

УДК 548.313.25

МОДУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИТИПОВ ВИТЧИТА И РОДСТВЕННЫХ ПЕНТАБОРАТОВ

Н.А. Ямнова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва,
natalia-yamnova@yandex.ru

С.М. Аксенов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
РАН, Москва, aks.crys@gmail.com

Н.Н. Еремин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва,
neremin@geol.msu.ru

В работе представлен основанный на модулярном подходе кристаллохимический анализ природных и синтетических витчитоподобных пентаборатов. Структуры трех политипов витчита $\text{Sr}_2[\text{V}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, так же, как и витчитоподобных синтетических модификаций, построены из изолированных друг от друга трехслойных пакетов, образованных $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})$ -полиэдрами, связанными с обеих сторон борокислородными сетками. В-О-слои построены из пентагрупп $[\text{V}^2_2\text{V}^3_3\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$, образованных двумя В-тетраэдрами и тремя В-треугольниками. С позиций модулярного подхода рассмотрены структуры производных от витчита пентаборатов — волковскита, бирингучита, гоуерита и назинита. Фундаментальной строительной единицей (базовой структурой) пентаборатов является объемный блок с формулой $\{M[\text{V}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и метрическими характеристиками $a^* \sim 6.7\text{\AA}$, $b^* \sim 6.7\text{\AA}$, $c^* \sim 10.8\text{\AA}$, $\alpha^* \sim 105^\circ$, $\beta^* \sim 75^\circ$, $\gamma^* \sim 120^\circ$. Возможные базовые модели витчитоподобных политипных модификаций с симметрией $P\bar{1}$, $P11n$, $P12_1$ получены геометрическим построением гипотетических структур. Анализ межатомных расстояний и энергетическая оценка моделей с применением универсального набора параметров межатомных потенциалов определили наиболее вероятную базовую структуру. Разнообразие минеральных видов в рассмотренной группе пентаборатов связано с вариациями состава, симметрии блоков и способами их объединения в структуре.

В статье 7 таблиц, 6 рисунков, список литературы из 22 наименований.

Ключевые слова: модулярный подход, политипия, пентабораты, витчит, волковскит, бирингучит, гоуерит, назинит, структурная энергия.

Первые структурные исследования природного стронциевого пентабората витчита $\text{Sr}_2[\text{V}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, выполненные одновременно российскими (Руманова, Гандымов, 1971; Руманова и др., 1971) и американскими (Clark, Christ, 1971) авторами, выявили две полиморфные моноклинные модификации: *p*-витчит (пространственная группа, пр. гр. $P2_1$) и витчит (пр. гр. Aa). Структура высококальциевой разновидности *p*-витчита уточнена позднее (Расцветаева и др., 1993). В опубликованной недавно работе (Grice, Pring, 2012) приведены результаты уточнения структур новых находок моноклинных *p*-витчита и витчита (в данной работе витчита-1*M* и витчита-2*M*) и описание структуры триклинной модификации витчита-А (витчита-1*A*) (Kumbasar, 1979). К настоящему моменту изучены структуры 15 природных и синтетических витчитоподобных и производных от витчита пентаборатов, кристаллографические характеристики которых представлены в таблице 1.

Основу структур витчитоподобных соединений составляют изолированные друг от друга трехслойные пакеты (рис. 1), цент-

ральная часть которых представлена *M*-полиэдрами ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), объединенными в слои, с двух сторон которых располагаются борокислородные сетки. Строительными единицами сетки (рис. 2) являются пентагруппы $[\text{V}^2_2\text{V}^3_3\text{O}_8(\text{OH})]^{2-}$, образованные из двух В-тетраэдров и трех В-треугольников, один из которых является апикальным с ОН-группой в свободной вершине. Располагаясь перпендикулярно плоскости борокислородного слоя навстречу соседнему трехслойному пакету, апикальный В-треугольник делает слои полярными. Размножаясь лежащими в плоскости борокислородного слоя горизонтальными трансляциями, пентагруппы формируют девятичленные кольца тригональной конфигурации. В центре колец располагаются *M*-катионы, вокруг которых образуются полиэдры двух сортов: десяти- и одиннадцативершинники, жестко связанные с В-полиэдрами пентаборатных слоев по общим ребрам и граням. Свободная вершина *M*1-десятивершинника занята молекулой H_2O , а *M*2-одиннадцативершинник связан по общему (ОН)-ребру с дополнительным $\text{V}(\text{OH})_3$ -треугольником, изолиро-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики витчитоподобных пентаборатов

Соединение, формула	Пр.гр. Z	Параметры элементарной Матрицы перехода ячейки (Å, град.)						Параметры блока (Å, град.)		
		a	b	c	-1	0	0	a	b	c
		α	β	γ				α	β	γ
<i>p</i> -витчит $\{\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1$ 2	6.70 90.00	20.80 119.15	6.60 90.00	-1 1	0 0	0 1	6.70 103.8	6.73 73.9	10.89 121.1
Высоко-кальциевый <i>p</i> -витчит $\{(\text{Ca}, \text{Sr})[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1$ 2	6.686 90.00	20.614 119.17	6.594 90.00	-1 1	0 0	0 1	6.69 103.8	6.72 73.9	10.80 121.1
Витчит-1М $\{\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1$ 2	6.713 90.00	20.704 119.21	6.627 90.00	-1 1	0 0	0 1	6.71 103.8	6.75 73.9	10.85 121.0
Витчит $\{\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aa 4	20.86 90.00	11.738 92.10	6.652 90.00	0 0	-0.5 0.5	-0.5 -0.5	6.75 103.6	6.75 78.4	10.77 120.9
Витчит-2М $\{\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cc 4	6.607 90.00	11.713 92.00	20.685 90.00	-0.5 -0.5	-0.5 0.5	0 0	6.75 103.6	6.75 78.4	10.69 120.4
Витчит-1А $\{\text{Sr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$ 2	6.638 87.86	6.739 82.70	20.982 60.48	1 0	-1 1	0 0	6.74 105.9	6.74 75.9	10.90 121.0
$\{\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)	$P1$ 1	6.665 103.68	6.617 77.98	10.605 120.93	1 0	0 1	0 0	6.67 103.7	6.62 78.0	10.61 120.9
$\{\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)	$P1$ 1	6.544 76.66	6.606 88.48	10.596 60.94	1 0	-1 1	0 0	6.67 103.3	6.61 78.3	10.60 120.9
$\{\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\} \cdot \{\text{H}_2\text{O}\}$	$P2_1/c$ 4	6.530 90.00	19.613 119.21	6.530 90.00	-1 1	0 0	0 1	6.53 108.9	6.61 73.6	10.47 120.4
$\{\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\} \cdot \{\text{H}_2\text{O}\}$ (I)	$P\bar{1}$ 2	6.785 100.07	6.831 91.98	10.629 119.46	0 1	-1 1	0 0	6.83 102.0	6.86 79.9	10.63 120.6
$\{\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\} \cdot \{\text{H}_2\text{O}\}$ (II)	$P\bar{1}$ 2	6.781 102.55	6.901 91.51	9.737 119.72	0 1	-1 1	0 0	6.90 104.1	6.87 77.4	9.74 121.0
Волковскит $\{[\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_2 \cdot \{\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	$P1$ 1	6.50 95.68	23.96 119.6	6.62 90.59	0 -1	0 0	1 -1	6.62 102.2	6.60 78.4	10.53 121.1
Бирингучит $\{\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_2$	$P2_1/c$ 4	11.196 90.00	6.561 93.89	20.757 90.00	0 0.5	-1 0.5	0 0	6.56 95.4	6.49 85.9	10.41 120.4
Гоуерит $\{\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\} \cdot \{\text{B}(\text{OH})_3\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$ 4	12.882 90.00	16.360 121.62	6.558 90.00	0.5 0	0 0	0 1	6.44 103.5	6.56 75.3	8.52 121.6
Назинит $\{\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\} \cdot \{\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	$Pna2_1$ 4	12.015 90.00	6.518 90.00	11.173 90.00	0 0	-1 0.5	0 0.5	6.52 105.2	6.47 58.7	7.03 120.3

