

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



ВЕРЕЩАГИН Олег Сергеевич

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ
ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ТУРМАЛИНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ 3d ЭЛЕМЕНТЫ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург
2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель:

Франк-Каменецкая Ольга Викторовна,
доктор геолого-минералогических наук,
СПбГУ, Санкт-Петербург

Официальные оппоненты:

Расцветаева Рамиза Кераровна,
доктор геолого-минералогических наук,
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

Бакшеев Иван Андреевич,
кандидат геолого-минералогических наук,
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Ведущая организация:

Институт геохимии
им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

Защита состоится 18 февраля 2016 года в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199178, Санкт-Петербург, 10 линия В.О., д. 33-35, Институт наук о Земле, ауд. 74.

E-mail: e.badanina@spbu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9). Автореферат и диссертация размещены на сайте www.spbu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 201_ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат геол.-мин. наук



Е.В. Баданина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Турмалин - один из самых распространенных в природе борато-силикатов. Он образуется в широком интервале термодинамических условий (London 2011) в породах, различных по содержанию кремнезема: от ультраосновных (Arif et al. 2010) до кислых (Trumbul et al. 2008), а также в продуктах их гидротермально-метасоматической переработки (Baksheev and Kudryavtseva 2004). Встречаемость турмалина в эндогенных месторождениях практически всех формационных типов и вариативность его элементного состава позволяют использовать этот минерал в качестве типоморфного (Кузьмин и др. 1979; Афолина и др. 1990; Ertl et al. 2008). На основании данных о химическом составе турмалина выполнены палеогеографические реконструкции (Kowal-Linka and Stawikowski 2013).

Благодаря пиро- и пьезоэлектрическим свойствам турмалин находит применение в различных отраслях науки и техники. Он используется для приготовления керамики, влияющей на pH и электрическую проводимость воды (Nakamura and Kubo 1992), создания антибактериальных композитных материалов (Ruan et al. 2003) и синтетических текстильных волокон (Wang et al. 2006).

Закономерности сложных изоморфных замещений и связанных с ними деформаций структуры турмалина являются предметом непрекращающейся научной дискуссии (Горская 1985; Ertl et al 2002; Bosi and Lucchesi 2007). В 2011 году, после всестороннего обсуждения, Комиссией по Новым Минералам, Номенклатуре и Классификации Международной Минералогической Ассоциации была утверждена новая классификация турмалинов, учитывающая заселенность и доминирующую валентность ионов во всех кристаллографических позициях (Henry et al. 2011). Это привело к открытию множества новых минеральных видов (в том числе среди ранее описанных турмалинов), но не устранило противоречий в идентификации минералов этой супергруппы (Золотарев и Булах 1999).

Катионы переходных металлов первой серии ($3d$ элементы), вхождению которых в турмалин посвящена настоящая работа, являются элементами-хромофорами. Благодаря этому содержащие медь, железо, марганец прозрачные яркоокрашенные разновидности турмалина находят применение в ювелирной промышленности. Интерес к $3d$ элементам также связан с тем, что большинство из них (в определенной координации и валентном состоянии) являются ян-теллеровскими ионами, что может приводить к возникновению ряда аномальных физических свойств кристаллов (Кугель и Хомский 1982).

Кристаллохимия турмалинов, содержащих катионы $3d$ элементов, изучена недостаточно. Обзоры, посвященные закономерностям поведения этих элементов в структуре турмалина, отсутствуют. Имеющиеся многочисленные публикации посвящены конкретным вопросам минералогии и кристаллохимии и не охватывают всего разнообразия $3d$ элементов. Это, в первую очередь,

обусловлено ограниченностью концентраций в природных турмалинах таких элементов, как Co, Ni, Cu и др., что делает актуальным вопрос о получении их синтетических аналогов.

Цель работы. Получение новых сведений о кристаллохимии турмалинов, содержащих двухвалентные (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) и трехвалентные (V, Cr, Fe) катионы переходных металлов первой серии.

Основные задачи.

1. Систематизация информации по кристаллическим структурам турмалинов, содержащих катионы $3d$ элементов, на основе баз структурных данных.

2. Синтез турмалинов, обогащенных (по сравнению с природными) катионами $3d$ элементов.

3. Уточнение кристаллической структуры природных и синтетических турмалинов, содержащих $3d$ элементы.

4. Анализ устойчивости в структуре турмалина координационных атомных группировок, содержащих катионы $3d$ элементов, по результатам расчетов межатомных расстояний на основе теории валентных усилий.

5. Обобщение экспериментальных структурных данных и результатов теоретических расчетов по турмалинам, содержащим катионы $3d$ элементов:

- определение максимальных концентраций $3d$ элементов и контролирующих их факторов;

- выявление закономерностей распределения катионов $3d$ элементов по кристаллографическим позициям;

- анализ влияния вхождения $3d$ элементов на структурные деформации.

Объекты и методы исследования. Фактическую основу диссертации, составляют систематизированная информация баз структурных данных (Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD)) по кристаллическим структурам турмалинов, содержащих катионы $3d$ элементов (70 определений) и результаты уточнения структуры природных и синтетических турмалинов (17 определений; Табл. 1, 2), которые были выполнены в процессе работы над диссертацией.

Кроме того, в работе были использованы результаты анализа устойчивости координационных атомных группировок $[3YU]$ и $[2ZYU]$, содержащих $3d$ элементы, который был проведен на основе расчета соответствующих межатомных расстояний с учетом локального баланса валентностей по методике Ф. Хоторна (Hawthorne 2002).

Синтез турмалинов при участии автора (проведено ~ 25 опытов) был осуществлён гидротермальным методом в лаборатории Синтеза и модификации минералов института Экспериментальной Минералогии (ИЭМ) Российской Академии Наук.

Трехмерные наборы интенсивностей для изучения кристаллической структуры турмалинов методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа и порошковые рентгенограммы были получены на оборудовании

ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». При расчете структурных характеристик использовали комплекс программ CSD (Akselrud et al. 1989). Детальное изучение элементного состава турмалинов было проведено методами рентгеноспектрального микроанализа (в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского и в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина), масс-спектрометрии вторичных ионов (в университете г. Хайдельберга, Германия) и пламенной фотометрии (в Институте Геохимии СО РАН, Иркутск). При анализе химических деформаций структуры турмалина были использованы характеристики, предложенные в работах (Горская 1987, Robinson et al. 1971; Ertl et al. 2002).

Образцы турмалинов из различных месторождений (России, Греции, Бразилии, Танзании и Таджикистана) были предоставлены А.А. Золотаревым (старшим) (СПбГУ, Санкт-Петербург), М.Н. Мурашко (ЗАО «Систематическая минералогия», Москва), О.Н. Лопатиным (КГУ, Казань), И.В. Пековым (МГУ, Москва), Б. Дутроу (Университет Луизианы, США). Кроме того, Р.И. Машковцевым были переданы уникальные по составу образцы Cu , Ni -содержащих турмалинов, синтезированные А.С. Лебедевым с соавторами (Лебедев и др. 1988) в Институте Минералогии и Петрографии (ИМП) СО РАН, Новосибирск.

Научная новизна. Впервые проведен детальный кристаллохимический анализ турмалинов, содержащих двухвалентные (Me^{2+} : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) и трехвалентные (Me^{3+} : V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) катионы $3d$ элементов. Уточнены кристаллические структуры синтетических турмалинов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), содержание катионов $3d$ элементов в которых не менее чем в 4 раза превышает реализующиеся в природе, и на этой основе сделано заключение об отсутствии структурных запретов на возможность существования в природе турмалинов, в которых эти катионы выступают в роли видообразующих. Установлено, что изоморфная емкость катионов Me^{3+} контролируется соотношением размеров YO_6 и ZO_6 октаэдров и не превышает 7 атомов на формулу (ф.к.), а катионов Me^{2+} - балансом зарядов и не превышает 3 ф.к. Показано, что разупорядочение по октаэдрическим позициям является общим свойством рассматриваемых катионов. Выявлено, что по мере увеличения содержания трехвалентных катионов $3d$ элементов степень их разупорядочения растет, а искаженность структуры уменьшается.

