

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МИКРОДВОЙНИКОВАНИЕ НОВОГО МИНЕРАЛА КЛИНОБАРИЛИТА $\text{BaVe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

© 2003 г. Р. К. Расцветаева, Н. В. Чуканов

Представлено академиком Н.А. Шилов 20.08.2002 г.

Поступило 30.08.2002 г.

Бериллий является редким литофильным элементом, наиболее характерным для кислых и щелочных пород. Количество собственных минералов этого элемента в Хибино-Ловозерском комплексе довольно велико. К настоящему времени здесь найдено 16 минералов бериллия. Новый силикат бериллия и бария установлен нами в Хибинском массиве в пегматитовых жилах на г. Юкспор в виде бесцветных, прозрачных уплощенно-призматических, часто расщепленных кристаллов до 2 см в длину, с совершенной по (100) и менее совершенной по (001) и (101) спайностью. Минерал оптически двуосный, положительный; $N_g = 1.705(5)$; $N_p = 1.698(3)$, $N_m = 1.700(3)$, $2V = 70(10)^\circ$. Химический состав (мас. %) по данным локального рентгеноспектрального анализа (для Ве – атомно-эмиссионного анализа): ВаО 47.66, SiO₂ 36.38, ВеО 14.90. Эмпирическая формула (в расчете на 7 атомов О): $\text{Ba}_{1.03}\text{Ve}_{1.97}\text{Si}_{2.00}\text{O}_{7.00}$. Новый минерал является моноклинной полиморфной модификацией ромбического барилита $\text{BaVe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и получил название клинобарилит, недавно утвержденное Комиссией по новым минералам Международной минералогической ассоциации. Обе модификации $\text{BaVe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ установлены в дифференциатах высокощелочных пород.

Структура клинобарилита определена прямыми методами в ромбической группе $Pm2m$, однако в рамках высокой симметрии полную модель получить не удалось. Переход в моноклинную группу Pm позволил в моноклинной ячейке с углом моноклинности $\beta = 89.94(2)^\circ$ найти недостающие атомы и уточнить модель структуры. На этой стадии обнаружилось, что тепловые параметры двух атомов кислорода сильно завышены (в 3.5 раза больше по сравнению с максимальными значени-

ями для других атомов О), что свидетельствовало о возможном микродвойниковании кристалла. Уточнение вклада в дифракционный эксперимент двух компонент двойника, связанных осью двойникования 2 в соответствии с матрицей $[100/010/001] [-100/010/00-1]$, привело к нормализации тепловых параметров двух атомов О (1.6 Å² вместо 5.2–5.7) и улучшению тепловых парамет-

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

Характеристика	Значение
Формула	$\text{BaVe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Симметрия	Моноклинная
Параметры ячейки, Å, градусы	$a = 11.618(3)$, $b = 4.904(1)$, $c = 4.655(1)$ $\beta = 89.94(2)$
Объем ячейки, Å ³	$V = 265.2(1)$
Пр. гр.; Z	$Pm11; 2$
Излучение; λ	$\text{MoK}\alpha; 0.70926$
Плотность: $\rho_{\text{изм}}$; $\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3.97(7), 4.05
Размеры кристалла, мм	$0.35 \times 0.40 \times 0.05$
Дифрактометр	КМ-4
Область съемки	$-18 < h < 18$; $-7 < k < 7$; $0 < l < 7$
$\sin\theta/\lambda$	0.811
Общее число отражений	2582
Число независимых отражений	$1083\text{IFI} > 4\sigma(F)$
R-фактор усреднения	0.041
R-фактор анизотропного уточнения	0.052
Параметр экстинкции E	0.000323
Программа уточнения	AREN [1]
Программа учета поглощения	DIFABS [2]

Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова
Российской Академии наук, Москва
Институт Проблем химической физики
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

