.4(2)
M(1)	0.3310(1)	0.1066(1)	0.9975(2)	1.44(3)	O(4)	0.145(1)	0.098(1)	0.307(2)	2.6(2)
M(2)	0	0	0	1.7(1)	O(5)	0.331(1)	0.410(1)	0.234(2)	1.9(1)
O(1)	0.033(1)	0.406(1)	0.244(2)	2.1(1)					

Примечание. T(1) = Si; T(2) = $(B_{0.5}V_{0.5})$; M(1) = $(Y_{0.42}REE_{0.13}Ca_{0.45})$; M(2) = $(Fe_{0.25}^{2+}Mn_{0.05})$; O(5) = $O_{0.35}(OH)_{0.65}$.

варенных в 1966 г. предложил назвать этот минерал "калькибеборосилитом" (Calcybeborosilite) [10]. Сходная по составу фаза (минерал B) недавно была найдена в пирокластическом материале вулканического комплекса Вико (Лацио, Италия) [11]. Ее состав в пересчете на два атома Si соответствует формуле $(Ca_{0.97}REE_{0.86}Th_{0.10})Fe_{0.43}(B_{1.12}V_{0.49})Si_2O_8(OH_{0.88}O_{0.12})$. От минерала из Таджикистана итальянский отличается более низким содержанием Be , повышенным – Fe и несколько иным спектром REE . Пара-

метры моноклинной элементарной ячейки этого минерала допускали его подобие с представителями группы датолита-гадолинита. Вместе с тем некоторые дополнительные максимумы в его рентгенодифракционном спектре, а также неполное соответствие состава общей формуле семейства гадолинита указывали на возможность структурных отличий [11]. Эти обстоятельства предопределили интерес к полной структурной расшифровке (B, Be) -содержащего "калькибеборосилита", выделенного из пегматитного щелочного граносиенита Дара-Пиоза и хранящегося в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана (рег. № 615/256, сбор Д.И. Белаковского).

Таблица 4. Межатомные расстояния в структуре "калькибеборосилита"

Тетраэдры			
T(1)–O(1)	1.603(9)	T(2)–O(5)	1.480(9)
O(3)	1.613(9)	O(2)	1.560(9)
O(2)	1.629(9)	O(4)	1.580(9)
O(4)	1.670(9)	O(3)	1.600(9)
	(1.629)		(1.555)
$M(1)$ -восьмигранник		$M(2)$ -октаэдр	
M(1)–O(1)	2.308(8)	M(2)–O(5)	2.113(8) × 2
O(1)	2.332(8)	O(4)	2.170(9) × 2
O(4)	2.350(9)	O(2)	2.257(9) × 2
O(2)	2.413(9)		(2.180)
O(5)	2.448(8)		
O(5)	2.570(8)		
O(3)	2.570(9)		
O(3)	2.630(9)		
	(2.453)		

Химический состав "калькибеборосилита" установлен по результатам электронно-зондового анализа (Camebax Microbeam, аналитик И.М. Куликова). Средние по шести анализам данные соответствуют формуле $(Ca_{0.94}REE_{0.91}U_{0.03}Th_{0.01}) \cdot (Fe_{0.25}^{2+}Mn_{0.05})(Be_{1.04}V_{0.96})[SiO_4]_2(OH_{1.63}O_{0.33}F_{0.04})$. Железо принято за двухвалентное по аналогии с другими минералами группы гадолинита. Содержание BeO и H_2O , не определенное прямым способом, рассчитано путем последовательного заполнения соответствующих позиций до целых величин с учетом баланса зарядов. Наличие в минерале существенного количества бериллия подтверждается результатами спектрального анализа, а воды – характером ИК-спектра. Расчетное содержание BeO и H_2O близко к данным из работы [11] – 5.09 и 3.38% соответственно. Соотношения REE в "калькибеборосилите" также определены рентгеноспектральным методом и приведены в табл. 2.

