

УДК 549.732

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

УТОЧНЕННАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
Са,Mg-КАРБОНАТОБОРАТА БОРКАРИТА
 $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$

Боркарит — Са, Mg-карбонатоборат обнаружен в контактово-метасоматическом месторождении Солонго Бурятской АССР и передан нам для исследования С. В. Малинко.

Кристаллическая структура минерала боркарита с валовым составом $4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ решена ($R_{hkl}=11,5\%$) Л. П. Соловьевой и В. В. Бакакиным ⁽²⁾. Первые химические анализы образцов боркарита из Солонго показали отличное соотношение $\text{CaO} : \text{MgO} = 2 : 1$, что и поставило вопрос об уточнении структуры боркарита.

Порошкограмма боркарита и параметры элементарной ячейки $a = 4,445 \pm 0,001$, $b = 17,843 \pm 0,003$, $c = 8,378 \pm 0,004$ Å, $\gamma = 101^\circ 94' \pm 0,02'$, уточненные на автодифрактометре РІ «Синтекс», хорошо согласуются с приведенными в ⁽²⁾.

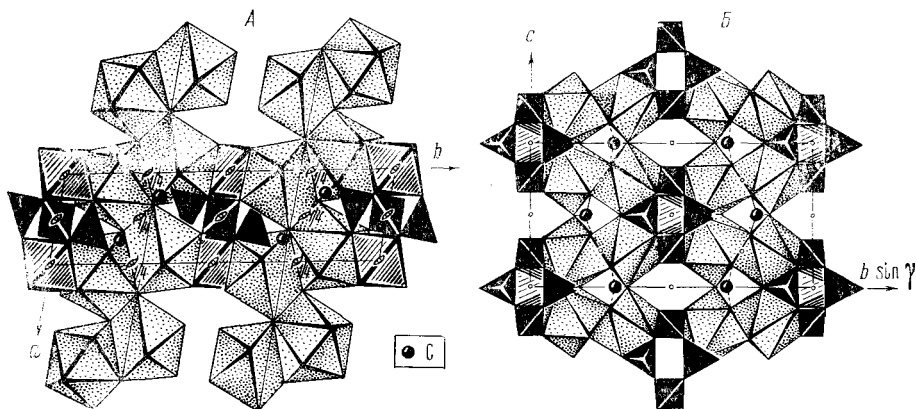


Рис. 1. Боркарит $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. А — проекция xy ; Б — проекция yz , пунктиром показаны (C—O)-связи

Экспериментальный материал для структурной расшифровки боркарита — 1620 независимых ненулевых отражений — зарегистрирован ($2\theta : \theta$)-методом с переменной скоростью сканирования 6–24°/мин на том же автодифрактометре РІ (Мо-излучение, плоский графитовый монохроматор, $-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 34$, $0 \leq l \leq 15$, $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,00 \text{ Å}^{-1}$). Пересчет ин-

тенсивностей в $|F_{hkl}|$ и все последующие расчеты выполнены на специализированной вычислительной системе ХТЛ «Синтекс».

Систематические погасания указывали на три возможные федоровские группы (ф.г.) $A2/m$, $A2$, Am . Выбор в пользу центросимметричной сделан по результатам трехмерной статистики интенсивностей.

Таблица 1

Боркарит $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$. Координаты базисных атомов, изотропные и анизотропные температурные факторы

АТОМ	x/a	y/b	z/c	B_j
Ca	0,1548 (1) 0,1554 (1) *	0,15531 (3) 0,1552 (3)	0,23368 (5) 0,2333 (3)	0,67 (1) 0,77
Mg	0	0	0	0,51 (3) 0,77
B ₁	0,500	0	0,2408 (4) 0,2405 (16)	0,55 (5) 0,59
B ₂	0,6181 (8) 0,6179 (21)	0,0949 (2) 0,0956 (5)	0	0,59 (5) 0,63
C	0,7509 (7) 0,7522 (18)	0,1954 (2) 0,1954 (4)	0,500	0,72 (5) 0,94
O ₁	0,3074 (5) 0,3067 (16)	0,0992 (1) 0,0986 (4)	0	0,65 (4) 0,71
O ₂	0,7203 (3) 0,7218 (11)	0,0549 (1) 0,0553 (3)	0,1426 (2) 0,1424 (9)	0,61 (3) 0,68
O ₃ (OH)	0,3095 (4) 0,3092 (12)	0,0415 (1) 0,0416 (3)	0,3391 (2) 0,3388 (8)	0,76 (3) 0,83
O ₄	0,6465 (4) 0,6486 (15)	0,2153 (1) 0,2154 (4)	0,3659 (2) 0,3658 (12)	1,42 (4) 1,61
O ₅ (OH)	0,8230 (5) 0,8231 (17)	0,1742 (1) 0,1740 (4)	0	0,74 (4) 0,87
O ₆	0,9617 (6) 0,9574 (23)	0,1566 (2) 0,1557 (6)	0,500	1,24 (5) 1,58

$$T = \exp \left[-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}klb^{*}c^{*}) \right]$$

