

З. В. ПУДОВКИНА, Ю. А. ПЯТЕНКО

**О СТРУКТУРЕ ПРОЗОПИТА, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{F}_4(\text{OH})_4]$,
И НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КРИСТАЛЛОХИМИИ
ФТОРАЛЮМИНАТОВ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 IX 1969)

После расшифровки атомного строения минералов кридита ⁽¹⁾ и, особенно, тихоненковита, $\text{Sr}_2[\text{Al}_2\text{F}_8(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾, которые характеризуются необычным для фторалюминатов Al-радикалом, существенно возрос интерес к структурному анализу других родственных соединений. Для этой цели наиболее подходящим оказался прозопит — минерал с брутто-формулой $\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_8$.

Материал для рентгенографического исследования был получен от В. И. Степанова: в нашем распоряжении оказались кристаллы прозопита из места первоначальной находки минерала (Альтенберг, Саксония) *.

В камере РКОП была установлена моноклинная симметрия прозопита (класс $\text{Lau}_2 2/m$) и параметры решетки $a = 6,76 \pm 0,03$, $b = 11,12 \pm 0,04$, $c = 7,32 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 00' \pm 20'$, что согласовалось с результатами предыдущих авторов ⁽³⁾. Ячейка содержит 4 «молекулы» $\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_8$.

Анализ систематических погасаний рефлексов (камера КФОР, λMo) привел к рентгеновской группе $2/mC - /c$, содержащей 2 пространственные: $C2/c$ и Cc . В ходе дальнейшего исследования было установлено, что истинной является центросимметричная группа $C_{2h}^6 - C2/c$.

Рентгенгонометрические развертки слоевых линий получены от сферического образца, с $d = 0,3$ мм. Интенсивности отражений оценивались визуально при помощи шкалы почернения (шаг $\sqrt[4]{2}$). Весьма низкое значение $\mu R = 0,23$ позволило не вводить поправки на поглощение. Экспериментальный материал: 129 ненулевых отражений типа $hk0$, $130 0kl$ и 225 рефлексов $hk1$.

Первыми были построены «полные» патерсоновские проекции $P(xy)$, $P(yz)$, а также взвешенная проекция $P^1(xy)$. Из этих синтезов установлено положение «тяжелых» атомов Ca и Al, а также координаты части анионов, причем уже на этом этапе была практически разрешена альтернатива в отношении истинной пространственной группы исследуемого минерала. Полученные сведения оказались достаточными для проведения синтезов электронной плотности — обычных и разностных проекций вдоль осей X и Z.

Поскольку некоторые координаты x и z анионов структуры близки к значениям 0 или $1/4$ (см. табл. 1), уточнение этих координат осложнялось

Таблица 1
Координаты атомов в структуре прозопита

Атомы	Комплекс	x	y	z
Ca	4 (e)	0	0,461	$1/4$
Al _I	4 (c)	$1/4$	$1/4$	0
Al _{II}	4 (e)	0	0,143	$1/4$
F _I	8 (f)	0,077	0,382	0,965
F _{II}	8 (f)	0,182	0,021	0,285
(OH) _I	8 (f)	0,201	0,264	0,257
(OH) _{II}	8 (f)	0,023	0,150	0,997

* Музей Ленинградского горного института, обр. № 237/1.

действием осей 2, которое в проекциях приводило к частичному попарному перекрытию кристаллографически эквивалентных атомов. Для преодоления указанного препятствия серии разностных проекций Фурье электронной плотности строились в рамках пониженной симметрии соответствующей группе C_s . Это позволило «удалять» с проекций один из перекрывающихся атомов. В итоге было определено и уточнено положение всех атомов

