

шиеся в конце роста були парателлуриита, непосредственно перед отрывом от поверхности расплава.

Наблюдаемое периодическое расстояние света на примесях специальной формы при наличии вращения плоскости поляризации может, по-видимому, при соблюдении условий, о которых говорилось выше, служить одним из механизмов образования пунктирных треков в каналах и нитях самофокусировки света.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск

Поступило
9 I 1980

УДК 548. 736

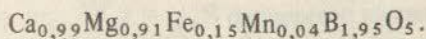
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

М.А. СИМОНОВ, Ю.К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО, Н.А. ЯМНОВА,
Е.Л. БЕЛОКОНЕВА, академик Н.В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО МОНОКЛИННОГО КУРЧАТОВИТА $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,86}\text{Fe}_{0,14})(\text{Mg}_{0,92}\text{Fe}_{0,08})[\text{B}_2\text{O}_5]_2$

Впервые моноклинный курчатовит обнаружен на одном из месторождений Северного Прибалхашья и описан в 1977 г. А.Д. Горшениным и др., (1). Было отмечено, что большая часть исследованных кристаллов природного курчатовита sdвойникованы, в связи с чем параметры элементарной ячейки минерала и его симметрия определены методами качания и Лауэ с двойника: $a = 12,19(7)$, $b = 10,95(5)$, $c = 5,59(2)$ Å, $\beta = 102(1)^\circ$. Ранее нами структурно изучены три разновидности курчатовитов: две синтетические моноклинные изоструктурные модификации — $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ (2) и $\text{CaMn}[\text{B}_2\text{O}_5]$ (3) и природный ромбический $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ (4).

Объект настоящего исследования — кристаллы моноклинного природного курчатовита из того же месторождения. Структурная расшифровка этих образцов представлялась интересной с точки зрения сравнения с ранее изученными синтетическими разновидностями, но также и для выяснения распределения в структуре атомов Fe и Mg. По данным микронзондового анализа в (1) приближенная формула моноклинного курчатовита



Для полного рентгеноструктурного исследования использован монокристалльный обломок $0,125 \times 0,15 \times 0,35$ мм, приклеенный по удлинению (в сечении, перпен-

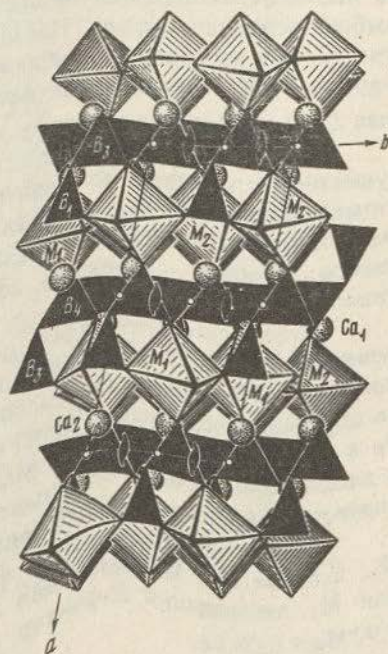


Рис. 1. Природный моноклинный курчатовит $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,86}\text{Fe}_{0,14})(\text{Mg}_{0,92}\text{Fe}_{0,08})[\text{B}_2\text{O}_5]_2$. Проекция xy

Таблица 1

Кристаллографические характеристики природных и синтетических курчатовитов

Соединение	Структурная формула	Параметры элементарной ячейки				Z	Ф.г.
		a, Å	b, Å	c, Å	γ		
Синтетический Mg-курчатовит	$\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$	12,331	5,489	11,092	101,58°	8	$P2_1/b$
Синтетический Mn-курчатовит	$\text{CaMn}[\text{B}_2\text{O}_5]$	12,455	5,643	11,430	102,36°	8	$P2_1/b$
Природный ромбический курчатовит	$\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$	36,292	5,491	11,120		24	$Pc2_1/b$
Природный моноклинный курчатовит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}_{0,14}) \cdot (\text{Mg}_{0,92}\text{Fe}_{0,08})[\text{B}_2\text{O}_5]_2$	12,450	5,514	11,145	104,13°	4	$P2_1/b$

дикулярном пучку Mo-излучения, $\mu r_{\max} = 0,16$). Параметры моноклинной ячейки минерала, уточненные на автоматическом дифрактометре P1 (табл. 1), близки к полученным ранее для природного (1) и синтетического (2) моноклинного курчатовитов. Отличны лишь углы моноклинности элементарных ячеек.