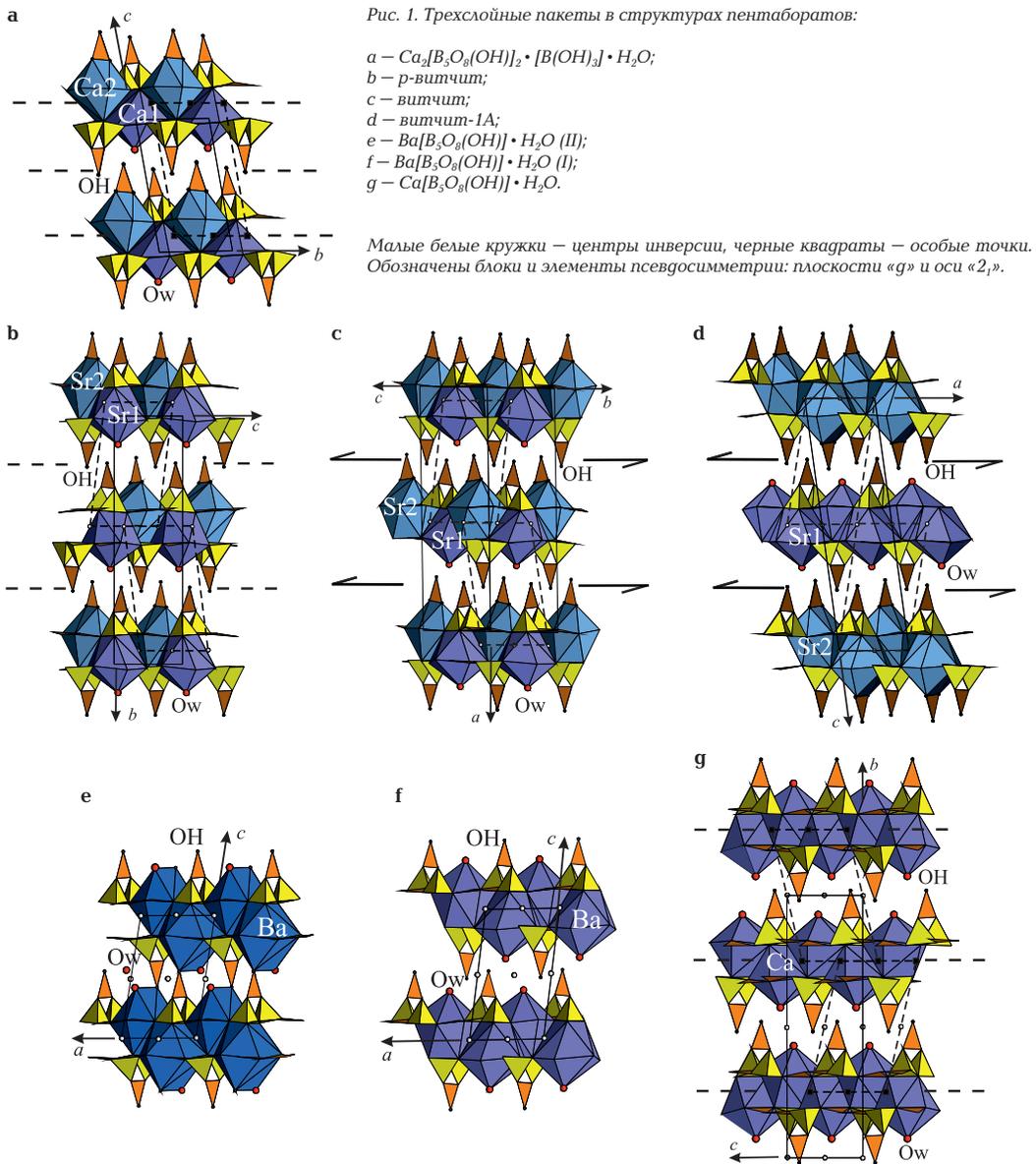
ваным от борокислородной сетки пакета. Вдоль вертикальных периодов трехслойные пакеты объединены только водородными связями, реализованными с участием молекул H_2O и OH-групп апикальных и дополнительных В-треугольников. Данная особенность кристаллической структуры витчитов объясняет возможность смещения и разворота соседних трехслойных пакетов друг относительно друга и, как следствие, образования политипов с близкими горизонтальными параметрами и различающимся в кратное число раз вертикальным параметром.

Кристаллохимические исследования минералов группы витчита и родственных ему природных и синтетических соединений, проведенные ранее (Расцветаева и др., 1993; Белоконева и др., 2000; Grice, Pring, 2012), продолжены нами в (Ямнова и др., 2009; Yamnova *et al.*, 2011) с использованием модулярного подхода (Ferraris *et al.*, 2004; Ямнова и др., 2008; Расцветаева, Аксенов, 2011). В качестве фундаментальной строительной единицы (модуля или базовой структуры) был выделен объемный блок с параметрами $a^* \sim 6.7\text{\AA}$, $b^* \sim 6.7\text{\AA}$, $c^* \sim 10.8\text{\AA}$, $\alpha^* \sim 105^\circ$, $\beta^* \sim 75^\circ$, $\gamma^* \sim 120^\circ$, состав которого отвечает формуле $\{M[V_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{[V(OH)_3]_2 \cdot H_2O\}_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$), где первая фигурная скобка соответствует содержанию пакета, а вторая — межпакетного пространства. Вариативность симметричной связи между атомами внутри блока и его состава, а также способы объединения отдельных блоков в структурах приводят к образованию политипов. Цель настоящей работы — поиск наиболее вероятной базовой модели витчитоподобных пентаборатов. Для возможных гипотетических структур, построенных на основе известной, проведено тестирование по межатомным расстояниям, а также последующая энергетическая оценка по результатам расчетов параметров межатомных потенциалов.

Особенности симметричной связи в структурах политипов витчита

Особенности симметричной связи в структурах витчитоподобных пентаборатов рассмотрены с позиций ОД-теории в работе Е.Л. Белоконевой и соавторов (Белоконева и др., 2000), где были выявлены элементы псевдосимметрии (центр инверсии в структуре моноклинного витчита и плоскость скользящего отражения в родственной витчиту структуре К,Са-пентабората волковскита), связывающие пары борокислородных слоев, принадлежащих одному пакету.

Проведенный позднее нами (Ямнова и др., 2009; Yamnova *et al.*, 2011) анализ показал наличие новых элементов псевдосимметрии, связывающих слои, принадлежащие соседним пакетам: «плоскость скользящего отражения (g)» (рис. 1а, б) и «винтовая ось второго порядка, 2_1 » (рис. 1с, д). Данные операции не являются кристаллографическими, поэтому заключены в кавычки. Вектор скольжения в обоих случаях равен $\sim 1/3T_d$, где $T_d \sim 11.7\text{\AA}$ — параметр b элементарной ячейки витчита. В структуре триклинного витчита-1А амплитуда сдвига соседних слоев иная и равна $\sim 1/4T_d$. Слои одного пакета во всех трех политипных модификациях витчита связаны центром инверсии, причем для моноклинных p -витчита (рис. 1б) и витчита (рис. 1с) это элементы псевдосимметрии, так как им не подчиняются расположенные в межпакетном пространстве изолированные $V(OH)_3$ -треугольники и молекулы H_2O , а в структуре триклинной модификации витчита-1А (рис. 1д) — истинные. В этом случае в структуре чередуются пакеты разного состава: с катионной начинкой из Sr1-десятивершинников, координированных молекулами воды, и из Sr2-одиннадцативершинников, координированных изолированными $V(OH)_3$ -треугольниками. Следует отметить, что в данной триклинной структуре сохраняется как элемент псевдосимметрии вертикальная плоскость скользящего отражения, расположенная перпендикулярно $T_d \sim 11.7\text{\AA}$ и нарушаемая изолированными $V(OH)_3$ -треугольниками и молекулами воды. В структуре моноклинного витчита, симметрия которого описывается пр. гр. Aa , данная плоскость является истинной. Также истинными элементами симметрии являются центры инверсии, связывающие слои как одного пакета, так и соседних, в структурах двух модификаций $Ba[V_5O_8(OH)] \cdot H_2O$ (II) (рис. 1е) (Белоконева и др., 2008) и $Ba[V_5O_8(OH)] \cdot H_2O$ (I) (рис. 1ф) (Pushcharovsky *et al.*, 2000). В структуре синтетического $Ca[V_5O_8(OH)] \cdot H_2O$ (рис. 1г) (Ямнова и др., 2003) слои соседних пакетов связаны центром инверсии, а слои одного пакета — плоскостью скользящего отражения, и в данном случае сохраняется истинная симметрия (пр. гр. $P2_1/c$). В ацентричной структуре синтетического Са-пентабората $Ca_2[V_5O_8(OH)]_2 \cdot [V(OH)_3] \cdot H_2O$ (рис. 1а) со смешанным заполнением межпакетного пространства (Ямнова и др., 2009) пара слоев одного пакета связана отмеченной выше плоскостью « g », но вектор скольжения в данном случае равен $\sim 1/2T_d$. Как и в случае витчитов, обеим операциям не подчиняются изолированные $V(OH)_3$ -треугольники и молекулы H_2O .



