

## КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и Е. Н. БЕЛОВА

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТУРМАЛИНА

На основании подробных рентгенограмм нами еще раз <sup>(1)</sup> установлены геометрические постоянные структуры Mg-турмалина (дравита):  $a_2 = 16,00 \text{ \AA}$ ;  $c_2 = 7,24 \text{ \AA}$ ;  $c : a = 0,452$ . Из анализа погасаний следует ромбоэдричность решетки ( $a_p = 9,52 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 113^\circ 49'$ ) и группа симметрии  $C_{3v}^5 = R\bar{3}m$ . В ромбоэдрической ячейке одна молекула  $\text{NaR}_9\text{B}_3\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{30-31}$  согласно формуле Куница — Махачки, принятой в последнем издании справочника Дана. О возможности согласования ее с прежними см. ниже.

При анализе структуры большую помощь оказала аналогия структуры турмалина с ранее расшифрованными в Институте кристаллографии <sup>(2)</sup> кольчатыми силикатами: ромбоэдрическим диоптазом  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и гексагональным миларитом  $\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{Al}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ , а также с бериллом  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . Горизонтальные размеры первых трех структур близки к тем же размерам в берилле. Вертикальные размеры ячеек диоптаза, турмалина и миларита относятся как 1:1:2.

Без параметров в структуре турмалина находится лишь Na в 000; положения прочих атомов требуют анализа интенсивностей. Последние были сведены в диаграммы межатомных расстояний (синтезы Патерсона). Из горизонтального синтеза на основании теоремы Бутузова — Белова <sup>(2)</sup>, требующей в гексагональных кристаллах совпадения части пиков, отвечающих в синтезе Патерсона расстояниям между наиболее тяжелыми атомами, с положениями их в истинной ячейке, определились положения атомов Si. Они окружают тройную ось шестерным кольцом с радиусом (равным стороне Si—Si)  $3,07 \text{ \AA}$ , почти совпадающим с радиусом Si-кольца в берилле ( $3,09 \text{ \AA}$ ) и в миларите ( $3,11 \text{ \AA}$ ), а также в диоптазе ( $3,00 \text{ \AA}$ ). Как и в миларите, эти кольца оказались двухэтажными, но один этаж составлен шестеркой атомов Si, второй этаж составлен из  $3\text{Al} + 3\text{B}$ . Положения атомов O определились в результате окружения каждого Si, Al и B тетраэдрами из O. Атомы Mg (отчасти замещенного на Al) лежат в октаэдрах из O вокруг винтовых осей элементарной ячейки.

Координаты атомов были уточнены сравнением экспериментальных интенсивностей с расчетными, а также условиями правильных (приближающихся к суммам ионных радиусов) межатомных расстояний. График схождения интенсивностей для рефлексов зоны оси  $c$  приводится на рис. 1. Табл. 1 дает координаты всех базисных атомов. Структура характеризуется 26 параметрами, но в нашем списке атому Na вместо 0 приписана координата  $z = 0,855$  для лучшего срав-

нения с ранее предложенной структурой турмалина (4). По той же причине семь сортов атомов O в структуре имеют нумерацию от II по VIII.

На основании этих координат были рассчитаны фазы рефлексов и выполнен синтез электронной плотности, на котором разрешились все атомы турмалина (не исключая O) в положениях, отличающихся от

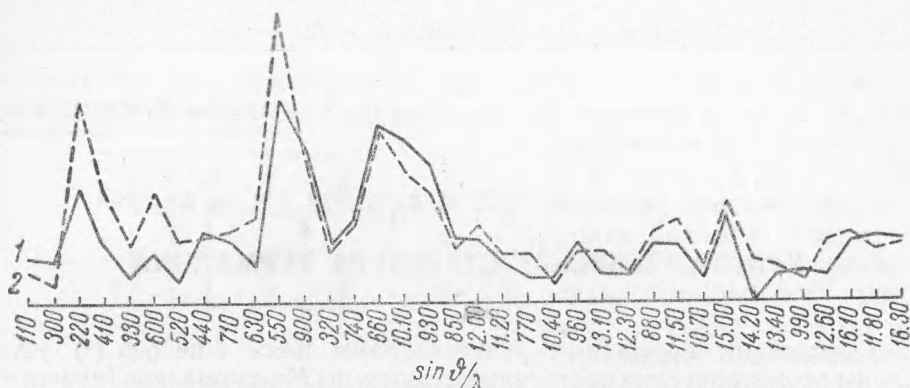


Рис. 1. 1 —  $F^2$  экспериментальное, 2 —  $F^2$  вычисленное

принятых в таблице не более 0,01—0,02 а, и не обнаружилось добавочных атомов Mg, о которых см. ниже.

