

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре $4\{\text{NaYSiO}_4\} \cdot \text{NaF}$, Å

Y - O ₁ [*]	2,25	Si - O ₄ [*]	1,62	Na ₁ - O ₂ [*]	2,35
O ₄ [*]	2,31	O ₃	1,63	O ₃	2,36
O ₁	2,34	O ₂ [*]	1,63	O ₂ [*]	2,50
O ₃ [*]	2,35	O ₁	1,63	O ₂	2,57
O ₄ [*]	2,35	Na ₂ - O ₄	2,57	O ₁ [*]	2,65
O ₂	2,41	O ₄ [*] [3]	2,57	O ₄	2,82
F	2,50	F [2]	2,70	O ₂ [*]	2,85
O ₃	2,52	O ₁ [*] [4]	2,79		

ся над и под кластерами. Семивершинники вокруг Na₁ образованы только кислородными атомами. С себе подобными они сочленяются по ребрам. Существенно, что Na₁-полиэдры имеют по две общие грани с двумя соседними в группировке Y-восьмивершинниками, а также общее ребро с Y-восьмивершинниками в колонке. Атом Na₂ окружен восемью атомами O и двумя F. Представляющийся рыхлым Na₂-десятивершинник размещается между кластерами. Чередуюсь с F, Na₂ образует "гетероколонки" вдоль направления [001].

В свете результатов расшифровки структуры Na, Y-силиката представляется целесообразным провести уточнение структур TR-соединений, полученных гидротермальным методом (¹, ²), и после этого вновь вернуться к морфотропным рядам, описанным в (⁴, ⁵).

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

Поступило
10 VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

¹А.В. Чичагов, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, ДАН, т. 177, № 3, 574 (1967). ²Е.И. Аветисян, А.В. Чичагов, Н.В. Белов, Кристаллография, т. 15, 5, 1066 (1970). ³Комплекс программ "Кристалл", в. 1, 2, 3, 4, 5, М., 1968-1974. ⁴А.В. Чичагов, Б.Н. Литвин, Н.В. Белов, Геохимия, т. 13, 9, 1044 (1968). ⁵А.В. Чичагов, Б.И. Литвин, Н.В. Белов, Кристаллография, т. 14, 1, 119 (1969).

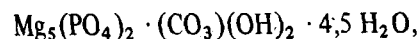
УДК 548.736.625

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В.Е. ОВЧИННИКОВ, Л.П. СОЛОВЬЕВА, З.В. ПУДОВКИНА,
Ю.Л. КАПУСТИН, академик Н.В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОВДОРСКИТА $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Природный водный фосфат магния — ковдорскит — был недавно открыт Ю.Л. Капустиным в железнорудном месторождении Ковдорского ультраосновного щелочного массива (Кольский п-ов). По первоначальным данным (¹) минералу была приписана формула



отражающая присутствие в его составе карбонатных групп. Забегая вперед, отметим,

Таблица 1

Координатные и тепловые параметры структуры ковдорскита

Атом	$x \pm \sigma_x$	$y \pm \sigma_y$	$z \pm \sigma_z$	$B \pm \sigma_B$
P	0,2196(2)	0,3214(2)	0,5962(7)	0,47(3)
Mg ₁	0,1541(3)	0,4882(2)	0,0500(9)	0,67(5)
Mg ₂	0,9964(3)	0,2886(2)	0,9339(8)	0,63(5)
O ₁	0,3493(6)	0,2661(5)	0,5864(17)	0,71(10)
O ₂	0,1380(6)	0,2463(5)	0,7295(17)	0,85(10)
O ₃	0,1388(6)	0,3521(5)	0,2873(18)	0,91(11)
O ₄	0,2560(6)	0,4192(8)	0,7905(18)	0,94(11)
O ₅ (OH)	0,9797(6)	0,4351(5)	0,7720(18)	0,83(10)
O ₆ (H ₂ O)	0,1659(6)	0,6467(5)	0,8735(18)	1,14(12)
O ₇ (H ₂ O)	0,3228(7)	0,5328(5)	0,3604(20)	1,28(13)
O ₈ (H ₂ O)	0,9861(7)	0,1532(6)	0,1657(19)	1,44(13)

