

Д. П. ШАШКИН, Г. А. СИДОРЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ФОСФУРАНИЛИТА  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 2 IV 1974)

Среди фосфатов уранила минералы кристаллохимической группы фосфуранилита занимают особое место прежде всего в силу неопределенности их состава и разнообразия предложенных для минералов группы кристаллохимических формул. Для самого фосфуранилита предложены формулы фосфата уранила, как не содержащего дополнительный катион —  $[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1), так и содержащего катион, представленный кальцием. При этом соотношения  $\text{Ca} : (\text{UO}_2) : \text{PO}_4$  в формульной единице, по данным различных авторов, варьируют в широких пределах: 0,5 : 3 : 2; 1 : 3 : 2; 1 : 4 : 2 (2).

Фрондел считает, что лучший химический анализ минерала дает формулу  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_7(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . В то же время, для Рb-аналога фосфуранилита — ренардита и Ва-аналога — бергенита формула дает соотношение компонентов 1 : 4 : 2. Дюмонтит, единственный член группы, для которого решена кристаллическая структура (3), характеризуется формулой  $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а девиндтит ставится под сомнение как самостоятельная минеральная разновидность в силу неопределенности (нестабильности) его состава (4).

Только решение кристаллической структуры фосфуранилита способно внести ясность в вопрос о кристаллохимической формуле минералов данной группы. При этом одной из основных трудностей рентгеноструктурного анализа минерала является практическое отсутствие надежного химического анализа. Не вдаваясь в причины последнего явления (загрязнение другими фосфатами, тесно ассоциирующими с фосфуранилитом, или действительные вариации состава), мы предприняли попытку решения кристаллической структуры минерала по его монокристалльным образованиям.

Объектом исследования послужили кристаллы фосфуранилита\* лимонно-желтого цвета, призматического габитуса с удлинением вдоль самого короткого ребра элементарной ячейки —  $a=13,75 \text{ \AA}$ . Минерал имеет совершенную спайность, перпендикулярную оси —  $b=15,95 \text{ \AA}$ ; двусный, оптически отрицательный, с небольшим углом оптических осей до  $10^\circ$ . Показатели преломления  $n_q=n_m=1,721$ ,  $n_p=1,690$  позволяют считать минерал промежуточным («средним») членом изоморфной серии фосфуранилита — ренардита.

Показатель преломления минерала	$n_q$	$n_m$	$n_p$
Фосфуранилит	1,691	1,689	1,656
Исследуемый минерал	1,721	1,721	1,690
Ренардит	1,738	1,735	1,715

Микроспектральный (лазерный) анализ зерен минерала показал содержание в нем: много U, P; Ca 0,5%; Рb 3,0%. Однако анализ не дает возможности составить химическую формулу. Параметры элементарной ячейки фосфуранилита хорошо согласуются с литературными (5):  $a=13,75 \pm 0,02$ ;  $b=15,95 \pm 0,02$ ;  $c=17,38 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . В элементарном объеме содержится 8 формульных единиц состава  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Измеренная плотность незначительно меньше расчетной:  $d=4,10 \text{ г/см}^3$  и  $\rho_x=4,14 \text{ г/см}^3$ .

\* Кристаллы для исследования предоставлены В. Г. Кругловой.

Вдоль основных кристаллографических направлений сняты развертки слоевых линий:  $0kl - 12kl, h0l, h1l; hk0$  и  $hk1$ . Анализ закономерных погасаний однозначно указывает на пространственную группу  $C22_1$ . Изучение кристаллической структуры фосфуранилита было начато фактически без истинной химической формулы. Расчет числа формульных единиц позволил сделать предположение, что наиболее вероятное соотношение  $UO_2 : PO_4$  равно  $3 : 2$  (число  $Z=8$ ), которое и положено в основу при дальнейшем исследовании структуры. Таким образом, была принята эмпирическая химическая формула фосфуранилита —  $Ca[(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_2] \cdot 6H_2O$ , которую нужно было подтвердить. Следовательно, необходимо было найти координаты атомов: 8 Ca, 24 U, 16 P, 112 O, 16 OH и 48  $H_2O$ .