На рисунке 2 показано чередование и симметричная связь слоев, расположенных на четырех уровнях вдоль оси, перпендикулярной плоскости слоя в структурах трех политипов витчита (рис. 2*a, b, c*), волковскита (рис. 2*d*) (Расцветаева и др., 1992) и синтетического $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2*e*). Слои, принадлежащие одному трехслойному пакету, заключены на рисунке в квадратные скобки: в центральной части рисунка выделен один пакет, а в верхней и нижней частях – две половины соседних пакетов. На

этом же рисунке выделены модули-блоки $\{M[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{[\text{V}(\text{OH})_3], \text{H}_2\text{O}\}_2$ с псевдогексагональным сечением – триклинные «протоячейки», горизонтальные оси *a'* и *b'* которых ориентированы таким образом, что «апикальные» В-треугольники пентагрупп параллельны длинной диагонали ($T_d \sim 11.7\text{\AA}$) ромба. В выделенных блоках атомы занимают сходные позиции, отличия же заключаются в симметричной связи и заполнении межпакетного пространства внутри блока, а также способах объединения отдельных

Модулярное строение поли типов витчита и родственных пентаборатов

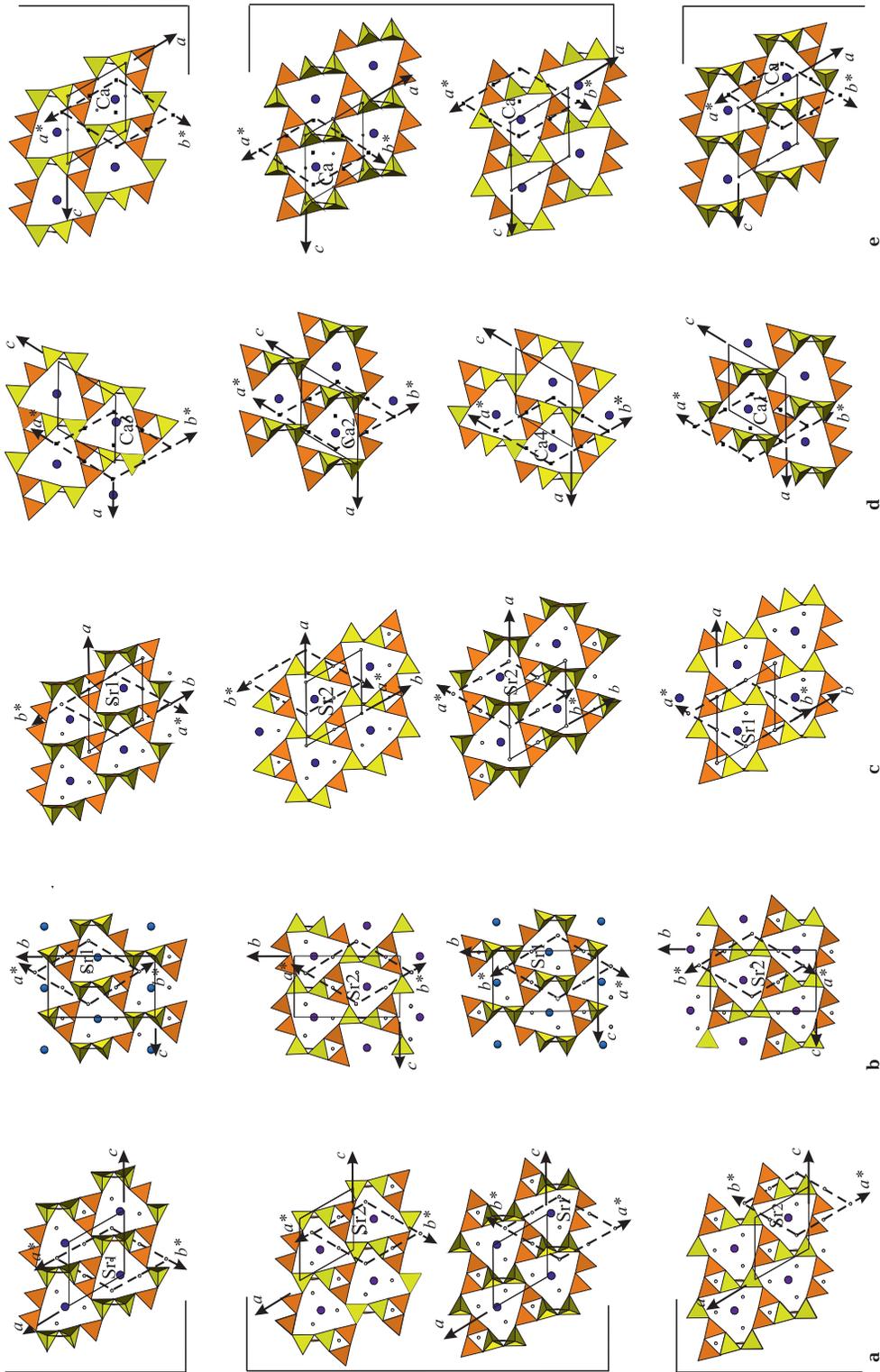


Рис. 2. Чередуяние борокислородных слоев на четырех уровнях в структурах пентаборатов: а – р-витчит; б – витчит; с – витчит-1А; d – волковскийт; e – $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_{10}(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Квадратными скобками обозначены слои, объединенные в пакеты, объединенные в пакеты. Пунктиром выделены блоки. Малые белые кружки – псевдо- (a, b) и истинные (c, e) центры инверсии, черные квадраты – особые точки.

блоков вдоль вертикальной оси. Узлы блока выбраны в псевдо- или истинных центрах инверсии (малые белые кружки на рисунках 1 и 2), а также в особых точках (малые черные квадраты на рисунках), привязанных к элементам симметрии, то есть равноудаленных от пар M -позиций и расположенных на соединяющих их прямых. Длина векторов a^* и b^* идентична горизонтальным трансляциям элементарных ячеек конкретных структур, а длина вектора c^* соответствует расстоянию между узлами, расположенными в соседних трехслойных пакетах. В структуре витчита-1А (рис. 1d; рис. 2c) и Ва-пентаборатов (рис. 1e, f) узлы блока совпадают с истинными центрами инверсии, в структурах моноклинных политипов – с псевдоцентрами инверсии (рис. 1b, c; рис. 2a, b). В структурах $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1a), волковскита (рис. 2d) и $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1g; рис. 2e) узлы блока выбраны в особых точках, распо-

женных на плоскостях скользящего отражения. Координаты (x, y, z) узлов, определенные для конкретных структур, явились основой для расчета матриц переходов от элементарной ячейки каждой структуры к триклинным блокам (модулям), метрические характеристики которых приведены в таблице 1.

