Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

*КРИСТАЛЛОГРАФИЯ*

Н. И. ГОЛОВАСТИКОВ, Е. Н. БЕЛОВА и академик Н. В. БЕЛОВ

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЕРЕМЕЕВИТА

Еремеевит найден в 70-х годах в районе Нерчинска в виде одиночных призматических кристаллов, имеющих сложное макростроение: внешняя их часть оптически одноосна («еремеевит»), внутренняя представляет тройник двуосного кристалла («эйхвальдит»). Было показано [1] на основании тождественных порошковых рентгенограмм, а также гониометрических, оптических и склерометрических данных, что еремеевит и эйхвальдит являются единым минералом. Тем не менее, нами исследовался лишь осколок одноосного кристалла, т. е. собственно еремеевит. Химический анализ еремеевита [2] приводил к формуле $AlBO_3$ с малыми количествами $Fe_2O_3$.

Из рентгенограмм вращения нами получены параметры гексагональной ячейки, подтвердившие первоначальные данные Госснера и Крауса [3] и в пределах ошибки совпавшие с точными цифрами В. И. Михеева [1]: $a = 8{,}538$, $c = 8{,}17$ kX. Также было подтверждено число 12 частиц $AlBO_3$ в ячейке.

На рентгенгониометрических развертках слоевых линий вращения по $a$ и по $c$ отсутствующие $00l$ с нечетным $l$ были единственными систематическими погасаниями. При лауэвском классе $C_{6h} = \frac{6}{m}$, определившемся в процессе установки кристаллического осколка по лауэграммам, это приводило к рентгеновской группе $P6_3/m$, которая ранее была дана Штрунцем [4] и которой соответствуют две федоровские $P6_3/m$ и $P6_3$. Два противоположных результата пьезоэлектрических измерений, имеющиеся в литературе [3, 5], не позволяли сделать выбора, но в процессе определения структуры мы пришли к центросимметрической $P6_3/m = C_{6h}^2$.

Нами использовано 494 кристаллографически различных рефлекса с ненулевыми интенсивностями. Особенно сильный рефлекс 006 и яркость 3-й и 6-й слоевых линий вращения по $c$ указывали на шестислойное расположение атомов в ячейке, что было подтверждено патерсоновской проекцией $P_0(xz)$, в которой все пики расположились на 6 уровнях вдоль оси $c$.

Проекция $P_0(xy)$, расшифрованная по теореме Белова — Бутузова [6], дала горизонтальные координаты 6 пар атомов Al, сдвоенных по вертикали зеркальной плоскостью, что было подтверждено также харкеровскими разрезами $P(xy0)$ и $P(xy\,{}^1/_2)$.

Естественное предположение об октаэдрическом окружении этих Al и длина ребра $c = 8{,}17$ kX, равная 3 диаметрам аниона O, т. е. 3 ребрам кислородного октаэдра, позволили (по координатам сдвоенных Al) построить модель с колонками из Al-октаэдров, которая в основном совпала с окончательным результатом (рис. 1). Синтезированная по координатам Al и O этой модели проекция электронной плотности $\sigma_0(xy)$ подтвердила модель, но для большей объективности мы считали существенным независимое построение $\sigma_0(xy)$ путем нахождения знаков $F_{hk0}$ при помощи статистического равенства Захариасена $S_{H+K} = S(\overline{S_H \times S_K})$ ([7], также [8,9]). В первой стадии для троек рефлексов $hk0$, $ki0$, $ih0$ в порядке умень-

шения единичных амплитуд ([7]) выписывались соотношения Захариасена, возможные для каждой тройки с предыдущими; при этом мы пользовалась соотношениями как достоверными, считаясь с большей их вероятностью для сильных единичных амплитуд. Переход к статистике осуществлялся по мере увеличения числа использованных троек. Число букв, которыми обозначались знаки рассмотренных амплитуд, уменьшалось в результате установления зависимостей между ними, и мы пришли к положению, когда часть амплитуд была положительной, знак же прочих выразился одной буквой, принятой нами за минус (ср. ([10])).

По образованной таким образом опорной группе в количестве 25% от всех $F_{hk0}$ при помощи того же равенства Захариасена были найдены знаки остальных $F_{hk0}$. Как выяснилось в конце работы, правильно определились 88% всех знаков. Построенная по «статистическим» знакам проекция $\sigma_0(xy)$ не только подтвердила модель, но на ней проявились также пики, соответствующие атомам B.