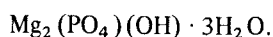
Таблица 2

Межатомные расстояния Å

		P- тетраэдр	
P - O ₁	1,53	O ₁ - O ₂	2,43
	O ₂ 1,51		O ₃ 2,59
	O ₃ 1,57		O ₄ 2,48
	O ₄ 1,56	O ₂ - O ₃	2,50
		O ₂ - O ₄	2,53
		O ₃ - O ₄	2,58
		Mg-полиэдры	
Mg ₁ - O ₃	2,11	O ₃ - O ₄	2,99
	O ₄ 1,99	O ₅ *	3,00
	O ₅ *	O ₅	2,85
	O ₅ 2,11	O ₇	2,98
	O ₆ 2,22	O ₄ - O ₅	2,85
	O ₇ 2,11	O ₆	3,13
Mg ₂ - O _{1a}	2,11	O _{1a} - O ₂	2,93
	O ₂ 1,99	O ₅	2,97
	O ₃ 2,15	O ₆ *	3,01
	O ₅ 2,03	O ₈	3,00
	O ₆ *	O ₂ - O ₃	2,97
	O ₈ 2,08	O ₅	2,96
		O ₄ - O ₇	3,01
		O ₅ * - O ₅	2,69
		O ₆	2,69
		O ₇	3,09
		O ₅ - O ₆	3,32
		O ₆ - O ₇	2,92
		O ₂ - O ₈	3,08
		O ₃ - O ₅	2,85
		O ₆ *	3,09
		O ₈	3,00
		O ₅ - O ₆ *	2,69
		O ₆ - O ₈	3,01

Примечание. Звездочкой отмечен - атом, связанный с базисным центром инверсии, буквой а - плоскостью скольжения.

что при структурной расшифровке эти данные не подтвердились и реальная формула ковдорскита приняла вид



Настоящее рентгенографическое исследование, проведенное на монокристалльном образце неправильной формы (0,2 × 0,15 × 0,1 мм) в камерах РКОП и КФОР

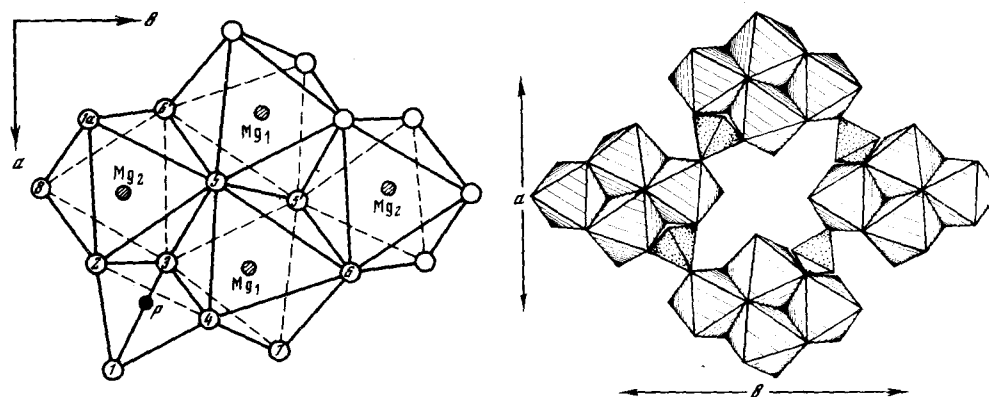


Рис. 1. Основной фрагмент структуры ковдорскита — кластер из четырех октаэдров в проекции на (001)

Рис. 2. Проекция структуры ковдорскита в полиэдрах на (001)

(λMo и Cu), установило моноклинную симметрию минерала и параметры примитивной решетки: $a = 10,35 \pm 0,04$, $b = 12,90 \pm 0,04$, $c = 4,73 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ 00 \pm 30$. Анализ систематических погасаний рефлексов привел достаточно однозначно к популярной федоровской группе $C_{2h}^5 = P2_1/a$. Трехмерный набор интенсивностей включал 776 независимых отражений ($\max \sin \theta/\lambda = 0,88 \text{ \AA}^{-1}$). Поправка на поглощение не вводилась.

