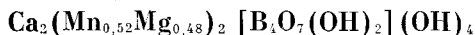


Н. А. ЯМНОВА, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РОУИТА



Объект исследования — кристаллы Mn, Mg-бората роуита из Солоного — обнаружены и описаны С. В. Малинко (1). Дактилоскопическая характеристика — значения межплоскостных расстояний — изученного образца приведена в табл. 1.

За исходную при расшифровке структуры была принята химическая формула роуита $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn})\text{V}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ (1).

Параметры ромбической ячейки, уточненные на автоматическом дифрактометре РГ «Синтекс» (MoK_α -излучение, плоский графитовый монохро-

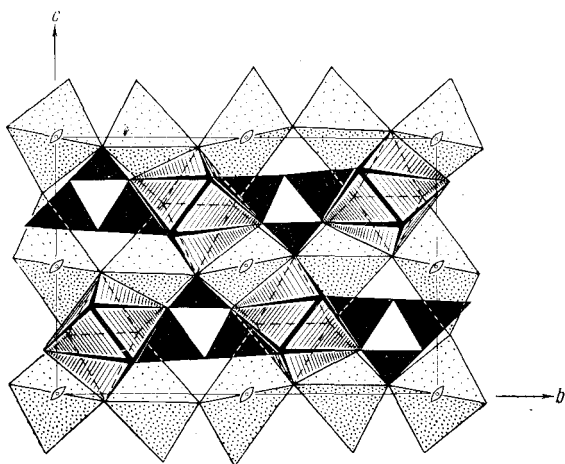


Рис. 1. Роуит $\text{Ca}_2(\text{Mn}_{0,52}\text{Mg}_{0,48})_2[\text{V}_4\text{O}_7(\text{OH})_2](\text{OH})_4$. Геометрия сочленения стенок из (Mn, Mg)-октаэдров с Ca-полиэдрами и (V-O)-радикалами

матор): $a=8,290(2)$, $b=13,341(3)$, $c=9,009_5(2)$ Å, хорошо согласуются с определенными ранее (1). В ячейке указанных размеров в соответствии с $d=2,73$ г/см³ содержится $z=8$ единиц $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn})\text{V}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$.

Основной экспериментальный материал — интенсивности 940 ($0 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 24, 0 \leq l \leq 16$, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,90 \text{Å}^{-1}$) независимых ненулевых

($I > 1,96 \sigma I$) отражений, — получен ($2\theta : \theta$)-методом с переменной скоростью сканирования 6–24 град/мин на том же автодифрактометре.

Закономерные погасания и статистика интенсивностей свидетельствовали в пользу центросимметричной группы $D_{2h}^9 = Pmc2_1$.

Пересчет интенсивностей в $|F_{hkl}|$ и последующие операции выполнены на специализированной вычислительной системе ХТЛ «Синтекс».

Структура решена методом тяжелого атома. Анализ функции Паттерсона позволил локализовать Ca и три сорта атомов (Mg, Mn), занимающих две беспараметрические позиции ($2a, 2b$) и одну двухпараметрическую ($4g$)

в зеркальной плоскости m . Из построенного с учетом найденных базисных атомов Ca (Mg, Mn) распределения электронной плотности выявлены и локализованы 9 атомов O и 3 атома В.

Модель уточнялась методом наименьших квадратов в полноматричном приближении в трех вариантах в предположении, что все три позиции ($2a$, $2b$, $4g$) заняты: 1) Mg ($R_{\text{hkl}}=14,4\%$), 2) Mn ($R_{\text{hkl}}=9,1\%$), 3) статистически заполнены Mg и Mn ($R_{\text{hkl}}=7,4\%$). Уточнение кратности позиций (с использованием кривой атомного рассеяния Mn) делало наиболее вероятным равномерное распределение катионов Mg и Mn по трем позициям с соотношением 0,52 Mn и 0,48 Mg.