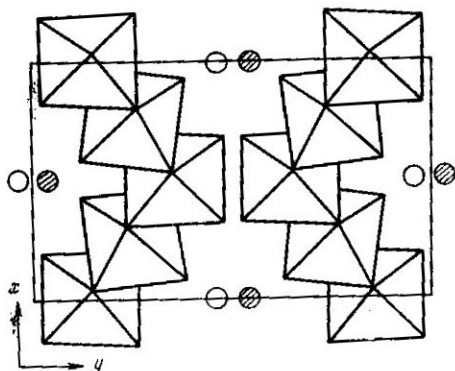


Рис. 1. Проекция структуры прозоцита на плоскость xy . Кружки — атомы Са на уровнях $1/4$ и $3/4$

структуры прозоцита, характеризующейся 14 параметрами (табл. 1). Значение факторов расходимости: $R(hk0) = 9,6\%$ ($\sin \theta / \lambda \leq 1,1 \text{ \AA}^{-1}$; $B = 0,62 \text{ \AA}^2$); $R(0kl) = 12,7\%$ ($\sin \theta / \lambda \leq 1,1 \text{ \AA}^{-1}$; $B = 0,87 \text{ \AA}^2$).

В структуре ионы F^- и $(OH)^-$ распределены упорядоченно в отношении 1 : 1. Это следовало как из анализа межатомных расстояний и по аналогии с родственными структурами (^{1, 2}), так и на основании более объективных данных. Было установлено, например, что обратная замена f -кривых анионов ($f_F \rightleftharpoons f_{(OH)}$) приводит к возрастанию $R(hk0)$ с 9,6 до 12,9% и $R(0kl)$ с 12,7 до 14,2%.

В структуре прозоцита атомы Al имеют октаэдрическую координацию; октаэдры Al_I характеризуются точечной симметрией 2, а октаэдры Al_{II} — симметрией $\bar{1}$. Указанные полиэдры соединяются по ребрам, и в результате формируются «брукитовые» цепочки, тянущиеся параллельно $[101]$ — вдоль длинной диагонали параллелограмма, построенного на ребрах a и c (рис. 1 и 2). Таким образом, у каждого Al-октаэдра обобществлены два ребра, причем последние «замыкают» $(OH)^-$ -группы. Свободные вершины октаэдров — ионы F^- .

Полинговские полиэдры атомов Са — восьмивершинники, которые, соединяясь по противоположным ребрам, образуют бесконечные колонки, идущие вдоль $[001]$ (рис. 3).

Ниже приводятся межатомные расстояния в структуре прозоцита (Å). Октаэдры Al_I : $Al - F = 1,88(2)$; $Al - (OH) = 1,89(2), 1,93(2)$; $F - (OH) = 2,60(2), 2,62(2), 2,72(2), 2,79(2)$; $(OH) - (OH) = 2,49(2)$ (общие ребра), $2,90(2)$. Октаэдр Al_{II} : $Al - F = 1,83(2)$; $Al - (OH) = 1,87(2), 1,91(2)$; $F - F = 2,47(1)$; $F - (OH) = 2,63(2), 2,69(2), 2,72(2)$; $(OH) - (OH) = 2,49(2)$ (общие ребра), $2,71(1), 2,77(2)$. Са-восьмивершинник; Са — F = $2,29(2), 2,36(2), 2,39(2)$; Са — (OH) = $2,58(2)$.

В самое последнее время мы обнаружили среди тезисов докладов на VIII Международном конгрессе кристаллографов сообщение о результатах расшифровки структуры прозоцита из американского месторождения (¹).