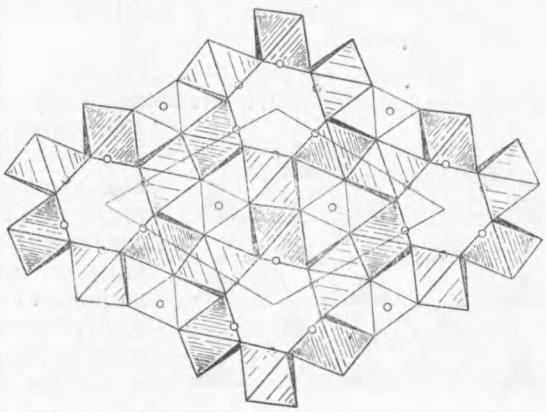


Рис. 1. Структура еремеевита в координационных полиэдрах. Проекция на гексагональный базис

Боковая проекция $\sigma_0(xz)$ создавалась путем последовательных приближений; для первого были взяты горизонтальные координаты 12 Al и 36 O из $\sigma_0(xy)$ и вертикальные из модели.

В процессе уточнения выяснилось, что 6 атомов B располагаются в гранях пустых кислородных октаэдров (см. далее описание структуры), обращенных на рис. 1 к оси $6_3$, остальные же шесть B, которые следуют из формулы $(AlBO_3)_{12}$, должны располагаться на тройных осях. Однако на месте двух из них электронная плотность упорно оставалась отрицательной. В то время как наличие четырех B на тройных осях подтверждалось также сокращением расстояний O — O в окружающих эти B треугольниках до 2,38 kX, что характерно для $BO_3$ во всех боратах, стороны двух других треугольников оказались увеличенными до 2,97 kX, что свидетельствовало об отсутствии в них атома B. Для недостающих B других положений нет, и пришлось сделать вывод, что в еремеевите вместо них в 6 атомов O из 36 входят атомы H, образуя группы OH, т. е. формула еремеевита $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$.

Таблица 1

Координаты базисных атомов в структуре еремеевита

| Сорт атома | Число в ячейке | $\frac{x}{a}\cdot 100$ | $\frac{y}{b}\cdot 100$ | $\frac{z}{c}\cdot 100$ |
|---|---|---|---|---|
| Al | 12 | 1,45 | 35,35 | 7,65 |
| $O_I$ | 12 | 19,6 | 28,6 | 10,4 |
| $O_{II}$ | 12 | 14,9 | 56,1 | —5,6 |
| $O_{III}$ | 6 | 18,6 | 30,2 | 75 |
| OH | 6 | 11,2 | 49,0 | 25 |
| $B_I$ | 6 | 0,4 | 24,0 | 75 |
| $B_{II}$ | 4 | 33,3 | 66,7 | —5,1 |

Для выявления на тройных осях атомов B, перекрывавшихся в проекции $xz$ атомами Al, и уточнения вертикальных координат этих B была построена разностная проекция путем вычитания из $\sigma_0(xz)$ той (вычисленной) доли, которую вносят атомы Al. Несмотря на невысокую точность, эта проекция выявила атомы B совершенно отчетливо.

По выполненным синтезам были установлены следующие координаты базисных атомов в структуре еремеевита (см. табл. 1).

Структура (без H) определяется 16 параметрами. Вероятна замена части (всех?) групп $(OH)^{1-}$ на равновеликие $F^{1-}$.

Коэффициент достоверности для всех $F_{hk0}$ вплоть до $\sin\vartheta/\lambda = 1{,}3$ kX$^{-1}$ (включая нулевые по интенсивности) равен 0,21. Для $F_{h0l}$ коэффициент тот же, если нулевые рефлексы взяты до $\sin\vartheta/\lambda = 1{,}0$ kX$^{-1}$, прочие же до 1,3 kX$^{-1}$.

Ошибки, подсчитанные по [11], составляют 0,0005 периода для горизонтальных координат Al, $\sim$ 0,001 для вертикальных, 0,001—0,002 для O и 0,0035 для B.

Основой структуры (рис. 1) являются вертикальные колонки из кислородных октаэдров, поставленных на (горизонтальные) ребра, которыми октаэдры сцепляются в направлении *c*. В колонке чередуются два октаэдра, заселенные атомами Al, с одним пустым. Наклонными ребрами октаэдров колонки попарно соединены в ленты. Последние вершинами октаэдров соединены так, что их широкие стороны образуют узкие каналы вокруг тройных осей, торцовые же смыкаются вокруг оси $6_3$ в более просторные и пустые каналы.