Заключительные координаты базисных атомов со стандартными отклонениями и индивидуальными изотропными температурными поправками, а также межкатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3. Разделение в анионной части структуры на O и OH выполнено на основании баланса валентных усилий с результирующей развернутой формулой $\text{Ca}_2(\text{Mn}_{0,52}\text{Mg}_{0,48})_2 \cdot [\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2] (\text{OH})_4$ ($z=4$).

Катионы Ca, как и в ранее решенных структурах Ca-боратов (кальциборит, уралборит, вимсит, фроловит и нифонтовит) (2^{-2}), находятся в восьмивершинниках с расстояниями Ca—O(OH) = 2,394(7) — 2,592(6) Å (среднее 2,458 Å) при среднем O(OH)—O(OH) = 3,13 Å.

Катионы (Mn, Mg)₁ и (Mn, Mg)₂ расположены в центросимметричных октаэдрах с симметрией $2/m$ с расстояниями (Mn, Mg)₁—O(OH) = 2,14(1) — 2,189(7) Å (среднее 2,17 Å) при среднем O(OH)—O(OH) = 3,07(1) Å и (Mn, Mg)₂—(OH) = 2,150(8) — 2,43(1) Å (среднее 2,24 Å) при среднем (OH)—(OH) = 3,16 Å, а в (Mn, Mg)₃-октаэдрах с симметрией m

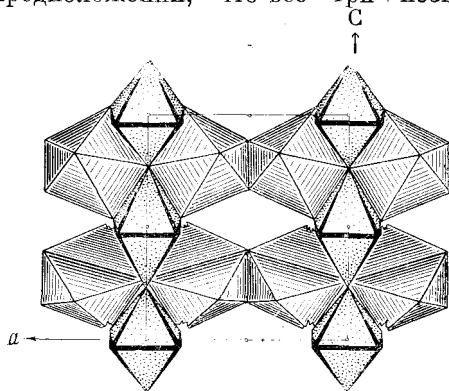


Рис. 2. Роуит $\text{Ca}_2(\text{Mn}_{0,52}\text{Mg}_{0,48})_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot (\text{OH})_4$. Фрагмент структуры. Показаны торцы стенок из (Mn, Mg)-октаэдров и цементующие их колонки из Ca-полиэдров

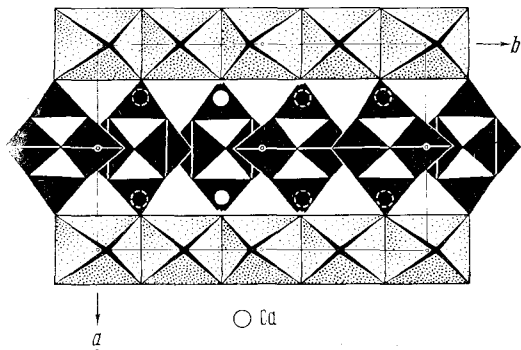


Рис. 3. Роуит $\text{Ca}_2(\text{Mn}_{0,52}\text{Mg}_{0,48})_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot (\text{OH})_4$. Проекция XY

Таблица 1.

Межплоскостные расстояния и интенсивности отражений *

d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
8,268	16	3,627	9	2,737	40	2,390	24	2,094	12	1,698	40
7,628	57	3,283	17	2,667	20	2,281	28	1,911	29	1,658	13
5,372	20	3,232	11	2,600	100	2,259	31	1,884	37	1,637	13
4,506	20	3,042	100	2,462	16	2,172	32	1,797	27	1,610	24
3,976	93	2,920	40			2,127	28	1,743	18	1,547	9

* УРС-50 ИМ, λCu , 35 кВ — 12 ма.

