

УДК 548.736.6

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНОГО ТРИКЛИННОГО АНАЛОГА ГРАЙФЕНШТЕЙНИТА

© 2004 г. Р. К. Расцветова, А. В. Барина, Н. В. Чуканов, А. Петрашко

Представлено академиком Л.Н. Когарко 20.04.2004 г.

Поступило 27.04.2004 г.

Бериллиевый фосфат рошерит из месторождения Грайфенштейн (Германия) впервые описан в работах [1, 2] как моноклинный минерал (пр. гр.  $C2/c$ ) с формулой  $(Ca, Mn, Fe)_3Be_3(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ . Позже был выполнен рентгеноструктурный анализ высокомагнезиального аналога этого минерала из месторождения Лавра да Ила (Минас-Жерайс, Бразилия) [3, 4], а исследование высокомагнезиального образца из месторождения Фут Майн (Калифорния, США) показало, что наряду с моноклинной существует триклинная (пр. гр.  $C\bar{1}$ ) модификация рошерита [5]. Недавно в Комиссии по новым минералам и названиям минералов прошел апробацию и был утвержден под названием грайфенштейнит  $Fe^{2+}$ -доминантный аналог рошерита из месторождения Грайфенштейн (Саксония, ФРГ) [6, 7], и таким образом в настоящее время группа рошерита включает три изоструктурных минерала: рошерит, занациит и грайфенштейнит, различающихся преобладающим октаэдрическим катионом, а также триклинный аналог рошерита.

Авторы открытия грайфенштейнита вскоре после выхода первой публикации о новом минерале обнаружили его аналоги в нескольких других месторождениях, в том числе на руднике близ города Галилея (Минас-Жерайс, Бразилия).

Новый образец, ставший предметом данного исследования, отличается от ранее изученного грайфенштейнита как составом (а именно, высоко-

ким содержанием магния), так и особенностями ИК-спектра, в частности, расщеплением некоторых полос, указывающим на возможное понижение симметрии.

**Таблица 1.** Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

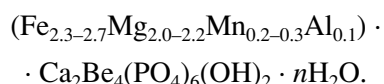
Обобщенная химическая формула	$(Fe, Mg)_5Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$
Параметры ячейки, Å, градусы	$a = 6.668(1) \alpha = 73.53(1)$ $b = 9.879(2) \beta = 85.60(1)$ $c = 9.883(1) \gamma = 86.93(1)$
Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	622.06
Пространственная группа	$P\bar{1}$
Вычисленная плотность $\rho, \text{г/см}^3$	2.88
Коэффициент поглощения $\mu, \text{мм}^{-1}$	27.52
Молекулярная масса	1078.2
Дифрактометр	Kuma-4 CCD
Излучение; длина волны, Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
Размеры кристалла, мм	0.5 × 0.25 × 0.125
Максимальное значение $\sin \theta/\lambda, \text{Å}^{-1}$	0.69
Область съемки	$-8 < h < 9; -12 < k < 13;$ $-13 < l < 13$
Общее число рефлексов	6957
Число независимых рефлексов	1126 $ F  > 3\sigma(F)$
$R_{\text{ср}}$ эквивалентных отражений	0.045
Программа структурных расчетов	AREN [8]
Учет поглощения	DIFABS [9]
$R_{hkl}$ в анизотропном приближении	0.051
Параметр экстинкции $E$	0.0000417

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской Академии наук, Москва*

*Институт проблем химической физики  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.*

*Институт низких температур и структурных исследований  
Польской академии наук,  
Вроцлав, Польша*

Химический состав минерала определен методом локального рентгеноспектрального анализа и пересчитан на эмпирическую формулу:



Для сбора дифракционных данных был использован обломок монокристалла неправильной формы, для которого кристаллоструктурные характеристики и экспериментальные данные представлены в табл. 1. Параметры триклинной элементарной ячейки получены и уточнены на дифрактометре Kupa-4 CCD. Они связаны с моноклинной ячейкой других представителей группы матрицей перехода 011/01-1/-100 и близки к параметрам триклинного рошерита (в базоцентрированной установке). На том же дифрактометре получен набор экспериментальных данных.