Чередование борокислородных слоев на основе выделенных блоков в структурах витчитоподобных пентаборатов схематически изображено на рисунке 3, где гипотетические модели построены путем комбинаций истинных и псевдоэлементов симметрии при сохранении взаимного расположения фрагментов, аналогичного с реальными структурами. Пентагруппы борокислородных слоев, изображенные в виде треугольников на схеме, находятся на границах блоков и принадлежат трехслойному пакету. По симметричной связи атомов внутри выделенных блоков структуры витчитоподобных пентаборатов

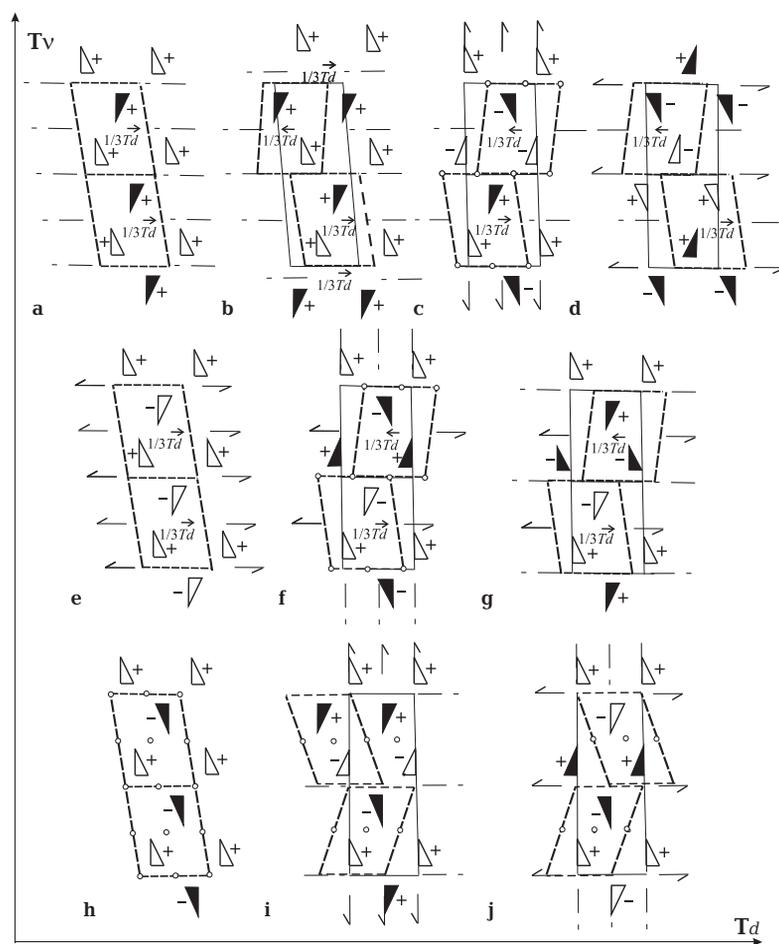


Рис. 3. Схематическое изображение симметричной связи слоев в структурах пентаборатов:

a – $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
b – волковскит;
c – р-витчит;
d – гипотетическая модель;
e – гипотетическая модель;
f – витчит и витчит-1А;
g – гипотетическая модель;
h – $\text{Va}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{Va}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I);
i – $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
j – гипотетическая модель.
Черные и белые треугольники – соответственно левые и правые фигуры (пентагруппы борокислородного слоя). Пунктиром выделены блоки, обозначены вертикальная (T_v) и диагональная (T_d) трансляции.

Таблица 2. Характеристика элементарных ячеек триклинных и моноклинных гипотетических моделей пентаборатов состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{V}(\text{OH})_3]$ (1-1, 1-2, 1-3, 1-4) и $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2-1, 2-2, 2-3, 2-4)

Параметры элементарной ячейки	Модель 1-1 Модель 2-1	Модель 1-2 Модель 2-2	Модель 1-3 Модель 2-3	Модель 1-4 Модель 2-4
a, Å	6.665	6.665	6.665	10.430
b, Å	6.617	6.617	6.617	11.738
c, Å	10.605	10.605	10.605	6.652
α , град.	103.68	90	90	90
β , град.	77.98	90	90	92.1
γ , град.	120.93	120.93	120.93	90
Симметрия	(i)	(i)	(n)	(2 ₁)
Матрица преобразования	x, y, z	x, y, z	x, y, z	x, y, z
координат атомов	-x, -y, -z	-x, -y, -z	x+1/2, y+1/2, -z	-x, y+1/2, -z

можно разделить на три типа. Первый тип — «плоскость скользящего отражения, g » реализован в структурах Са-пентабората $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3a), волковскита (рис. 3b), p -витчита (рис. 3c) и гипотетической модели (рис. 3d); второй тип — «винтовая ось второго порядка, 2₁» — в структурах моноклинного и триклинного витчитов (рис. 3f), а также двух гипотетических моделей (рис. 3e, g); третий тип — центр инверсии (i) — в структурах Ва-пентаборатов (рис. 3h), Са-пентабората $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3i) и гипотетической модели (рис. 3j). Вдоль оси (T_x), перпендикулярной к плоскости слоев, чередуются как трансляционно-идентичные блоки, так и связанные действием истинных элементов симметрии пространственных групп конкретных структур.

Геометрическое построение и тестирование возможных базовых моделей политипов витчита

Представленные на рисунке 3 (a, e, h) модели структур, построенных из связанных трансляциями T_x , T_y , T_z блоков, являются базовыми моделями витчитоподобных структур, при этом истинной симметрии (пр. гр. $P\bar{1}$) подчиняется базовая модель (рис. 3h) с однородным заполнением межпакетного пространства молекулами H_2O , реализованная в структурах двух модификаций (I, II) синтетического Ва $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и отмеченная Е.Л. Белоконовой с соавторами (Белоконова и др., 2000) как MDO-политип. Две другие модели обладают не кристаллографической (с трансляционной компонентой $\sim 1/3T_d$) симметрией « g » (рис. 3a) и «2₁» (рис. 3e), при этом первая модель реализована в исследованной нами (Ямнова и др., 2009) и впоследствии уточненной (Ямнова и др., 2012) структуре синтетического Са-пентабората $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8$

$(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а вторая является гипотетической.

Для определения вероятности образования MDO-политипов, симметрия которых подчинялось бы истинным пр. гр. $P\bar{1}$, $P11n$ и $P12_11$ (с трансляционной компонентой, равной $1/2T_d$ для моноклинных групп), построены модели структур соединений состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{V}(\text{OH})_3]$ и $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с однородным заполнением межпакетного пространства. В качестве исходной для моделей с симметрией (i) (пр. гр. $P\bar{1}$) и (n) (пр. гр. $P11n$) использованы метрические характеристики и координаты базисных атомов реальной структуры $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ямнова и др., 2009), в которой молекула H_2O и $\text{V}(\text{OH})_3$ -треугольник поочередно заменяют друг друга. Выбор в пользу данной модели обусловлен совпадением ее метрических характеристик с базовым блоком, а также сравнительно небольшим количеством параметров, что необходимо для дальнейшего проведения энергетической оценки. Основой моделей с симметрией (2₁) (пр. гр. $P12_11$) для соединений обоих составов послужили координаты атомов из (Clark, Christ, 1971), соответствующие половине объема ячейки ($a' = 1/2a = 10.4\text{Å}$) моноклинного витчита, в реальной структуре которого выделенный блок обладает не кристаллографической симметрией «2₁» с трансляционной компонентой $\sim 1/3T_d$ вдоль оси $b = 11.7\text{Å}$.

Характеристики элементарных ячеек построенных моделей приведены в таблице 2, преобразованные координаты атомов — в таблицах 3–6, «боковые» проекции гипотетических структур — на рисунке 4. Для моделей с симметрией (i) использованы два варианта элементарной ячейки: триклинной с «косыми» углами и «прямоугольной», для моделей с симметрией (n) и (2₁) — только «прямоугольной» моноклинной.

Таблица 3. Координаты атомов моделей (1-1, 1-2, 1-3) состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{V}(\text{OH})_3]$

Атом	x/a	y/b	z/c
Ca1	0.2300	0.2850	0.1150
B1	0.3320	-0.2000	0.1180
B2	-0.0950	0.6580	0.1610
B3	-0.2810	-0.0960	0.1740
B4	-0.3580	0.2130	0.1370
B5	-0.2230	-0.1850	0.3740
B6	0.1790	0.4070	0.4180
O1	-0.1010	-0.1550	0.1110
O2	0.5010	0.7290	0.1100
O3	-0.2050	0.1470	0.1520
O4	0.4020	0.0390	0.1330
O5	0.6900	0.4320	0.1250
O6	0.1080	0.6270	0.1060
O7	-0.0990	0.7090	0.3060
O8	-0.3260	-0.1040	0.3140
(OH)9**	0.1350	-0.5550	0.5510
(OH)10*	-0.2480	-0.1650	0.5070
(OH)11**	0.1340	0.5080	0.3360
(OH)12**	0.2760	0.2730	0.3480

Таблица 4. Координаты атомов моделей (2-1, 2-2, 2-3) состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c
Ca1	0.2300	0.2850	0.1150
B1	0.3320	-0.2000	0.1180
B2	-0.0950	0.6580	0.1610
B3	-0.2810	-0.0960	0.1740
B4	-0.3580	0.2130	0.1370
B5	-0.2230	-0.1850	0.3740
O1	-0.1010	-0.1550	0.1110
O2	0.5010	0.7290	0.1100
O3	-0.2050	0.1470	0.1520
O4	0.4020	0.0390	0.1330
O5	0.6900	0.4320	0.1250
O6	0.1080	0.6270	0.1060
O7	-0.0990	0.7090	0.3060
O8	-0.3260	-0.1040	0.3140
(OH)9*	-0.2480	-0.1650	0.5070
Ow	0.1700	0.3700	0.3380