Для рентгеноструктурного анализа отобран монокристалл размером 0.25 × 0.3 × 0.35 мм. Параметры моноклинной ячейки, уточненные на автодифрактометре "Энраф-Нониус" (MoK α -излучение, графитовый монохроматор), имеют следующие значения: $a = 9.846(4)$, $b = 7.600(2)$, $c = 4.766(2)$ Å, $\beta = 90.11(3)^\circ$, $V = 356.6$ Å³; $\rho_{\text{вмч}} \sim 3.8$ г/см³, пр. гр. $P2_1/a$, $Z = 4$. Экспериментальный набор, полученный в рамках 1/2 сферы обратного пространства ($\sin \theta/\lambda < 0.74$ Å⁻¹), содержал 1575 ненулевых отражений с $I > 2\sigma(I)$, а после усреднения эквивалентных отражений $775|F| > 3\sigma(F)$. R -фактор усреднения по 616 группам эквивалентов составил 0.046, а после учета поглощения – 0.028. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ AREN [12].

При уточнении структуры за исходный был взят набор координат, полученный для гадолинита [2], при аппроксимации в согласии с данными химического анализа $M(1)$ -позиции в крупном восьмивершиннике атомами Ca и Y и $T(2)$ -позиции в тетраэдре B и Be в равных пропорциях. Уточнение МНК снизило R_{hkl} с 31 до 12.7%. Введение поправки на поглощение по программе DIFABS [13] обусловило дальнейшее снижение R -фактора (8.2%), но значение теплового параметра в $M(1)$ -позиции оставалось заниженным и нормализовалось лишь при использовании смешанной кривой рассеяния с учетом присутствия всех атомов группы REE. Уточнение фактора заселенности в октаэдрической позиции указывало на ее частичное заполнение атомами железа (0.29(2)), а данные химического анализа обосновали слабое "разбавление" этой позиции атомами Mn. Повторное уточнение всей модели в изотропном приближении привело к $R_{\text{hkl}} = 7.3$, а в анизотропном с учетом экстинкции ($E = 0.0002197$) – к 6.2%.

Позиционные и эквивалентные тепловые параметры атомов, соответствующие минимальному значению R -фактора, приведены в табл. 3, а межатомные расстояния – в табл. 4.

Полученная на основе рентгеноструктурного анализа в достаточном согласии с данными химического анализа кристаллохимическая формула минерала может быть представлена в следующем виде: $(Y_{0.42}REE_{0.13}Ca_{0.45})(Fe_{0.125}Mn_{0.025})[SiO_4] \cdot (B_{0.5}Be_{0.5})[O_{0.35}(OH)_{0.65}]$. Баланс валентностей (по Брауну [14]), рассчитанный с учетом смешанного состава катионных позиций (табл. 5), свидетельствует о достаточно корректном распределении элементов по позициям структуры. Приведенное соотношение между катионами Ca, Y и REE получено на основе: а) его соответствия усредненному фактору атомного рассеяния, б) допущения о полной заселенности позиции $M(1)$, в) учета близости между средним межатомным расстоянием в $M(1)$ -полиэдре и значением, рассчитанным из суммы ионных радиусов, г) удовлетворительной

Таблица 5. Локальный баланс валентностей на анионах (по Брауну) структуры "калькибоборосилита"

Анионы	Катионы					$I\Delta_i$
	T(1)	T(2)	M(2)	M(1)	V_i	
O(1)	1.06			0.44 + 0.41	1.91	0.09
O(2)	0.99	0.58	0.07	0.33	1.97	0.03
O(3)	1.04	0.54		0.22 + 0.19	1.99	0.01
O(4)	0.87	0.57	0.09	0.40	1.93	0.07
O(5)		0.77	0.11	0.21 + 0.30	1.39	0.04*
Σ						0.24

Примечание. $D = 2.5\%$, $|\Delta|_{\text{max}} = 4.5\%$.