При уточнении структуры в качестве исходного был взят набор координат атомов грайфенштейнита [7], трансформированный для триклинной *P*-ячейки. Распределение катионов по трем независимым октаэдрическим позициям реализовано с использованием смешанных кривых атомного рассеяния на основе данных химического состава с учетом кристаллохимических критериев, таких, как ионный радиус катионов, их тепловые колебания, заселенность позиции, а также минимальные значения *R*-факторов уточнения. На этапе *R*-фактора 5.9% рассчитан разностный синтез, из которого локализована четвертая октаэдрическая позиция (1/2 0 0) со слабой заселенностью 0.2 атомами Mg. Из разностного синтеза электронной плотности были локализованы также H-атомы двух молекул воды. С учетом анизотропии тепловых колебаний *R*-фактор понизился до 5.1%. Позиционные и эквивалентные тепловые параметры атомов, соответствующие этому значению *R*-фактора, приведены в табл. 2, а межатомные расстояния в табл. 3.

Структура триклинного аналога грайфенштейнита, как и других ранее исследованных представителей группы рошерита, представляет собой трехмерную постройку из тетраэдров, октаэдров и Ca-семивершинников. Тетраэдры Be и P образуют бесконечные цепочки, объединенные в смешанный каркас *M*-октаэдрами, которые в свою очередь, соединяясь ребрами, образуют октаэдрические цепочки (рис. 1). В полостях каркаса находится Ca. Октаэдры в узлах ячейки обычно заселены частично и тем самым общее количество *M*-катионов сокращается с шести до пяти, а цепочки статистически разбиваются на пары октаэдров.

В окружение полиэдра *M*(1) входят две молекулы воды на расстояниях 1.939 Å, а в *M*(2) на расстояниях 1.549 Å. Уменьшенные расстояния объясняются очень слабым заселением позиции атомами Mg (0.2) и частичным замещением молекулы воды группой

