

X-RAY AND NEUTRON CRYSTAL-STRUCTURE REFINEMENTS OF A BORON-BEARING VESUVIANITE

LEE A. GROAT¹

Department of Geological Sciences, University of British Columbia, Vancouver, British Columbia V6T 1Z4

FRANK C. HAWTHORNE

Department of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2

GEORGE A. LAGER

Department of Geography and Geoscience, University of Louisville, Louisville, Kentucky 40292, U.S.A.

ARTHUR J. SCHULTZ

IPNS Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, U.S.A.

T. SCOTT ERCIT

Division of Mineral Sciences, Canadian Museum of Nature, Ottawa, Ontario KIP 6P4

ABSTRACT

The crystal structure of a sample of B-bearing vesuvianite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al}_{6.20}\text{Fe}_{1.46}^{3+}\text{Mg}_{3.65}\text{Fe}_{1.59}^{2+}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.07})(\text{Si}_{17.57}\text{Al}_{0.43})\text{B}_{2.73}\text{O}_{68}(\{\text{OH}\}_{2.94}\text{F}_{0.65}\text{O}_{6.41})$, a 15.734(1), c 11.719(1) Å, V 2902.2(5) Å³, $P4/nnc$, has been refined to an R index of 3.8% based on 1709 observed reflections measured at 298 K with MoK α X-radiation, and to an $R(F^2)$ index of 9.4% based on 7482 observed reflections measured at 15 K by TOF (time-of-flight) neutron diffraction. The results of the two refinements confirm the findings of Groat *et al.* (1992, 1994a, b) on the mechanisms of incorporation of B into the vesuvianite structure. Furthermore, the neutron refinement allowed location of the H, which occurs only at the $H(1)$ position in the crystal examined here. The absence of H at the $H(2)$ channel position, together with the refined scattering at the $T(2)$ site and local bond-valence considerations at the O(10) anion, showed that $T(2)$ is completely occupied by B. The refined site-populations of the O(10) and O(12) sites are compatible only with 0.15 ¹²B and 0.85 ¹³B at the $T(2)$ site. Other crystals of B-bearing vesuvianite also contain ¹³B at $T(2)$ (Groat *et al.* 1994b). The incorporation of B at $T(2)$ in different coordination environments provides a flexible mechanism that can act in conjunction with other substitutions elsewhere in the structure to satisfy requirements of long-range electroneutrality.

Keywords: vesuvianite, crystal-structure refinement, neutron diffraction, boron, site populations.

SOMMAIRE

Nous avons affiné la structure cristalline d'un échantillon de vésuvianite borifère de composition $\text{Ca}_{19}(\text{Al}_{6.20}\text{Fe}_{1.46}^{3+}\text{Mg}_{3.65}\text{Fe}_{1.59}^{2+}\text{Ti}_{0.16}\text{Mn}_{0.07})(\text{Si}_{17.57}\text{Al}_{0.43})\text{B}_{2.73}\text{O}_{68}(\{\text{OH}\}_{2.94}\text{F}_{0.65}\text{O}_{6.41})$, a 15.734(1), c 11.719(1) Å, V 2902.2(5) Å³, $P4/nnc$, jusqu'à un résidu R de 3.8% en utilisant 1709 réflexions observées par diffraction X, mesurées à 298 K avec rayonnement MoK α , et jusqu'à un résidu $R(F^2)$ de 9.4% en utilisant 7482 réflexions observées, mesurées à 15 K par diffraction de neutrons (technique de temps de vol). Les résultats des deux affinements confirment les conclusions de Groat *et al.* (1992, 1994a, b) à propos des mécanismes d'incorporation du bore dans la structure de la vésuvianite. De plus, l'affinement par diffraction de neutrons nous permet d'affiner la position de l'atome H, uniquement au site $H(1)$ dans le cristal choisi pour notre étude. L'absence de H au site $H(2)$, dans les canaux de la structure, de même que l'affinement de la dispersion associée au site $T(2)$ et une considération des exigences de satisfaction locale des valences de liaison sur l'atome O(10), montrent que le bore remplit complètement le site $T(2)$. La population affinée des sites O(10) et O(12) est compatible seulement avec une répartition de 0.15 ¹²B et de 0.85 ¹³B sur le site $T(2)$. Groat *et al.* (1994) ont prouvé la présence de ¹³B sur $T(2)$ dans d'autres échantillons de vésuvianite. L'incorporation de B au site $T(2)$ dans des milieux de coordinance divers assure un mécanisme flexible qui peut agir de concert avec les autres substitutions ailleurs dans la structure afin de satisfaire aux exigences d'électroneutralité à longue échelle dans la structure.

(Traduit par la Rédaction)

Mots-clés: vésuvianite, affinement de la structure cristalline, diffraction de neutrons, bore, occupation des sites.

¹ E-mail address: lgroat@eos.ubc.ca