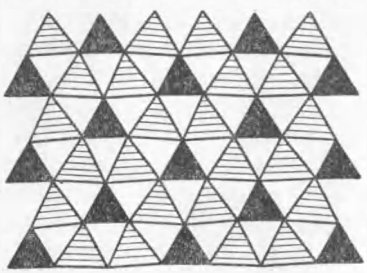


Рис 2. «Карбонатный» мотив $BO_3$-групп на фоне «корундового» из Al-октаэдров

В тех гранях пустых октаэдров, которые обращены к оси $6_3$, находятся 6 атомов $B_I$, и плоскости соответственных $BO_3$-треугольников параллельны оси $6_3$. Четыре $B_{II}$ расположены двумя парами на тройных осях в треугольниках из $O_{II}$. Еще два треугольника вокруг тех же осей образованы группами OH (F). Если внутреннюю поверхность широкого пустого канала вокруг оси $6_3$ развернуть в плоскость (рис. 2), то треугольники $BO_3$ дают «карбонатный» мотив на фоне «корундового» из Al-октаэдров [12]. Расстояния Al — O все в пределах 1,88—1,92 kX, но расстояния Al — OH сокращены до 1,79 kX. Расстояния B — O совпадают с аналогичными в боратах и равны 1,37—1,38 kX, чему отвечают в соответственных треугольниках укороченные стороны O — O = 2,38—2,40 kX. Прочие O — O и O — OH — в пределах 2,54—2,97 kX. Исключение — общие ребра Al-октаэдров, сокращающиеся (3—4-е правила Паулинга) до 2,39—2,40 kX. Наоборот, расстояния между атомами O из двух (различных) параллельных горизонтальных групп $BO_3$ увеличены до 3,17 kX в результате взаимного отталкивания ничем не разделенных катионов $B_{II}^{\cdots}$.

Для еремеевита характерна высокая плотность упаковки O-ионов. $V_0$ (объем ячейки, деленный на число (36) ионов O) равен 14,32 kX$^3$, что почти соответствует плотнейшей упаковке кислородных анионов.

Еремеевит оптически отрицателен, но $N_0$ и $N_e$ очень близки (1,653—1,640), и было высказано [13] предположение, что B здесь в четверной координации, ибо при тройной координации и при параллельности $BO_3$-групп показатели должны различаться весьма значительно (сильные связи в параллельных плоскостях, как в кальците $CaCO_3$).

Расположение в еремеевите плоских групп $BO_3$ как перпендикулярно оси $6_3$, так и параллельно ей исключает односторонний их эффект. Все же отрицательный характер минерала определяется горизонтальным расположением 4 $BO_3$-групп, тогда как вертикальные 6 групп ориентированы по 3 азимутам.

Различно ориентированные группы $BO_3$ сцепляют собой как Al-октаэдры в вертикальных колонках, так и колонки (ленты) между собой, что определяет в еремеевите отсутствие спайности и повышенную твердость ($6^1/_2$). Случайно отсутствующие вертикальные группы $BO_3$ (замена их

на OH) при взаимном отталкивании горизонтальных групп $BO_3$ объясняет отдельность в еремеевите (0001), подобную отдельности в корунде.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1955

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. И. Шафрановский, В. И. Михеев, В. А. Мокиевский, Зап. Мин. общ., ч. 81, 28 (1952). [2] A. Damour, Bull. Soc. Min. France, 6, 20 (1883). [3] B. Gossner, O. Kraus, Zbl. Min., Geol., Pal., (A), 348 (1934). [4] H. Strunz, Naturwiss., 26, 217 (1939). [5] Дж. Дэна, Система минералогии, **2**, 1, 391 (1953). [6] В. П. Бутузов, Тр. Всесоюзн. совещ. по применению рентгеновск. лучей, М.—Л., 1949, стр. 142. [7] W. H. Zachariasen, Acta Cryst., **5**, 68 (1952). [8] Е. Г. Фесенко и др., ДАН, **102**, № 2 (1955). [9] Р. Ф. Смирнова и др., Зап. Мин. общ., ч. 84, № 2 (1955). [10] И. М. Румянова, Н. В. Белов, Тр. Инст. кристаллографии, в. 9, 103 (1954). [11] Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, **27**, 44 (1954). [12] Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов, 1947. [13] В. С. Соболев, Мин. сборн. Львовск. геол. общ. № 3, 227 (1949).