

ГУАНЬ Я-Сянь, В. И. СИМОНОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БАФЕРТИСИТА
 $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$

Участниками совместной китайско-советской геологической экспедиции Академий наук КНР и СССР Чжан Пэй-шанем и Е. И. Семеновым в 1959 г. ⁽¹⁾ на месторождении Байюнь-Обо (КНР) обнаружен новый силикат бария, железа и титана, названный по химическому составу бафертиситом (Ba, Fe, Ti, Si). Недавно этот же минерал обнаружен А. В. Степановым и Д. А. Минеевым в Казахстане.

В соответствии с химическим анализом М. Е. Казаковой первооткрыватели написали формулу бафертисита в виде $\text{BaFe}_2\text{TiSi}_2\text{O}_9$ и по оптическим данным предположили моноклинную симметрию минерала, хотя первые рентгенометрические данные Н. Г. Пиневиц указывали на ромбическую систему ⁽¹⁾.

Установленные нами по лауэграммам, снимкам качания и вращения лауэвская симметрия, а также параметры элементарной ячейки были: $2/m$; $a = 10,60 \text{ \AA}$; $b = 13,64 \text{ \AA}$; $c = 12,47 \text{ \AA}$; $\beta = 119^\circ 30'$. Экспериментальный материал: гониометрические развертки слоевых линий при вращении монокристалльных обломков (с линейными размерами $\sim 0,2 \text{ мм}$) вокруг осей a , b и c — получены (Мо-излучение) на интегрирующем гониометре системы Нониус. Неравномерное почернение в пределах дифракционного пятна, связанное с плохим качеством кристаллов, делало в данном случае использование интегрирующего механизма весьма существенным. Интенсивности рефлексов оценивались визуально по маркам почернений с интервалом $\sqrt{2}$. Для расшифровки структуры оказалось достаточно разверток экваториальных слоевых линий, на которых зафиксировано для зоны $0kl$ 136 независимых отражений $F_{\text{эксп}} \neq 0$ с $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,03 \text{ \AA}^{-1}$, для $h0l$ 235 с $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,13 \text{ \AA}^{-1}$ и для зоны $hk0$ всего лишь 58 с $\max \frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,08 \text{ \AA}^{-1}$. С-решетка Бравэ была установлена по погасаниям среди рефлексов общего типа hkl . Определившейся дифракционной группе $2/m C$ —/— соответствуют три федоровских: $C2/m$, $C2$ и Cm .

В моноклинной ячейке бафертисита с указанными параметрами, исходя из удельного веса 4,25 — 3,96, фиксируется $Z = 8$ формульных единиц $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, т. е. 128 атомов (без учета водорода). Небольшие изменения, внесенные в химическую формулу бафертисита ⁽¹⁾, вытекают из нашего структурного исследования.

Вследствие присутствия в минерале тяжелых атомов Ba ($Z = 56$) естественно было обращение к патерсоновским методам анализа. Первоначально проекция $p(x, z)$ разбиралась в предположении для электронной плотности $\sigma(x, z)$ плоской группы симметрии $p2$, что имеет место в случае двух федоровских групп ($C2/m$ и $C2$) из указанных трех возможных. Хотя позднее выяснилось, что истинная симметрия бафертисита Cm , а следовательно, плоская группа для $\sigma(x, z)$ снижается до $p1$, все же расположение атомов в проекции (x, z) оказалось близким к центросимметричному (псевдоцентр симметрии, но только на проекции).

За последнее время (²⁻⁴) при анализе сложных структур, в которых достаточно отчетливо выступает псевдосимметрия, успешно используется указанный Бюргером прием расчленения таких структур на субструктуру и дополняющую структуру (⁵). При расшифровке бафертисита выступающий

