

Д. П. ШАШКИН, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАЛЬЦИБОРИТА



Минерал кальциборит — новый безводный Са-борат, обнаруженный в 1951 г. Е. С. Петровой в скарнированных известняках Новофроловского месторождения, — назван в соответствии с предложенной ею химической формулой  $5\text{CaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_5\text{V}_8\text{O}_{17}$  (<sup>1,2</sup>).

Данные микрохимического анализа, полученные с учетом минеральных примесей, при повторном изучении минерала С. В. Малинко и др. (<sup>3</sup>) (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  0,55;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,22;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,18;  $\text{CaO}$  44,08;  $\text{MgO}$  0,81;  $\text{V}_2\text{O}_5$  47,58;  $\text{CO}_2$  6,07;  $\text{As}_2\text{O}_5$  0,30;  $\text{H}_2\text{O}^+$  0,17;  $\text{H}_2\text{O}^-$  0,50;  $\Sigma = 100,46\%$  привели к более простому соотношению  $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 1$  в кальциборите, и следовательно к формуле  $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ .

Кроме минерала кальциборита, синтетически получены 4 полиморфных модификации того же состава (фазы I, II, III и IV). Структуры I, III и IV фаз решены, для фазы же II определены лишь размеры элементарной ячейки, совпадающие в пределах точности с параметрами изученного нами минерала кальциборита, а именно образцов его, любезно предоставленных С. В. Малинко в кристаллохимическую лабораторию ВИМСа (<sup>4-6</sup>).

Параметры ромбической ячейки (лауэвский класс *mmm*), уточненные методом порошка (РКУ-114):

$$a = 8,38 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$b = 13,82 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$c = 5,006 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Лучшее соответствие экспериментальной плотности с рентгеновской для формулы  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  позволило принять последнюю за исходную при решении структуры ( $d = 2,88 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_x = 2,90 \text{ г/см}^3$ ). В элементарной ячейке указанных размеров содержится  $Z = 8$  единиц  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ .

Основной экспериментальный материал при расшифровке структуры кальциборита дали развертки слоевых линий (вейсенбергограммы,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение вокруг основных кристаллографических направлений:  $hk0$  —  $hk4$ ,  $0kl$ ,  $h0l$ ,  $h1l$  ( $\max \sin \theta / \lambda = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Интенсивности рефлексов оценивались по маркам почернения с шагом  $\sqrt{2}$ . Систематические погасания на развертках слоевых линий однозначно определяют наиболее вероятную федоровскую группу  $D_{2h}^{10} = Pccn$ .

Решение структуры кальциборита в соответствии с предварительно рассчитанным критерием тяжести ( $r' = 1,55$ ) выполнено методом (полу)тяжелого атома (<sup>10</sup>).

Короткое ребро  $c = 5,0 \text{ \AA}$  исключает возможность расположения Са в частных положениях с кратностью 4 ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ). Анализ патерсоновских

Таблица 1

Кальциборит, координаты базисных атомов

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Ca	0,386	0,143	0,123
V <sub>1</sub>	0,537	0,139	0,624
V <sub>2</sub>	0,742	0,052	0,365
O <sub>1</sub>	0,391	0,185	0,633
O <sub>2</sub>	0,742	-0,009	0,114
O <sub>3</sub>	0,596	0,112	0,365
O <sub>4</sub>	0,885	0,112	0,378

проекций  $P(uv)$ ,  $P(vw)$  и далее всей 3-мерной функции Паттерсона  $P(uvw)$  позволил локализовать атомы Са в общем положении. Псевдопериод  $c' = c/2$  значительно затруднял локализацию атомов кислорода и бора, и позиции последних были найдены путем построения трехмерных полных и разностных синтезов электронной плотности. В ходе последовательных приближений фактор расходимости  $R_{\text{эм}}$  улучшился от 42,5% с учетом одного независимого Са до 25,2% по всем атомам. Уточнение координат базисных атомов, выполненное автоматически на машине М-20 в Вычислительном центре МГУ методом наименьших квадратов (программы Б. А. Тарнопольского, В. И. Андрианова (11)) по трехмерному