АТОМ	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ca	0,85 (1)	0,58 (1)	0,59 (1)	0,08 (1)	-0,08 (1)	-0,04 (1)
Mg	0,46 (5)	0,36 (5)	0,73 (6)	0,04 (4)	0	0
B ₁	0,64 (9)	0,52 (8)	0,59 (10)	0,02 (7)	0	0
B ₂	0,51 (10)	0,59 (10)	0,66 (10)	0,04 (8)	0	0
C	0,68 (9)	0,61 (9)	0,86 (10)	-0,16 (7)	0	0
O ₁	0,55 (7)	0,64 (7)	0,77 (8)	0,09 (5)	0	0
O ₂	0,64 (5)	0,58 (4)	0,58 (5)	-0,01 (4)	-0,01 (4)	0,08 (4)
O ₃	0,78 (5)	0,82 (5)	0,71 (5)	0,28 (4)	0,11 (4)	-0,15 (4)
O ₄	1,68 (7)	1,02 (6)	1,59 (7)	-0,28 (5)	-0,88 (6)	0,48 (5)
O ₅	0,72 (8)	0,49 (7)	1,04 (8)	-0,01 (6)	0	0
O ₆	1,18 (9)	1,44 (9)	1,28 (9)	0,57 (7)	0	0

Примечания. 1) В скобках указаны стандартные отклонения. 2) Звездочкой отмечены координаты базисных атомов по (1).

Анализ трехмерной функции Патерсона подтвердил позиции восьми атомов Ca и двух атомов Mg, найденные в (2).

На трехмерном распределении электронной плотности, построенном с учетом выделенных атомов Mg и предварительно уточненного Ca, локализованы шесть атомов O, два атома B и атом C, координаты которых близки к найденным в (2).

Уточнение методом наименьших квадратов позиционных и тепловых параметров базисных атомов в полноматричном изотропном и анизотропном приближении доведено до $R_{hkl}=5,9\%$ и $R_{hkl}=4,1\%$ соответственно. Заключительные координаты базисных атомов с изотропными и анизотропными температурными поправками и отвечающие им межатомные расстояния (табл. 1 и 2) хорошо согласуются с полученными ранее (2).

Кристаллоструктурный анализ полученной модели структуры показал, что отмеченное ранее соотношение $\text{CaO} : \text{MgO} = 2 : 1$ может выполняться лишь при наличии атомов Mg во второй системе центров с координатами

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в структуре боркарита $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$

Ca-полиэдр			CO ₃ -треугольник
Ca—O ₁ 2,361 (1) 2,36 ₀ **	O ₁ —O ₂ 2,830 (3) * 2,82 ₅	O ₃ —O ₄ 3,162 (2) 3,15 ₈	C—O ₄ (II) 1,290 (3) 1,28 ₈
O ₂ 2,468 (2) 2,46 ₂	O ₃ 3,023 (2) 3,00 ₈	O ₆ 3,120 (3) 3,12 ₀	O ₆ 1,274 (4) 1,26 ₇
O ₃ 2,440 (2) 2,43 ₇	O ₄ 3,832 (2) 3,83 ₂	O ₄ —O ₄ ' 2,779 (3) 2,77 ₅	Среднее 1,285 1,28 ₁
O ₄ 2,493 (2) 2,49 ₇	O ₄ ' 3,462 (3) 3,46 ₄	O ₆ 3,217 (3) 3,24 ₅	O ₄ —O ₄ '' 2,284 (3) 2,24 ₄
O ₄ ' 2,441 (2) 2,43 ₁	O ₅ 2,759 (3) 2,76 ₈	O ₄ '—O ₆ 3,998 (3) 4,00 ₄	O ₆ (II) 2,213 (3) * 2,20 ₈
O ₄ '' 2,904 (2)	O ₂ —O ₃ 3,144 (2) 3,11 ₁	O ₄ '' 3,669 (3)	Среднее 2,224 2,22 ₀
O ₅ 2,515 (2) 2,51 ₄	O ₄ '' 3,488 (2)	O ₅ 2,959 (3) 2,96 ₀	
O ₆ 2,392 (1) 2,39 ₈	O ₅ 2,400 (2) 2,38 ₅	O ₄ ''—O ₅ 3,282 (2) O ₆ 2,213 (3) *	
Среднее 2,502 2,44 ₃	O ₆ 3,550 (2) 3,53 ₇	Среднее 3,160 3,22 ₉	