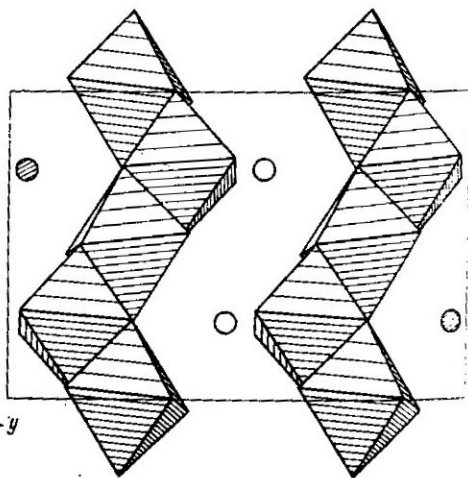


Рис. 2. Проекция структуры прозоцита на плоскость yz . Кружки — атомы Са на уровнях 0 и $1/2$

Хотя координаты атомов не приводятся, из общего описания структуры следует, что данные австрийского автора в целом согласуются с нашими результатами. Правда, есть и некоторые несоответствия. Первое не очень существенное — это более низкое среднее расстояние $Al-F = 1,81 \text{ \AA}$, по сравнению с величиной $1,86 \text{ \AA}$, полученной при настоящем исследовании. Второе расхождение — принципиальное. По данным автора цитированной работы, в структуре прозопита Al -цепочки тянутся не вдоль $[101]$, а параллельно $[101]$. Если бы это соответствовало действительности, плоскость (111) совершенной спайности минерала ⁽³⁾ должна была пересекать указанные цепочки, что мало вероятно, поскольку связи $Al-F(OH)$ в разбираемой структуре являются наиболее прочными.

Одним из итогов настоящего исследования является вывод об упорядоченном распределении ионов F^- и $(OH)^-$. Если сюда привлечь материал, относящийся к названным выше кридиту и тихоненковиту, можно прийти к предположению о тенденции указанных анионов к кристаллографической независимости в структурах сложных фторалюминатов. Очевидно, что следствием являются стехиометрические соотношения ионов фтора и гидроксила в разбираемых минералах.

По-видимому, можно пойти дальше и, базируясь на кристаллохимических особенностях рассматриваемых минералов, предполагать, что присутствие гидроксил-ионов представляет собой необходимое условие «реберной» конденсации Al -октаэдров в структурах фторалюминатов.

Действительно, если обратимся к известной систематике «чистых» (т. е. не содержащих гидроксила) фторалюминатов ⁽⁵⁾ и к работе ⁽⁶⁾, отмечаем, что в рассматриваемых атомных постройках Al -октаэдры конденсируются исключительно по вершинам. Так, например, радикалы $[AlF_5]^{2-}$ и $[AlF_4]^-$ представлены в этих структурах бесконечной цепочкой и, соответственно, октаэдрическим слоем. В случае (OH) -содержащих структур тихоненковита и прозопита картина существенно иная: радикал $[AlX_5]^{2-}$ оказывается «островом» из двух соединенных ребрами Al -октаэдров (тихоненковит), а радикал $[AlX_4]^-$ отвечает бесконечной цепочке из октаэдров (прозопит), также конденсированных по ребрам $(OH-OH)$.

Таким образом, тихоненковит и прозопит * открывают новые разделы в минералогической классификации фторалюминатов.

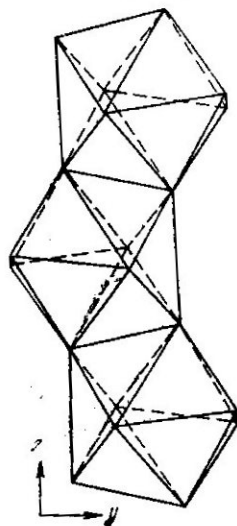


Рис. 3. Фрагмент колонки из Ca -полиэдров в структуре прозопита

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов
Москва

Поступило
26 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Борисов, Ф. А. Брусенцев и др., ДАН, 155, № 5, 1082 (1964).
² З. В. Пудовкина, Ю. А. Пятенко, ДАН, 174, № 1, 193 (1967). ³ Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, 2, полутом 1, ИЛ, 1953. ⁴ A. Preisinger, Acta crystallogr., A25, № S3, 118 (1969). ⁵ A. Rabst, Am. Mineralogist, 35, № 3/4, 149 (1950). ⁶ A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1962.

* Положение кридита в систематике не столь определено, поскольку минерал содержит сульфатные группы.