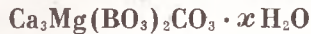


А. В. ЧИЧАГОВ, М. А. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА САХАИТА



Минерал сахаит — карбонатоборат кальция и магния — обнаружен в магнезиальных скарнах Сибири и впервые под этим названием описан в (1). На основе интерпретации порошкограммы, ИК-спектра и химического анализа в (2) предложен вариант структуры сахаита. Однако неоднозначность определения федоровской группы, (ф.г.) отсутствие координат атомов, межатомных расстояний и R -фактора делали целесообразным постановку полного структурного исследования на основе дифракционного материала от монокристалла.

Согласно (1, 2) решетка сахаита кубическая гранецентрированная; вероятные ф.г. $Fm\bar{3}m$, $F432$, $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}$ и $F23$; содержание ячейки: $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_{16}(\text{CO}_3)_4(\text{VO}_3)_{28}\text{Cl}_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Нами исследован синтетический аналог сахаита, полученный И. Я. Некрасовым в гидротермальных условиях в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (3). На автоматическом дифрактометре РІ «Синтекс» уточнен параметр кубической F -решетки кристаллов сахаита ($a_0=14,690\pm 0,003$ Å) и получен массив экспериментальных интенсивностей (($2\theta : \theta$)-метод; переменная скорость сканирования 4–24 град/мин; Мо $K\alpha$ -излучение; плоский графитовый монохроматор; $h > k > l$, $h_{\text{max}}=22$; 231 ненулевой рефлекс).

Погасания рефлексов $00l$ ($0k0$, $h00$) с $l \neq 4n$ однозначно фиксируют ф.г. $F4_132=O^4$.

Пересчет химического анализа синтезированного сахаита по методу Хейя (4) с учетом кратности позиций в ф.г. $F4_132$ приводит к идеализированной формуле $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_{16}\text{V}_{32}\text{C}_{16}\text{O}_{144}$ ($=96+48$), или при $Z=16$ $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{VO}_3)_2\text{CO}_3$ ($\rho_{\text{вкп}}=2,77$ г/см³; $\rho_{\text{рент}}=2,72$ г/см³).

Ф.г. $F4_132$ идеально соответствует количеству и сортности атомов в ячейке сахаита, располагая следующими точечными позициями (указаны кратность, симметрия и координаты первой точки):

96 : h	1	($xyz; \dots$)
48 : g	2	($x, 1/4-x, 1/8; \dots$)
48 : f	2	($x00; \dots$)
32 : e	3	($xxx; \dots$)
16 : d	32	($3/8, 5/8, 5/8; \dots$)
16 : c	32	($1/8, 1/8, 1/8; \dots$)
8 : b	23	($1/2, 1/2, 1/2; \dots$)
8 : a	23	($000; \dots$)

Найденные из трехмерной функции Патерсона атомы Са располагаются в (48 : f). Атомы Mg попадают в любой из двух шестнадцатикратных комплексов, различающихся только сдвигом начала на $1/2$ ребра куба.

На распределении электронной плотности, рассчитанном по атомам Са и Mg, более мощные пики (кроме кальциевых и магниевых) соответствуют второму шестнадцатикратному комплексу, который могут занимать только

атомы С; каждый пик Mg и С, вследствие ярко выраженной псевдосимметрии, окружен и по октаэдру, и по треугольнику одновременно. «Октаэдрическая» система пиков сопоставляется с атомами кислорода в удвоенной 96-кратной позиции; вторая система — с атомами кислорода в удвоенной 48-кратной позиции.

Выбор для атомов Mg любой из двух 16-кратных позиций (вторая остается для атомов С) ведет к однозначной фиксации позиций атомов кислорода — общего 96-кратного комплекса (октаэдры вокруг магния) и частного 48-кратного (треугольники вокруг углерода).

Взаимное расположение MgO₆-октаэдров таково, что между тремя соседними октаэдрами создаются позиции для атомов В — комплекс (32 : e) — с треугольной координацией из атомов О.

