

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

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

О СТРУКТУРЕ ТУРМАЛИНА

В работе <sup>(1)</sup> описана установленная нами структура турмалина и там же мы сопоставили свои результаты с несколько ранее опубликованным <sup>(2)</sup> американским вариантом той же структуры, причем в нем выявлен ряд внутренних противоречий, иногда прикрытых расчетными ошибками, которые делали этот вариант малоприемлемым.

В только что появившейся <sup>(3)</sup> второй (более подробной) статье тех же авторов, повидимому, учтены наши замечания, и во избежание указанных налезаний одних атомов на другие все (в особенности вертикальные) координаты изменены при сохранении общего плана структуры.

Три варианта близки между собой, как то следует из табл. 1, в которой сопоставлены координаты по трем вариантам (американские I, II и наш). В особенности это относится к горизонтальным координатам, что обуславливает удовлетворительную сходимость интенсивностей ( $hk0$ ) в трех вариантах и почти тождественные диаграммы (проекции) электронной плотности.

Таблица 1

Координаты базисных атомов турмалина

Американск. I				Наши			Американск. II		
	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
Na(Ca)	0	0	77,0	0	0	85,5	0	0	78,6
Mg	13,3	6,7	25,5	—	—	—	13,4	6,7	15,4
B	11,7	23,3	0	—	—	—	11,7	23,4	0
Al(B)	—	—	—	17,6	15,8	17,0	—	—	—
Si	19,2	19,2	62,4	19,2	19,2	60,4	19,2	19,2	52,2
Al	} 5,0	36,7	82,5	(7,5)	(35,2)	(86,7)*	} 6,5	36,5	83,4
Mg				31,4	25,8	20,0			
O <sub>I</sub>				—	—	—			
O <sub>II</sub>	5,8	11,7	0	5,4	10,7	11,5	5,8	11,6	0
O <sub>III</sub>	23,3	11,7	3,2	24,3	12,2	6,5	23,4	11,7	93,8
O <sub>IV</sub>	14,2	7,1	62,4	14,6	7,3	69,0	16,0	8,0	52,2**
O <sub>V</sub>	10,2	20,4	74,2	10,2	20,4	70,5	9,6	19,2	59,3**
O <sub>VI</sub>	20,0	20,0	40,3	18,3	18,2	38,5	19,6	19,6	31,5
O <sub>VII</sub>	27,9	24,6	75,8	29,7	26,3	67,5	27,5	25,5	67,1
O <sub>VIII</sub>	5,8	29,2	0	5,0	26,0	6,0	5,0	28,6	0

\* Приводим цифры для двух гомологичных атомов. Нижние относятся к тому Mg(Fe), октаэдр которого изображен на рис. 3; вторые даны для сравнения с соответствующим атомом Al в вариантах I и II.

\*\* O<sub>IV</sub> и O<sub>V</sub> в американском варианте II поменялись местами по сравнению с I.

Основным различием является отсутствие в нашем варианте американских положений для атомов  $Mg(Fe)$ . Эти атомы попадают у нас почти точно в те же положения, в которых у американцев находятся атомы  $Al$ . Атомы алюминия (вместе с бором) в плане у нас перекрываются кремнием, т. е. находятся с последним (почти) на одной вертикали, и основным архитектурным мотивом турмалина является шестерное двухэтажное кольцо из тетраэдров с атомами  $Si$  в верхнем этаже кольца и атомами  $Al(+B)$  в нижнем.

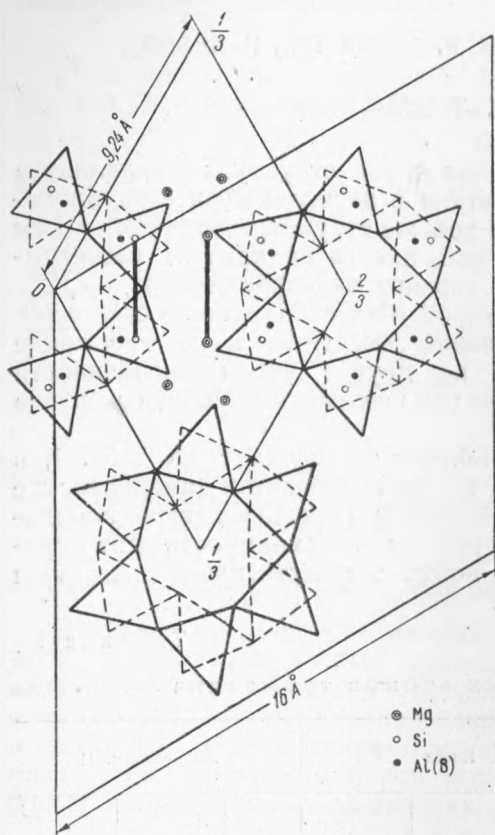


Рис. 1

За счет сдвига атомов во втором варианте удалось избежать отмеченных нами налезаний одних атомов на другие, но эта передвигка не прошла безнаказанно. Все неувязки в варианте II сосредоточены в тетраэдрах вокруг кремния. Шесть ребер  $Si$ -тетраэдра равны 2,55; 2,23; 2,79; 2,52; 2,58 и 2,69 Å. Четыре числа из шести явно занижены, а второе вовсе невозможно.