* O(5) = $O_{0.35}(OH)_{0.65}$.

Таблица 6. Характеристика структурных позиций в минералах семейства датолит–гадолинит–гердерит

Минерал	Состав позиций			
	T(1)	T(2)	M(1)	M(2)
Датолит	Si	B ³⁺	Ca	–
Гердерит	P	Be	Ca	–
Гадолинит	Si	Be	Y	Fe _{0.5} ²⁺
"Калькибоборосилит"	Si	B _{0.5} Be _{0.5}	Y _{0.42} REE _{0.13} Ca _{0.45}	Fe _{0.25} ²⁺ Mn _{0.05}

величины критерия качества баланса валентных усилий на анионах. При этом "средний" порядковый номер атомов в группе REE, где доминирует Ce, был принят за 60.

Структура "калькибоборосилита", как и гадолинита, представляет собой чередование вдоль [001] апофилитоподобных сеток, образованных Si- и (B,Be)-тетраэдрами (рис. 1), с катионными стенками, сложенными (Y,Ca)-полиэдрами и Fe-октаэдрами (рис. 2). Вместе с тем слоистый характер этой структуры, как и структуры датолита [3], может быть отмечен лишь с известной долей условности, поскольку длины четырех связей (Ca,Y,REE)-O(2.308; 2.332; 2.350; 2.413 Å) меньше суммы ионных радиусов $r_{Ca} + r_O = 2.52$ Å, $r_Y + r_O = 2.42$ или $r_{REE} + r_O = 2.52$ Å, указывая тем самым на упрочнение химических связей между тетраэдрическими слоями. Эта кристаллохимическая особенность исследованного минерала проявляется и в нехарактерной для слоистых структур несовершенной спайности. Вместе с тем, в отличие от гадолинита, тетраэдрические сетки играют несомненно более важную роль в структуре "калькибоборосилита", поскольку связывающие их катионные стенки оказываются ослаблены из-за статистического распределения Fe-октаэдров. В результате, как это свойственно многим слоистым структурам, у "калькибоборосилита"

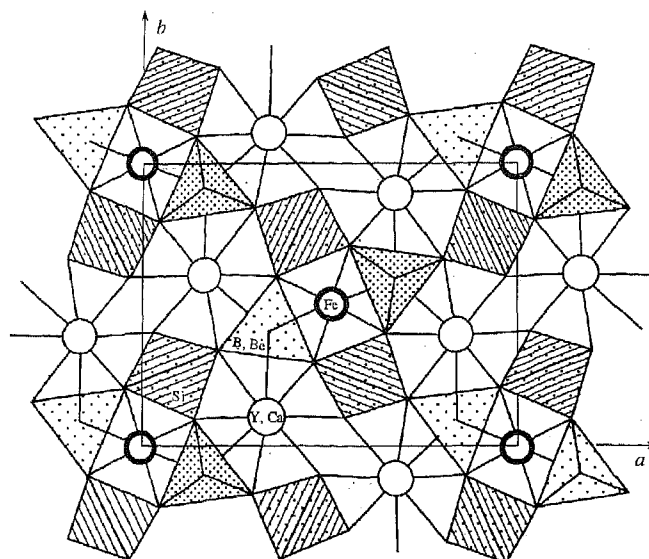


Рис. 1. Проекция (001) структуры "калькибоборосилита".

сохраняется отрицательный оптический знак, тогда как гадолинит – оптически положителен.

Главные черты состава и структуры данного минерала в сравнении с другими представителями группы датолита-гадолинита отражены в табл. 6. Совместное участие Be и B в единой тетраэдрической позиции хорошо подтверждается значениями длин связей O–O = 2.534 и T–O = 1.555 Å соответствующего тетраэдра, укладывающимися в интервалы величин, выявленных в (VO₃OH)-тет-

раэдре датолита (2.45; 1.490 Å) и (BeO₄)-тетраэдре гадолинита (2.64; 1.63 Å).