Практическая значимость. Результаты уточнения кристаллических структур природных и синтетических турмалинов (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния) включены в базы структурных данных (ICSD, AMCSD) и могут быть использованы для выявления связей "структура - состав - свойства", а также реконструкции условий минералообразования.

Выявленные закономерности распределения катионов $3d$ элементов в структуре турмалина позволяют оценить их соотношение в YO_6 и ZO_6 октаэдрах, основываясь только на результатах химического анализа, и, таким

образом, корректно написать кристаллохимическую формулу минерала и установить его видовую принадлежность.

Полученные результаты позволяют на структурной основе сформулировать следующие предложения по уточнению номенклатуры турмалинов, содержащих $3d$ элементы: (1) пересмотреть идеальную формулу хромового дравита; (2) признать избыточными выделение следующих минеральных видов: хромо - алюминиевый повондраит, ванадиевый оксидраит и ванадиевый окси-хромовый дравит, которые следует рассматривать как структурно-химические разновидности хромового дравита, окси-хромового дравита и окси-ванадиевого дравита. Кроме того, материалы диссертации должны найти свое применение в учебных курсах по минералогии, кристаллохимии минералов и неорганических соединений.

Защищаемые положения.

1. Вхождение катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} в Mg-Al турмалины ограничено соотношением размеров YO_6 и ZO_6 октаэдров, а катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} в Li-Al турмалины - балансом зарядов и не превышает семи и трех атомов на формулу, соответственно. Отсутствие в супергруппе турмалина минералов, в которых катионы Co^{2+} , Cu^{2+} или Ni^{2+} являются видообразующими, не связано со структурными запретами.

2. Катионы $3d$ элементов по достижению пороговой концентрации (не более 1 и 1.6 ф.к. для трех- и двухвалентных катионов, соответственно) заселяют не только YO_6 , но и ZO_6 октаэдры, что обусловлено стремлением структуры сохранить устойчивость. При дальнейшем увеличении концентрации катионов $3d$ элементов степень их разупорядочения растет, и при содержании трехвалентных катионов $\sim 5-7$ атомов на формулу их распределение становится близко к статистическому.

3. Увеличение содержания катионов $3d$ элементов, сопровождающееся их разупорядочением, приводит к уменьшению несоразмерности YO_6 и ZO_6 октаэдров и их искаженности, а в случае трехвалентных катионов - и к уменьшению гофрировки кольца тетраэдров. При статистическом распределении трехвалентных катионов размеры неэквивалентных октаэдров практически равны.

Личный вклад автора. Автором работы систематизированы, обработаны и проанализированы литературные данные по кристаллической структуре и геологическим условиям нахождения турмалинов; выполнены расчеты межатомных расстояний на основе баланса валентных усилий; проведена пробоподготовка для всех экспериментальных исследований. Синтез турмалинов, порошковые и монокристалльные рентгеновские исследования, а также уточнение кристаллической структуры изученных турмалинов выполнены при непосредственном участии автора. Обсуждение результатов исследования и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях: XX конгрессе Международной минералогической ассоциации (Будапешт, 2010), XXII и XXIII конгрессах Международного Союза Кристаллографов (Мадрид, 2011; Монреаль, 2014), XXVIII конференции Европейского Союза Кристаллографов (Уорик, 2013), конференции Австрийского минералогического общества (Грац, 2013), XVI и XVII конференциях по кристаллохимии, дифрактометрии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011; Екатеринбург, 2014), III конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013), V-национальной кристаллохимической конференции (Казань, 2009), конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2010), конференциях «Федоровская сессия» (Санкт-Петербург, 2010, 2012, 2014), конференции «ЛАУЭ-100. Рентгеноструктурные исследования» (Нижний Новгород, 2012), школе молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка, 2011, 2012).

По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в список ВАК (5 из которых входят в международные системы цитирования Web of Science и Scopus). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 09-05-00769а и № 14-05-31369 мол_а), а также стипендий Президента РФ (2013) и Правительства РФ (2014).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 165 страниц текста, в том числе 59 рисунков, 61 таблица и список библиографических ссылок из 273 наименований. Во введении дается основная характеристика работы. Глава 1 посвящена обзору литературы, в котором, кроме результатов анализа работ по кристаллохимии турмалинов (в том числе содержащих $3d$ элементы), приводятся сведения об их классификации, условиях образования и истории синтеза монокристаллов турмалинов. В главе 2 описаны объекты, подходы и методы исследования, а также методика синтеза турмалинов, содержащих $3d$ элементы. В главе 3 обсуждены результаты уточнения кристаллических структур природных и синтетических турмалинов. В главах 4 и 5 на основе оригинальных и литературных данных анализируется кристаллохимия турмалинов, содержащих трех- и двухвалентные катионы $3d$ элементов (изоморфная емкость, распределение элементов по кристаллографическим позициям, химические деформации). В заключении кратко изложены основные результаты работы.

Благодарности. Работа выполнена под руководством д.г.-м.н., профессора кафедры кристаллографии О.В. Франк-Каменецкой, которую автор благодарит за предложенную стратегию исследования, всестороннюю помощь и безграничное терпение. Автор благодарит к.г.-м.н. А.А. Золотарева (старшего), который заинтересовал его данной тематикой в Клубе Юных Геологов во Дворце Творчества Юных, был его первым научным руководителем и оказывал

консультативную помощь на всех этапах работы. Автор также хотел бы выразить особую благодарность к.г.-м.н. И.В. Рождественской, под руководством которой было выполнено уточнение структур турмалинов, а также к.х.н. Т.В. Сетковой, по инициативе и при непосредственной помощи которой были выполнены работы по синтезу турмалинов. Автор благодарит проф. А. Эртл, к.г.-м.н. Ю. Л. Крецера, к.г.-м.н. Л.Г. Кузнецову за неоценимую помощь в определении элементного состава турмалинов; к.г.-м.н. А.А. Золотарева (младшего), к.г.-м.н. Н.В. Платонову, к.г.-м.н. В.В. Гуржия, к.г.-м.н. С.Ю. Янсон, М.С. Авдонцеву и других сотрудников кафедр Кристаллографии и Минералогии Института Наук о Земле за помощь на различных этапах исследования; к.г.-м.н. А.А. Золотарева (старшего), к.г.-м.н. М.Н. Мурашко, к.г.-м.н. О.Н. Лопатина, д.г.-м.н. И.В. Пекова, проф. Б. Дутроу и д.ф.-м.н. Р.И. Машковцева за предоставление образцов природных и синтетических турмалинов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ (в связи с защищаемыми положениями)

Кристаллическая структура турмалина (пр. гр. сим. $R3m$) (Белов и Белова 1949; Buerger et al. 1962) представляет собой трехмерный каркас из вытянутых вдоль оси c витых колонок, образованных связанными через общие ребра и вершины ZO_6 -октаэдрами. Внутри каркаса на трех уровнях (в пределах элементарной ячейки) находятся трехэтажные фрагменты, связанные между собой винтовыми осями третьего порядка. Каждый фрагмент содержит дитригональное кольцо из кремнекислородных тетраэдров TO_4 над центром которого располагается катион X (или вакансия) в девятикратной координации. Под кольцом расположена триада из YO_6 октаэдров, каждый из которых связан через общие ребра с двумя ZO_6 -октаэдрами, а через общие вершины - с треугольником BO_3 , который находится между YO_6 и ZO_6 -октаэдрами и соединяет их между собой через общие вершины.

Обобщенная кристаллохимическая формула минералов супергруппы турмалина $X_1Y_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где: $X = Ca^{2+}, Na^+, K^+$, вакансия; $Y = Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}$ и др.; $Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$ и др.; $T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$; $V = OH^-, O^{2-}$; $W = OH^-, F^-, O^{2-}$ (Henry et al. 2011).