Структура решена прямыми методами и уточнена м.н.к. в полноматричном приближении с изотропными тепловыми параметрами до $K = 0,081$ по системе программ СТРУКТУРА, разработанной совместно Институтом тектоники и геофизики ДВНЦ АН СССР и Институтом кристаллографии АН СССР (2). Координаты атомов и тепловые параметры структуры приведены в табл. 1.

По результатам расшифровки ячейка ковдорскита содержит четыре единицы $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Найденный состав подтверждается хорошим соответствием между экспериментальными и вычисленными значениями плотности (2,28 и 2,30 г/см³ соответственно). Повторное химическое исследование на тщательно отобранных в иммерсии кристаллах ковдорскита (частная реакция на CO_2) также указало на отсутствие в минерале карбонат-иона. Ошибка в первом определении химического состава и плотности (1) объясняется малым количеством минерала и загрязненностью его близко ассоциирующими с ним другими минералами.

Характерной деталью строения ковдорскита являются дискретные группировки (кластеры) из четырех соединенных по ребрам Mg-октаэдров (рис. 1). Каждый такой кластер можно разбить на два сорта независимых октаэдров Mg_1 и Mg_2 , связанных в пары центром инверсии. Mg_1 -полиэдр имеет реберные контакты с одним себе подобным и двумя Mg_2 -октаэдрами. Последние имеют связь только с двумя Mg_1 -полиэдрами. Дифференциация кислородных группировок на О, ОН и H_2O осуществлена на основании локального баланса валентностей. В координации Mg_1 участвуют по два лиганда каждого сорта, а в сфере Mg_2 — три атома О, одна ОН-группа и две молекулы H_2O . В итоге все анионы разбиваются на три сорта следующим образом: атомы кислорода — общие вершины Mg-октаэдров с Р-тетраэдрами, группы ОН — общие вершины трех Mg-полиэдров, молекулы H_2O — общие для двух Mg-октаэдров и свободные их вершины. Развернутая формула группировки из октаэдров может быть представлена в виде $[\text{Mg}_4\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$.

Описанные островные группировки Mg-октаэдров (рис. 2) послойно сосредоточены в плоскостях (001) по псевдогексагональному мотиву. Между соседними

трансляционно идентичными слоями располагаются ортотетраэдры $[\text{PO}_4]$, связывающие Mg-группировки в слое и между слоями. В направлении оси z структуру пронизывают бесконечные каналы крестообразного сечения. Можно предполагать, что в пределах этих каналов действует система водородных связей, на что указывает наличие достаточно коротких векторов $\text{O}-\text{OH}_2$ (2,64; 2,82; 2,90 и т.д.), не являющихся ребрами катионных полиэдров. Межатомные расстояния (табл. 2) хорошо согласуются со средними, приводимыми для фосфатов.

Кристаллическая постройка ковдорскита представляет собой новый структурный тип. Подобные кластеры, но состоящие из двух октаэдров и двух пятивершинников Al, соединенных между собой PO_4 -тетраэдрами, встречены в структуре аугелита — $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{PO}_4)$ (³). Послойное распределение вдоль короткого ребра элементарной ячейки октаэдрических групп и связывающих их в трехмерный каркас ортотетраэдров $[\text{PO}_4]$ наблюдается в кристаллических постройках вивианита — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (⁴) — и псевдомалахита — $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (⁵). В структуре вивианита октаэдрический слой составлен из одиночных октаэдров и удвоенных по ребрам, вершинами которых являются молекулы воды и атомы кислорода. Как и в ковдорските, атомы кислорода в вивианите занимают общие вершины октаэдров и тетраэдров, а молекулы воды — свободные вершины Fe-полиэдров, между которыми существуют водородные связи.

Авторы выражают благодарность Г.С. Гавриловой за помощь в обработке экспериментального материала.

Поступило
30 VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹Ю.Л. Капустин, А.В. Быкова, З.В. Пудовкина, Зап. Всесоюз. мин. общ-ва, т. 109, № 3, 341 (1980). ²Л.П. Соловьева, В.Е. Овчинников и др., Кристаллография, т. 17, № 4, 773 (1972). ³Z. Araki, J.J. Finney, T. Zoltai, Am. Mineral., v. 53, 1096 (1968). ⁴H. Mori, T. Ito, Acta crystallogr., v. 3, 1 (1950). ⁵S. Ghose, ibid., v. 16, 124 (1963).