По сравнению с датолитом, где степень ионности связи B–O составляет 44%, в "калькибоборосилите" она возрастает за счет вхождения Be до 54%, постепенно приближаясь к более ионным (79%) связям (Y,Ca)–O. Тем самым в "калькибоборосилите" Si-тетраэдры с тремя атомами O, обобществляемыми с (B,Be)-тетраэдрами и одним O(5) с (Y, REE, Ca)-восьмивершинником, характеризуются меньшим сравнительно с датолитом разбросом расстояний T–O: 1.603 - 1.670 Å ("калькибоборосилит"), 1.563 - 1.668 Å (датолит). В этой связи выглядит неслучайным еще меньшее искажение Si-тетраэдров в гадолините (Si–O = 1.612 - 1.648 Å) [5], где степень ионности связей Be–O составляет 64%.

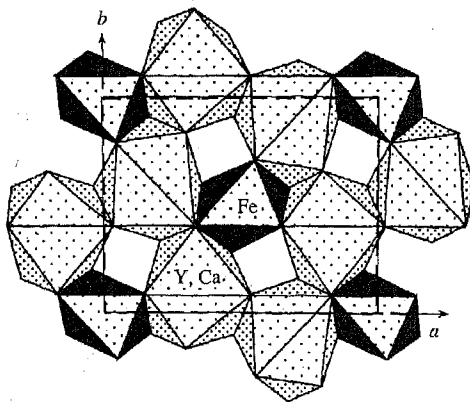


Рис. 2. Катионная стенка в структуре "калькибоборосилита".

Наличие Fe-октаэдров отличает "калькибоборосилит" и гадолинит от датолита и гердерита, но статистическое распределение в них атомов двухвалентного железа свидетельствует об их относительно небольшой роли в структуре. Нехватка атомов Fe была отмечена и в ранее уточненной структуре гадолинита, а полное их отсутствие – в структуре хинганита Yb(Yb,Y)₂Be₂[SiO₄]₂(OH)₂ [6]. По сравнению с гадолинитом Fe-октаэдры "калькибоборосилита" менее искажены, а среднее расстояние Fe–O = 2.180 Å совпадает с суммой ионных радиусов Fe²⁺ и O²⁻ [15] (0.78 + 1.140 = 2.180 Å).

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 95-05-15699).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito T., Mori H. // *Acta Cryst.* 1953. V. 6. P. 24.
2. Павлов П.В.; Белов Н.В. // *Кристаллография.* 1959. Т. 4. № 3. С. 324.
3. Pant A.K., Cruickshank D.W.J. // *Z. Krist.* 1967. B. 125. S. 286.
4. Foit F.F., Gibbs G.V. // *Z. Krist.* 1975. B. 141. S. 375.
5. Miyawaki T., Nakai I., Nagashima K. // *Amer. Mineral.* 1984. V. 69. P. 948.
6. Foord E.E., Gaines R.V., Crook J.G. et al. // *Amer. Mineral.* 1986. V. 71. P. 603.
7. Ito J. // *Proc. Jap. Acad.* 1965. V. 41. P. 404.
8. Ito J. // *Amer. Mineral.* 1967. V. 52. P. 1528.
9. Семенов Е.И., Дусматов В.Д., Самсонова Н.С. // *Кристаллография.* 1963. Т. 7. № 4. С. 677.
10. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 547 с.
11. Della Ventura G., Parodi G.C., Motana A. // *Rend. Fis. Acc. Lincei. Ser. 9.* 1990. V. 1. P. 159.
12. Андрианов В.И. // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
13. Walker N., Stuart D. // *Acta Cryst. A.* 1983. V. 39. P. 158.
14. Brown I.D., Shannon R.D. // *Acta Cryst. A.* 1973. V. 29. № 3. P. 266.
15. Shannon R.D., Prewitt C.T. // *Acta Cryst. B.* 1970. V. 26. P. 1046.