Уточнение позиционных параметров и изотропных тепловых множителей для базисных атомов доведено до $R_{hkl}=6,9\%$ по 231 рефлексу (5,4% по 216 рефлексам).

Заключительные координаты атомов, межатомные расстояния и баланс валентных усилий сведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре сахита

Атом	Кратность	x/a	y/b	z/c	B_j
Ca	48	0,239	0,000	0,000	0,94
Mg	16	0,125	0,125	0,125	0,90
С	16	0,125	0,125	0,625	1,55
В	32	0,341	0,341	0,341	0,29
O ₁	48	0,186	0,064	0,625	3,38
O ₂	96	0,264	0,124	0,116	0,98
H ₂ O	2	0,250	0,250	0,250	2,28

Примечание. Молекулы H₂O статистически занимают восьмикратную позицию (8 : a).

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре сахита (Å)

Са-полиэдр				Mg-октаэдр			
Ca—O ₁ ¹	2,33 (2)	Ca—O ₂ ²	2,52 (2)	Mg—O	2,05 (6)	O ₂ —O ₂ ²	2,89 (3)
Ca—O ₂ ¹	2,42 (2)	Ca—O ₂ ³	2,59 (2)	O ₂ —O ₂ ¹	2,71 (3)	O ₂ —O ₂ ³	3,00 (6)
Среднее Са—О 2,47				Среднее О—О 2,90			
O ₂ ³ —O ₂ ⁴	2,40 (2)	O ₂ ⁴ —O ₂ ⁵	3,00 (2)	CO ₃ -треугольник		VO ₃ -треугольник	
O ₂ ⁴ —O ₂ ⁵	2,71 (2)	O ₁ ¹ —O ₂ ⁶	3,23 (2)	С—O ₁	1,28 (3)	В—О	1,39 (3)
O ₁ ¹ —O ₂ ⁵	2,86 (2)	O ₁ ² —O ₂ ⁵	3,72 (2)	O ₁ —O ₁ ¹	2,21 (3)	O ₂ —O ₂ ¹ *	2,40 (3)
O ₂ ⁶	2,86 (2)	O ₂ ² —O ₂ ⁶	3,96 (2)				
O ₂ ⁵ —O ₂ ⁵	2,89 (2)	O ₁ ¹ —O ₁ ²	4,12				

Примечания. 1) Звездочкой отмечены общие ребра Са-полиэдра и VO₃-треугольника. * в скобках указано количество приведенных расстояний.

Таблица 3

Баланс валентных усилий катионов в структуре сахита

Анион	Катион							
	Са			Mg	В	С	v_i	Δ
	I	II	III					
O ₁	—	0,293	0,293	—	—	1,333	1,92	-0,08
O ₂	0,213	0,262	0,293	0,333	1,00	—	2,10	+0,10

$$D = \frac{\sum \Delta}{\sum v_i} \cdot 100 = 4,5\% (^{\circ}).$$

Полиэдр вокруг кальция — восьмивершинник (деформированный томсоновский куб, рис. 1б). Са-полиэдры сцеплены между собой гранями или ребрами; у каждого Mg-октаэдра шесть общих граней с Са-полиэдрами; CO_3 -треугольники соединяются вершинами с Са-полиэдрами; VO_3 -треугольники имеют общие вершины с Mg- и Са-полиэдрами, ребра — с Са-полиэдрами. Архитектурная основа структуры — трехмерный ячеистый каркас из колонок Са-восьмивершинников (рис. 1а, 2а). В трех координатных направлениях чередуются ячейки I типа с четверками Mg-октаэдров, скрепленных