Таблица 5. Координаты атомов модели (1-4) состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{V}(\text{OH})_3]$

Атом	x/a	y/b	z/c
Ca1	0.1100	0.0400	0.5300
Ca1-1	0.1100	0.5400	0.0300
B1	0.1500	0.3310	0.7240
B1-1	0.1500	0.8310	0.2240
B2	0.1900	0.4850	0.4850
B2-1	0.1900	0.9850	0.9850
B3	0.1500	0.2880	0.3650
B3-1	0.1500	0.7880	0.8650
B4	0.1900	0.6950	0.5140
B4-1	0.1900	0.1950	0.0140
B5	0.4100	0.5950	0.5000
B5-1	0.4100	0.0950	0.0000
B6	-0.4300	0.2100	0.0100
B6-1	-0.4300	0.7100	0.5100
O1	0.1300	0.2970	0.9190
O1-1	0.1300	0.7970	0.4190
O2	0.1300	0.4430	0.6780
O2-1	0.1300	0.9430	0.1780
O3	0.1500	0.2520	0.5690
O3-1	0.1500	0.7520	0.0690
O4	0.1500	0.4000	0.3220
O4-1	0.1500	0.9000	0.8220
O5	0.3300	0.4930	0.5060
O5-1	0.3300	0.9930	0.0060
O6	0.1300	0.5940	0.4240
O6-1	0.1300	0.0940	0.9240
O7	0.1500	0.2010	0.2330
O7-1	0.1500	0.7010	0.7330
O8	0.3300	0.6990	0.5050
O8-1	0.3300	0.1990	0.0050
(OH)9*	0.5300	0.5920	0.5070
(OH)9-1*	0.5300	0.0920	0.0070
(OH)10**	-0.5500	0.2100	0.0000
(OH)10-1**	-0.5500	0.7100	0.5000
(OH)11**	-0.3300	0.3000	0.0200
(OH)11-1**	-0.3300	0.8000	0.5200
(OH)12**	-0.3500	0.1100	0.0100
(OH)12-1**	-0.3500	0.6100	0.5100

Примечание. Здесь и далее в таблицах: * – OH-группа апикального В-треугольника В-О-сетки; ** – OH-группы дополнительного В-треугольника.

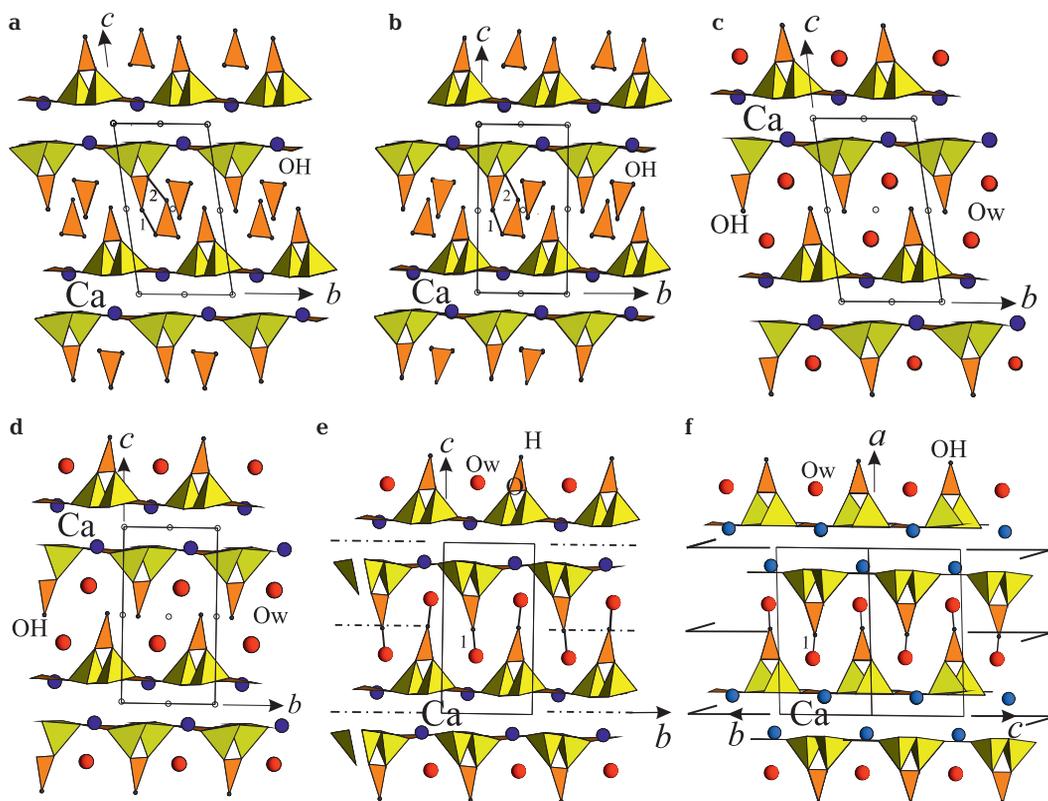


Рис. 4. Гипотетические модели структур пентаборатов соединения состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{B}(\text{OH})_3]$ и $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а – модель 1-1; б – модель 1-2; в – модель 2-1; д – модель 2-2; е – модель 2-3; ф – модель 2-4. Жирными линиями и цифрами (1, 2) обозначены «короткие» межатомные расстояния.

Структурная модель соединения $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{B}(\text{OH})_3]$ с двумя дополнительными В-треугольниками в межпакетном пространстве и симметрией (i) представляется маловероятной, так как в этом случае расстояния между ОН-вершинами изолированных $\text{B}(\text{OH})_3$ -треугольников и $\text{O}(\text{OH})$ -вершинами апикальных В-треугольников из соседнего трехслойного пакета (на рисунке отмечены жирными линиями и цифрами 1 и 2) оказываются слишком короткими: 1.78\AA и 1.93\AA для модели 1-1 (рис. 4а) и 1.66\AA и 1.77\AA для модели 1-2 (рис. 4б). Для моноклинных моделей соединения того же состава с симметрией (m) и (2_1) (на рисунке они не представлены) аналогичные расстояния равны 1.26\AA и 1.27\AA (модель 1-3), 1.45\AA и 1.52\AA (модель 1-4). Те же варианты построения гипотетических структур выполнены для соединения состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для триклинных моделей с симметрией (i) с «косой» и «прямоугольной» ячейкой межатомные расстояния не выходили за пределы стандартных значений (рис. 4с, д), а для моноклинных моделей с сим-

метрий (n) (рис. 4е) и (2_1) (рис. 4ф) расстояния между атомом кислорода молекулы воды и ОН-вершиной апикального В-треугольника оказались недопустимо малы: 1.78\AA для первой модели и 1.41\AA для второй. Таким образом, моноклинные модели с истинной симметрией 2_1 и n как базовые структуры маловероятны.

Теоретическое моделирование базовой структуры политипов витчита

Для энергетической оценки возможной базовой структуры витчитоподобных политипов был применен универсальный набор параметров межатомных потенциалов, оптимизированных для структурного моделирования боратов (Еремин, Урусов, 2013). В данной работе для разработки первичной модели потенциалов была выбрана максимально простая кристаллическая структура бората CaB_2O_4 , содержащая только треугольники BO_3 . На начальном этапе моделирования использовался следующий набор: помимо куло-