**Таблица 2.** Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов

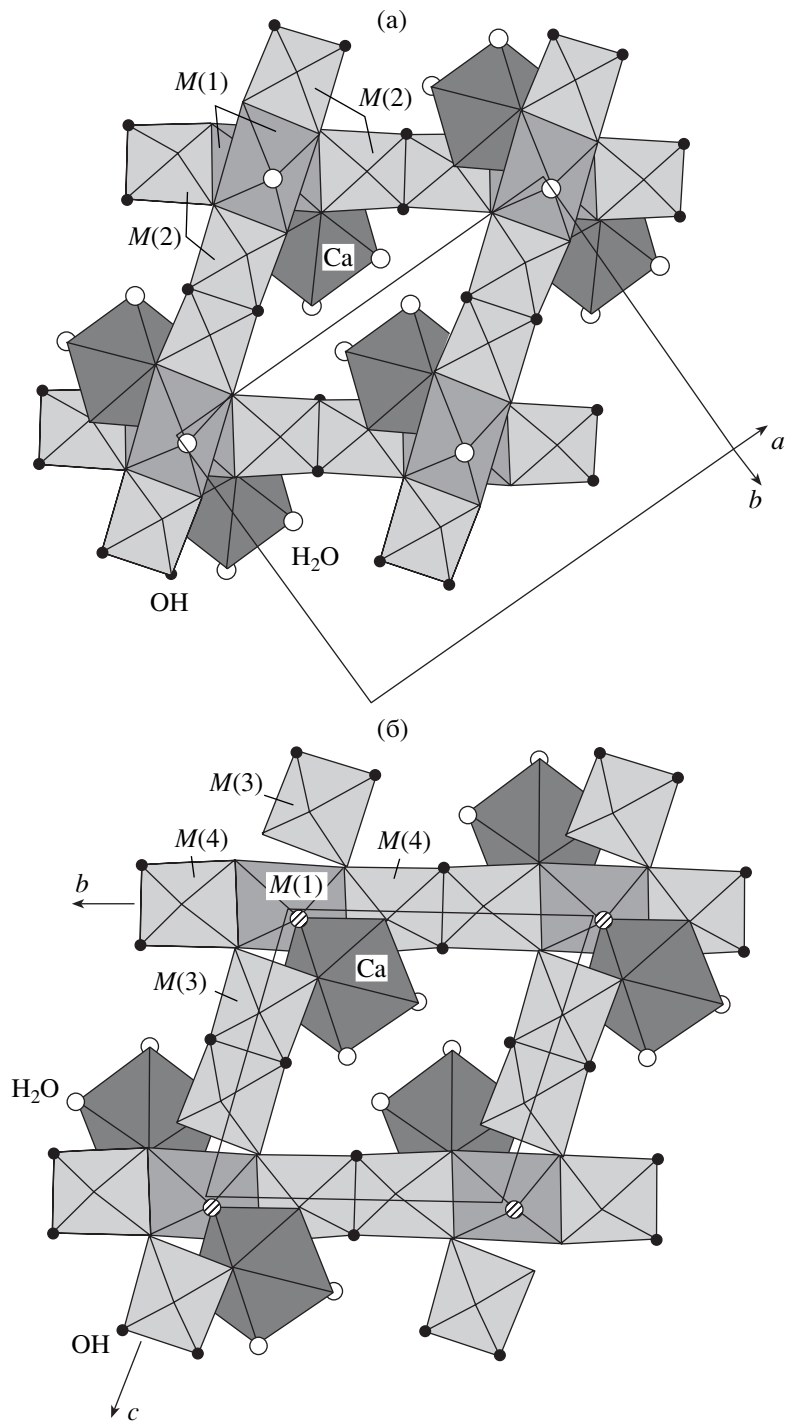
Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> <sub>ЭКВ</sub> , Å <sup>2</sup>
Ca	0.7457(2)	0.2605(1)	0.7382(1)	1.18(5)
<i>M</i> (1)	0	0	0	1.39(7)
<i>M</i> (2)	0.5	0	0	1.6(4)
<i>M</i> (3)	0.4925(2)	0.9934(1)	0.6636(1)	1.10(4)
<i>M</i> (4)	-0.0021(2)	0.6674(1)	0.9904(1)	1.33(4)
P(1)	0.2469(3)	0.2703(2)	0.7252(2)	0.91(6)
P(2)	0.4800(3)	0.6962(2)	0.9304(2)	0.88(5)
P(3)	-0.0245(3)	0.9322(2)	0.6973(2)	0.79(5)
Be(1)	0.698(2)	0.513(1)	0.153(1)	1.4(3)
Be(2)	0.808(1)	0.8436(9)	0.494(1)	0.8(2)
O(1)	0.2012(7)	0.9602(5)	0.3264(6)	0.9(1)
O(2)	0.7000(8)	0.3267(5)	0.9591(5)	1.1(2)
O(3)	0.4487(8)	0.6199(6)	0.8173(5)	1.2(1)
O(4)	0.3259(7)	0.3657(5)	0.9937(6)	1.2(1)
O(5)	0.6671(8)	0.5873(6)	0.2810(5)	1.4(2)
O(6)	0.4214(7)	0.1622(5)	0.7539(6)	1.2(1)
O(7)	0.0697(8)	0.2300(6)	0.8409(6)	1.3(1)
O(8)	0.5059(8)	0.8541(5)	0.8596(5)	1.0(2)
O(9)	0.1737(7)	0.0037(5)	0.6309(5)	1.1(1)
O(10)	0.1573(8)	0.2814(5)	0.5848(6)	1.3(2)
O(11)	0.9383(8)	0.8173(5)	0.6263(5)	1.2(1)
O(12)	-0.0004(8)	0.1357(6)	0.1418(6)	1.2(2)
OH(1)	0.5613(8)	0.8630(5)	0.5379(5)	0.9(1)
OH(2)	0.9349(8)	0.4636(6)	0.1370(6)	1.2(2)
(OH, H <sub>2</sub> O)	0.7204(9)	0.0408(5)	0.9571(6)	2.3(1)
H <sub>2</sub> O(1)	0.2189(8)	0.4887(6)	0.3268(6)	1.5(2)
H <sub>2</sub> O(2)	0.274(1)	0.6714(6)	0.5153(6)	2.1(2)
H(1)	-0.194(7)	0.573(6)	-0.415(5)	3*
H(2)	-0.315(8)	0.546(6)	-0.276(6)	3*
H(3)	0.799(8)	0.289(5)	0.454(6)	3*
H(4)	0.767(7)	0.400(5)	0.510(5)	3*