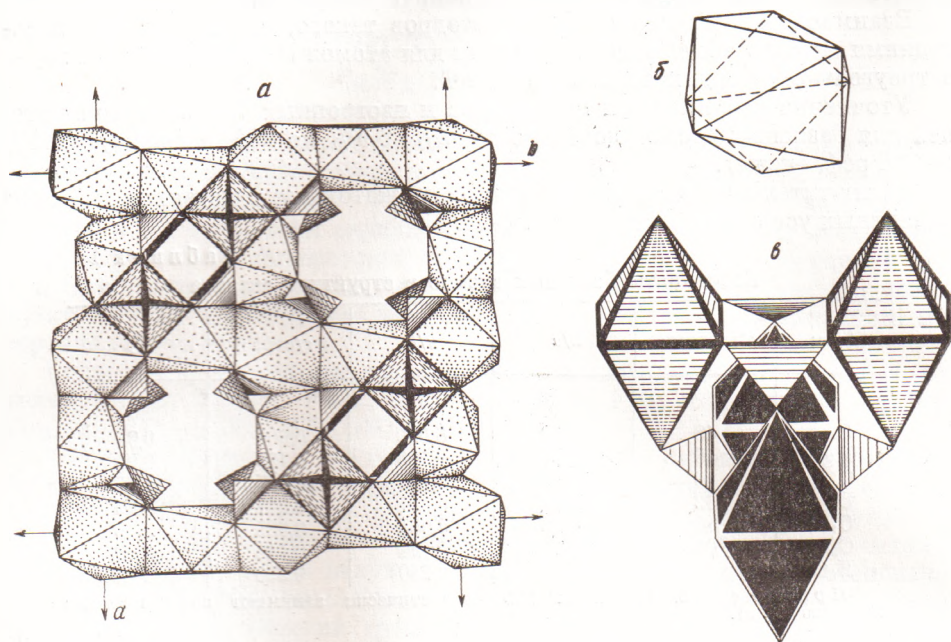


Рис. 1. а — структура сахайта. Проекция на плоскость ab сетки из Са-полиэдров на уровне $\frac{1}{4}$ и сопряженных с нею Mg-октаэдров, VO_3 - и CO_3 -треугольников, б — полиэдр вокруг кальция — восьмивершинник (деформированный томсоновский куб); в — четверка MgO_8 -октаэдров, скрепленных VO_3 -треугольниками

VO_3 -треугольниками (рис. 1б), и ячейки II типа с тетраэдрически расположенными CO_3 -треугольниками.

Структура сахайта показательным образом подчинена энантиоморфной ф.г. $O^4 = F4_132$ или, в более развернутой форме, $F4_1(4_3)32(2_1)$. Элементарный куб рассекают (прокалывают) 24 четверных винтовых осей: 12 правых 4_1 и 12 левых 4_3 . В сахайте все эти 24 оси материализованы: на каждую нанизаны колонки из поворачивающихся (этой осью) Са-полиэдров, по четыре на отрезок оси в пределах элементарного куба.

Подобно ряду других Са-структур (цементных) сахайт можно охарактеризовать как штабельную укладку балок в трех координатных направлениях (рис. 2а). Но если, например, в гранате-гроссуляре эти балки лишь перекрещиваются, то в сахайте каждый Са-полиэдр одновременно участвует в двух взаимно перпендикулярных колонках-балках (рис. 1а, 2б), что и делает общее число Са-полиэдров равным 48. Через каждый Са-полиэдр, помимо двух осей $4_1(4_3)$, вдоль третьего координатного направления проходит двойная поворотная ось, и с этой точки зрения структура сахайта включает в себя материализованный комплекс 4_2 по Шенфлису: вдоль оси 4_1 спираль из двойных осей (через каждый Са-полиэдр по одной взаимно перпендикулярной), еще две под углом 45° на общей грани взаимно повернутых Са-полиэдров (рис. 2б).

Характерная особенность структуры сахайта — наличие пустот в ячей-

ках I типа (максимальные размеры $3,7 \times 3,7 \times 3,7 \text{ \AA}^3$, горловина $\sim 2,5 \times 2,5 \text{ \AA}^2$) и в ячейках II типа (максимальные размеры $5,5 \times 5,5 \times 5,5 \text{ \AA}^3$).