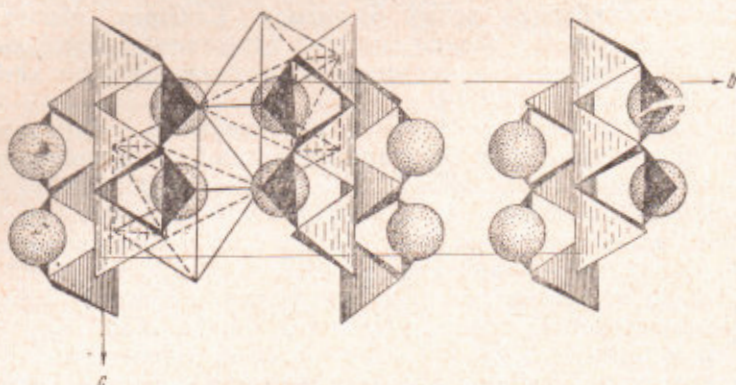


Рис. 1. Кальциборит; атомы кальция показаны шарами, для двух из них выделены взаимосвязанные полиэдры

набору интенсивностей (300 независимых и ненулевых рефлексов), с введением изотропной температурной поправки  $B = 0,56$ , снизило фактор расходимости до  $R_{\text{эм}} = 12,2\%$  (табл. 1).

Межатомные расстояния, рассчитанные по заключительным координатам, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Межатомные расстояния в кальциборите (Å)

$B_1$ -треугольник	$B_2$ -тетраэдр	Са-полиэдр	
$B_1 - O_3 = 1,36$	$B_2 - O_3 = 1,48$	$Ca - O_1' = 2,82$	$O_1''' - O_1' = 3,08$
$B_1 - O_1 = 1,38$	$B_2 - O_4 = 1,46$	$Ca - O_1 = 2,52$	$O_1''' - O_2 = 3,00$
$B_1 - O_4 = 1,44$	$B_2 - O_2 = 1,51$	$Ca - O_2 = 2,57$	$O_1''' - O_4 = 2,48^*$
$O_1 - O_3 = 2,31^*$	$B_2 - O_2' = 1,51$	$Ca - O_2' = 2,45$	$O_1' - O_1' = 2,97$
$O_1 - O_4 = 2,48^*$	$O_1 - O_3 = 2,42$	$Ca - O_1'' = 2,39$	$O_1' - O_3 = 3,55$
$O_3 - O_4 = 2,44$	$O_4 - O_2 = 2,44$	$Ca - O_1''' = 2,37$	$O_1' - O_4 = 3,59$
	$O_4 - O_2' = 2,31$	$Ca - O_3 = 2,23$	$O_2 - O_4 = 3,43$
	$O_3 - O_2 = 2,42$	$Ca - O_4 = 2,34$	$O_2 - O_3' = 2,51^*$
	$O_3 - O_2' = 2,49$	$O_1 - O_1' = 3,08$	$O_2 - O_1'' = 2,96$
	$O_2 - O_2' = 2,51^*$	$O_1 - O_1'' = 3,44$	$O_2' - O_1'' = 3,00$
		$O_1 - O_2' = 2,96$	$O_2' - O_3 = 3,17$
		$O_1 - O_3 = 2,31^*$	$O_2' - O_4 = 4,13$
		$O_1''' - O_1'' = 3,44$	$O_3 - O_4 = 2,57$
Ср. $B_1 - O = 1,39$	Ср. $B_2 - O = 1,49$	Ср. $Ca - O = 2,44$	
$O - O = 2,41$	$O - O = 2,43$	$O - O = 3,08$	

\* Общие ребра, соединяющие борные треугольники и тетраэдры с кальциевыми полиэдрами.

На рис. 1 приведена проекция  $yz$  структуры кальциборита, причем конкретно выделены кислородные тетраэдры и зачерненные треугольники вокруг бора. Показанные шарами — атомы кальция.

Катионы в структуре кальциборита находятся в восьмивершинниках-дельтадодекаэдрах. Перекрещивающиеся пары этих Ca-полиэдров связаны в бесконечные колонки, вытянутые вдоль короткого ребра  $c$  (торцовая проекция колонки на рис. 2). На элементарную ячейку приходится две такие колонки, каждая из которых окружена шестью борокислородными цепочками  $[B_2O_6]_{\infty}^{4-}$  (рис. 2). Эти колонки можно считать основными строительными стержнями структуры, цепочки же из В-тетраэдров и особенно В-треугольники цементируют их в единый каркас (рис. 2). Вся структура вдоль оси  $a$  распадается на двухслойные пакеты, соединенные общими ребрами Ca-полиэдров (рис. 1). На период  $b$  приходится два таких двухслойных пакета на уровнях  $y = 0$  и  $y = 1/2$ .