Основную информацию о количестве урана в структуре фосфуранилита удалось получить из трехмерного распределения функции Патерсона, построенной в группе симметрии  $Cmcm$ . Наличие сильных максимумов  $(000)$  и  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$  соответствует центрировке плоскости  $hk0$ . Максимумы с координатами  $(\frac{1}{2}00)$  и  $(0\frac{1}{2}0)$  также объясняются векторами взаимодействия  $U-U$ , пик  $(\frac{1}{4}0\frac{1}{2})$  — взаимодействием  $U-U$ , связанных двойной осью. На синтезе функции Патерсона есть и ряд пиков меньшей интенсивности, но также отвечающих векторам  $U-U$  ( $U-P$ ). Интерпретация пиков межatomной функции Патерсона позволила локализовать 24 атома урана, расположенных в структуре фосфуранилита по трем восьмикратным позициям. Расположение атомов урана на двух уровнях по оси  $b$  ( $Y=\frac{1}{4}$  и  $Y=\frac{3}{4}$ ) хорошо согласуется с патерсоновским распределением и указывает на слоистый характер структуры минерала. Обсчет первого варианта модели фосфуранилита по найденным координатам атомов урана дал основание для дальнейших приближений к истинной модели кристаллической структуры минерала. Фактор недостоверности в этом случае равен 30,5%.

Второй ступенью в решении структуры фосфуранилита следует считать нахождение координат атомов фосфора и кальция\*. Максимумы, отвечающие атомам Ca и P, — довольно значительного веса на синтезе электронной плотности:

Ca	$x = 0,495$	P <sub>1</sub>	$x = 0,127$	P <sub>2</sub>	$x = 0,395$
	$y = 0,012$		$y = 0,290$		$y = 0,231$
	$z = 0,137$		$z = 0,197$		$z = 0,346$

Факторы недостоверности принятой модели снизились до  $R_{hkl}=28,1\%$  с учетом U и Ca и  $R_{hkl}=25,3\%$  по U, Ca и P.

Третий, и наиболее сложный, этап в решении структуры фосфуранилита состоял в поиске легких атомов кислорода и молекул воды. Расчет синтезов электронной плотности показал, что ряд максимумов можно интерпретировать как атомы кислорода. Более четкая идентификация пиков электронной плотности удалась лишь на разностных синтезах. Координаты независимых атомов приведены в табл. 1, по ним рассчитаны межatomные расстояния в структуре фосфуранилита (табл. 2). Баланс валентности, рассчитанный с учетом межatomных расстояний, указан в табл. 3.

Уран в структуре фосфуранилита имеет координацию двух типов: одна третья часть урана (8 атомов) находится в восьмерной координации, а две третьих (16 атомов) в семерной. В первом случае по экватору вокруг урана лежат шесть, а во втором пять атомов кислорода. Фосфор занимает довольно правильный тетраэдр. Координационные полиэдры урана и тетраэдры фосфора образуют бесконечные слои  $[(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_2]_n^{2n}$ , перпендикулярные оси  $b=15,95$  Å на высоте  $Y=\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$ . Связь урановых полиэдров с фосфорными тетраэдрами проходит через общие ребра и вершины, причем одна из вершин фосфорных тетраэдров обращена в сторону межслоевого пространства и не связана с урановыми многогранниками (рис. 1). В слое уранильные полиэдры образуют цепочки, направленные по оси  $a=13,75$  Å. В межслоевое пространство входят атомы Ca и, по-ви-

\* Статистическое размещение небольшого количества свинца по тем же позициям, что и кальция, не приводит к положительному эффекту.