Особенности структуры турмалина характеризуют границы ее устойчивости, которые определяются соотношением размеров неэквивалентных октаэдров YO_6 и ZO_6 (Bosi and Lucchesi 2007, настоящая работа): $1 \leq \langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle \leq 1.08$, где $\langle Y-O \rangle$ и $\langle Z-O \rangle$ - средние размеры YO_6 и ZO_6 -октаэдров.

Таблица 1. Условия рентгеноструктурного эксперимента и параметры элементарной ячейки изученных турмалинов*.

Обр.	3d элемент	Me_2O_3 / MeO , масс. %	$2\theta_{\max}$, °	$I > 2\sigma_I$	$F^{\text{un. obs}} > 4.0\sigma_F$	R / R_w	GOF	a, Å	c, Å
1**	Cr ³⁺	1.32	72.16	9575	900	0.019/0.018	1.07	15.921(2)	7.194(1)
2**		5.87	59.53	4806	522	0.024/0.027	0.83	15.926(2)	7.210(1)
3**		5.53	80.00	3386	1128	0.024/0.026	1.22	15.933(3)	7.213(2)
4**		5.98		2710	1169	0.025/0.026	1.11	15.933(2)	7.213(1)
5**		35.56	59.53	5076	565	0.040/0.043	0.87	16.154(4)	7.427(2)

6***	Cr ³⁺ , Ni ²⁺	10.16, 13.40	80.00	2364	1189	0.054/0.051	1.23	15.945(5)	7.208(2)
7**	Mn ²⁺	5.36		3817	1065	0.052/0.052	1.42	15.907(5)	7.128(2)
8***	Ni ²⁺	18.96	71.80	9131	878	0.028/0.031	1.18	15.890(2)	7.182(1)
9**	Ni ²⁺ , Co ²⁺	2.66, 0.52		6287	886	0.026/0.025	1.17	15.955(2)	7.166(1)
10***	Ni ²⁺	5.33	80.00	2356	1170	0.042/0.039	1.11	15.897(5)	7.145(2)
11***	Co ²⁺	5.65	58.34	3491	478	0.048/0.055	1.81	15.800(1)	7.086(1)
12**	Cu ²⁺	1.46	80.00	3201	1152	0.031/0.033	1.03	15.840(3)	7.103(1)
13**	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	3.59, 2.30	71.80	9289	890	0.022/0.025	0.96	15.881(1)	7.112(1)
14***	Cu ²⁺	8.39	80.00	2289	1153	0.041/0.045	0.91	15.840(4)	7.091(1)
15***		7.04	79.96	20035	2014	0.024/0.050	1.07	15.835(1)	7.093(1)
16***		8.99	79.43	20188	2110	0.023/0.049	1.03	15.824(1)	7.087(1)
17***		13.79	79.98	19983	1985	0.025/0.046	1.02	15.849(1)	7.087(1)

Примечание: * - линейные размеры образцов близки и не превышают 0.3 мм, ** - природные турмалины, *** - синтетические турмалины.

Таблица 2. Кристаллохимические формулы и структурные характеристики исследованных турмалинов.

Обр. *	Кристаллохимическая формула	<Y-O>, Å	<Z-O>, Å
1	(Na _{0.43} Ca _{0.39} □ _{0.18})(Mg _{1.71} Al _{1.11} Cr _{0.18})(Al _{4.92} Mg _{1.02} Ti _{0.06}) [×] (Si _{5.88} Al _{0.12} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} ((OH) _{0.57} O _{0.43})	2.006	1.932
2	(Na _{0.64} □ _{0.30} Ca _{0.06})(Mg _{1.39} Cr _{0.74} Al _{0.72} Fe ²⁺ _{0.15})(Al _{4.76} Mg _{1.19} Fe ³⁺ _{0.03} Ti _{0.02}) [×] (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (O _{0.67} (OH) _{0.33})	2.000	1.936
3	(Na _{0.76} □ _{0.14} Ca _{0.09} K _{0.01})(Mg _{1.59} Al _{0.66} Cr _{0.57} Fe _{0.12} Ti _{0.03} V _{0.03}) [×] (Al _{5.34} Mg _{0.66})(Si _{5.80} Al _{0.20} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (O _{0.53} (OH) _{0.47})	2.002	1.936
4	(Na _{0.66} □ _{0.20} Ca _{0.14})(Mg _{1.53} Cr _{0.75} Al _{0.57} Fe _{0.06} (Ni,Ti,V) _{0.09})(Al _{5.34} Mg _{0.66}) [×] (Si _{5.85} Al _{0.15} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (O _{0.60} (OH) _{0.40})	2.002	1.937
5	(Na _{0.93} K _{0.07})(Cr _{1.72} Fe ³⁺ _{0.69} Fe ²⁺ _{0.10} Mg _{0.44} Mn _{0.05}) [×] (Cr _{3.61} Mg _{2.29} Fe ³⁺ _{0.10})(Si _{5.88} Al _{0.12} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH)	2.024	2.009
6	(Na _{0.91} □ _{0.09})(Ni _{1.20} Cr _{0.96} Al _{0.63} Fe _{0.18} Mg _{0.03})(Al _{4.26} Ni _{1.20} Cr _{0.48} Ti _{0.06}) [×] (Si _{5.82} Al _{0.18} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} ((OH) _{0.73} O _{0.27})	2.008	1.937
7	(Na _{0.92} Ca _{0.08})(Al _{1.42} Li _{0.76} Mn _{0.77} Ti _{0.05} Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (F _{0.74} (OH) _{0.36})	2.036	1.908
8	Na _{1.00} (Ni _{1.80} Al _{1.20})(Al _{4.86} Ni _{1.14})(Si _{5.94} B _{0.06} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (OH)	1.995	1.928
9	(Na _{0.88} □ _{0.10} Ca _{0.02})(Mg _{0.90} Fe ²⁺ _{0.75} Al _{0.69} Ni _{0.45} Co _{0.09} Zn _{0.06} Ti _{0.03} (Cr,V,Mn) _{0.03}) [×] (Al _{5.46} Mg _{0.54}) ₆ (Si _{5.72} Al _{0.18} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (OH)	2.037	1.918
10	(□ _{0.88} Ca _{0.12})(Al _{1.69} Ni ²⁺ _{0.81} Fe ²⁺ _{0.50})(Al _{5.40} Fe ³⁺ _{0.60}) [×] (Si _{5.82} Al _{0.18} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (O _{0.75} (OH) _{0.25})	1.991	1.922
11	(Na _{0.75} □ _{0.25})(Al _{2.27} Co ²⁺ _{0.73})(Al _{5.98} Co ²⁺ _{0.02}) [×] (Si _{5.64} B _{0.36} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (O _{0.87} (OH) _{0.13})	1.990	1.905
12	(Na _{0.65} □ _{0.26} Ca _{0.09})(Al _{1.63} Li _{1.07} Mn _{0.30})(Al _{5.81} Cu _{0.19}) [×] (Si _{5.70} Al _{0.3} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} ((OH) _{0.83} F _{0.18})	1.998	1.907
13	(Na _{0.90} □ _{0.07} Ca _{0.03})(Al _{1.50} Li _{0.75} (Cu,Zn) _{0.54} Mn _{0.18} Fe _{0.03})(Al _{5.85} (Cu,Zn) _{0.15}) [×] (Si _{5.65} Al _{0.32} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} ((OH) _{0.82} F _{0.16})	2.023	1.906
14	(Na _{0.86} □ _{0.14})(Al _{1.86} Cu _{1.14})(Al _{5.88} Cu _{0.12})(Si _{5.40} Al _{0.60} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} O	1.977	1.907
15	(Na _{0.80} □ _{0.20})(Al _{2.00} Cu _{0.90} □ _{0.10})(Al _{5.99} Cu _{0.01}) [×] (Si _{5.1} Al _{0.9} O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} (O _{0.70} F _{0.20} (OH) _{0.10})	1.978	1.906
16	(Na _{0.80} □ _{0.20})(Al _{1.80} Cu _{1.10} □ _{0.10})(Al _{5.98} Cu _{0.02})(Si _{5.1} Al _{0.7} B _{0.2})O ₁₈ [×] (BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} ((OH) _{0.40} F _{0.30} O _{0.30})	1.979	1.906
17	(Na _{0.81} □ _{0.19})(Cu _{1.72} Al _{1.21} □ _{0.07}) [×] (Al _{5.96} Cu _{0.04})(Si _{5.17} Al _{0.48} B _{0.35})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) _{3.00} ((OH) _{0.63} F _{0.37})	2.000	1.906

Примечания: * - здесь и далее номера образцов соответствуют таблице 1.

