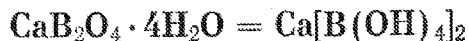


Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, А. Е. ГУЩИНА, Д. П. ШАШКИН,
М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФРОЛОВИТА



Минерал фроловит, открытый А. С. Петровой на одном из месторождений Урала (1) и позднее найденный А. Е. Лисицыным и др. (2) в Сибири, входит в группу природных метаборатов кальция (3). Кристалломорфологическое описание всех минералов этой группы дано в (4-7). Для всех ее представителей характерно постоянное отношение $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$ при возрастающем содержании воды от безводного кальциборита до пятиводного пентагидроборита, с чем, по-видимому, связано понижение не только симметрии от ромбической до триклинной, но также твердости и плотности.

При детальном структурном исследовании фроловита мы исходили из приближенной формулы $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 3,65 \text{H}_2\text{O}$, рассчитанной на основании химического анализа Н. Н. Кузнецовой (вес. %): $\text{SiO}_2 - 0,57$; $\text{V}_2\text{O}_5 - 34,20$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,10$; $\text{MgO} - 0,72$; $\text{CaO} - 28,70$; $\text{H}_2\text{O} - 32,96$; $\text{SO}_3 - 1,78$; $\Sigma = 99,03$.

Обломки кристаллов фроловита размерами в тысячные доли мм³ отбирались и юстировались по лауэграммам методом Уманского — Квитки. Параметры триклинной ячейки (лауэ-класс $C_1 = \bar{1}$): $a = 7,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 5,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 7,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\alpha = 108,5 \pm 0,5^\circ$, $\beta = 101,5 \pm 0,5^\circ$, $\gamma = 108,5 \pm 0,5^\circ$; $Z = 2$, $\rho_s = 2,14 \text{ г/см}^3$, $\rho_x = 2,19 \text{ г/см}^3$.

Основной экспериментальный материал при расшифровке структуры фроловита дали развертки слоевых линий (кфорограммы, Mo-излучение): $0kl$, $1kl$, $h0l - h4l$ ($\max \sin \theta / \lambda = 1,04 \text{ \AA}^{-1}$).

Интенсивности рефлексов оценивались стандартным приемом по маркам почернения с шагом $\sqrt{2}$.

Таблица 1

Фроловит. Координаты базисных атомов

АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j	АТОМЫ	x/a	y/b	z/c	B_j
Ca	0,238	0,016	0,189	0,60	(OH) ₁	0,426	0,738	0,162	0,87
(OH) ₁	0,065	0,703	0,299	0,71	(OH) ₂	0,470	0,231	0,528	0,51
(OH) ₂	0,085	0,297	0,067	0,62	(OH) ₃	0,488	0,618	0,810	0,76
(OH) ₃	0,141	0,367	0,385	0,81	V ₁	0,028	0,407	0,234	0,84
(OH) ₄	0,186	0,783	0,832	0,83	V ₂	0,448	0,326	0,712	0,31
(OH) ₅	0,242	0,143	0,682	0,91					

Статистика интенсивностей по Хуэлу, Филлипсу и Роджерсу (8) для зон $h0l$ и $0kl$ свидетельствовала в пользу центросимметричной федоровской группы $C_1 = \bar{1}$, которая и подтвердилась в ходе дальнейшей расшифровки (пьезоэффект в кристаллах фроловита не обнаружен).

Структура решена методом тяжелого атома, роль которого играл Ca ($Z = 20$). На первом этапе на проекциях xz и yz были локализованы атомы Ca и циклами последовательных приближений с промежуточными разностными синтезами часть атомов O и V. Переход к трехмерным синтезам

электронной плотности позволил однозначно дифференцировать все базисные атомы.

Уточнение полученной структурной модели выполнено методом наименьших квадратов по программам Б. Л. Гарнопольского и В. А. Андрианова⁽⁹⁾ на ЭВМ М-20. Координатам атомов (табл. 1) с приведенными там же индивидуальными температурными поправками отвечает заключительный фактор расходимости $R_{int} = 13,7\%$, рассчитанный по ~ 1000 независимым ненулевым отражениям. Межатомные расстояния, вычисленные по этим координатам, приведены в табл. 2.

Анализ баланса валентных усилий (табл. 3) подтверждает, что вся анионная часть структуры фроловита представлена ОН-группами.

Два атома Са в структуре окружены каждый восьмью ОН-группами, образующими дельтадодекаэдр, т. е. координационные Са-полиэдры в структурах фроловита, уралборита⁽¹⁰⁾ и кальциборита⁽¹¹⁾ подобны; разница в том, что у фроловита в ближайшее окружение Са входят только группы ОН, тогда как в уралборите окружение смешанное из ОН и О, а у кальциборита вокруг Са одни атомы О. Катионы В находятся в тетраэдрах.