На рис. 2 дан план (проекция параллельно оси  $c$ ) структуры турмалина. Ее основой являются двухэтажные шестерные кольца

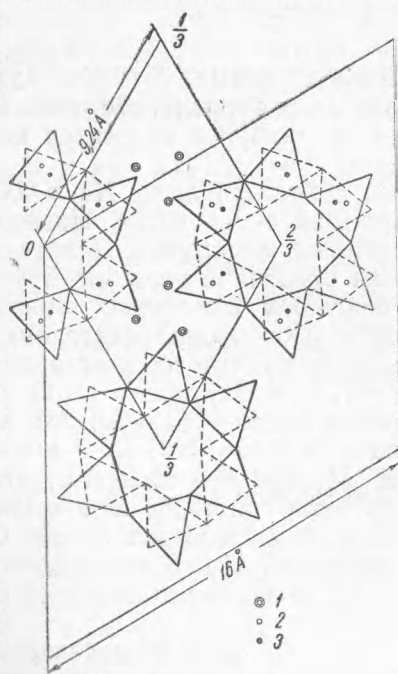
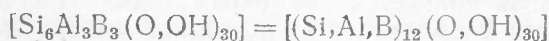


Рис. 2. 1 — [Mg, 2 — [Si, 3 — Al (B)

из тетраэдров, подобные установленным в миларите; но в миларите оба этажа сдвоенного кольца одинаковы, и кольцо имеет горизонтальную плоскость симметрии, тогда как в турмалине сдвоенное кольцо полярное: верхний этаж резко отличается от нижнего, прежде всего по составу: в 6 тетраэдрах верхнего атомы Si, в тетраэдрах нижнего совместно атомы Al и B; далее они разнятся геометрически — верхнее кольцо из тетраэдров близко к правильному шестиугольнику, нижнее близко к треугольнику со стороной, равной двум диаметрам O. В вертикальной проекции такие кольца даны на рис. 3 (между кольцами крупные октаэдры с атомом Na). Атомы Mg (частично замещенного на Al) находятся в октаэдрах вокруг винтовых осей и сцепляются между собою в общий каркас (рис. 4), в пустотах которого располагаются двухэтажные кольца.

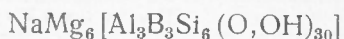
Подобно тому, как миларит с двухэтажными кольцами  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] = [\text{Si}_2\text{O}_5]_6$  назван диметасиликатом  $2[\text{SiO}_3] - \text{O} =$

$[\text{Si}_2\text{O}_5]$ , так и турмалин с кольцами

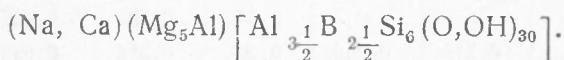


следует называть диметаалюмоборосиликатом. Расстояния Si—O в турмалине 1,57—1,78 Å; (Al, B)—O = 1,58—1,76 Å; Mg—O = 1,97—2,27 Å.

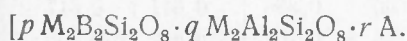
Вытекающая из структурного анализа формула турмалина



может быть приведена в соответствие с формулой Куница — Махачки и с прежними (Чермак—Вернадский), если ее написать



Дробные коэффициенты при Al и B хорошо согласуются с последней формулой В. И. Вернадского (3):



Отметим ряд неувязок в недавно появившейся американской расшифровке турмалина (4) с отличающимися координатами (главное отличие — одинарные кольца  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  и B в самостоятельных треугольниках; под Si-кольцами атомы Mg в октаэдрах). Там указана четверная координация Na, с расстояниями Na—O = 2,32 Å. На самом деле эти расстояния (по координатам американской работы) 2,26 и 2,66 Å, но авторами не указаны еще 3 расстояния Na—O с недопустимой величиной 2,24 Å. Для Al—O даются значения 2,23; 2,01; 1,85; 1,85; 2,05; 2,05 Å. Пересчет (по американским координатам) дает 2,50; 2,31; 1,61; 1,80; 1,78; 2,55 Å. Все эти расстояния слишком велики для Al—O. Для Mg—O<sub>II</sub> дано 2,10 Å, на самом деле 2,53 Å. Для неприводимых расстояний O<sub>VII</sub>—O<sub>VIII</sub> из американских данных следует 2,17, для O<sub>II</sub>—O<sub>V</sub>—2,22 Å, явно недопустимые величины. При сравнении экспериментальных интенсивностей с расчетными использована лишь незначительная часть рефлексов, прочие (не устраивающие авторов) отброшены. Рефлексу (1120), который у нас оценен