1. Вхождение катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} в Mg-Al турмалины ограничено соотношением размеров YO_6 и ZO_6 октаэдров, а катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} в Li-Al турмалины - балансом зарядов и не превышает семи и трех атомов на формулу, соответственно. Отсутствие в супергруппе турмалина минералов, в которых катионы Co^{2+} , Cu^{2+} или Ni^{2+} являются видообразующими, не связано со структурными запретами.

Анализ структурных данных по турмалинам, содержащим трехвалентные катионы переходных металлов первой серии (всего 41 структурное определение, из них 6 оригинальных, Табл. 1, 2), показал, что исследуемые Mg-Al турмалины щелочной группы (дравит, окси-дравит, хромо-алюминоповондраит, окси-хромовый-дравит, ванадиевый-окси-дравит, ванадиевый-окси-хромовый дравит, окси-ванадиевый дравит, и повондраит) являются твердыми растворами, которые можно описать обобщенной формулой: $Na(Mg,Al)_3(Al,Mg)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O)$ – $Na(Me^{3+},Mg)_3(Me^{3+},Mg)_6 \times Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O)$.

Вхождение катионов Me^{3+} в октаэдрические позиции структуры, осуществляемое по схемам: ${}^{Y,Z}Me^{3+} \rightarrow {}^{Y,Z}Al^{+3}$, ${}^{Y,Z}Me^{3+} + {}^V O^{2-} \rightarrow {}^{Y,Z}Mg^{2+} + {}^V OH^-$, должно привести к конечному члену ряда $Na(Me^{3+})_3(Me^{3+})_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(O)_3OH$. Однако, в природе турмалины, в которых содержание катионов Me^{3+} достигает 9 ф.к., не обнаружены. Результаты расчетов расстояний катион-анион на основе локального баланса валентностей указывают на то, что это связано с неустойчивостью структуры турмалина такого состава ($|\Delta^1| \geq 0.10 \text{ \AA}$; No 1, 2, Табл. 3, 4, соответственно). Известные к настоящему времени максимальные концентрации катионов Me^{3+} в природных турмалинах варьируют от 36.25 до 43.89 (масс. % Me_2O_3), т.е. меняются от ~5.3 до 6.6 ф.к., соответственно (Табл. 5). При этом максимальная концентрация, равная ~ 7 ф.к., обнаружена в повондраите (Grice and Ercit 1993), содержащем самые крупные (из рассматриваемых трехвалентных металлов) катионы Fe^{3+} ($r_{Fe^{3+}} > r_{Cr^{3+}} > r_{V^{3+}}$; Shannon 1976).

Таблица 3. Характеристика устойчивости (Δ) координационной атомной группировки $[3YW]$, содержащей Me^{3+} и Mg.

No	3Y	Анион (W)					
		$F^{1.0-}$		$OH^{1.05-}$		O^{2-}	
		$\Delta_{min}, \text{ \AA}$	$\Delta_{max}, \text{ \AA}$	$\Delta_{min}, \text{ \AA}$	$\Delta_{max}, \text{ \AA}$	$\Delta_{min}, \text{ \AA}$	$\Delta_{max}, \text{ \AA}$
1	$3Me^{3+}$	-0.10	-0.12	-0.15	-0.16	0.10	0.11
2	Mg	-0.01		-0.13		0.13	
	$2Me^{3+}$	-0.05	-0.06	-0.10	-0.11	0.13	0.18
3	2Mg	0.03		-0.08		0.18	
	Me^{3+}	0.01	-0.01	-0.04	-0.06	0.19	0.21

¹ Δ – разность между рассчитанными и эмпирическими (полученными путем сложения соответствующих ионных радиусов (Shannon 1976)) длинами связи катион-анион (Bosi 2011).

Таблица 4. Характеристика устойчивости (Δ) координационной атомной группировки $[Y2ZV]$, содержащей Me^{3+} и Mg.

No	Позиция	Катион	Анион (V)			
			$OH^{1.05-}$		O^{2-}	
			$\Delta_{min}, \text{Å}$	$\Delta_{max}, \text{Å}$	$\Delta_{min}, \text{Å}$	$\Delta_{max}, \text{Å}$
1	Y	Mg	-0.07		0.13	
	2Z	$2Me^{3+}$	-0.05	-0.07	0.14	0.15
2	Y	Me^{3+}	-0.10	-0.12	0.10	0.11
	2Z	$2Me^{3+}$	-0.10	-0.11	0.10	0.11
3	Y	Me^{3+}	-0.05	-0.07	0.14	0.15
	Z	Mg	-0.07		0.13	
	Z	Me^{3+}	-0.05	-0.07	0.14	0.15
4	Y	Me^{3+}	<0.01	-0.02		
	2Z	2Mg	-0.02			
5	Y	Mg	-0.07			
	Z	Mg	-0.02			
	Z	Me^{3+}	<0.01	-0.02		

Таблица 5. Максимальные концентрации катионов $3d$ элементов в турмалинах.

Катион, <i>Me</i>	$r_i, \text{Å}$ (Shannon 1976)	Турмалины					
		Природные			Синтетические		
		Me_2O_3 (MeO), масс. %	Me , ф.к.	Источник	Me_2O_3 (MeO), масс. %	Me , ф.к.	Источник
Me^{3+} содержащие							
Fe^{3+}	0.65	43.89	6.57	Grice and Ercit 1993	~5	~0.9	Taran et al. 1993
V^{3+}	0.64	38.56	5.60	Bosi et al. 2013	-	-	-
Cr^{3+}	0.62	36.25	5.32	Bosi et al. 2012	10.16	0.96	Обр. 6
Me^{2+} содержащие							
Mn^{2+}	0.83	11.63	1.64	Bosi et al. 2015	~12.0	~1.7	Naralampiev 1997
Fe^{2+}	0.78	14.95	2.25	Ertl et al. 2012	~10.0	~1.5	Taran et al. 1993
Co^{2+}	0.75	1.25	0.17	Henry and Dutrow 2001	5.95	0.75	Обр. 11
Cu^{2+}	0.73	3.59	0.44	Обр. 13	13.79	1.76	Обр. 17
Ni^{2+}	0.69	4.90	0.53	Bakshiev and Kudryavtseva 2004	18.96	2.94	Обр. 8

На то, что концентрации катионов Me^{3+} в этих турмалинах близки к максимально возможному, указывает величина отношения $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$, которая близка к единице (Табл. 6), т.е. к значению, соответствующему одной из границ устойчивости структуры турмалина (Bosi and Lucchesi 2007). Незначительная разница в значениях ионных радиусов рассматриваемых катионов Me^{3+} (не более 0.03 Å, Табл. 5) позволяет определить ориентировочно их среднюю максимальную концентрацию, соответствующую предельному для

структуры турмалина значению $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle = 1$ из линейного регрессионного уравнения ($y = 116.44 - 109.89 \times x$, где $y = \sum Me^{3+}$ (ф.к.), $x = \langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$; $r = -0.89$), характеризующего обратную связь между содержанием катионов Me^{3+} и соразмерностью неэквивалентных YO_6 и ZO_6 октаэдров. Полученная таким путем концентрация (~ 6.6 ф.к. Me^{3+}) практически соответствует содержанию катионов Fe^{3+} , обнаруженному в повондраите (Табл. 5, 6).

Таблица 6. Характеристики турмалинов с максимальными концентрациями 3d элементов.