Таблица 1

## Координаты базисных атомов фосфуранилита

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_j$
U <sub>1</sub>	0,121	0,246	0	-0,18	O <sub>6</sub>	0,219	0,249	0,146	-2,35
U <sub>2</sub>	0,383	0,205	0,110	-0,26	O <sub>7</sub>	0,125	0,265	0,282	-3,63
U <sub>3</sub>	0,140	0,271	0,399	-0,06	O <sub>8</sub>	0,125	0,394	0,182	0,06
Ca	0,495	0,012	0,137	-0,68	O <sub>9</sub>	0,360	0,085	0,113	-3,61
P <sub>1</sub>	0,127	0,290	0,197	-0,41	O <sub>10</sub>	0,360	0,330	0,109	-4,19
P <sub>2</sub>	0,335	0,231	0,346	-0,33	O <sub>11</sub>	0,467	0,279	0,393	-2,39
O <sub>1</sub>	0,158	0,145	0,014	-2,78	O <sub>12</sub>	0,395	0,131	0,360	-1,95
O <sub>2</sub>	0,138	0,350	0,015	-2,92	O <sub>13</sub>	0,376	0,259	0,262	-3,94
O <sub>3</sub> (OH)	-0,030	0,240	0,015	-2,69	O <sub>14</sub>	0,138	0,388	0,394	-1,20
OH <sub>4</sub> (OH)	0,281	0,250	0,015	-4,04	O <sub>15</sub>	0,137	0,157	0,391	-4,24
O <sub>5</sub>	0,031	0,259	0,016	-4,03	O <sub>16</sub>	0,283	0,234	0,381	-0,06

Таблица 2

## Межатомные расстояния в структуре фосфуранилита (Å)

U <sub>1</sub> -полиэдр	U <sub>2</sub> -полиэдр	U <sub>3</sub> -полиэдр
U <sub>1</sub> — O <sub>1</sub> = 1,71	U <sub>2</sub> — O <sub>9</sub> = 1,76	U <sub>3</sub> — O <sub>14</sub> = 1,87
U <sub>1</sub> — O <sub>2</sub> = 1,67	U <sub>2</sub> — O <sub>10</sub> = 2,02	U <sub>3</sub> — O <sub>15</sub> = 1,82
Ср. U <sub>1</sub> — O = 2,37	Ср. U <sub>2</sub> — O = 2,50	Ср. U <sub>3</sub> — O = 2,29
O — O = 3,04	O — O = 2,98	O — O = 2,95
P <sub>1</sub> -полиэдр	P <sub>2</sub> -полиэдр	Ca-полиэдр
P <sub>1</sub> — O = 1,63	P <sub>2</sub> — O = 1,58	Ca — O = 2,53
O — O = 2,66	O — O = 2,57	

Таблица 3

## Баланс валентности в структуре фосфуранилита \*

АТОМ	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	Ca	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	Σ
O <sub>1</sub>	1,99	--	--	--	--	--	1,99
O <sub>2</sub>	1,99	--	--	--	--	--	1,99
O <sub>3</sub> (OH) **	0,26	0,34	0,30	--	--	--	1,00
O <sub>4</sub> (OH)	0,26	0,34	0,30	--	--	--	1,00
O <sub>5</sub>	0,44	--	0,62	--	1,25	--	2,33
O <sub>6</sub>	0,44	0,54	--	--	1,25	--	2,23
O <sub>7</sub>	--	--	0,62	--	1,25	--	1,87
O <sub>8</sub>	--	--	--	0,50	1,25	--	1,75
O <sub>9</sub>	--	1,65	--	0,50	--	--	2,15
O <sub>10</sub>	--	1,95	--	--	--	--	1,95
O <sub>11</sub>	0,44	0,54	--	--	--	1,25	2,23
O <sub>12</sub>	--	--	--	0,50	--	1,25	1,75
O <sub>13</sub>	--	0,54	--	--	--	1,25	1,79
O <sub>14</sub>	--	--	1,45	0,50	--	--	1,95
O <sub>15</sub>	--	--	1,75	--	--	--	1,75
O <sub>16</sub>	0,44	--	0,62	--	--	1,25	2,31
	6	6	6	2	5	5	30,04

\* Расчет велся с учетом средних расстояний катион — анион, причем для урановых полиэдров уранильные кислороды учитывались отдельно от экваториальных.

\*\* Расчет OH-групп проведен на основе общего анализа баланса валентностей и наиболее вероятного размещения их в структуре фосфуранилита.

