

УДК 549.732

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

Основной экспериментальный материал при расшифровке структуры фроловита дали развертки слоевых линий (кфорограммы, Мо-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) ₆ | 0,426 | 0,738 | 0,162 | 0,87 |
| (OH) ₁ | 0,065 | 0,703 | 0,299 | 0,71 | (OH) ₇ | 0,470 | 0,231 | 0,528 | 0,51 |
| (OH) ₂ | 0,085 | 0,297 | 0,067 | 0,62 | (OH) ₈ | 0,488 | 0,618 | 0,810 | 0,76 |
| (OH) ₃ | 0,141 | 0,367 | 0,385 | 0,81 | B ₁ | 0,028 | 0,407 | 0,231 | 0,84 |
| (OH) ₄ | 0,186 | 0,783 | 0,832 | 0,83 | B ₂ | 0,448 | 0,326 | 0,712 | 0,31 |
| (OH) ₅ | 0,242 | 0,143 | 0,682 | 0,91 | | | | | |

Статистика интенсивностей по Хоуэлсу, Филлипсу и Роджерсу (8) для зон $h0l$ и $0kl$ свидетельствовала в пользу centrosymmetricной федоровской группы $C_i = \bar{1}$, 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. Тарнопольского и В. А. Андрианова (9) на ЭВМ М-20. Координатам атомов (табл. 1) с приведенными там же индивидуальными температурными поправками отвечает заключительный фактор расходимости $R_{hkl} = 13,7\%$, 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.

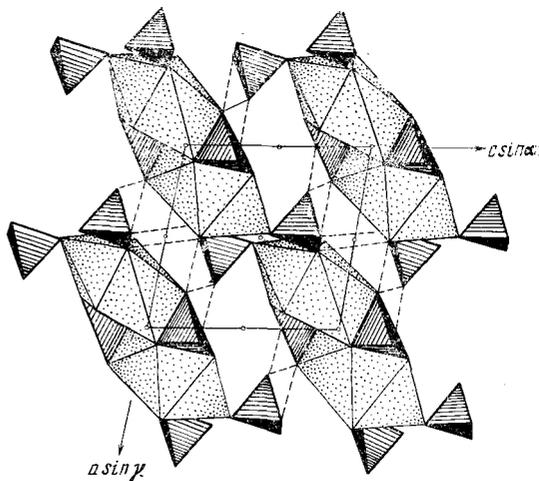


Рис. 1. Фроловит, проекция xz . Торцы параллельных стенок — слоев из спаренных Са-полиэдров объединяются В(ОН)₄-тетраэдрами

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) ₆ 1,49 | Са — (ОН) ₁ 2,39 | (ОН) ₄ ' — (ОН) ₆ 3,02 | (ОН) ₂ ' — (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 ' 2,35* | (ОН) ₁ ' — (ОН) ₆ ' 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) ₂ ' — (ОН) ₂ ' 3,88 | |
| В ₁ — (ОН) ₄ ' 1,53 | В ₂ — (ОН) ₆ ' 1,53 | Са — (ОН) ₄ ' 2,62 | (ОН) ₁ ' — (ОН) ₆ ' 3,19 | (ОН) ₂ ' — (ОН) ₂ ' 2,35* | |
| Среднее 1,51 | Среднее 1,49 | Са — (ОН) ₆ ' 2,44 | (ОН) ₁ ' — (ОН) ₄ ' 4,43 | (ОН) ₂ ' — (ОН) ₈ ' 3,08 | |
| (ОН) ₁ — (ОН) ₂ 2,56 | (ОН) ₆ — (ОН) ₆ ' 2,41 | Са — (ОН) ₆ ' 2,47 | (ОН) ₆ ' — (ОН) ₈ ' 3,42 | (ОН) ₂ ' — (ОН) ₂ ' 2,95 | |
| (ОН) ₁ — (ОН) ₃ 2,44 | (ОН) ₆ — (ОН) ₇ ' 2,36 | Са — (ОН) ₇ ' 2,59 | (ОН) ₇ ' — (ОН) ₈ ' 3,13 | (ОН) ₂ ' — (ОН) ₄ ' 3,36 | |
| (ОН) ₁ — (ОН) ₄ ' 2,55 | (ОН) ₆ — (ОН) ₆ ' 2,42 | Са — (ОН) ₂ ' 2,57 | (ОН) ₁ ' — (ОН) ₇ ' 3,28 | (ОН) ₂ ' — (ОН) ₆ ' 3,44 | |
| (ОН) ₂ — (ОН) ₃ 2,35* | (ОН) ₆ ' — (ОН) ₇ ' 2,53 | | (ОН) ₇ ' — (ОН) ₈ ' 3,21 | (ОН) ₂ ' — (ОН) ₃ ' 3,53 | |
| (ОН) ₂ — (ОН) ₄ ' 2,38* | (ОН) ₇ ' — (ОН) ₆ ' 2,36 | Среднее 2,52 | | Среднее 3,21 | |
| (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 В 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-восьмивершинников, 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 (101). В(ОН)₄-

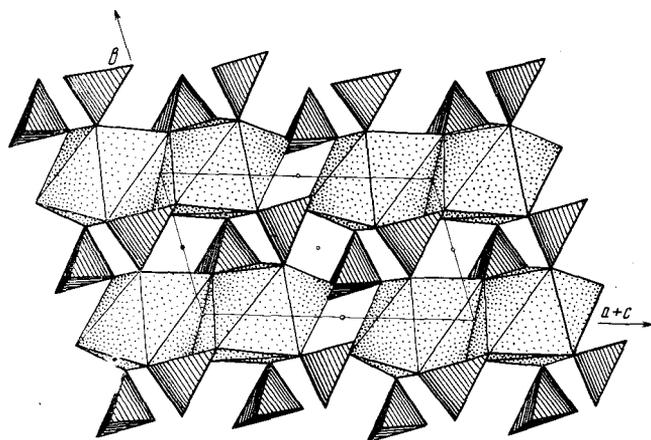


Рис. 2. Фроловит. Нейтральная (валентно) стенка из Са-полиэдров и В(ОН)₄-тетраэдров

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 (101), 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) ₄ | — | — | 3/4 | 3/4 |
| (ОН) ₂ | 2/8 × 2 | 3/4 | — | 1 1/4 | (ОН) ₅ | 2/8 | — | 3/4 | 1 |
| (ОН) ₃ | 2/8 | 3/4 | — | 1 | (ОН) ₆ | 2/8 | — | 3/4 | 1 |
| (ОН) ₄ | 2/8 | 3/4 | — | 1 | (ОН) ₇ | 2/8 | — | 3/4 | 1 |
| | | | | | (ОН) ₈ | 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) ₆ | 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 (1961). ⁵ С. В. Малинко, А. Е. Лисицын, ДАН, 139, № 1 (1961). 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 Б. 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).