Катион	Название	Me, ф.к.	CZ ₆ /CY ₃ [*]	$\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$	Источник
Fe ³⁺	Повондраит	6.57	1.88	1.015	Grice and Ercit 1993
V ³⁺	Окси-ванадиевый дравит	5.60	1.28	1.012	Bosi et al. 2013
Cr ³⁺	Окси-хромовый дравит	5.32	1.73	1.003	Bosi et al. 2012
Mn ²⁺	Не определено	1.64	0.13	1.068	Bosi et al. 2015
Fe ²⁺	Шерл	2.25	0.22	1.063	Ertl et al. 2012
Co ²⁺	Аналог оленита	0.75	0.02	1.045	Обр. 11
Cu ²⁺	Аналог оленита	1.76	0.02	1.050	Обр. 17
Ni ²⁺	Аналог дравита	2.94	0.63	1.035	Обр. 8

Примечание: ^{*} – отношение концентраций катиона в Y и Z октаэдрических позициях.

Таким образом, совокупность имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных указывает на то, что изоморфная емкость турмалинов, содержащих катионы Me^{3+} , ограничена соотношением размеров неэквивалентных YO_6 и ZO_6 октаэдров и не превышает ~ 7 ф.к. (концентрация реализована в минерале повондраите).

Анализ структурных данных по турмалинам, содержащим двухвалентные катионы переходных металлов первой серии (всего 46 структурных определений, из них 12 оригинальных, Табл. 1, 2), показал, что исследуемые Al-Li турмалины щелочной группы (фтор-эльбаит, цилаизит, оленит, шерл, фойтит) являются твердыми растворами, которые можно описать обобщенной формулой $Na(Al,Li)_3(Al)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O,F) - Na(Me^{2+},Al)_3 \times (Me^{2+},Al)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O,F)$.

Обнаруженные в природных турмалинах максимальные концентрации катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} близки к значениям, характеризующим синтетические турмалины, а катионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} - существенно меньше (Табл. 5). Это позволяет сделать вывод о том, что встреченные в природе концентрации Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} -содержащих турмалинов не являются максимально возможными. Исследованные в настоящей работе синтетические Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} -содержащие турмалины (Обр. 8, 17, 11; Табл. 1, 2), если бы были встречены в природе, могли бы рассматриваться как новые минеральные виды. Следовательно, структурных запретов на существование минеральных видов такого состава в природе не существует. На возможность существования турмалинов, в которых катионы Co^{2+} или Ni^{2+} выступали бы как

видообразующие, ранее указывал ряд исследователей (Henry and Dutrow 2001; Сеткова и др. 2009). Тот факт, что турмалины подобного состава не обнаружены, по всей видимости, связан с тем, что условия, при которых в геологической системе одновременно присутствует в достаточном количестве бор и катионы Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} , редки. Это предположение подтверждается анализом геологических условий нахождения в природе боратов и силикатов переходных металлов.

Известные к настоящему времени максимальные концентрации катионов Me^{2+} в турмалинах (Табл. 5) варьируют от 5.95 (масс.% CoO) до 18.96 (масс. % NiO), т.е. от ~ 1 до ~ 3 ф.к. При этом максимальная концентрация (2.94 ф.к.) обнаружена в синтетическом турмалине, содержащем самые маленькие (из сравниваемых) катионы Ni^{2+} (Обр. 8, Табл. 1, 2). Как показывает расчет баланса зарядов, в турмалинах, элементный состав которых соответствует системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MeO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, такое содержание ионов Me^{2+} близко к максимально возможному - 3 ф.к.. В природных турмалинах, содержащих двухвалентные катионы переходных металлов, в X позиции кроме катионов Na^+ часто присутствуют катионы Ca^{2+} , вхождение которых в эту позицию реализуется по схеме: $^X\text{Ca}^{2+} + ^{Y,Z}\text{Me}^{2+} \rightarrow ^X\text{Na}^+ + ^{Y,Z}\text{Al}^{3+}$. При полном заполнении X позиции катионами Ca^{2+} концентрация катионов Me^{2+} может достигать 4 ф.к. Из соотношения ионных радиусов (Табл. 5) можно предположить, что интенсивность замещения катионов алюминия на катионы Me^{2+} должна уменьшаться вдоль ряда $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Приведенные в таблицах 5, 6 максимальные концентрации катионов Me^{2+} уменьшаются вдоль ряда $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, т.е. нарушают эту закономерность из-за ионов Cu^{2+} и Co^{2+} . Это указывает на то, что концентрации катионов Co^{2+} и Cu^{2+} в синтетических аналогах турмалина (Обр. 11, 17, Табл. 2) не являются предельными.

Таким образом, изоморфная емкость турмалинов, содержащих катионы Me^{2+} , в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MeO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ограничена балансом зарядов и равна 3 ф.к. (концентрация реализована в синтетическом никельсодержащем турмалине).

2. Катионы 3d элементов по достижению пороговой концентрации (не более 1 и 1.6 ф.к. для трех- и двухвалентных катионов, соответственно) начинают заселять не только YO_6 , но и ZO_6 октаэдры, что обусловлено стремлением структуры сохранить устойчивость. При дальнейшем увеличении концентрации катионов 3d элементов степень их разупорядочения растет и при содержании трехвалентных катионов $\sim 5-7$ атомов на формулу их распределение становится близко к статистическому.

Результаты уточнения структур природных и синтетических турмалинов свидетельствуют о том, что катионы Me^{3+} при малых концентрациях упорядоченно входят в заселенный преимущественно катионами Mg^{2+} YO_6 октаэдр, более крупный по сравнению с ZO_6 октаэдром, заселенным преимущественно катионами Al^{3+} (Табл. 2). Граница "порядок-беспорядок", при

пересечении которой катионы Me^{3+} начинают входить как в YO_6 , так и ZO_6 октаэдр, в случае Fe^{3+} и Cr^{3+} -содержащих турмалинов соответствует ~ 1 ф.к. (Табл. 7). Для ванадийсодержащих турмалинов концентрация трехвалентных катионов, при которой они начинают входить в обе октаэдрические позиции, ниже ~ 0.3 ф.к., что может быть связано, например, с влиянием термодинамических параметров.

Таблица 7. Граница "порядок-беспорядок" в турмалинах, содержащих 3d элементы.

Катион, Me	Содержание катионов, ф.к.	Количество анализируемых структур (из них оригинальных)
Fe^{3+}	0.80 ± 0.10	17 (0)
V^{3+}	0.30 ± 0.10	7 (0)
Cr^{3+}	0.95 ± 0.38	16 (6)
Mn^{2+}	1.49 ± 0.15	17 (1)
Fe^{2+}	1.28 ± 0.09	13 (0)
Co^{2+}	Не опр.	2 (2)
Cu^{2+}		10 (6)
Ni^{2+}	1.61 ± 0.80	5 (4)

Результаты расчетов расстояний катион - анион на основе локального баланса валентных усилий (Табл. 3) свидетельствуют о том, что разупорядочение катионов Me^{3+} по октаэдрическим позициям связано с тем, что кластер $[3YU]$, а значит и вся структура, по мере увеличения содержания катионов Me^{3+} становится менее устойчивыми, что объясняется стремлением структуры сохранить устойчивость. Кроме того, вхождению крупных катионов Me^{3+} в Z-позицию способствует перераспределение катионов Mg^{2+} из YO_6 в ZO_6 октаэдр при упорядоченном заселении катионами Me^{3+} YO_6 октаэдров, что приводит к увеличению расстояния $\langle Z-O \rangle$ от 1.918 до 1.930 Å. В железосодержащих турмалинах увеличение размера ZO_6 октаэдров при малых концентрациях катионов Me^{3+} осуществляется не только за счет катионов Mg^{2+} , но и Fe^{2+} .

