

Д. П. ШАШКИН

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФРАНСВИЛЛИТА —
Ba[(UO₂)₂(VO₄)₂] · 5H₂O**

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

Деление ванадатов уранила на группы проведено в работе (1). Так, приняв за основу кристаллохимический подход, автор выделил три группы минералов: ромбические, моноклинные и триклинные ванадаты уранила*. Исследуемый образец представлял собой монокристалльные выделения в форме пластинок (материал предоставлен В. П. Роговой). Цвет минерала лимонно-желтый. Спайность совершенная по {001}. Оптически отрицательный. Твердость колеблется в пределах 2–2,5. Удельный вес 4,1 г/см³.

Химический анализ (аналитик Н. Н. Кузнецова) минерала проведен из навески 100 мг (вес. %): UO₃ 56,60; V₂O₅ 17,60; BaO 15,00; PbO 2,86; H₂O 8,80; Σ 100,86; при пересчете он позволил получить химическую формулу Ba[(UO₂)₂(VO₄)₂] · 5H₂O.

Катион бария в франсвиллите имеет самый большой радиус по сравнению с межслоевыми катионами других ванадатов уранила, вследствие чего параметры элементарной ячейки исследуемого минерала увеличились: $a=8,51\pm 0,01$; $b=10,46\pm 0,01$; $c=16,81\pm 0,02$ Å. В элементарной ячейке содержится 4 единицы состава Ba[(UO₂)₂(VO₄)₂] · 5H₂O, т. е. 4Ba; 8U; 8V; 48O; 20H₂O.

Таблица 1

Координаты базисных атомов франсвиллита

Атом	Кратность	Координаты			B _j
		x	y	z	
U	8	0,978	0,186	0,006	1,05
Ba	4	0	0,337	–0,250	1,62
V	8	0,346	–0,030	0,041	1,09
O ₁	8	0,432	0,097	–0,023	–1,12
O ₂	8	0,362	–0,007	0,139	–0,15
O ₃	8	0,151	0,163	0,016	2,14
O ₄	8	0,297	–0,201	0,018	1,12
O ₅	8	0,967	0,185	0,103	–0,98
O ₆	8	–0,016	0,190	–0,094	–2,38
H ₂ O ₍₁₎	8	0,740	0,251	–0,202	0,19
H ₂ O ₍₂₎	8	0,173	0,508	–0,188	0,12

Для получения экспериментального материала по лауэграммам было отобрано несколько пластинок франсвиллита объемом в тысячные доли кубического миллиметра. Съемка на Си-излучении без фильтра (10 ма, 35 кв) с кратными экспозициями в гониометре Вейсенберга. Вдоль оси $a=8,51$ Å сняты развертки слоевых линий $0kl-7kl$, а для приведения к общей шкале — $h0l$ и $h1l$. Наличие погасаний на вейсенбергограммах $0kl$ с

* Франсвиллит является Ba-членом кристаллохимической группы тюамунита. Кристаллическая структура решена для Pb-члена группы.

$k \neq 2n$; $h0l$ с $l \neq 2n$; $hk0$ с $h+k \neq 2n$ однозначно указывает на пространственную группу $Pbca$.

Интенсивности рефлексов оценивались по маркам почернения с шагом $\sqrt{2}$.

Решение структуры франсвиллита проведено методом тяжелого атома, роль которого играл U ($z=8$)*. Анализ трехмерного синтеза Патерсона дал координаты атомов урана и бария. Более легкие ванадий и кислород локализованы из разностных синтезов Фурье. Снижение R -фактора (фактора недостоверности) происходило постепенно: с учетом рассеивающей материи урана $R=39,3\%$; по урану и барию $R=29,8\%$; по урану, барию и ванадию $R=27,4\%$; по всей структурной модели $R_{hkl}=24,4\%$.