Подробный разбор геометрии моноклинной ячейки синтетического курчатовита в установке, приведенной в (2), и сопоставление с полученными данными показали, что оси выбранной нами для природного курчатовита ячейки связаны с соответствующими в (2) матрицей перехода 110/010/001, т.е. оси *b* и *c* выбраны аналогичным образом для обеих модификаций, а ось *a* природного курчатовита соответствует короткой диагонали ячейки синтетического. Пересчет параметров элементарной ячейки синтетического курчатовита привел к величинам: $a' = a - b = 12,52$, $b' = b = 5,489$, $c' = c = 11,092$, $\gamma' = 103,74^\circ$, т.е. сходным с соответствующими для природного. И это позволило при уточнении структуры минерала принять за исходные координаты базисных атомов из (2), пересчитанные с учетом иного выбора оси *a* по матрице 100/110/001. Уточнение выполнено методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R_{hkl} = 6\%$ на основе дифракционного материала — 3435 независимых ненулевых ($I \geq 1,96 \sigma I$) отражений, зарегистрированных 2θ : θ -методом на автодифрактометре P1 (MoK α -излучение, $\max \sin \theta / \lambda = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$).

Анализ результатов показал, что изотропные температурные факторы Mg существенно занижены по сравнению с температурными факторами других базисных атомов. Причем для Mg₁ величина B_j даже была отрицательной. Это наряду с данными о химическом составе заставляло предположить, что соответствующие позиции заняты атомами с большей эффективной рассеивающей способностью, чем у атомов Mg.

Уточнение факторов заполнения указанных позиций до $R_{hkl} = 5,1\%$ при фиксированных $B_j = 0,25 \text{ \AA}^2$, отвечающих атомам в позициях M₁ и M₂, подтвердило предположение о частичном замещении атомов Mg на Fe и Mn и позволило ориентировочно определить содержание Mg и Fe в данных позициях. Учитывая большее содержание Fe в образце по сравнению с Mn, а также близость их рассеивающих способностей, в дальнейших расчетах по уточнению состава позиций M₁ и M₂ использовались смешанные кривые атомного рассеивания Mg и Fe.

Соответствующий расчет факторов расходимости первоначально для позиции M₁, а затем для M₂ установил неодинаковость их заполнения атомами Mg и Fe: для M₁ наименьший R-фактор отвечает составу 0,86 Mg + 0,14 Fe, для M₂ — 0,92 Mg + 0,08 Fe.

Таблица 2

Координаты базисных атомов природного моноклинного курчатовита $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,14})(\text{Mg}_{0,92}\text{Fe}_{0,08})[\text{B}_2\text{O}_5]_2$ (над чертой) и синтетического $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ (под чертой)

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Ca ₁	0,58981 (4)	0,93362 (8)	0,37295 (4)	0,60 (1)
	0,5899	0,9330	0,3729	0,58
Ca ₂	0,09302 (4)	0,46114 (8)	0,38168 (4)	0,63 (1)
	0,0929	0,4608	0,3816	0,61
M ₁	0,26278 (5)	0,5108 (1)	0,12778 (6)	0,31 (1)
	0,2629	0,5104	0,1278	0,23
M ₂	0,76430 (6)	0,0096 (1)	0,12796 (6)	0,28 (1)
	0,7643	0,0102	0,1278	0,30
O ₁	0,4422 (1)	0,5513 (3)	0,3721 (2)	0,75 (2)
	0,4424	0,5523	0,3716	0,68
O ₂	0,9433 (1)	0,0723 (3)	0,3902 (2)	0,71 (2)
	0,9432	0,0740	0,3906	0,65
O ₃	0,4307 (1)	0,6151 (3)	0,0817 (2)	0,68 (2)
	0,4305	0,6138	0,0824	0,59
O ₄	0,0953 (1)	0,4133 (3)	0,1696 (2)	0,76 (2)
	0,0949	0,4136	0,1692	0,76
O ₅	0,9338 (1)	0,1314 (3)	0,0932 (2)	0,69 (2)
	0,9332	0,1303	0,0941	0,62
O ₆	0,7750 (1)	0,1730 (3)	0,4555 (2)	0,73 (2)
	0,7739	0,1731	0,4557	0,58
O ₇	0,7690 (1)	0,8664 (3)	0,3047 (2)	0,68 (2)
	0,7686	0,8650	0,3038	0,59
O ₈	0,2822 (1)	0,6744 (3)	0,3023 (2)	0,67 (2)
	0,2813	0,6749	0,3016	0,58
O ₉	0,2605 (1)	0,3580 (3)	0,4503 (2)	0,69 (2)
	0,2602	0,3563	0,4503	0,55
O ₁₀	0,5956 (1)	0,8817 (3)	0,1592 (2)	0,74 (2)
	0,5954	0,8827	0,1585	0,73
B ₁	0,8272 (2)	0,0384 (4)	0,3833 (2)	0,58 (3)
	0,8271	0,0372	0,3833	0,63
B ₂	0,3263 (2)	0,5284 (4)	0,3758 (2)	0,60 (3)
	0,3256	0,5269	0,3752	0,63
B ₃	0,9913 (2)	0,3647 (4)	0,1243 (2)	0,63 (3)
	0,9908	0,3637	0,1237	0,63
B ₄	0,4892 (2)	0,8412 (4)	0,1199 (2)	0,60 (3)
	0,5106	0,8415	0,1198	0,65