При дальнейшем увеличении содержания катионы Me^{3+} преимущественно входят в ZO_6 октаэдр, степень их разупорядочения по октаэдрическим позициям увеличивается (Рис.1). Если пренебречь незначительной разницей в величине ионных радиусов рассматриваемых катионов и построить зависимость величины CZ_6/CY_3 от их суммарного содержания, то на полученном графике (Рис. 1) видно, что в интервале содержания катионов Me^{3+} от 5.5 до 7 ф.к. интенсивность их разупорядочения возрастает (экспериментальные точки отклоняются от регрессионной прямой), и при содержании $\sim 6-7$ ф.к. достигается их статистическое распределение ($CZ_6/CY_3=2$).

В турмалинах с максимально известным содержанием катионов Fe^{3+} и Cr^{3+} $\sim 36-44$ масс. % Me_2O_3 (5-7 ф.к.) величина отношения $CZ_6/CY_3 = 1.7 - 1.9$ (Табл. 5, 6), т.е. их распределение близко к статистическому.

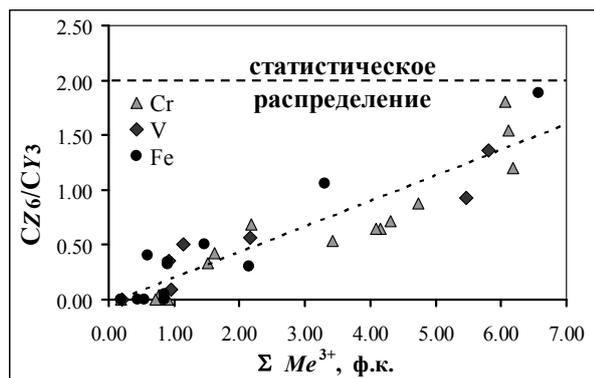


Рисунок 1. Увеличение степени разупорядочения катионов Me^{3+} (величины отношения CZ_6/CY_3) по мере увеличения их содержания. Обозначения соответствуют превалирующему катиону.

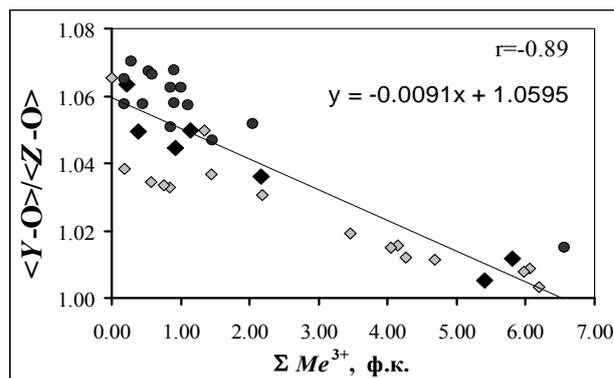


Рисунок 2. Уменьшение величины отношения $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$ в турмалинах по мере увеличения содержания Me^{3+} ($Fe^{3+} + Cr^{3+} + V^{3+}$). Обозначения соответствуют превалирующему катиону.

Результаты уточнения структур природных и синтетических турмалинов, содержащих катионы Me^{2+} , свидетельствуют о том, что при малых концентрациях они также упорядоченно входят в заселенный преимущественно катионами Al^{3+} и Li^+ YO_6 октаэдр, более крупный по сравнению ZO_6 октаэдром, заселенным преимущественно катионами Al^{3+} (Табл. 2). Граница "порядок-беспорядок", при пересечении которой, катионы Me^{2+} начинают входить, как в YO_6 , так и ZO_6 октаэдр, для катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} фиксируется достаточно надежно и соответствует 1.3 - 1.6 ф.к. (Табл. 7). Катионы Co^{2+} и Cu^{2+} также обнаружены в Z-позиции при их содержании в структуре $\sim 1-2$ ф.к. (Обр. 11, 14 - 17; Табл. 2), но в очень незначительном количестве (~ 0.10 ф.к.).

Для турмалинов с упорядоченным вхождением катионов Me^{2+} в Y позиции характерна существенная несоразмерность YO_6 и ZO_6 октаэдров, о чем свидетельствует величина отношения $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle = 1.05 - 1.08$, которая существенно больше, чем в турмалинах, содержащих катионы Me^{3+} . Максимальное значение этой величины, равное 1.08, соответствует отношению известных экстремальных расстояний в структуре турмалина: $\langle Y-O \rangle_{\text{макс.}}$ (2.065 Å; Aurisicchio et al. 1999) и $\langle Z-O \rangle_{\text{мин}}$ (1.903 Å; MacDonald and Hawthorne 1995) и, следовательно, является предельно возможным (соответствует одной из границ геометрической устойчивости структуры). Это подтверждается тем, что турмалины, в которых значение отношения $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle > 1.08$ не обнаружены. Следовательно, разупорядочение катионов Me^{2+} в турмалинах связано со стремлением структуры уменьшить несоразмерность неэквивалентных октаэдров, которая близка к предельной. В турмалинах с разупорядоченным распределением катионов Me^{2+} величина $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$ (~ 1.04) меньше, чем в турмалинах с их упорядоченным распределением. Вхождение катионов Me^{2+} в маленький ZO_6 октаэдр облегчается в этом случае только за счет индукционного эффекта (Ertl and Tillmans 2012),

увеличивающего размер алюминиевого октаэдра (до 1.910 Å), имеющим общее ребро с крупным YO₆ октаэдром. Наиболее хорошо этот эффект проявлен в марганецсодержащих турмалинах.

То, что катионы Me²⁺ начинают входить в Z-позицию Al-Li турмалинов при более высоких концентрациях, чем катионы Me³⁺ в Mg-Al турмалины может быть связано с рядом причин: (1) большим ионным радиусом катионов Me²⁺ ($r_{Me^{3+}} < r_{Me^{2+}}$; Shannon 1976), что дополнительно затрудняет их вхождение в маленький ZO₆ октаэдр; (2) упорядоченным распределением катионов Li⁺ в YO₆ октаэдре (в отличие от катионов Mg²⁺), (3) отсутствием влияния упорядоченности распределения катионов Me²⁺ на устойчивость Al-Li турмалинов (Табл. 8, 9).

Таблица 8. Характеристика устойчивости (Δ) координационной атомной группировки [3YW], содержащей катионы Me²⁺ и Al.

No	3Y	Анион (W)					
		F ^{1.0-}		OH ^{1.05-}		O ²⁻	
		Δ _{min} , Å	Δ _{max} , Å	Δ _{min} , Å	Δ _{max} , Å	Δ _{min} , Å	Δ _{max} , Å
1	3Me ²⁺	0.03	0.08	-0.06	0.01	0.20	0.25
2	Al	0.05		-0.05		0.19	
	2Me ²⁺	-0.03	0.01	-0.03	-0.07	0.14	0.21
3	2Al	0.00		-0.11		0.14	
	Me ²⁺	-0.07	-0.03	-0.16	-0.12	0.09	0.16

При дальнейшем увеличении содержания катионов Me²⁺ они входят в обе октаэдрические позиции, но преимущественно в YO₆ октаэдр. Максимальная степень беспорядка (CY₃/CZ₆ = 0.63; Табл. 6) зафиксирована в никельсодержащем турмалине с предельной концентрацией никеля (~3 ф.к.; Табл. 5, 6). Исключение составляют катионы Cu²⁺, по мере роста концентрации которых, их содержание в ZO₆ октаэдре практически не меняется и составляет 0.02-0.1 ф.к.

Таблица 9. Характеристика устойчивости (Δ) координационной атомной группировки [Y2ZV], содержащей катионы Me²⁺ и Al.

No	Позиция	Катион	Анион (V)			
			OH ^{1.05-}		O ²⁻	
			Δ _{min} , Å	Δ _{max} , Å	Δ _{min} , Å	Δ _{max} , Å
1	Y	Me ²⁺	-0.11	-0.06	0.09	0.14
	Z	2Al	-0.06		0.14	
2	Y	Al	-0.06		0.14	
	Z	Me ²⁺	-0.11	-0.06	0.09	0.14
	Z	Al	-0.06		0.14	
3	Y	Al	-0.01			
	Z	2Me ²⁺	-0.06	-0.01		
4	Y	Me ²⁺	0.08	0.13		
	Z	Me ²⁺	-0.06	-0.01		
	Z	Al	-0.01			

3. Увеличение содержания катионов 3d элементов, сопровождающееся их разупорядочением, приводит к уменьшению несоразмерности YO₆ и ZO₆ октаэдров и их искаженности, а в случае трехвалентных катионов - и к уменьшению гофрировки кольца тетраэдров. При статистическом распределении трехвалентных катионов размеры неэквивалентных октаэдров практически равны.