Примечание. *M*(1) = Fe<sub>0.5</sub><sup>2+</sup>Mn<sub>0.2</sub><sup>2+</sup>Al<sub>0.1</sub>; *M*(2) = Mg<sub>0.2</sub>; *M*(3) = Mg<sub>1.1</sub>Fe<sub>0.5</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>0.4</sub><sup>2+</sup>; *M*(4) = Fe<sub>1.1</sub><sup>2+</sup>Mg<sub>0.9</sub>.

\* Изотропные тепловые параметры (не уточнялись).

Таблица 3. Межатомные расстояния, (Å) и углы (градусы)

P-тетраэдры					
P(1)–O(6)	1.523(5)	P(2)–O(8)	1.530(5)	P(3)–O(1)	1.529(5)
O(10)	1.526(6)	O(2)	1.539(5)	O(11)	1.533(6)
O(5)	1.531(6)	O(3)	1.546(6)	O(9)	1.542(5)
O(7)	1.564(5)	O(4)	1.554(5)	O(12)	1.559(5)
	⟨1.536⟩		⟨1.542⟩		⟨1.541⟩
Be-тетраэдры			Ca-семивершинник		
Be(1)–O(4)	1.61(1)	Be(2)–O(11)	1.57(1)	Ca–O(6)	2.393(5)
O(3)	1.62(1)	O(10)	1.63(1)	H <sub>2</sub> O(1)	2.397(6)
O(5)	1.63(1)	O(9)	1.66(1)	H <sub>2</sub> O(2)	2.414(6)
OH(2)	1.63(1)	OH(1)	1.68(1)	O(7)	2.425(5)
	⟨1.62⟩		⟨1.64⟩	O(1)	2.440(6)
				O(2)	2.444(6)
				(OH, H <sub>2</sub> O)	2.595(5)
					⟨2.444⟩
M-октаэдры					
M(1)–(OH, H <sub>2</sub> O)	1.939(6) × 2		M(2)–(OH, H <sub>2</sub> O)	1.549(8) × 2	
O(12)	2.196(6) × 2		O(8)	2.266(8) × 2	
O(7)	2.413(5) × 2		O(6)	2.581(6) × 2	
	⟨2.183⟩			⟨2.132⟩	
M(3)–O(8)	2.038(4)		M(4)–O(12)	2.012(5)	
OH(1)	2.041(6)		OH(2)	2.058(7)	
O(6)	2.120(6)		O(2)	2.119(5)	
O(1)	2.132(5)		OH(2)	2.161(5)	
OH(1)	2.135(5)		O(4)	2.188(5)	
O(9)	2.167(5)		O(7)	2.191(7)	
	⟨2.106⟩			⟨2.122⟩	
H-связи					
H(1)–H <sub>2</sub> O(1)	0.92(1)		H(1)H <sub>2</sub> O(1)H(2)	112.2(7)	
H(2)–H <sub>2</sub> O(1)	0.89(2)		H(3)H <sub>2</sub> O(2)H(4)	115.8(8)	
H(3)–H <sub>2</sub> O(2)	0.71(2)		H <sub>2</sub> O(1)H(1)O(10)	171.5(9)	
H(4)–H <sub>2</sub> O(2)	0.88(1)		H <sub>2</sub> O(1)H(2)O(3)	173.0(1)	
H(1)–H(2)	1.51(1)		H <sub>2</sub> O(2)H(3)O(11)	172.4(9)	
H(3)–H(4)	1.36(1)		H <sub>2</sub> O(2)H(4)O(5)	176.3(8)	
H(1)···O(10)	1.88(1)				
H(2)···O(3)	1.97(2)				
H(3)···O(11)	2.19(2)				
H(4)···O(5)	2.59(1)				