Таблица 3

Межатомные расстояния в структуре природного моноклинного курчатовита (Å)

Са-полиэдры		М-октаэдры		В-треугольники	
Са ₁ -О ₁	2,435 (2)	М ₁ -О ₃	2,092 (2)	В ₁ -О ₂	1,413 (3)
О ₃	2,349 (2)	О ₄	2,075 (2)	О ₆	1,363 (3)
О ₅	2,480 (2)	О ₆	2,168 (2)	О ₇	1,362 (3)
О ₆	2,533 (2)	О ₈	2,133 (2)	Среднее В ₁ -О	1,379
О ₇	2,470 (2)	О ₈	2,080 (2)	О-О	2,389
О ₇ 0	2,402 (2)	О ₉	2,110 (2)	В ₂ -О ₁	1,418 (3)
О ₁₀	2,480 (2)	Среднее М ₁ -О	2,110	О ₈	1,354 (3)
Среднее Са ₁ -О	2,450	О-О	2,984	О ₉	1,367 (3)
О-О	3,290			Среднее В ₂ -О	1,380
Са ₂ -О ₃	2,476 (2)	М ₂ -О ₅	2,088 (2)	О-О	2,390
О ₄	2,379 (2)	О ₆	2,109 (2)	В ₃ -О ₂	1,424 (3)
О ₄	2,551 (2)	О ₇	2,128 (2)	О ₄	1,355 (3)
О ₅	2,418 (2)	О ₇	2,093 (2)	О ₅	1,356 (3)
О ₅	2,408 (2)	О ₉	2,158 (2)	Среднее В ₃ -О	1,378
О ₈	2,522 (2)	О ₁₀	2,075 (2)	О-О	2,386
О ₉	2,416 (2)	Среднее М ₂ -О	2,108	В ₄ -О ₁	1,423 (3)
Среднее Са ₂ -О	2,453	О-О	2,981	О ₃	1,351 (3)
О-О	3,286			О ₁₀	1,360 (3)
				Среднее В ₄ -О	1,378
				О-О	2,385

Уточнение м.н.к. всей модели с учетом состава позиций М₁ и М₂ снизило R_{hkl} в изотропном и анизотропном приближениях до 4,6 и 3,4% соответственно. Заключительные координаты базисных атомов в сопоставлении с соответствующими для синтетического курчатовита, а также отвечающие им температурные факторы приведены в табл. 2. Анализ межатомных расстояний (табл. 3) показал, что атомы Са двух сортов, как и в синтетическом СаМg[B₂O₅], имеют семь ближайших О на расстояниях Са₁-О = 2,394–2,533 Å, Са₂-О = 2,379–2,551 Å. Восьмые О для Са₁ и Са₂ удалены на 3,08 и 2,91 Å соответственно. В (Mg, Fe)-октаэдрах в позициях М₁ и М₂: М₁-О = 2,075–2,168 Å, М₂-О = 2,075–2,158 Å. Четыре независимых В находятся в треугольниках и попарно объединены в две независимые пирогруппы [B₂O₅]⁴⁻ (углы В₁О₂В₃ = 109,4(2)°, В₂О₁В₄ = 103,5(2)°). Из табл. 3 отчетливо видно, что расстояния В до "мостиковых" атомов О₂ и О₁ в пирогруппе увеличены по сравнению с остальными.

В структуре природного моноклинного курчатовита (рис. 1), как и в ранее изученных синтетическом и ромбическом природном курчатовитах, выделяется одна и та же строительная единица – пакет толщиной ~6 Å по оси *a*; он составлен двумя параллельными сетками из М₁- и М₂-октаэдров, между которыми расположен гофрированный этаж из Са-семивершинников⁽²⁾ и диорто-3-группы [B₂O₅]. Связь осей моноклинного синтетического и ромбического курчатовитов разобрана в⁽⁴⁾. В соответствии с уточненными данными развернутую формулу природного моноклинного курчатовита следует писать в виде Са₂(Mg_{0,86}Fe_{0,14})(Mg_{0,92}Fe_{0,08})[B₂O₅]₂, с оговоркой, что часть Fe замещена атомами Mn.

В заключение авторы благодарят С.В. Малинко за предоставленные образцы минерала и Е.П. Железина за помощь в получении экспериментального материала.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило

ЛИТЕРАТУРА

7 I 1980

¹ А.Д. Горшенин, Н.Н. Перцев и др., ДАН, т. 236, № 5, 1203 (1977). ² О.В. Якубович, Н.А. Ямнова и др., ДАН, т. 228, № 4, 842 (1976). ³ О.В. Якубович, М.А. Симонов, Н.В. Белов, ДАН, т. 238, № 1, 98 (1978). ⁴ О.В. Якубович, М.А. Симонов и др., ДАН, т. 230, № 4, 837 (1976).