Как и в варианте I, вызывает недоумение положение  $Na(Ca)$ : приведены три верных расстояния  $Na-O_{II} = 2,23$  Å, но четвертое  $Na-O_I$ , для которого дано 2,28 Å, на самом деле (при пересчете по координатам варианта II) равно 3,41 Å (!), что явно невозможно. Не указаны еще три расстояния  $Na-O_{IV}$  по 3,00 Å и три  $Na-O_V$  по 2,93 Å.

Отметим слишком большие (для тройной координации) расстояния  $B-O$ , равные для  $B-O_{II} - 1,63$  Å, а для  $B-O_{VIII}$  даже 1,65 Å против обычных 1,5 Å (в  $H_3BO_3$  1,36 Å). Эти числа пересчитаны нами по координатам варианта II; в (2, 3) приводятся 1,58 и 1,59 Å.

С кристаллохимической точки зрения основное различие между вариантами I, II и нашим — в атомах  $Al$ . У нас они в четверной координации, у американцев — в шестерной. Однако подсчет в варианте II соответствующих расстояний: 1,83; 1,72; 1,67; 1,99; 2,25 и 2,68 (!) Å показывает, что уже пятое расстояние 2,25 Å чрезмерно велико для  $Al-O$  ( $r_{Al} + r_O = 0,56 + 1,32 = 1,88$  Å), а шестое совершенно неудовлетворительно. В связи с этим и соответствующий «октаэдр» имеет из 12 ребер 2 слишком коротких: 2,38 и 2,44 Å и 3 непомерно длинных: 3,35; 3,47 и 3,82 Å (по координатам варианта II).

Американские авторы мотивируют необходимость для атомов  $Al$  шестерной координации тем, что в турмалине значительная часть  $Al$  изоморфно замещена на  $Mg$ , которому свойственна шестерная координация. У нас этот аргумент теряет силу, поскольку мы располагаем  $Mg$  не в трех, а шести октаэдрах, причем  $Mg$  замещается на  $Al$ , а не наоборот.

Каким образом могло произойти различие между нашими и американскими результатами, если исходные экспериментальные данные и их первичная обработка (синтезы Патерсона, разрезы Патерсона — Хар-

кера и соответствующие «импликации» <sup>(4)</sup>), повидимому, и у нас и у американских авторов почти одинаковы? Весьма близкими получились и заключительные диаграммы (проекции) электронной плотности. Особенно остер вопрос, как можно было усмотреть на этих диаграммах атомы Mg (Fe) в тех положениях, в которых мы их не замечаем.

На диаграммах электронной плотности (рис. 7 и 12 <sup>(3)</sup>) пики, соответствующие атомам кремния, намного сильнее пиков предполагаемого магния, и американские авторы, с недоумением отмечая этот факт, объясняют его нахождением под Si «апикального» атома O. Но, как показывает табл. 1, такой же O находится и под предполагаемым Mg. Именно это обстоятельство сразу заставило нас искать на одной вертикали с Si и O еще и атом алюминия. Однако и при этом условии в диаграмме Fe-турмалина пик Fe + O все же должен быть сильнее Si + O + Al, чего не наблюдается. Аргументация диаграммами электронной плотности является апостериорной, возможной лишь после того, как структура разрешена, и американские авторы защищают свои позиции для Mg (Fe) на том основании, что эти атомы фиксированы ими в начале анализа

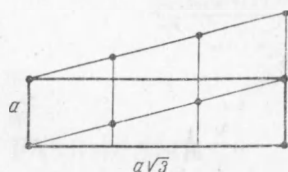


Рис. 2

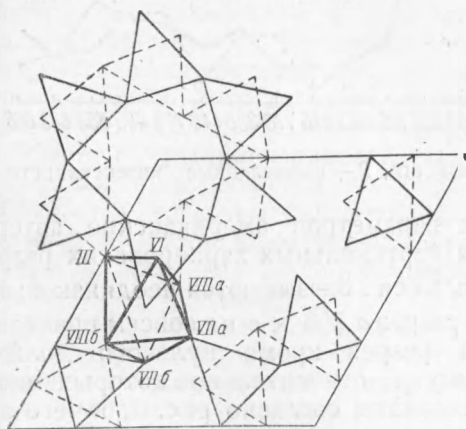


Рис. 3

«прямым способом без всяких соображений о расположении других атомов» из сопоставления нулевых харкеровских разрезов для двух турмалинов, которые оба имеют тождественный состав, но в одном двувалентные катионы представлены всецело магнием, в другом — исключительно железом.