Таблица 6. Координаты атомов модели (2-4) состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c
Ca1	0.1100	0.0359	0.5256
Ca1-1	0.1100	0.5359	0.0256
B1	0.1500	0.3310	0.7240
B1-1	0.1500	0.8310	0.2240
B2	0.1900	0.4850	0.4850
B2-1	0.1900	0.9850	0.9850
B3	0.1500	0.2880	0.3650
B3-1	0.1500	0.7880	0.8650
B4	0.1900	0.6950	0.5140
B4-1	0.1900	0.1950	0.0140
B5	0.4100	0.5950	0.5000
B5	0.4100	0.0950	0.0000
O1	0.1300	0.2970	0.9190
O1-1	0.1300	0.7970	0.4190
O2	0.1300	0.4430	0.6780
O2-1	0.1300	0.9430	0.1780
O3	0.1500	0.2520	0.5690
O3-1	0.1500	0.7520	0.0690
O4	0.1500	0.4000	0.3220
O4-1	0.1500	0.9000	0.8220
O5	0.3300	0.4930	0.5060
O5-1	0.3300	0.9930	0.0060
O6	0.1300	0.5940	0.4240
O6-1	0.1300	0.0940	0.9240
O7	0.1500	0.2010	0.2330
O7-1	0.1500	0.7010	0.7330
O8	0.3300	0.6990	0.5050
O8-1	0.3300	0.1990	0.0050
(OH)9*	0.5200	0.5920	0.5070
(OH)9-1*	0.5200	0.0920	0.0070
Ow	0.3500	0.0710	0.5320
Ow-1	0.3500	0.5710	0.0320

Таблица 7. Параметры элементарных ячеек и структурная энергия ($E_{\text{ср}}$) гипотетических моделей $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Параметр	Модель 2-1	Модель 2-2	Модель 2-3 ₁	Модель 2-3 ₂
	(i)	(i)	(n)	(n)
a, Å	6.665	6.665	6.665	6.665
b, Å	6.617	6.617	6.617	6.617
c, Å	10.605	10.605	10.605	10.605
α , град.	103.68	90	90	103.68
β , град.	77.98	90	90	77.98
γ , град.	120.93	120.93	120.93	120.93
$E_{\text{ср}}$, эВ	-987.56	-955.86	-896.18	-938.33

новского взаимодействия всех ионов, учитывалось отталкивание катион-кислород и кислород-кислород, описываемые потенциалом Букингема. В результате серий тестовых расчетов обнаружилось, что, во-первых, взаимодействие В-О не поддается удовлетворительному описанию в рамках модели с формальными зарядами на атомах, а во-вторых, потенциал Букингема для этой пары атомов также неприменим, вследствие чего для описания В-О взаимодействия в упомянутой работе (Еремин, Урусов, 2013) был введен потенциал типа Морзе.

Для включения в расчет эффекта поляризации анионов была применена обобщенная модель для кислородов, а для дополнительной стабилизации валентных углов в координационных полиэдрах бора потребовалось введение дополнительных вкладов, описываемых трехчастичным гармоническим потенциалом. Оцененные путем тестовых процедур эффективные заряды на кислородах в CaB_2O_4 были перенесены без изменения в другое модельное соединение — SrB_4O_7 (Perloff, Block, 1966), используемое для оптимизации В-О взаимодействия в тетраэдре BO_4 . При этом для сохранения электронной нейтральности элементарной ячейки заряд В в тетраэдрическом окружении оказался выше аналогичного заряда в треугольной координации, что соответствует кристаллохимическому правилу зависимости заряда иона от координационного числа.

В нашем случае в качестве тестируемых были использованы две модели соединения состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и симметрии (i) в «косом» (модель 2-1) и «прямоугольном» (модель 2-2) вариантах, как наиболее вероятные базовые модели по предыдущим результатам. Для сравнения в рамках тех же элементарных ячеек с прямыми (модель 2-3₁) и косыми (модель 2-3₂) углами были протестированы две структуры аналогичного состава с симметрией (n). Структурная энергия ($E_{\text{ср}}$) всех четырех геометрических моделей оценивалась в режиме с фиксированными координатами атомов, приведенными в таблице 5. Наиболее энергетически выгодной, как видно из таблицы 7, оказалась модель 2-1 структуры с симметрией (i) и триклинной ячейкой (рис. 4с). Остальные варианты оказались энергетически более затратными, что делает маловероятной их реализацию. Результаты сопоставления структурных энергий опробуемых кристаллических структур подтверждают данные, полученные при геометрическом построении возможных базовых моделей витчиподобных структур.

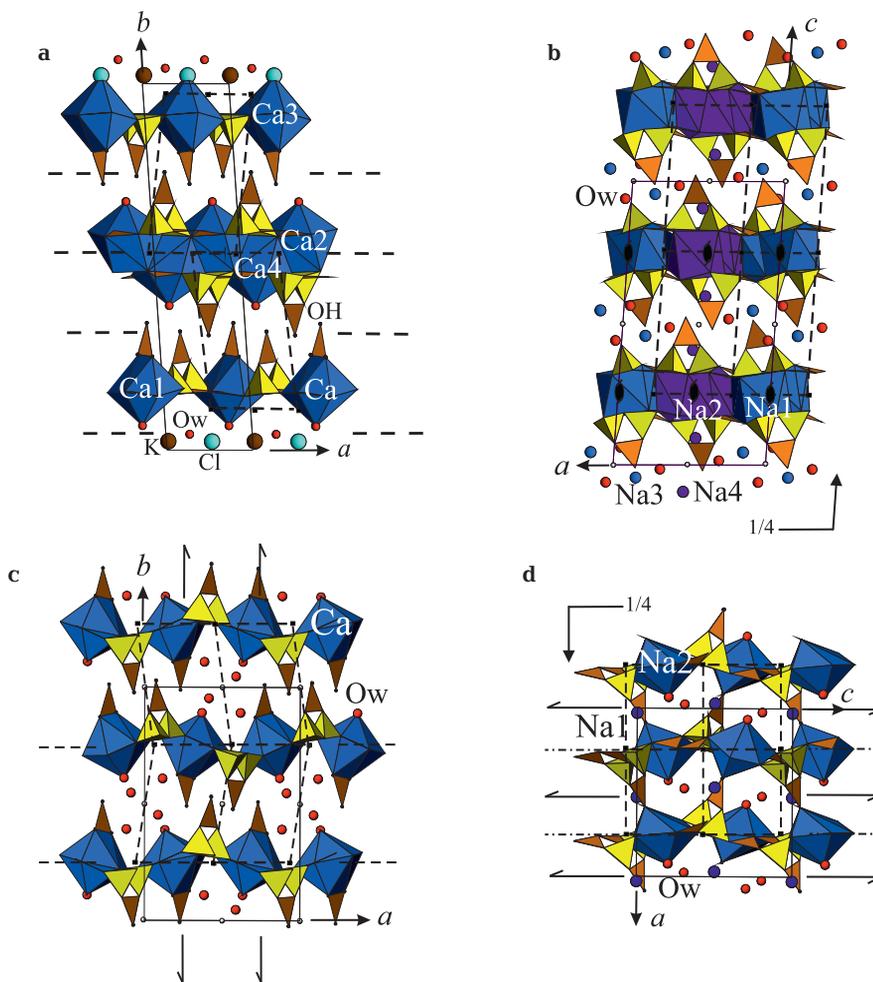
Особенности строения родственных витчиту пентаборатов – волковскита, бирингучита, гоуерита и назинита

Симметрия выделенного блока состава $\{M[B_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{[B(OH)_3] \cdot H_2O\}_2$, ($M = Ca, Sr, Ba$) определяет тип связи между борокислородными слоями из соседних трехслойных пакетов витчитоподобных структур и степень смещения пакетов друг относительно друга. Что касается состава, теоретически, согласно данной общей формуле витчитоподобных соединений, на два M -катиона трехслойного пакета может приходиться или два изолированных $B(OH)_3$ -треугольника, или две молекулы H_2O , или по одной молекуле того и другого состава. Иное содержание как трехслойного пакета, так и межпакетно-

го пространства приводит к искажению или изменению витчитоподобной структуры, что наблюдается в природных пентаборатах волковските $KCa_4[B_{22}O_{32}(OH)_{10}Cl] \cdot 4H_2O$ (Расцветаева и др., 1992), бирингучите $Na_4[B_5O_8(OH)]_2 \cdot 2H_2O$ (Corazza *et al.*, 1974), гоуерите $Ca[B_5O_8(OH)] \cdot [B(OH)_3] \cdot 3H_2O$ (Konner *et al.*, 1972) и назините $Na_2[B_5O_8(OH)] \cdot 2H_2O$ (Corazza *et al.*, 1975).

В структуре волковскита (рис. 5а) один из двух трехслойных пакетов топологически полностью соответствует описанным выше. Второй пакет отличается от первого внедрением между верхней и нижней половиной трехслойного пакета атомов К, Cl и молекул H_2O . В результате кристаллохимическая формула минерала может быть записана в виде $\{Ca[B_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{[B(OH)_3] \cdot H_2O\}_2 \cdot \{KCl \cdot 2H_2O$

Рис. 5. «Боковые» проекции структур: а – волковскит; б – бирингучит; с – гоуерит; д – назинит. Пунктиром выделены блоки, обозначены элементы псевдосимметрии (а) и истинной симметрии (б-д).