По мере увеличения содержания катионов Fe³⁺, Cr³⁺ или V³⁺ наблюдается увеличение обоих параметров элементарной ячейки (*a* от 15.95 до 16.19 Å, *r*=0.90; *c* от 7.15 до 7.44 Å, *r*=0.94). Увеличение параметров преимущественно связано с увеличением размеров ZO₆ октаэдра (от 1.92 до 2.01 Å; *r*=0.89 и *r*=0.98 для параметров *a* и *c*, соответственно), в который при концентрации ~ 1 ф.к. начинают входить катионы Me³⁺, замещая более мелкие катионы Al³⁺. Размеры YO₆ и ZO₆ октаэдров сближаются и становятся равными (величина <Y-O>/<Z-O>=1) при содержании катионов Me³⁺ ~ 6-7 атомов на формулу, т.е. при их статистическом распределении (Рис. 2). До границы «порядок-беспорядок» сближение неэквивалентных октаэдров происходит за счет уменьшения расстояния <Y-O> при вхождении в него более мелких (по сравнению с катионами Mg²⁺) катионов Me³⁺ (^YMe³⁺+^WO²⁻→^YMg²⁺+^WOH⁻) и (в большей степени) увеличения размера ZO₆ октаэдра, в котором маленькие катионы Al³⁺ замещаются на более крупные катионы Mg²⁺ (^ZMg²⁺+^YAl³⁺→^ZAl³⁺+^YMg²⁺). При дальнейшем увеличении концентрации катионов Me³⁺ сближение размеров октаэдров происходит в основном за счет увеличения размера ZO₆ октаэдра (вхождения катионов Me³⁺), расстояние <Y-O> практически не меняется.

Параллельно уменьшаются искаженности² обоих типов октаэдров (угловая YO₆, линейная ZO₆), а также гофрировка кольца тетраэдров (Рис. 3). Тетрагональная искаженность³ YO₆ октаэдра по мере увеличения содержания катионов Me³⁺ также уменьшается и редуцируется до нуля в случае высоко хромовых и ванадиевых разновидностей турмалинов (Рис. 4а).

По мере увеличения содержания катионов Me²⁺, наблюдается увеличение обоих параметров элементарной ячейки (выявлено для катионов Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺), что связано с увеличением размеров как YO₆, так и ZO₆ октаэдров за счет замещения катиона Al³⁺. Параметр *a* больше зависит от расстояния <Y-O> (*r*=0.82), а параметр *c* от <Z-O> (*r*=0.89).

До границы перехода «порядок-беспорядок» по мере увеличения содержания катионов Mn²⁺ и Fe²⁺ линейная (YO₆) и угловая (ZO₆) искаженности октаэдров возрастают (Рис. 5). Данные по турмалинам с более высоким

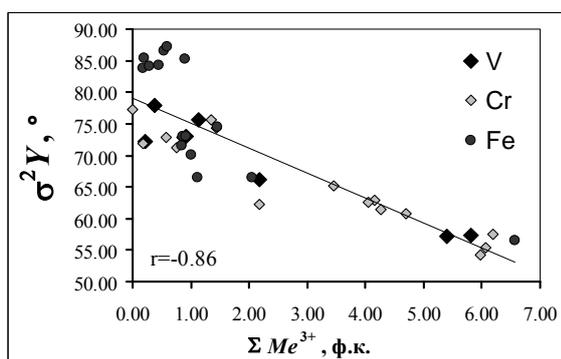
$$^2 \sigma_{oct} Y = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} [(O-Y-O)_i - 90]^2$$

$$\Delta_{oct} Z = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{((Z-O)_i - \langle Z-O \rangle)}{\langle Z-O \rangle} \right]^2$$

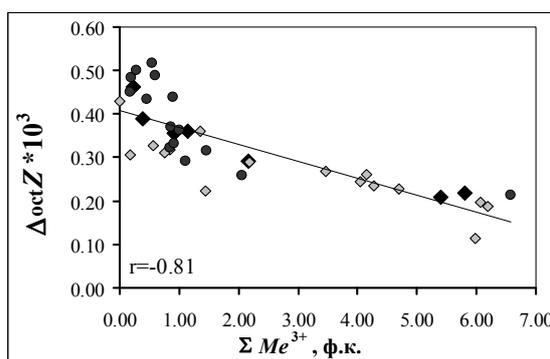
$$\Delta z = c^*(z_{05}-z_{04}), \text{ где: } c - \text{ п.э.я., } z_N - \text{ отн. координата атома } N \text{ по оси } z.$$

$$^3 \sigma_{tet} Y = ([(Y-O1) + (Y-O3)] / 2) / ([(Y-O2) + (Y-O6)] / 2)$$

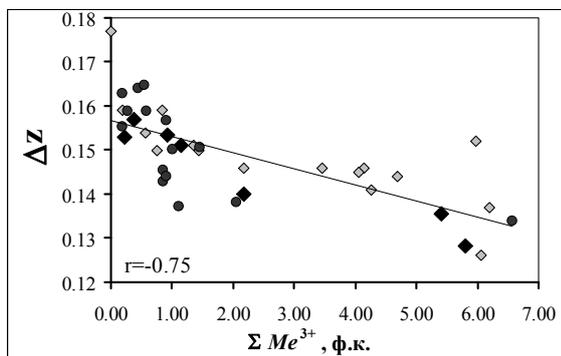
концентрациями двухвалентных $3d$ элементов очень ограничены, но имеющиеся свидетельствуют об их меньшей искаженности. Наиболее отчетливо эта тенденция проявлена в случае Fe^{2+} -содержащих турмалинов, а также в случае никельсодержащего турмалина (с максимально возможной концентрацией катионов Me^{2+}) с существенно соразмерными YO_6 и ZO_6 октаэдрами ($\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle \sim 1.04$, Обр. 8, Табл. 2). Линейная искаженности ZO_6 октаэдра не зависит от содержания меди (Рис. 5б). Занижение значений угловой искаженности YO_6 октаэдра в случае Ni-содержащих турмалинов (по сравнению с марганец- и железосодержащими турмалинами) может быть связано с существенным количеством катионов Mg^{2+} и Cr^{3+} .



(a)

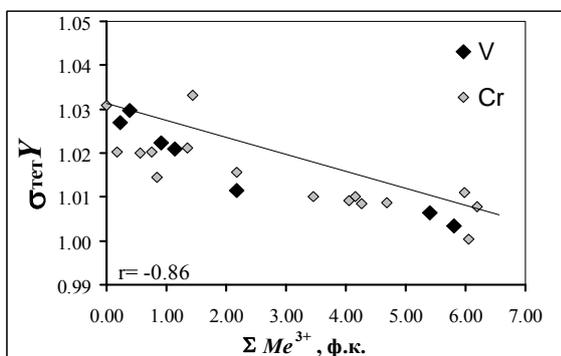


(б)

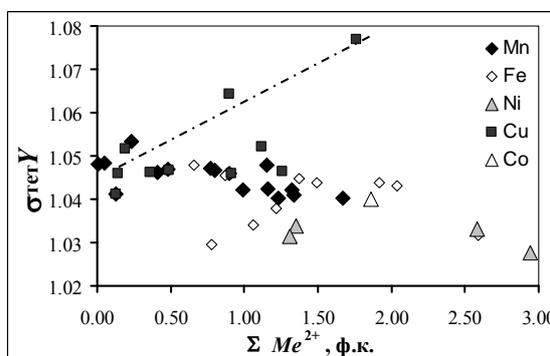


(в)

Рисунок 3. Уменьшение искаженности структуры турмалина по мере увеличения содержания катионов Me^{3+} : а - угловой YO_6 октаэдра ($\sigma^2 Y$), б - линейной ZO_6 октаэдра ($\Delta_{oct} Z$), в - гофрировки кольца тетраэдров (Δz). Обозначения соответствуют преобладающему катиону.