В случае шестерной, а иногда и только тройной оси такие разрезы (или их «импликации») характеризуются тем, что в них шестерки сильных атомов становятся на свои места, т. е. в положения, где они находятся в диаграмме электронной плотности

(теорема Бутузова — Белова <sup>(5)</sup>), но картина усложняется <sup>(4)</sup> возникновением шестерок добавочных пиков («сателлитов») в определенных позициях. По мнению американских авторов, положения атомов Mg(Fe) совпадают на импликации с пиками-сателлитами по отношению к главным Si-пикам. Этот вывод сразу опорачивается положением, что сателлитные пики по интенсивности должны быть равны основным; в соединении же с Mg(Fe)-пиками сильнее, чего не наблюдается. Но американские авторы вычитают из Fe-импликации соответствующую Mg-импликацию, и в «дифференциальной импликации», действительно, почти все пики сходят на нет, за исключением сателлитных, и отсюда вытекает «прямой» вывод о нахождении в этих позициях атомов Mg(Fe).

Это заключение было бы правильным, если бы исследуемый кристалл принадлежал к пространственной группе  $C_{3i}^2 = R\bar{3}$ , для которой импликация нулевого харкеровского разреза действительного эквивалента проекции электронной плотности <sup>(4)</sup>. Но в группе турмалина  $C_{3v}^5 = R3m$  на эту простую картину, обусловленную особенностями ромбоэдрической группы, накладываются еще патерсоновские векторы, соответствующие взаимным расстояниям атомов, которые связаны

вертикальными плоскостями симметрии. Рис. 1 показывает, что при заданном нами расположении атомов  $Mg(Fe)$  (которое соответствует А1 в вариантах I и II) их межуатомные векторы равны векторам  $Si-Si$  и одинаково с ними параллельны координатной оси. Так как на импликации истинными векторами считаются векторы  $r\sqrt{3}$  (ср. (4, 5)), то векторы  $Mg-Mg$  совпадут с сателлитными (для импликации) векторами  $Si-Si$ , и потому именно последние сохраняются для дифференциальной импликации. Таково происхождение «каолиноподобной» структуры турмалина в вариантах I и II.

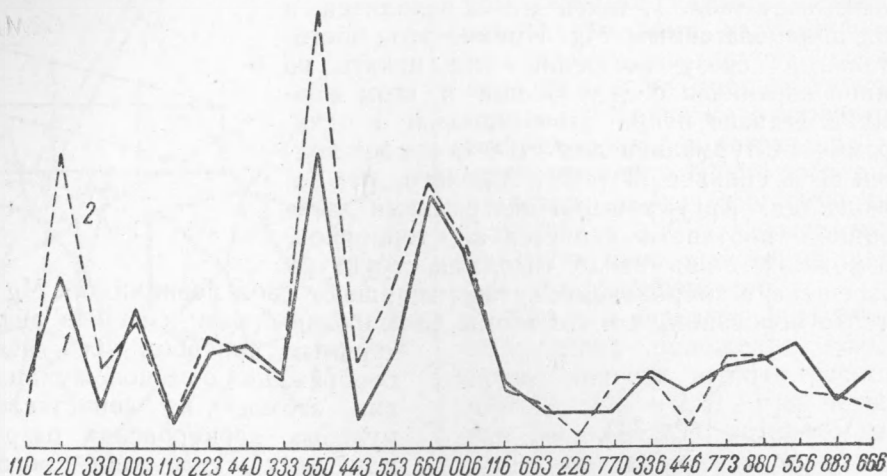


Рис. 4. 1 — экспериментальные интенсивности, 2 — вычисленные [интенсивности]

При определении вертикальных параметров американские авторы ссылаются на приводимые ими два вертикальных харкеровских разреза;  $a \times c$  и  $a\sqrt{3} \times c$ . Однако пики вдоль оси  $c$  оказываются неодинаковыми в двух синтезах. Легко видеть, что разрез  $a\sqrt{3} \times c$  не совсем правилен. В ромбоэдрической ячейке такой разрез кроме нулевого должен иметь еще два аналогичных максимума, относительно которых пики разреза повторяются по косой трансляции согласно рис. 2, и чего нет в приведенном разрезе.

Мы не приводим нашего синтеза электронной плотности, поскольку он весьма близок к американскому, причем оба представляются нам вполне удовлетворительными, что отрицают (в отношении собственных) американские авторы из-за отсутствия в них тех атомов  $Mg(Fe)$ , о которых сказано выше.

На рис. 3 нами иллюстрируется расположение  $Mg(Fe)$ -октаэдра среди трех двухэтажных колец. На рис. 4 дан еще один график схождения интенсивностей вычисленных и экспериментальных (для рефлексов  $hhl$ ) в дополнение к приведенному в (1).

Поступило  
25 X 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Белов и Е. Н. Белова, ДАН, 69, № 2 (1949). <sup>2</sup> G. E. Hamburger and M. J. Buerger, Am. Miner., 33, 532 (1948). <sup>3</sup> G. Donnay and M. J. Buerger, Acta Crystal., 3, 379 (1950). <sup>4</sup> M. J. Buerger, Journ. Appl. Phys., 17, 579 (1946). <sup>5</sup> В. П. Бутозов, Тр. Всесоюзн. совещ. по применению рентг. лучей, М.—Л., 1949, стр. 142.