Центры этих пустот совпадают с восьмикратными позициями ($8 : a$) и ($8 : b$), в которых могли бы находиться молекулы H_2O или атомы Cl (по данным химического анализа синтетический сахайт содержит 1,57% хлора). На распределениях электронной плотности в указанных позициях фиксируются пики, по мощности соответствующие атомам кислорода. Однако только малые пустоты удается заселить (статистически) двумя

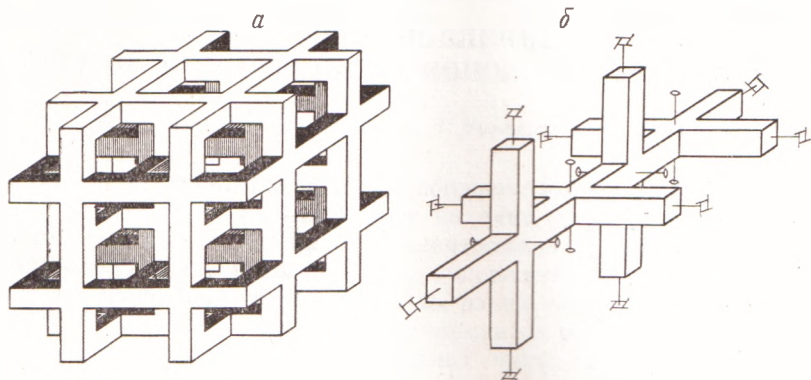


Рис. 2. *a* – Структура сахайта. Штабельная укладка кальциевых колонок-балок в трех координатных направлениях; *b* – «Материализованный» комплекс 4:2 (по Шенфлису). Каждый Са-полиэдр находится на пересечении двух взаимно перпендикулярных кальциевых колонок-балок

молекулами H_2O (R -фактор снижается на 0,05%); крупные пустоты не содержат ни атомов Cl, ни молекул H_2O (по R -фактору).

Наличие пиков электронной плотности на синтезах Фурье в восьмикратных позициях связано с обрывом рядов Фурье; эти пики хорошо проявились на специально рассчитанном «теоретическом» синтезе Фурье с использованием вычисленных F_{hkl} .

Таким образом, в синтетическом сахайте нет структурно локализованного хлора, несмотря на его присутствие в данных химического анализа; нет необходимости, следовательно, часть атомов кислорода заменять на гидроксильные группы. Поскольку атомы бора полностью заселяют свою 32-кратную позицию, развернутая формула сахайта $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{32}(\text{CO}_3)_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{BO}_3)_2\text{CO}_3 \cdot 0,125\text{H}_2\text{O}$ при $Z=16$.

Что касается природного сахайта, то в свете настоящего исследования следует признать неоправданным введение в формулу минерала Cl- и OH-ионов в качестве полноправных компонентов, равно как и сокращение количества атомов B до 28 на ячейку.

Все расчеты выполнены в ВЦ МГУ на БЭСМ-4М по программам «Кристалл»⁽⁵⁾.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность И. Я. Некрасову за предоставление кристаллов сахайта и постоянный интерес к работе; А. Б. Товбису и Е. Л. Белоконовой за содействие при организации расчетов.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Островская, Н. Н. Перцев, И. Б. Никитина, Зап. Всесоюзн. минералогич. общ., т. 95, № 2 (1966). ² И. В. Островская, Сборн. Новые данные о минералах СССР, Тр. минералогич. музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, в. 19 (1969). ³ И. Я. Некрасов, С. В. Малинко, ДАН, т. 210, № 6 (1973). ⁴ М. Н. Ней, Mineral. Mag., v. 25, N 8, 166 (1939). ⁵ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ⁶ Ю. А. Пятенко, Кристаллография, т. 17, № 4 (1972).