Уточнение полученной кристаллической модели выполнено методом наименьших квадратов по программе «Кристалл» на ЭВМ «М-222» (2). Координатам атомов (табл. 1) с индивидуальными

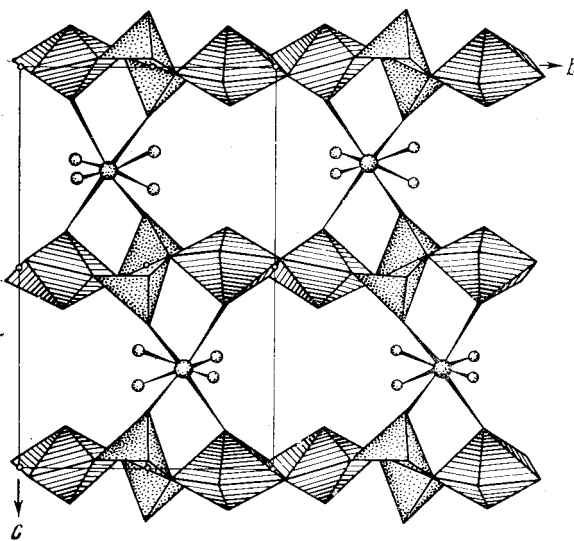


Рис. 2. Франсвиллит. Показано объединение уранильно-ванадиевых слоев в единую кристаллическую постройку

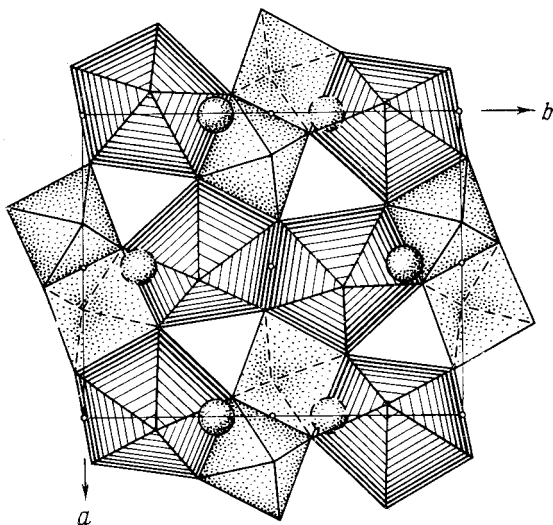


Рис. 1. Франсвиллит. Уранильно-ванадиевый слой. Координационный полиэдр урана — пентагональная бипирамида. Ванадий находится в тетрагональных пирамидах, связанных по общему ребру. Шарами показаны атомы Ва

тепловыми поправками отвечает фактор недостоверности $R_{hkl}=15,8\%$, рассчитанный по ~500 независимым ненулевым отражениям. Межатомные расстояния в структуре приведены в табл. 2. Баланс валентных усилий подтверждает (табл. 3), что анионная часть структуры франсвиллита следующая: атомы кислорода составляют координационные сферы урана и ванадия. Третий катион — барий связан лишь с независимыми атомами O_2 и O_6 одного слоя. Кроме того, барий окружается четырьмя молекулами воды (1-го типа)**. Пятая молекула H_2O (2-й тип) не входит в координационные полиэдры и связана лишь водородными связями. Термический анализ подтвердил, что в структуре франсвиллита вода находит-

* Решение кристаллической структуры франсвиллита было несколько облегчено благодаря кристаллохимическому сходству его с кюрьенитом.

** В соответствии с группой симметрии в структуре две молекулы воды с кратностью позиций 8 и одна — с кратностью 4.

В заключение автор благодарит В. П. Рогову за предоставленный для исследования материал, Н. В. Белова и Г. А. Сидоренко — за ценные советы и замечания в ходе выполнения данной работы.

Поступило
15 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Gesbron, N. Morin, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., v. 91, 453 (1968).
² А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., 1968. ³ В. П. Рогова, Г. А. Сидоренко, Н. Н. Кузнецова, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 95, в. 4 (1966). ⁴ S. Borine, F. Gesbron, Bull. Soc. frans. Mineral. et cristallogr., v. 94, № 1, 8 (1971).