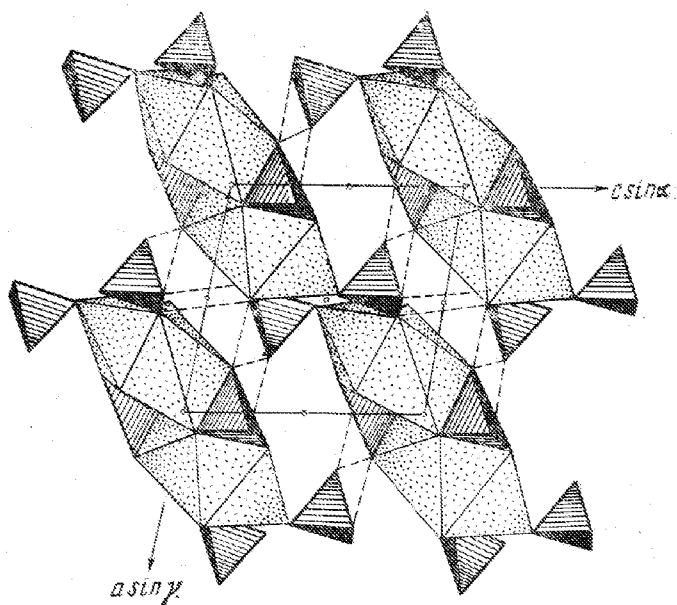


Рис. 1. Фроловит, проекция xz . Торцы параллельных стенок — слоев из спаренных Са-полиэдров объединяются В(ОН)₄-тетраэдрами

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре фроловита, Å

В ₁ -тетраэдр		В ₂ -тетраэдр		Са-полиэдр					
В ₁ — (ОН) ₁	1,57	В ₂ — (ОН) ₈	1,49	Са — (ОН) ₁	2,39	(ОН) ₄ '' — (ОН) ₅	3,02	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₇ ''	3,01
В ₁ — (ОН) ₂	1,48	В ₂ — (ОН) ₆ '	1,50	Са — (ОН) ₂ ''	2,56	(ОН) ₄ ''' — (ОН) ₂ '	2,38*	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₈ ''	3,44
В ₁ — (ОН) ₃	1,45	В ₂ — (ОН) ₇ '	1,45	Са — (ОН) ₃ ''	2,53	(ОН) ₂ ' — (ОН) ₁	2,92	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₂ '	3,88
В ₁ — (ОН) ₄ '	1,53	В ₂ — (ОН) ₈ '	1,53	Са — (ОН) ₄ ''	2,62	(ОН) ₁ — (ОН) ₃	3,19	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₇ ''	2,35*
Среднее	1,51	Среднее	1,49	Са — (ОН) ₅ ''	2,44	(ОН) ₃ — (ОН) ₄ ''	4,13	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₈ ''	3,08
(ОН) ₁ — (ОН) ₂	2,56	(ОН) ₆ — (ОН) ₈ '	2,44	Са — (ОН) ₆ ''	2,47	(ОН) ₅ — (ОН) ₈ ''	3,42	(ОН) ₂ ' — (ОН) ₇ '	2,95
(ОН) ₁ — (ОН) ₃	2,44	(ОН) ₆ — (ОН) ₇ '	2,36	Са — (ОН) ₇ ''	2,59	(ОН) ₇ — (ОН) ₅ ''	3,13	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₄ ''	3,36
(ОН) ₁ — (ОН) ₄ '	2,55	(ОН) ₆ — (ОН) ₈ '	2,42	Са — (ОН) ₈ ''	2,57	(ОН) ₁ — (ОН) ₇	3,26	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₈ ''	3,44
(ОН) ₂ — (ОН) ₃	2,35*	(ОН) ₇ — (ОН) ₈ '	2,53	Среднее	2,52	(ОН) ₇ — (ОН) ₅	3,21	(ОН) ₆ '' — (ОН) ₃	3,53
(ОН) ₂ — (ОН) ₄ '	2,38*	(ОН) ₇ — (ОН) ₈ '	2,36			Среднее			
(ОН) ₃ — (ОН) ₄ '	2,48								
Среднее	2,46	Среднее	2,44						

Примечание. Звездочкой обозначены общие ребра В-тетраэдра и Са-полиэдра.