**Рис. 1.** Фрагмент структуры грайфенштейнита из *M*-октаэдров и Ca-полиэдров в моноклинной (а) и триклинной (б) ячейках. Ввиду слабой заселенности позиции *M*(2)-октаэдр в триклинной ячейке не показан.

ОН. Са-полиэдр координируется четырьмя атомами кислорода и тремя молекулами воды, одна из которых входит в окружение *M*(1)- и *M*(2)-октаэдров.

Минералы группы рошерита из различных месторождений при постоянстве состава в тетраэдрических позициях различаются содержанием катионов в октаэдрических позициях (табл. 4). Так,

в составе занациита доминирует Mg (3 атома из 5), тогда как в рошерите лидирующим катионом является Mn, а в грайфенштейните – Fe. Отличие триклинной модификации грайфенштейнита от моноклинной в том, что напарником железа вместо Mn становится Mg (2.2 атома), а часть Fe<sup>2+</sup> замещается на Fe<sup>3+</sup>. При этом распределение этих

**Таблица 4.** Кристаллоструктурные данные для минералов группы рошерита из различных месторождений

Минерал	Параметры ячейки, Å, градусы	Пр. гр.	Формула	Mn : Fe : Mg	Лит. источник
Рошерит*	$a = 15.90, b = 11.88, c = 6.69$ $\beta = 94.7$	$C2/c$	$(Mn, Fe)_5Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$	0.85 : 0.14 : 0.01	[2]
Занацит	$a = 15.874, b = 11.854, c = 6.605$ $\beta = 95.21$	$C2/c$	$(Mg, Fe)_5Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_{3.4} \cdot 6.6H_2O$	0.05 : 0.33 : 0.62	[4]
Грайфенштейнит	$a = 15.903, b = 11.885, c = 6.677$ $\beta = 94.68$	$C2/c$	$(Fe, Mn)_5Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$	0.16 : 0.74 : 0.09	[7]
Триклинный рошерит	$a = 15.921, b = 11.965, c = 6.741$ $\alpha = 91.04, \beta = 94.21, \gamma = 89.59$	$C\bar{1}$	$(Mn, Fe)_5Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$	0.90 : 0.09 : 0.01	[5]
Триклинный аналог грайфенштейнита	$a = 9.883, b = 9.879, c = 6.668$ $\alpha = 86.93, \beta = 85.60, \gamma = 73.53$	$P\bar{1}$	$(Fe, Mg)_5Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$	0.04 : 0.51 : 0.45	[Данная работа]

Примечание. Для единообразия в ячейке триклинного аналога грайфенштейнита параметры  $a$  и  $c$  переставлены местами.

\* Структурно не исследован.

элементов вместе с примесными Mn и Al упорядочено, в силу чего вместо двух октаэдрических позиций независимыми становятся четыре, что понижает симметрию кристалла до триклинной, одновременно деформируя и ячейку (углы  $\alpha$  и  $\gamma$  перестают быть прямыми). Поэтому мы перешли из триклинной ячейки с симметрией  $C\bar{1}$  (триклинный рошерит) в примитивную триклинную ячейку с симметрией  $P\bar{1}$ . Можно предположить, что еще большее упорядочение приведет к дальнейшему понижению симметрии до  $P1$  с увеличением числа независимых октаэдрических позиций до шести.