Mg-октаэдр	B-тетраэдры	
Mg—O ₁ (II) 2,000 (1) 1,98 ₉	B ₁ —O ₂ (II) 1,482 (2) 1,48 (9)	B ₂ —O ₁ 1,399 (4) 1,39 ₉
O ₂ (IV) 2,106 (2) 2,10 ₆	O ₃ (II) 1,484 (3) 1,48 ₇	O ₂ (II) 1,509 (3) 1,51 ₁
Среднее 2,071 2,06 ₇	Среднее 1,483 1,48 ₈	O ₅ 1,501 Среднее 1,483 1,48 ₀
O ₁ —O ₂ (IV) 2,830 (3) * 2,82 ₅	O ₂ —O ₂ ' 2,467 (2) 2,48 ₅	O ₁ —O ₂ (II) 2,454 (3) 2,45 ₆
O ₂ ' (IV) 2,978 (2) 2,96 ₅	O ₃ (II) 2,433 (2) 2,44 ₀	O ₅ 2,402 (3) 2,41 ₂
O ₂ —O ₂ ' (II) 3,469 (2) 3,74 ₄	O ₃ ' (II) 2,365 (2) 2,36 ₂	O ₂ —O ₅ (II) 2,400 (2) * 2,38 ₅
O ₂ '' (II) 2,390 (2) * 2,38 ₁	O ₃ —O ₃ ' 2,470 2,44 ₂	O ₂ —O ₂ '' 2,390 (2) * 2,38 ₅
Среднее 2,913 2,95 ₁	Среднее 2,422 2,42 ₂	Среднее 2,417 2,41 ₂

П р и м е ч а н и е. 1) В скобках арабскими цифрами указаны стандартные отклонения, римскими — количество расстояний. 2) Одной звездочкой отмечены общие ребра Ca-, Mg- и B-полиэдров, двумя звездочками — межатомные расстояния по (1).

(0 0 1/2). При задании дополнительного Mg в указанную позицию фактор расходимости возрос на 16 %, а следовательно, и для боркарита из Солонго соотношение $\text{CaO} : \text{MgO}$ должно быть 4 : 1. В соответствии с этим структурная формула боркарита $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$ аналогична установленной в (2) и на элементарную ячейку приходится $Z=2$ единицы указанного состава.

Вокруг катионов Ca семь ближайших атомов O отстоят на 2,361–2,515 Å при восьмом O на расстоянии 2,904 Å и при $\text{O}(\text{OII})-\text{O}(\text{OH})=2,213-3,998$ Å. При включении в координацию восьмого лиганда полиэдр Ca — искаженный томсоновский куб.

Катионы Mg находятся в октаэдрах с расстояниями $Mg-O=2,000-2,106 \text{ \AA}$ при $O-O=2,390-3,469 \text{ \AA}$.

Два сорта атомов В в структуре боркарита образуют кольцо $[B_4O_6(OH)_6]$ с симметрией $2/m$, угол $B_1-O_2-B_2=121^\circ,98(17)$. В B_1 -тетраэдре с симметрией 2 $B_1-O(OH)=1,482-1,484 \text{ \AA}$ при $O(OH)-O(OH)=2,365-2,470 \text{ \AA}$, в B_2 -тетраэдре (с симметрией m) $B_2-O(OH)=1,399-1,509 \text{ \AA}$ при $O(OH)-O(OH)=2,390-2,454 \text{ \AA}$.

В треугольниках вокруг атомов С расстояния $C-O=1,274-1,290 \text{ \AA}$ при $O-O=2,213-2,284 \text{ \AA}$.

Основу структуры боркарита составляют Са-слои — стенки, параллельные плоскости xz на уровнях $y=1/4$ и $3/4$ (рис. 1а); стенки образованы вы-

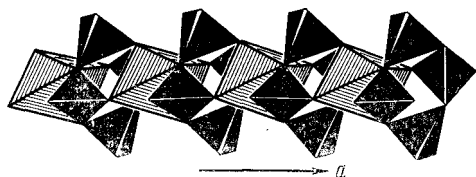


Рис. 2. Боркарит $Ca_4Mg[B_4O_6(OH)_6](CO_3)_2$. Фрагмент структуры. Колонка из Mg-октаэдров, сцементированных $[B_4O_6(OH)_6]$ -кольцами

тянутыми вдоль оси a зигзагообразными цепочками из связанных по ребрам Са-восьмигранников. Дискретные цепочки размножены зеркальными плоскостями и через вершины и ребра Са-полиэдров объединяются в единый двухслойный пакет — стенку, дополнительную жесткость которой придают CO_3 -треугольники (рис. 1б). Трансляционно-идентичные по a центросимметричные Mg-октаэдры

связаны кольцами $[B_4O_6(OH)_6]$ в характерные с перетяжками колонки (рис. 2) и объединяют Са-стенки в единый трехмерный каркас.

Авторы благодарны С. В. Малинко за любезно предоставленные кристаллы, Е. П. Железину за помощь в получении экспериментального материала, Ю. К. Егорову-Тисменко за участие в оформлении работы и В. В. Бакину за компетентное обсуждение ее результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Перцев, И. В. Островская, И. Б. Никитина, Зап. Всесоюз. мин. об-ва, т. 94, в. 2 (1965). ² Л. П. Соловьева, В. В. Бакин, ДАН, т. 180, № 6 (1968).