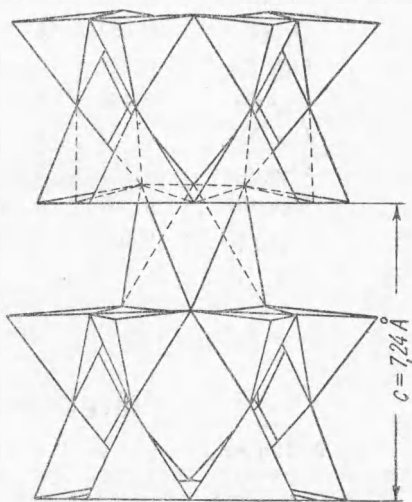


Рис. 3

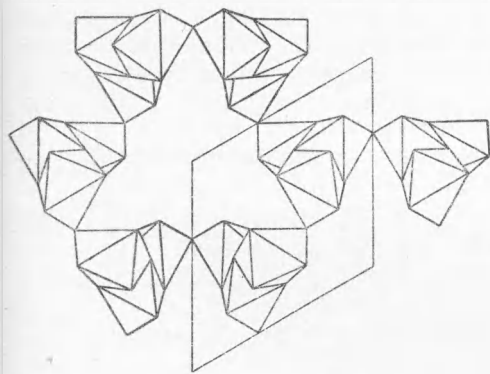


Рис. 4

7 баллами, приписана интенсивность 0. Наш синтез электронной плотности, на котором разрешились все атомы, не обнаружил вовсе тех атомов Mg (в американской расшифровке), о которых говорилось выше. Все неувязки американской расшифровки более подробно разобраны в (5).

Таблица 1

## Координаты базисных атомов в структуре турмалина

| Атомы                 | Координаты     |       |       |                 |        |        |
|-----------------------|----------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|
|                       | гексагональные |       |       | ромбоэдрические |        |        |
|                       | $x_r$          | $y_r$ | $z_r$ | $x_p$           | $y_p$  | $z_p$  |
| Na (1)                | 0              | 0     | 0,855 | 0,855           | 0,855  | 0,855  |
| Mg (6)                | 0,314          | 0,056 | 0,200 | 0,514           | -0,058 | 0,144  |
| B + Al (6)            | 0,176          | 0,158 | 0,170 | 0,346           | 0,152  | 0,012  |
| Si (6)                | 0,192          | 0,192 | 0,604 | 0,796           | 0,604  | 0,412  |
| O <sub>II</sub> (3)   | 0,054          | 0,107 | 0,115 | 0,169           | 0,168  | 0,008  |
| O <sub>III</sub> (3)  | 0,243          | 0,122 | 0,065 | 0,308           | -0,056 | -0,057 |
| O <sub>IV</sub> (3)   | 0,146          | 0,073 | 0,690 | 0,836           | 0,617  | 0,617  |
| O <sub>V</sub> (3)    | 0,102          | 0,204 | 0,705 | 0,807           | 0,807  | 0,603  |
| O <sub>VI</sub> (6)   | 0,183          | 0,182 | 0,385 | 0,568           | 0,384  | 0,203  |
| O <sub>VII</sub> (6)  | 0,297          | 0,263 | 0,675 | 0,972           | 0,641  | 0,412  |
| O <sub>VIII</sub> (6) | 0,050          | 0,260 | 0,060 | 0,110           | 0,270  | 0,200  |

Поступило  
23 VIII 1949

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> M. J. Buerger and W. Parrish, Am. Miner., 22, 1130 (1937). <sup>2</sup> В. П. Бутузов, Структура диоптаза, Диссертация, М., 1943. <sup>3</sup> В. И. Вернадский и С. М. Курбатов, Земные силикаты и алюмосиликаты, Л. — М., 1937. <sup>4</sup> G. E. Ham-burger and M. J. Buerger, Am. Miner., 33, 532 (1948). <sup>5</sup> Е. Н. Белова, Структура турмалина, Диссертация, М., 1949.