Кристаллохимическая формула минерала может быть представлена в следующем виде ( $Z = 1$ ):  $[(Fe_{0.5}^{2+} Mn_{0.2}^{2+} Al_{0.1-0.2})(Mg_{0.2-0.8})(Mg_{1.1} Fe_{0.5}^{3+} Fe_{0.4}^{2+}) \cdot (Fe_{1.1}^{2+} Mg_{0.9})]Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4(OH, H_2O)_2 \cdot 4H_2O$ , где квадратными скобками выделены составы независимых октаэдрических позиций. Согласно локальному балансу валентности по [10] избыток валентных усилий в одной из позиций  $H_2O$  указывает на частичную замену этой молекулы воды на OH-группы, что приводит к сокращению общего числа молекул  $H_2O$  в формуле минерала. Это же замещение является причиной неудавшейся попытки локализации H-атомов данной молекулы воды. Установленные характеристики H-связей для двух других молекул  $H_2O$  (табл. 3) указывают на существенную роль водородных связей в структуре минерала.

Распределение  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  по позициям сделано с учетом данных мёссбауэровской спектроскопии, согласно которым двухвалентное железо, составляющее 64.2% от всего железа, находится в одной позиции, еще 9.2%  $Fe^{2+}$  занимают другую позицию, а 5.8%  $Fe^{2+}$  находятся в третьей позиции. По характеристике мёссбауэровского спектра две последние линии очень близки, а различия могут быть связаны с локальными ситуациями (например, с разными лигандами или разными соседними катионами), что позволяет объединить их в одну позицию (третью). Учитывалась также возможность случайного совпадения линий мёссбауэровского спектра  $Fe^{2+}$  из первой и последней позиции, что составило суммарно 1.6 атома железа из 2.5 и соответствовало 64%. Оставшиеся 20.8% отвечают  $Fe^{3+}$  и занимают одну из перечисленных позиций, а именно третью.

В моноклинных минералах группы рошерита (рис. 1а) имеется только одна видообразующая октаэдрическая позиция – четырехкратная, так как вторая (в центре инверсии) склонна к вакансиям (грайфенштейнит) или содержит тот же доминирующий катион, что и главная (занацит). В триклинном же минерале (рис. 1б) для систематики значимы три позиции (кроме вакансионной), и идеализированная формула минерала может быть записана как  $(Fe^{2+}, Mn)(Mg, Fe^{3+})_2(Fe^{2+}, Mg)_2 \cdot Ca_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4 \cdot 6H_2O$ .

Таким образом, исследованный нами минерал отличается от других представителей группы роше-

рита индивидуальным сочетанием элементов в октаэдрических позициях, упорядоченным их распределением по этим позициям с понижением симметрии кристалла и переходом в триклинную примитивную ячейку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-05-64080) и гранта “Ведущие научные школы” (НШ-1087-2003-5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Slavik F.* // Akad. Ceska. Bull. intern. Acc. Sc. Bohème. 1914. № 4. P. 108–123.
2. *Lindberg M.L.* // Amer. Miner. 1958. V. 43. № 9. P. 824–838.
3. *Fanfani L., Nunzi A., Zanazzi P.F., Zanzari A.R.* // *Tschermaks miner. und Petrogr. Mitt.* 1975. Bd. 22. S. 266–277.
4. *Leavens P.B., White J.S., Nelen Y.A.* // *Miner. Record.* 1990. V. 21. S. 413–417.
5. *Fanfani L., Zanazzi P.F., Zanzari A.R.* // *Tschermaks miner. und Petrogr. Mitt.* 1977. Bd. 24. S. 169–178.
6. *Чуканов Н.В., Меккель Ш., Расцветаева Р.К., Задов А.Е.* // *Зап. ВМО.* 2002. Ч. 131. № 4. С. 47–52.
7. *Расцветаева Р.К., Гурбанова О.А., Чуканов Н.В.* // *ДАН.* 2002. Т. 383. № 3. С. 354–357.
8. *Андрианов В.И.* // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.
9. *Walker N., Stuart D.* // *Acta crystallogr. A.* 1983. V. 39. № 2. P. 158–166.
10. *Brese N.E., O’Keeffe M.* // *Acta crystallogr.* 1991. V. 47. P. 192–197.