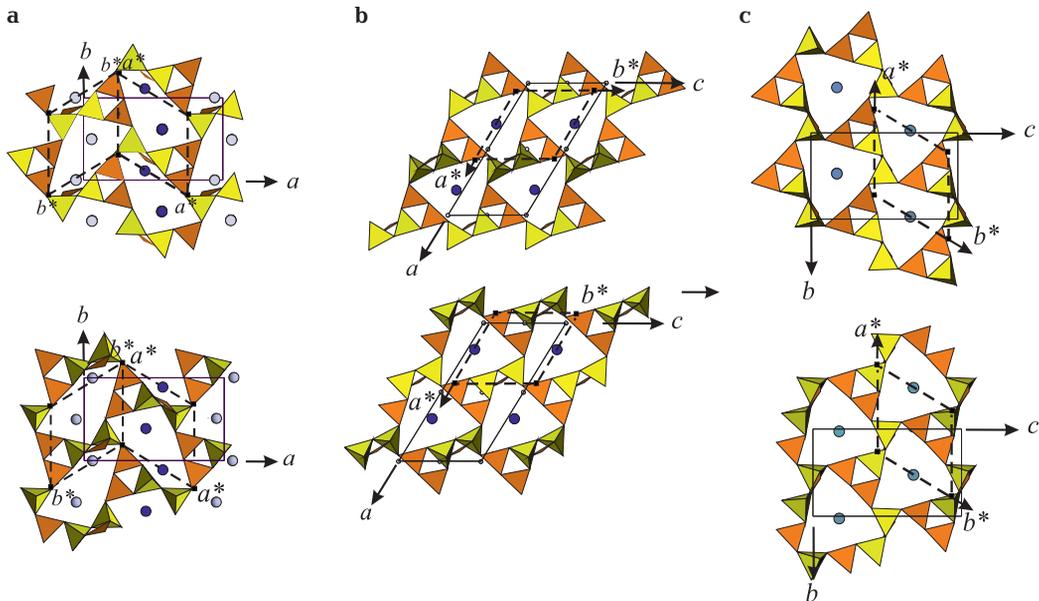


Рис. 6. Чередование борокислородных слоев на двух уровнях в структурах: а – бирингучит; б – гоурит; с – назинит. Пунктиром выделены блоки.

О, что соответствует чередованию вдоль оси b в структуре минерала двух блоков и одной $\{KCl \cdot 2H_2O\}$ -прослойки. Симметричная связь борокислородных слоев в структуре волковскита (рис. 2d; рис. 3b) аналогична таковой в структуре синтетического $Ca_2[B_5O_8(OH)]_2 \cdot [B(OH)_3] \cdot H_2O$: слои одного пакета связаны действием плоскости скользящего отражения с компонентой сдвига $\sim 1/2T_d$, а слои соседних пакетов с не кристаллографической $\sim 1/3T_d$. При этом позиции молекул H_2O и изолированных В-треугольников подчиняются действию только первой плоскости. Узлы выделенных блоков расположены в особых точках: на плоскостях скользящего отражения, связывающих кальций-борокислородные слои трехслойного пакета, а также равноудаленных от пар атомов Ca3 – К и Ca1 – Ow (атом кислорода молекулы H_2O). Метрические характеристики одного из выбранных блоков и матрица перехода к нему приведены в таблице 1.

В структурах рассмотренных Ca(Sr,Ba)-пентаборатов равное соотношение катионов и пентагрупп в трехслойных пакетах ($M^{2+}:[B_5O_8(OH)]^{2-} = 1:1$) обеспечивает их нейтральность. То же соотношение катионов и анионов сохраняется и в структуре бирингучита $Na_4[B_5O_8(OH)]_2 \cdot 2H_2O = \{Na[B_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{Na \cdot H_2O\}_2$, основу которой (рис. 5b) составляют трехслойные пакеты, образованные из

двух борокислородных слоев, между которыми расположены катионы Na1 и Na2. В данном случае трехслойные пакеты имеют отрицательный заряд, который компенсируется вхождением дополнительных катионов Na^+ (Na3 и Na4) в межпакетное пространство вместе с молекулами H_2O . В результате полиэдры вокруг катионов Na3 и Na4 объединяются через общие O-вершины и ребра с Na1- и Na2-полиэдрами трехслойного пакета в трехмерный каркас. Это приводит к сильному искажению натрий-борокислородной сетки в структуре бирингучита (рис. 6a). В отличие от структур пентаборатов двухвалентных катионов, в слое бирингучита пентагруппы $[B_2^1B_3^2O_8(OH)]^{2-}$ связаны не горизонтальными трансляциями, как в описанных выше структурах, а отражением в псевдоплоскостях (a), расположенных на уровнях $y = 0$ и $\sim 1/2$ и чередующихся с плоскостями (c) истинной симметрии минерала. Несмотря на эти различия, в структуре бирингучита также можно выделить сходный по метрическим характеристикам и составу строительный блок – псевдогексагональную триклинную ячейку (табл. 1) состава $\{Na[B_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{Na \cdot H_2O\}_2$. Внутри выделенного блока атомы связаны истинными центрами инверсии, а в соседних по оси a блоках сходное расположение атомов нарушают позиции атомов Na3, Na4 и молекул H_2O в межпакетном пространстве. В структуре чередуются 4 таких блока: соседние вдоль

оси b блоки связаны трансляцией, вдоль оси a — отражением в псевдоплоскостях (a).

Проведенный выше анализ межатомных расстояний в гипотетических структурах установил малую вероятность модели структуры состава $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2[\text{V}(\text{OH})_3]$ с двумя дополнительными В-треугольниками в межпакетном пространстве. Такое соотношение катионов и изолированных В-треугольников вместе с утроенным количеством молекул H_2O по сравнению с синтетическим пентаборатом $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ реализовано в структуре гоуерита $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, основу которой составляют неполярные (с различной ориентацией апикальных В-треугольников), не связанные друг с другом кальций-борокислородные слои (рис. 5с). Механизм такого перехода от витчитоподобной структуры можно представить следующим образом: при увеличении содержания в межпакетном пространстве молекул H_2O и изолированных $\text{V}(\text{OH})_3$ -треугольников происходит разворот части пентагрупп с инверсией апикальных В-треугольников борокислородных сеток, что приводит к «разрушению» трехслойных пакетов и образованию структур с неполярными слоями. В данной структуре, следуя описанному выше принципам, также можно выделить блок с узлами в особых точках на плоскостях (a), отвечающий составу $\{\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot [\text{V}(\text{OH})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, где первая фигурная скобка соответствует содержанию кальций-борокислородного слоя, а вторая — межслоевому пространству. На элементарную ячейку гоуерита приходится 4 блока, связанных элементами симметрии пр. гр. $P2_1/a$. Подобные гоуеритовым слои присутствуют в структуре пентабората назинита $\text{Na}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5d), в составе которого количество молекул H_2O удвоено по сравнению с бирингучитом $\text{Na}_4[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2 \times \{\text{Na}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$. В структуре назинита, так же, как и бирингучита, отрицательный заряд натрий-борокислородных сеток компенсируется входением дополнительного Na вместе с двумя молекулами H_2O в межслоевое пространство. Так же, как и в бирингучите, Na-полиэдры слоя и межслоевого пространства образуют каркас. Возможный механизм структурного перехода бирингучит — назинит аналогичен описанному выше для гоуерита. В структуре назинита по особым точкам на клиноплоскостях (n) можно выделить блок состава $\{\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \{\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}\}$: в элементарной ячейке содержится 4 блока, связанных отражением в плоскостях (n) и (a) пр. гр. $Pna2_1$. В структурах гоуерита и назинита

сохраняется сходная с витчитовыми гексагональная конфигурация борокислородных слоев с катионами в треугольных гнездах: Ca в структуре гоуерита (рис. 6b) и Na — назинита (рис. 6с). Метрические характеристики выделенных по особым точкам блоков сопоставимы с аналогичными параметрами остальных витчитоподобных структур (табл. 1). В выделенных блоках структур гоуерита и назинита расположение атомов и их количество отличается от витчитоподобных структур. На сопоставимый с витчитовыми объем блоков в структурах гоуерита и назинита приходится вдвое меньше атомов в катион-борокислородной сетке и больше — в межслоевом пространстве. Это соответствует более рыхлому характеру структур, в которых катион-борокислородные сетки не объединяются в трехслойные пакеты, а равномерно чередуются с межслоевым пространством.