Таблица 2. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов

Атом	x/a	y/b	z/c	$\beta_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Ba(1)	0	0.4649(1)	0	1.48(2)
Ba(2)	0.5	0.0588(1)	0.4994(3)	1.22(2)
Si(1)	0.3713(2)	0.5866(5)	0.0244(7)	0.91(5)
Si(2)	0.1277(2)	0.9361(6)	0.5207(8)	1.05(4)
Be(1)	0.249(1)	0.086(2)	0.014(4)	0.8(2)
Be(2)	0.250(1)	0.419(3)	0.519(5)	1.5(2)
O(1)	0.3631(5)	0.903(2)	-0.046(1)	0.7(2)
O(2)	0.5	0.487(3)	0.086(3)	1.25(2)
O(3)	0	0.045(3)	0.579(3)	1.8(2)
O(4)	0.1398(6)	0.609(2)	0.453(1)	1.2(2)
O(5)	0.2234(5)	0.126(1)	0.360(1)	0.6(1)
O(6)	0.1336(6)	-0.005(2)	-0.136(2)	0.9(1)
O(7)	0.2772(7)	0.397(2)	-0.141(2)	1.5(1)
O(8)	0.3684(6)	0.533(2)	0.363(2)	1.3(1)

ров ряда других атомов. При этом компоненты двойника примерно равны (0.49 и 0.51 соответственно). Учет микродвойникования и поправок на поглощение и экстинкцию привел к результирующему значению R -фактора 0.052 в анизотропном приближении.

Основные характеристики кристалла и дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов – в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3.

Основу структуры клинобарилита составляет смешанный каркас, образованный вытянутыми вдоль короткого направления c цепочками тетраэдров BeO_4 , соединенных вдоль наибольшего периода a диортогруппами Si_2O_7 , каждая из которых объединяет 4 Be-цепочки (рис. 1). Существенное отличие бериллосиликатных каркасов от алюмосиликатных в том, что на некоторых атомах O сходится по 3 тетраэдра: 1Si + 2Be. В обширных каналах каркаса располагаются ионы бария, образующие колонки.

Моноклинная структура клинобарилита является производной от ромбической структуры барилита [3–5] с удвоенным параметром b . В обеих структурах цепочки (Be,O)-тетраэдров имеют полярное строение. Это выражается в том, что в каждом тетраэдре BeO_4 одна из четырех связей Be–O направлена вдоль оси цепи, причем соответствующие векторы Be→O в соседних тетраэдрах почти коллинеарны. Однако принципы построения Si,Be-каркаса у этих минералов разные: в

Таблица 3. Межатомные расстояния, Å

Si-тетраэдры		Be-тетраэдры	
Si(1)–O(1)	1.586(8)	Be(1)–O(6)	1.57(1)
O(8)	1.590(9)	O(1)	1.62(1)
O(2)	1.598(5)	O(5)	1.64(1)
O(7)	1.629(9)	O(7)	1.72(1)
	<1.601>		<1.64>
Si(2)–O(3)	1.599(6)	Be(2)–O(4)	1.61(1)
O(6)	1.623(9)	O(7)	1.61(2)
O(5)	1.631(5)	O(5)	1.64(1)
O(4)	1.630(9)	O(8)	1.65(1)
	<1.621>		<1.63>
Ba-полиэдры			
Ba(1)–O(4)	2.753(7) × 2	Ba(2)–O(1)	2.757(6) × 2
O(3)	2.840(9)	O(2)	2.840(9)
O(6)	2.850(7) × 2	O(8)	2.852(9) × 2
O(6)	3.092(7) × 2	O(8)	3.066(9) × 2
O(4)	3.102(7) × 2	O(1)	3.090(6) × 2
O(7)	3.302(8) × 2	O(5)	3.295(6) × 2
O(3)	3.390(9)		

структуре барилита (рис. 1б) чередуются два типа цепочек, в которых векторы Be→O ориентированы противоположно, что удваивает период b , тогда как в структуре клинобарилита (рис. 1а) ориентация цепочек одинаковая. То же относится и к ориентации групп Si_2O_7 , которая одинакова для всех диортогрупп в клинобарилите и меняется одновременно вдоль длинного периода a и b в барилите. В результате структура клинобарилита, в отличие от centrosymmetricной структуры барилита, имеет ярко выраженный полярный характер. Низкая симметрия клинобарилита проявляется и в том, что, несмотря на малый размер элементарной ячейки (параметр b в два раза меньше, чем для барилита), он характеризуется вдвое большим числом независимых катионных позиций.