димому, Рb и молекулы воды, причем часть воды находится в форме гидроксидов. Это заключение можно сделать анализируя таблицу баланса валентности (табл. 3) и характер связи в самом слое и между слоями. Следует заметить, что атомы кальция в структуре связаны с двумя кислородами от вершин фосфорных тетраэдров, не связанных с U в слое, и двумя

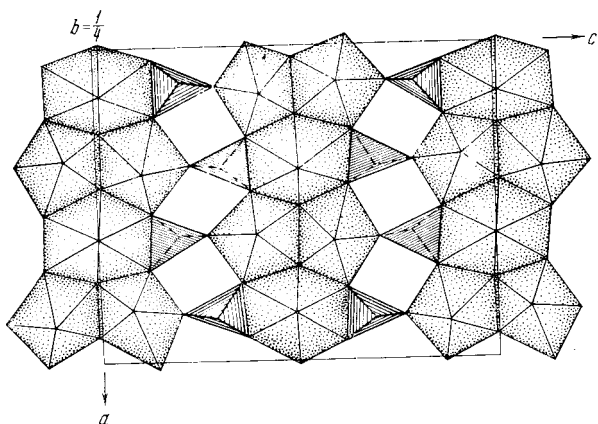


Рис. 1. Фосфуранилит. Уранильно-фосфорный слой.

уранильными кислородами из разных слоев. Остается невыясненным вопрос о положении воды в структуре. Разностные синтезы не дают надежной информации о координатах воды, а те пикки, которые существуют, не изменяют фактора недостоверности, который на заключительном этапе уточнения структуры по программе «Кристалл»<sup>(6)</sup> равен  $R_{hkl} = 15,7\%$ .

Фосфуранилито в ы й слой по своему строению имеет большое сходство с дюмонитовым [3]. Но следует сказать, что, по-видимому, полиэдры урана должны быть связаны между собой не молекулами воды, которые не могут связать уранильных групп, а ионами гидроксила, что более логично и следует из расчета баланса валентности.

Слоистое строение минерала хорошо согласуется с его кристалломорфологическими свойствами. Прежде всего это совершенная спайность по плоскости (010) — плоскости U—P-слоя и призматический габитус кристаллов, определяемый наличием в структуре (слое) цепочек уранильных полиэдров, параллельных оси *a*. Расшифрованная структура фосфуранилита позволила сделать некоторое заключение о кристаллическом строении всей кристаллохимической группы. Следует отметить однородную основную структурную единицу — уранил-фосфатный слой. В то же время укладка этих слоев друг относительно друга может быть различной, что имеет своим следствием формирование из таких слоев ромбической структуры фосфуранилита и моноклинной — дюмонита. Сам слой может претерпеть некоторые изменения, подтверждением чему является обнаружение в фосфуранилите трех типов уранил-полиэдров и двух типов — в дюмоните. Изменения U-полиэдра и межатомных расстояний могут быть связаны с замещением OH-ионов на O; вариации соотношения OH : O могут иметь следствием изменения содержания межслоевого катиона. Однако соотношения (UO<sub>2</sub>) : (PO<sub>4</sub>) должны быть стабильными, судя по структурам фосфуранилита и дюмонита.

Изложенное позволяет предположить образование полиморфных и политипных разностей на базе рассмотренной структуры.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. Г. Круловой за предоставленный для исследования материал, Н. В. Белову и М. А. Симонову — за ценные советы и замечания, сделанные в ходе выполнения данной работы.

Поступило  
15 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. Frondel, Am. Mineral., № 9—10, 756 (1950). <sup>2</sup> D. D. Hogarth, E. W. Muhiel, Am. Mineral., v. 39, 444 (1954). <sup>3</sup> I. Pirit-Meunier, A. Leonard, M. Van-Meersche, Bull. Acad. Roy. Belg. Bull. classe de Sci., 5 Ser., v. 48, № 8, 751 (1962). <sup>4</sup> V. Ross, Am. Mineral., v. 41, № 11—12, 915 (1956). <sup>5</sup> H. Strunz, Mineral Tabellen, 1957. <sup>6</sup> А. В. Товбис, В. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, ч. 1, в. 1, 1968.