Подобному строению хорошо соответствуют плоскости совершенной спайности перпендикулярной оси  $b$  и несовершенной — перпендикулярной отмеченному псевдопериоду  $c' = c/2$  в минерале кальциборите.

С точки зрения систематики структур боратов наиболее характерной особенностью кальциборита нужно считать ранее неизвестные бесконечные борокислородные цепочки  $[B_2O_6]_{\infty}^{4-}$  (рис. 1). Этот радикал представляет собой метаборную цепочку  $[B_2O_6]_{\infty}$  из  $BO_3$ -тетраэдров (метагерманатный тип), инкрустированную  $BO_2$ -треугольниками. Таким образом, в структуре кальциборита в отличие от априорно предположенной А. С. Поваренных тройной координации бора (<sup>12</sup>), но в согласии с Захарясином (<sup>7</sup>) половина атомов бора в тетраэдрической координации. Если считать метацепочку  $[BO_3]_{\infty}$  основной, то инкрустирующий В-треугольник вносит с собой только один атом О.

В соответствии с расшифрованной структурой кристаллохимическая формула кальциборита  $Ca_2[B_2O_6] = Ca_2[BO_2BO]_2$ , что подтверждает справедливость химической формулы минерала, приведенной в работе (<sup>8</sup>).

Пользуясь случаем, авторы выражают благодарность Ю. К. Егорову-Тисменко за помощь в оформлении работы, Г. А. Сидоренко за постоянный интерес к работе и С. В. Малинко за предоставленные ею образцы минерала.

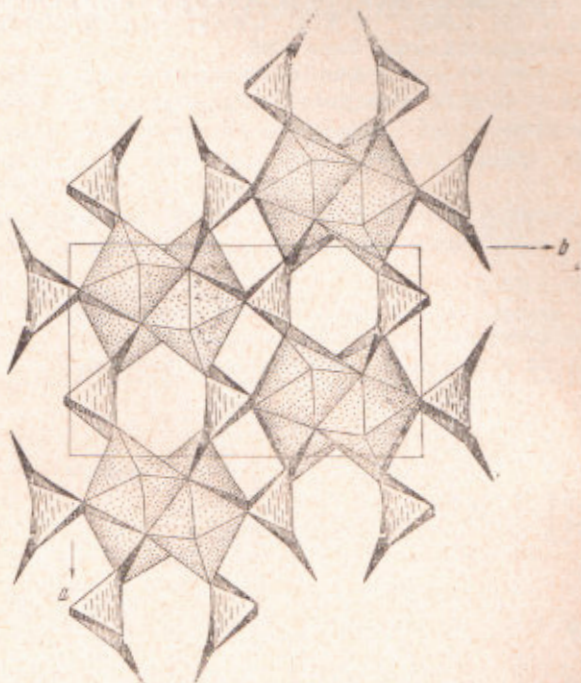


Рис. 2. Кальциборит; проекция структуры в полиэдрах на плоскость  $xy$

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
Москва

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. С. Петрова, Тр. Инст. горнохим. сырья, в. 2 (1955). <sup>2</sup> С. В. Малинко, Кандидатская диссертация, Новый тип эндогенной борной минерализации и некоторые вопросы генезиса боратов в гидротермальном процессе, 1962. <sup>3</sup> С. В. Малинко, Н. Н. Кузнецова и др., Зап. Всесоюзн. минерал. общ., **92**, в. 6 (1963). <sup>4</sup> W. H. Zachariasen, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **17**, 617 (1931). <sup>5</sup> W. H. Zachariasen, Q. E. Ziegler, Zs. Kristallogr., **83**, 354 (1932). <sup>6</sup> M. Marezio, H. A. Plettinger, W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., **16**, 390 (1963). <sup>7</sup> M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta crystallogr., **B25**, 955 (1969). <sup>8</sup> M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta crystallogr., **B25**, 955 (1969). <sup>9</sup> И. Я. Некрасов и др., Изучение высокотемпературных боратов, «Наука», 1970. <sup>10</sup> М. А. Симонов, Кандидатская диссертация, Кристаллические структуры натрий-кальциевых силикатов, 1969. <sup>11</sup> Б. Л. Тарнопольский, В. И. Андрианов, ЖСХ, **4**, № 3, 434 (1963). <sup>12</sup> А. С. Поваренных, Кристаллохимическая классификация минеральных видов, Киев, 1966.