В структуре фроловита, наиболее четко выступающей на проекции xz (рис. 1) основной мотив — валентно насыщенные слои Са-[В(ОН)₄]₂ в виде стенок (101) (рис. 2), которые тянутся вдоль диагонали (a + c) параллельно оси b и между собой соединены лишь водородными связями. Эти вероятные водородные связи показаны на рис. 1 пунктиром; соответствующие связям расстояния ОН — ОН колеблются от 2,67 до 3,02 Å (табл. 4).

(Ca — В(ОН)₄)-стенка построена из спаренных Са-восьмигранников, которые связаны по общему ребру; на середине его — центр инверсии, принятый за начало ячейки. В(ОН)₄-тетраэдры двух сортов. Одни соединяют пары Са-полиэдров в бесконечные вдоль оси **b** колонки, другие связывают эти колонки в единый двумерный слой — стенку (104). В(ОН)₄-

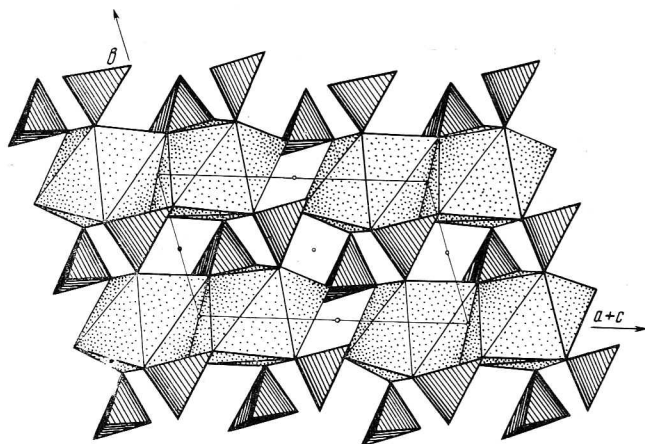


Рис. 2. Фроловит. Нейтральная (валентно) стенка из Са-полиэдров и В(ОН)₄-тетраэдров

тетраэдры первого сорта можно считать более прочно связанными с Са-полиэдрами через два общих ребра, которые укорочены до 2,35—2,38 Å (правило Паулинга).

Полученная модель структуры хорошо объясняет морфологические свойства минерала: совершенную спайность (104), вытянутость кристаллов вдоль короткой оси **b**.

Таблица 3
Баланс валентных усилий на анионах в структуре фроловита

Анионы	Катионы			$\sum \frac{w_i}{n_i}$	Анионы	Катионы			$\sum \frac{w_i}{n_i}$
	Са	В ₁	В ₂			Са	В ₁	В ₂	
(ОН) ₁	2/8	3/4	—	1	(ОН) ₆	—	—	3/4	3/4
(ОН) ₂	2/8 × 2	3/4	—	1 1/4	(ОН) ₇	2/8	—	3/4	1
(ОН) ₃	2/8	3/4	—	1	(ОН) ₈	2/8	—	3/4	1
(ОН) ₄	2/8	3/4	—	1					

Таблица 4

Межатомные расстояния, отвечающие водородным связям, Å

(ОН) ₄ — (ОН) ₅	2,67
(ОН) ₁ — (ОН) ₅	2,79
(ОН) ₄ — (ОН) ₅	3,02
(ОН) ₄ — (ОН) ₈	2,81
(ОН) ₅ — (ОН) ₈	2,84

В соответствии с расшифрованной структурой кристаллохимическая формула фроловита $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}[\text{V}(\text{OH})_4]_2$, что подтверждает соответствующее заключение работы (12). В Са-борате фроловите можно увидеть порландитовый мотив, столь характерный для ряда (цементных) силикатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Петрова, Зап. Всесоюз. мин. общ., 4, 86, 5 (1957). ² А. Е. Лисицын, С. В. Малинко, Г. С. Румянцев, ДАН, 164, № 1 (1965). ³ Д. П. Шашкин, М. А. Симонов, Н. В. Белов, Кристаллография, 16, 1 (1971). ⁴ С. В. Малинко, Зап. Всесоюз. мин. общ., 90, 6 (1964). ⁵ С. В. Малинко, А. Е. Лисицын, ДАН, 139, № 1 (1964). ⁶ С. В. Малинко, Зап. Всесоюз. мин. общ., 92, 5 (1963). ⁷ С. В. Малинко, Н. Н. Кузнецова и др., Зап. Всесоюз. мин. общ., 92, 6 (1963). ⁸ E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, Acta crystallogr., 3, 210 (1950). ⁹ В. Л. Тарнопольский, В. А. Андрианов, ЖСХ, 4, № 3, 434 (1963). ¹⁰ Д. П. Шашкин, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, 189, № 3 (1969). ¹¹ Д. П. Шашкин, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН 195, № 2 (1970). ¹² В. Б. Кравченко, ЖСХ, 5, № 1 (1964).