Важно подчеркнуть, что в основе структурных различий между барилитом и клинобарилитом лежат разные топологические законы построения каркаса, а не незначительное отклонение угла β от 90° . Иначе говоря, структура клинобарилита не может быть выведена из структуры барилита путем плавного (без разрыва химических связей) преобразования.

Клинобарилит существенно отличается от барилита рентгенограммой порошка, что является следствием описанных выше структурных разли-

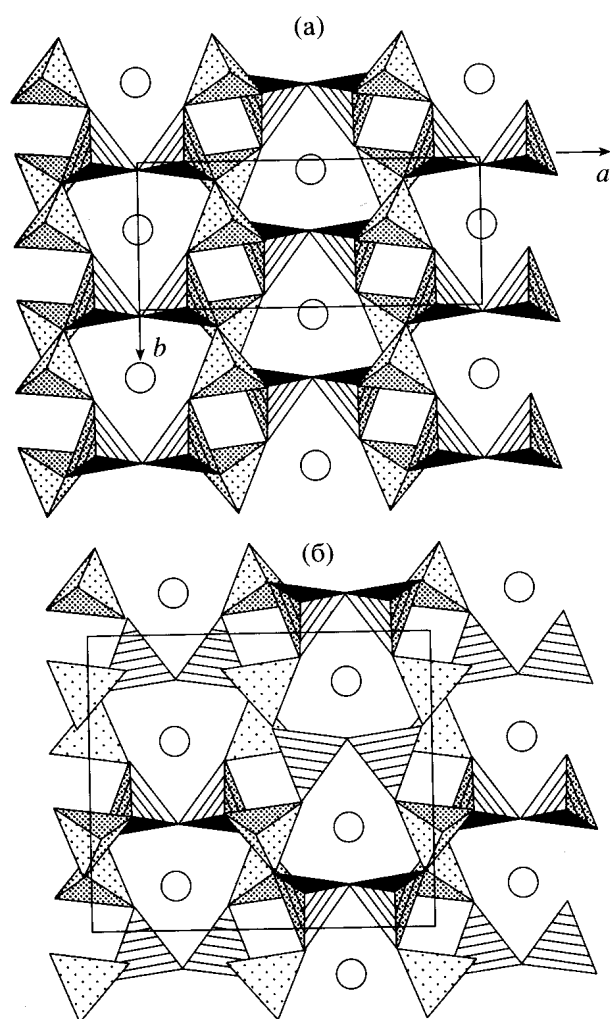


Рис. 1. Кристаллические структуры клинобарилита (а) и барилита (б). Линейной штриховкой выделены Si-тетраэдры, точками – Be-тетраэдры. Атомы Ba показаны кружками.

чий между этими минералами. Наиболее ярким диагностическим признаком барилита являются две сильные линии в области 2.7–2.6 Å, невозможные для клинобарилита, обладающего вдвое меньшим параметром ячейки b . В рентгенограмме клинобарилита присутствует слабый рефлекс 001 ($d = 4.67 \text{ \AA}$), запрещенный правилами погасания для пр. гр. $P2_1na$ и $Pmna$, в рамках которых описывается структура барилита [3–5].

Кроме того, клинобарилит обладает совершенно индивидуальным ИК-спектром, хорошо воспроизводимым и резко отличающимся от спектра барилита и всех других бериллиевых силикатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02–05–64080).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
2. Walker N., Stuart D. // Acta cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 158–166.
3. Абрашев К.К., Илюхин В.В., Белов Н.В. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 6. С. 816–827.
4. Robinson P.D., Fang J.H. // Amer. Miner. 1977. V. 62. P. 167–169.
5. Petersen O.V., Randlov J., Leonardsen E.S., Ronsbo J.G. // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1991. H. 5. S. 212–216.