Основные выводы

Сравнительный кристаллохимический анализ минералов группы витчита и родственных ему природных и синтетических соединений позволил выделить в качестве фундаментальной строительной единицы модуль-блок $\{M[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{[\text{V}(\text{OH})_3], \text{H}_2\text{O}\}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с определенными метрическими характеристиками и расположением атомов. Проведенное тестирование гипотетических структур, построенных на основе данного блока показало, что теоретически наиболее вероятной базовой моделью политипов витчитоподобных пентаборатов с полярными борокислородными слоями является структура соединения состава $\{M[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\}_2 \cdot \{\text{H}_2\text{O}\}_2$ с триклинной «косой» элементарной ячейкой и симметрией (i). Данная модель, реализованная в структурах двух Ва-пентаборатов как MDO-политип, является фундаментальным строительным блоком для синтетического Са-пентабората $\text{Ca}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, в структуре которого соседние по горизонтальным осям блоки связаны трансляциями, а вдоль вертикальной оси — действием истинных элементов симметрии. Косая трансляция вдоль направления T_v , перпендикулярного к плоскости борокислородных слоев, обеспечивающая определенный сдвиг друг относительно друга трехслойных пакетов, по-видимому, является необходимым условием образования стабильной структуры, так как в данном случае создается объем межпакетного пространства, достаточный для размещения двух молекул воды. В силу этого реализация моноклин-

ных MDO-политипов аналогичного состава и строения, симметрия которых подчиняется пр. гр. $P11n$ и $P12_11$, маловероятна: среди известных витчитоподобных природных и синтетических соединений нет примеров структур, построенных из такого типа блоков. Наиболее распространенными являются структуры, образованные из блоков $\{M[V_5O_8(OH)]\}_2 \cdot \{[V(OH)_3]_2 \cdot H_2O\}_2$ с близкими первому метрическими характеристиками, но со смешанным заполнением межпакетного пространства и симметрией « g » и « 2_1 » с не кристаллографическими векторами скольжения. Реализованный в структуре исследованного нами Са-пентабората $Ca_2[V_5O_8(OH)]_2 \cdot [V(OH)_3] \cdot H_2O$ блок с симметрией « g » является базовой моделью для структур волковскита и p -витчита, а блок аналогичного состава с симметрией « 2_1 » — структур витчита и триклинного витчита-1А.

Вариации состава выделенного блока приводят к преобразованию витчитовой структуры и формированию новых структурных типов. Структуры волковскита и бирингучита, в которых сохраняется полярность борокислородных слоев и трехслойный «пакетный» характер структуры витчита, можно рассматривать как переходные формы к структурам гоуерита и назинита с неполярными борокислородными слоями. При этом во всех производных от витчита структурах сохраняется сопоставимый по составу и параметрам с витчитовым фундаментальный строительный блок, что предполагает генетическую связь минералов указанных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 12-05-809а. Компьютерные расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЁВ».

Литература

- Белоконова Е.А., Корчемкина Т.А., Димитрова О.В. Структурно-генетическое единство пентаборатов как членов OD-семейства с различной степенью конденсации фундаментальных строительных блоков // Журн. неорган. химии. **2000**. Т. 45. № 11. С. 1838–1851.
- Белоконова Е.А., Стефанович С.Ю., Ерилов М.А. и др. Новая модификация $Va[V_5O_8(OH)] \cdot H_2O$, уточненная структура $Va_2[V_5O_8] \cdot Cl \cdot 0.5H_2O$ и роль структурных единиц пентаборатов в формировании квадратичной оптической нелинейности // Кристаллография. **2008**. Т. 53. № 2. С. 88–96.
- Еремин Н.Н., Урусов В.С. Компьютерное моделирование боратов на основе универсальной модели межатомных потенциалов В-О // Доклады РАН. **2013**. Т. 451. № 5. С. 511–515.
- Расцветова Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными ТОТ- и НОН-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // Кристаллография. **2011**. Т. 56. № 6. С. 975–1000.
- Расцветова Р.К., Андрианов В.И., Генкина Е.А., Соколова Т.Н., Кашаев А.А. Кристаллическая структура волковскита $KCa_4V_{22}O_{32}(OH)_{10}Cl \cdot 4H_2O$ из Непского месторождения (Восточная Сибирь) // Кристаллография. **1992**. Т. 37. № 2. С. 326–332.
- Расцветова Р.К., Хомяков А.П., Соколова Т.Н. Кристаллическая структура высококальциевого p -витчита и ее место в ряду слоистых боратов с радикалом $[V_5O_8(OH)]^{2-}$ // Кристаллография. **1993**. Т. 38. № 2. С. 86–93.
- Руманова И.М., Гандымов О. Кристаллическая структура природного стронциевого бората p -витчита $Sr_2[V_5O_8(OH)]_2 \cdot V(OH)_3 \cdot H_2O$ // Кристаллография. **1971**. Т. 16. № 1. С. 99–106.
- Руманова И.М., Гандымов О., Белов Н.В. О кристаллической структуре витчита и ее связи со структурой p -витчита // Кристаллография. **1971**. Т. 16. № 2. С. 286–291.
- Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Еремин Н.Н. Кристаллическая структура $Ca_2[V_5O_8(OH)]_2 \cdot V(OH)_3 \cdot H_2O$ и ее место в политипной серии пентаборатов группы витчита // Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». **2012**. Екатеринбург. Тезисы докладов. С. 285–287.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Гобечия Е.Р. и др. Новые данные о полиморфных модификациях безводного двухкальциевого ортосиликата // Новые данные о минералах. **2008**. Вып. 43. С. 54–71.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Зубкова Н.В. и др. Кристаллическая структура нового синтетического Са-пентабората $Ca[V_5O_8(OH)] \cdot H_2O$ и ее место в семействе пентаборатов со сходными борокислородными радикалами // Кристаллография. **2003**. Т. 48. № 4. С. 608–613.
- Ямнова Н.А., Зубкова Н.В., Димитрова О.В. и др. Кристаллическая структура нового синтетического Са-пентабората $Ca_2[V_5O_8(OH)]_2 \cdot V(OH)_3 \cdot H_2O$ и модулярная кристаллохимия пентаборатов с полярными борокислородными слоями // Кристаллография. **2009**. Т. 54. № 5. С. 846–859.
- Clark J.R., Christ C.L. Veatchite: Crystal structure and correlations with p -veatchite //

- Amer. Mineral. **1971**. V. 56. N 11–12. P. 1934–1954.
- Corazza E., Menchetti S., Sabelli C.* The crystal structure of biringuccite, $\text{Na}_4[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Amer. Mineral. **1974**. V. 59. N 9–10. P. 1005–1015.
- Corazza E., Menchetti S., Sabelli C.* The crystal structure of nasinite, $\text{Na}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Acta Cryst. **1975**. V. 31. N 10. P. 2405–2410.
- Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography of modular materials. Oxford: Oxford University Press. **2004**. 370 pp.
- Grice J.D., Pring A.* Veatchite: Structural relationships of the three polytypes // Amer. Mineral. **2012**. V. 97. N 4. P. 489–495.
- Konnert J.A., Clark R.J., Christ C.L.* Gowerite, $\text{CaB}_5\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: crystal structure and comparison with related borates // Amer. Mineral. **1972**. V. 57. N 3–4. P. 381–396.
- Kumbasar I.* Veatchite-A, a new modification of veatchite // Amer. Mineral. **1979**. V. 64. N 3–4. P. 362–366.
- Perloff A., Block S.* The crystal structure of the strontium and lead tetraborates, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // Acta Cryst. **1966**. V. 20. N 2. P. 274–279.
- Pushcharovsky D.Yu., Merlino S., Ferro O. et al.* The crystal structures of two new Ba borates: pentaborate hydrate $\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, and decaborate, $\text{LiBa}_2[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]$ // J. Alloys Comp. **2000**. V. 306. N 1. P. 163–169.
- Yamnova N.A., Zubkova N.V., Gurbanova O.A.* New data of veatchite-group minerals // VI Int. Symp.: Mineral Diversity. Research and Preservation. Working papers. Earth and man foundation. Sofia. **2011**. P. 201–208.