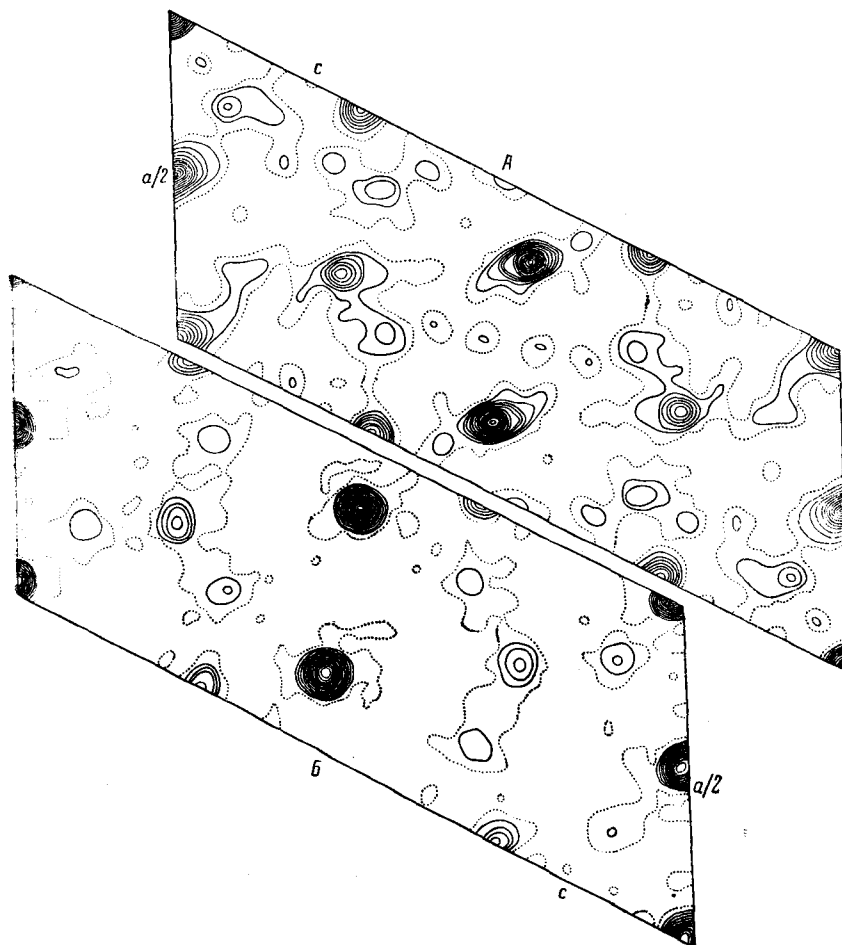


Рис. 1. А — центросимметричный вариант проекции $\sigma_i(x, z)$, полученный по методу (⁶); Б — заключительная проекция $\sigma(x, z)$ структуры бафертисита, плоская группа симметрии $p\ 1$

на $\sigma(x, z)$ псевдоцентр симметрии использовался самым существенным образом. Локализовав на патерсоновской проекции $\rho(x, z)$ вектор, который соответствует расстоянию между двумя атомами Ва, связанными псевдоцентром симметрии, далее мы применили методику определения знаков амплитуд по интегралам Фурье от функции минимализации (⁶).

Автоматическое вычисление функции минимализации второго ранга

$$M_2(r) = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^2 \cos 2\pi \mathbf{h} \mathbf{r}_0 \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}) - \left| \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}}^2 \sin 2\pi \mathbf{h} \mathbf{r}_0 \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}) \right| \right\},$$

взятие от нее интегралов Фурье для всех индексов $h0l$, которым соответствовали $F_{\text{эксп}} \neq 0$, передача полученных знаков коэффициентов Фурье экспериментальным модулям $|F_{h0l}|$ и расчет центросимметричного варианта $\sigma_i(x, z)$ выполнены в Вычислительном центре Московского университета

на машине «Стрела» по разработанным Б. М. Щедриным ⁽⁷⁾ программам. Получившаяся проекция приведена на рис. 1, где параллельно приводится заключительный (лишенный центра симметрии) синтез электронной плотности $\sigma(x, z)$. Сравнение показывает, что в случае бафертисита методика

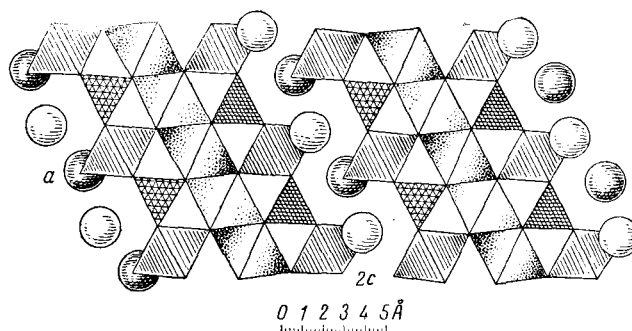


Рис. 2. План структуры бафертисита в полигональных полиэдрах (проекция вдоль оси b)

определения знаков структурных амплитуд по интегралам Фурье от функции минимализации ⁽⁶⁾ себя оправдала, даже при использовании центросимметричной $M_2(x, z)$, хотя на самой $\sigma(x, z)$ имеется лишь псевдоцентр симметрии. Основные черты структуры отчетливо выступают из $\sigma_i(x, z)$ (рис. 1 А).