Таблица 2

Координаты базисных атомов и индивидуальные температурные поправки

Атом	x/a	y/b	z/c	B _j
Ca	0,2449 (2)	0,1336 (1)	0,2312 (2)	0,89
(Mn, Mg) ₁	0	0	0	0,37
(Mn, Mg) ₂	0	0	0,5	0,80
(Mn, Mg) ₃	0	0,2526 (3)	0,9782 (3)	0,56
B ₁	0,5	0,199 (1)	0,710 (2)	0,84
B ₂	0,291 (1)	0,120 (1)	0,872 (1)	1,26
B ₃	0,5	0,025 (1)	0,730 (2)	0,91
O ₁ (OH)	0	0,0266 (7)	0,234 (1)	0,97
O ₂ (OH)	0	0,2381 (7)	0,228 (1)	1,26
O ₃	0,1656 (8)	0,1263 (6)	0,9717 (6)	1,06
O ₄ (OH)	0,1642 (9)	0,1243 (6)	0,4860 (7)	1,81
O ₅	0,3542 (9)	0,0289 (5)	0,8286 (7)	1,09
O ₆	0,3549 (9)	0,2060 (5)	0,8089 (7)	1,24
O ₇ (OH)	0,5	0,2124 (7)	0,113 (1)	1,19
O ₈ (OH)	0,5	0,0747 (7)	0,341 (1)	0,99
O ₉	0,5	0,1068 (7)	0,625 (1)	0,91

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре роуита Ca₂(Mn_{0,52}Mg_{0,48})₂[B₄O₇(OH)₂](OH)₄

(Mn, Mg)-октаэдры					
(Mn, Mg) ₁ -O ₁ (2)	2,14(1)	(Mn, Mg) ₂ -O ₁ (2)	2,43(1)	(Mn-Mg) ₃ -O ₂	2,26(1)
O ₃ (4)	2,189(7)	O ₄ (4)	2,150(8)	O ₂ '	2,26(1)
O ₁ -O ₃ (4)	3,04(1) *	O ₁ -O ₄ (4)	2,95(1) *	O ₃ (2)	2,175(8)
O ₃ '(4)	3,08(1)	O ₁ '-O ₄ (4)	3,51(1)	O ₄ '''(2)	2,134(9)
O ₃ -O ₃ '(2)	3,41(1)	O ₄ -O ₄ '(2)	3,33(1)	O ₂ -O ₃ (2)	3,07(1) *
O ₃ ''(2)	2,75(1) *	O ₄ ''(2)	2,72(1) *	O ₂ '-O ₃ (2)	3,16(1)
				O ₂ -O ₄ '''(2)	3,16(1)
				O ₂ '-O ₄ '''(2)	3,09(1)
				O ₃ -O ₃ ''	2,75(1) *
				O ₄ '''(2)	3,33(1)
				O ₄ '''-O ₄ V	2,72(1) *
Средние					
Mn, Mg) ₁ -O	2,17	(Mn, Mg) ₂ -O	2,24	(Mn-Mg) ₃ -O	2,19
O-O	3,07	O-O	3,16	O-O	3,09
Ca-полиэдр	B-тетраэдры			B-треугольник	
Ca-O ₁	2,482(5)	B ₁ -O ₆ (2)	1,50(1)	B ₃ -O ₅ (2)	1,51(1)
O ₂	2,463(6)	O ₉	1,45(2)	O ₈ '	1,47(2)
O ₃	2,430(6)	O ₇ '	1,47(2)	O ₉	1,44(2)
O ₄	2,394(7)	O ₆ -O ₆ ''	2,41(1)	O ₅ -O ₅ ''	2,42(1)
O ₅ '	2,410(7)	O ₇ '(2)	2,40(1) **	O ₈ '(2)	2,39(1) **
O ₆	2,430(7)	O ₉ (2)	2,44(1)	O ₉ (2)	2,43(1)
O ₇	2,592(6)	O ₇ '-O ₉	2,42(1)	O ₈ '-O ₉	2,44(1)
O ₈	2,463(5)				
				B ₂ -O ₃	1,37 (1)
				O ₅	1,38 (1)
				O ₆	1,39 (1)
				O ₃ -O ₅	2,41 (1)
				O ₆	2,40 (1)
				O ₅ -O ₆	2,369(9)
Средние					
Ca-O	2,458	B ₁ -O	1,48	B ₃ -O	1,48
O-O	3,13	O-O	2,42	O-O	2,42
				B ₂ -O	1,38
				O-O	2,39

Примечание. Одной звездочкой отмечены общие ребра (Mn, Mg)- и Ca-полиэдров, двумя — общие ребра Ca-полиэдров и B-тетраэдров.