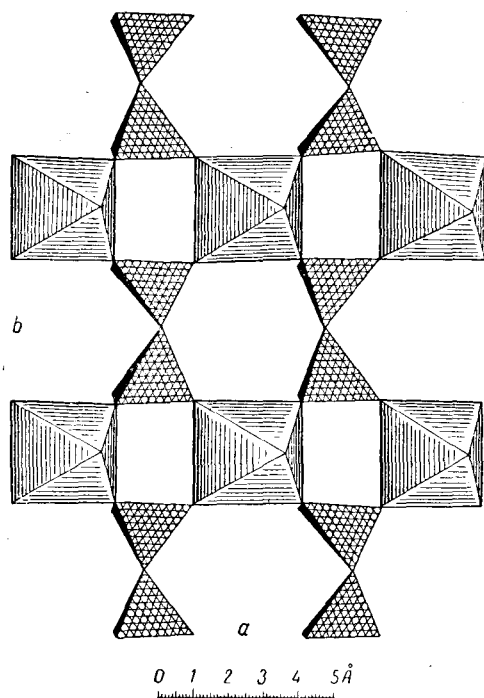


Рис. 3. Сетка из Ti-октаэдров и диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Для полного анализа с определением трех координат базисных атомов использовались и две другие проекции бафертисита. Достаточно резко выраженные в структуре псевдопериоды $a' = a/2$ и $b' = b/2$ (независим из них только один, второй при С-решетке является следствием первого) не позволили фиксировать по проекциям раздельно координаты всех базисных атомов, и поэтому в табл. 1 атомы разбиваются на пары с совпадающими двумя координатами при третьих, различающихся на половину трансляции (псевдопериод). Действительно, в проекциях $\sigma(x, z)$ и $\sigma(y, z)$ псевдопериоды a' и b' становятся истинными периодами (решетка С), а для проекции $\sigma(x, y)$ та же центрированность уменьшила число рефлексов до 58 независимых отражений, и из них всего 8 оказалось с нечетными индексами h и k .

Заключительные значения факторов расходимости по всем независимым и отличным от нуля рефлексам составили: $R_{0kl} = 15,3\%$ (температурная поправка $B = 0,8$), $R_{hol} = 16,6\%$ ($B = 0,55$) и $R_{hko} = 18,5\%$ ($B = 0,65$).

При пространственной группе Cm независимой частью ячейки охватываются 39 базисных атомов, из которых 25 занимают общие положения, а

14 сосредоточены в зеркальных плоскостях. Общее число координатных параметров, определяющих структуру, равно 101 ($25 \cdot 3 + 14 \cdot 2 - 2$; два параметра отпадают в результате отсутствия в структуре элементов симметрии, фиксирующих начало по осям a и c). В табл. 1 даны усредненные значения координат по парам атомов, связанных псевдотрансляциями.

Совершенная спайность по (001) бафертисита согласуется со слоистым характером структуры типа хрупких слюд с заменой Ca (K) на крупный

(и потому более рыхлый) Ва. В трехслойных пакетах (рис. 2) центральный слой целиком составлен из Fe-октаэдров (как в лепидомелане), однако главной особенностью бафертисита нужно считать две кольчуги, одевающие центральный слой пакета. В обычных слюдах кольчуги составлены из Si- и Al-тетраэдров, здесь же (рис. 3) в них участвуют Si и Ti в отношении 2 : 1, но наиболее существенно, что при этом Ti сохраняет обычную свою октаэдрическую координацию, а Si представлен диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, которые и выделены нами в формуле. Как было отмечено⁽⁸⁾ для ряда Zr, Ti(Nb, Ta)-силикатов, так и в бафертисите, каждый восьмой атом О валовой химической формулы не участвует в кремнекислородном радикале, т. е. играет в структуре роль, аналогичную OH.

Участие Ti в наружных сетках слюдяного пакета в роли, до некоторой степени противоположной роли катионов Ва и Fe, позволяет говорить о том, что в бафертисите мы имеем первый конкретный пример титаносиликата в том виде, в каком он представляется химику и минералогу, желавшим отчетливо увидеть Ti в анионной части формулы, где он играет роль, близкую к роли Si (Al). Почти во всех до сих пор структурно проанализированных Ti (Zr)-силикатах роль Ti (Zr) геометрически была подобна роли катионов Ca и Na и резко отлична от функции Si (Al).

Расстояние между пакетами в бафертисите $c \cdot \sin \beta = 10,8 \text{ \AA}$ близко к обычно характеризующему слюды. Группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ с углами, значительно меньшими 180° , здесь не отражают закономерностей «второй главы кристаллохимии силикатов»⁽⁸⁾, и их нужно считать реликтами сеток $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty$ из «первой главы», подобно тому, что в свое время так характерно проявилось в ильваите⁽⁹⁾.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
23 I 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. И. Семенов, Чжан Пэй-шань, Science Record, New Ser., 3, № 12 (1959). ² Р. П. Шибеева, Н. В. Белов, ДАН, 143, № 6, 1428 (1962). ³ Р. П. Шибеева, Н. В. Белов, ДАН, 146, № 4, 897 (1962). ⁴ С. J. A. Kempster, Helen D. Megaw, E. W. Radoslovich, Acta Crystallogr., 15, 10, 1005 (1962). ⁵ М. Бюргер, Структура кристаллов и векторное пространство, М., 1961, стр. 359. ⁶ В. И. Симонов, ДАН, 136, № 4, 813 (1961). ⁷ В. И. Симонов, Б. М. Щедрин, Кристаллография, 6, в. 3, 363 (1961). ⁸ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., 1961. ⁹ Н. В. Белов, В. И. Мокоеева, ДАН, 81, № 1, 187 (1951); Тр. Инст. кристаллогр., в. 9, 1954, стр. 47.