(Mn, Mg)₃-O(OH)=2,134(9)-2,26(1) Å (среднее 2,19 Å) при среднем O(OH)-O(OH)=3,09 Å. В (Mn, Mg)₁- и (Mn, Mg)₃-октаэдрах две из шести вершин заняты OH-группами, а (Mn, Mg)₂-октаэдр образован OH-группами.

Атомы бора в роуите объединены в островной радикал [B₄O₇(OH)₂] из двух расположенных в плоскости *m* тетраэдров V₁ и V₃ (V₁-O(OH)=1,45(2)-1,50(1) Å (среднее 1,48 Å) при среднем O(OH)-O(OH)=2,42 Å, V₃-O(OH)=1,44(2)-1,51(1) Å (среднее 1,48 Å при среднем O(OH)-O(OH)=2,42 Å), связанных через общий O₉ в диортогруппу, которая инкрустирована двумя зеркальносимметричными V₂-треугольниками (V₂-O=1,37(1)-1,39(1) Å (среднее 1,38 Å при среднем O-O=2,39 Å). Углы V₁-O₉-V₃=107,69°; V₂-O₅-V₃=120,49°; V₁-O₆-V₂=120,04°.

Структура роуита отображена на трех проекциях. Инженерной основой структуры можно считать ажурные стенки (рис. 1) из расположенных на уровнях *x*=0, *x*=1 (Mn, Mg)-октаэдров; их «прошивают» бесконечные вдоль оси *a* тяжи-колонки из Ca-полиэдров (томеоновские кубы) (рис. 2). Объединению трансляционно идентичных стенок из (Mn, Mg)-октаэдров («торцовый» рис. 3) способствуют островные (B-O)-радикалы, которые также жестко связаны по ребрам с Ca-полиэдрами. Отдельную стенку можно представить состоящей из бесконечных вдоль оси *b* колонок, образованных связанными по ребру (Mn, Mg)-октаэдрами. Расположенные на уровнях *z*=0, *z*=1/2 колонки соединяются через общие вершины в стенки.

После расшифровки структуры роуита авторы познакомились с недавно вышедшими работами (⁶, ⁷), в которых приводятся результаты рентгеноструктурного исследования чисто Mn-роуита (месторождение Франклин, Нью-Джерси). Сопоставление результатов свидетельствует об изоструктурности (Mn, Mg)- и Mn-роуитов с тетрадикалом [B₄O₅(OH)₄], уже встречавшимся в структуре буры (⁸), но с иным отношением O : OH. Преобладание Mn-компонента несколько увеличило параметры ячейки, но «испортило» коэффициент $R_{\text{int}}=0,16\%$, вероятно, за счет замены части Mn²⁺OH на Mn³⁺O.

Авторы выражают благодарность С. В. Малинко за любезно предоставленные кристаллы, Ю. К. Егорову-Тисменко за помощь в оформлении работы и обсуждении результатов и Е. П. Железину — в получении экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Малинко, Т. И. Столярова, Д. П. Шашкин, Зап. Всесоюз. минер. общ., т. 101, в. 4, т. 2, 465 (1972). ² Д. П. Шашкин, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 195, № 2 (1970); т. 182, № 4 (1968); т. 189, № 3 (1969). ³ Ю. К. Егоров-Тисменко, А. Е. Гуцина и др., ДАН, т. 202, № 1 (1972). ⁴ Ю. К. Егоров-Тисменко, М. А. Симонов, Н. В. Белов, ДАН, т. 210, № 3 (1973). ⁵ Ю. К. Егоров-Тисменко, Ю. М. Барышников и др., ДАН, т. 208, № 5 (1972). ⁶ P. B. Moore, T. Araki, Am. Mineral., v. 59, № 1-2, 60 (1974). ⁷ L. F. Aristarian, R. C. Erd, G. D. Eberlein, *ibid.*, v. 59, № 1-2, 66 (1974). ⁸ H. Morimoto, Mineral. J. (Japan), v. 2, 1 (1956).