(a)



(б)

Рисунок 4. Изменение тетрагональной искаженности YO_6 октаэдра ($\sigma_{тет} Y$) в зависимости от содержания катионов Me^{3+} (а) и Me^{2+} (б). Обозначения соответствуют преобладающему катиону.

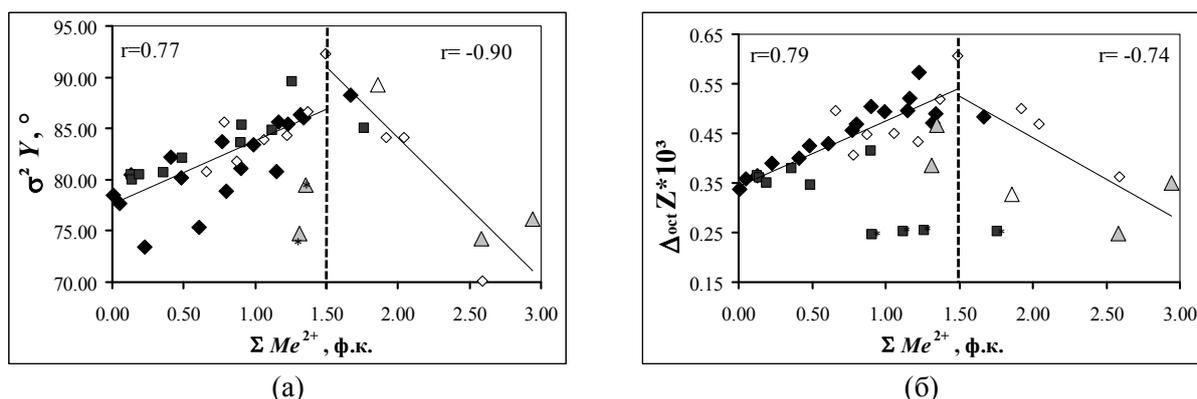


Рисунок 5. Изменение искаженности октаэдров (а- угловой YO_6 октаэдра ($\sigma^2 Y$), б - линейной ZO_6 октаэдра ($\Delta_{oct} Z$) по мере увеличения содержания катионов Me^{2+} . Регрессионные прямые построены без учета точек, помеченных*.

Турмалины, содержащие катионы Me^{2+} , характеризуются более высокими значениями тетрагональной искаженности YO_6 октаэдра по сравнению с турмалинами, содержащими катионы Me^{3+} (Рис. 4). Значительное увеличение тетрагональной искаженности YO_6 октаэдра (до 1.08; Рис. 4б) в турмалинах, обогащенных катионами Cu^{2+} , можно объяснить эффектом Яна-Теллера (Jahn and Teller 1937).

Основные результаты работы и выводы

(1) Гидротермальным методом синтезированы турмалины, содержащие катионы Cr^{3+} (10.16 масс. % Cr_2O_3), Fe (7.42 масс.% FeO), Ni^{2+} (13.40 масс. % NiO) и Co^{2+} (5.65 масс. % CoO), в том числе турмалины, концентрация катионов Ni^{2+} и Co^{2+} в которых существенно (не менее чем в 4 раза) превышает известные в природных турмалинах (проведено 25 синтезов).

(2) Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа уточнены кристаллические структуры десяти природных и семи синтетических турмалинов ($R = 2 - 5 \%$), в том числе шести хромсодержащих (6-35 масс.% Cr_2O_3), одного марганецсодержащего (5 масс.% MnO), трех никельсодержащих (3-19 масс.% NiO), одного кобальтсодержащего (6 масс.% CoO) и шести медьсодержащих турмалинов (2-14 масс.% CuO).

(3) По результатам расчетов на основе теории валентных усилий проведен анализ устойчивости в структуре турмалина координационных атомных группировок, содержащих катионы $3d$ элементов. Показано, что относительная устойчивость кластеров $[ZYW]$ и $[YZZV]$ ($Y, Z - Al, Mg, Me^{2+}, Me^{3+}; V - O, OH; W - O, OH, F$), в первую очередь, определяется заселенностью W позиции и уменьшается вдоль ряда $F^- > OH^- > O^{2-}$. Устойчивость кластера $[ZYW]$ в случае увеличения содержания катионов Me^{3+} уменьшается, а Me^{2+} увеличивается. Разупорядочение катионов $3d$ элементов по октаэдрическим позициям не влияет на устойчивость структуры.

(4) С использованием оригинальных и литературных данных (всего 41 структурное уточнение, из них 6 оригинальных) и результатов теоретических расчетов проанализированы кристаллохимические закономерности турмалинов, содержащих трехвалентные катионы $3d$ элементов (V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}).

Показано, что исследованные Mg-Al турмалины щелочной группы являются твердыми растворами, которые можно описать обобщенной формулой: $Na(Mg,Al)_3(Al,Mg)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O)$ – $Na(Me^{3+},Mg)_3 \times (Me^{3+},Mg)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O)$.

Вхождение в турмалины катионов Me^{3+} ограничено соотношением размеров YO_6 и ZO_6 октаэдров ($\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle \geq 1$) и не превышает 7 ф.к. (концентрация реализована в минерале повондраите).

Катионы Me^{3+} при содержании не более 9 масс.% Me_2O_3 (~ 1 ф.к.) входят в обе октаэдрические позиции, что обеспечивает сохранение устойчивости структуры. При дальнейшем увеличении содержания катионов Me^{3+} степень разупорядоченности их распределения растет и при концентрации 36-43 масс.% Me_2O_3 (5-7 атомов на формулу) оно становится близко к статистическому (величина отношения $CZ_6/CY_3 \cong 2$).

По мере увеличения содержания трехвалентных катионов Me^{3+} , размеры YO_6 и ZO_6 октаэдров сближаются ($\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle \rightarrow 1$), искаженность структуры за счет уменьшения деформации YO_6 и ZO_6 октаэдров и гофрировки кольца тетраэдров уменьшается.

(5) С использованием оригинальных и литературных данных (всего 46 структурных уточнений, из них 12 оригинальных) и результатов теоретических расчетов проанализированы кристаллохимические закономерности турмалинов, содержащих двухвалентные катионы $3d$ элементов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Показано, что исследованные Al-Li турмалины щелочной группы являются твердыми растворами, которые можно описать обобщенной формулой $Na(Al,Li)_3(Al)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O,F)$ – $Na(Me^{2+},Al)_3 \times (Me^{2+},Al)_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,O)_3(OH,O,F)$.

Вхождение в турмалины катионов Me^{2+} ограничено балансом зарядов и не превышает 3 ф.к. (концентрация реализована в синтетическом никельсодержащем турмалине). Содержание катионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} в синтетических турмалинах (6-19 масс.% MeO) значительно (не менее чем в 4 раза) превышает их концентрации, обнаруженные в природных турмалинах, что указывает на отсутствие структурных запретов на существование соответствующих минералов.

При содержании не более 10.5 масс.% MeO (~ 1.6 ф.к.) катионы Me^{2+} входят не только в Y , но и Z - позицию, что обусловлено стремлением структуры сохранить устойчивость. Максимальна степень беспорядка ($CZ_6/CY_3 = 0.63$) выявлена в синтетическом никелевом турмалине с близкой к предельной концентрации катионов Me^{2+} .

По мере увеличения содержания катионов Me^{2+} до границы перехода "порядок-беспорядок" их искаженность возрастает, несоразмерность

неэквивалентных октаэдров близка к предельной ($\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle \approx 1.06-1.08$); при более высоких концентрациях несоразмерность октаэдров и их искаженность уменьшаются.

Публикации по теме диссертации.

Статьи:

1. *Рождественская, И.В., Верецагин, О.С., Франк-Каменецкая, О.В., Золотарев, А.А., Пеков И.В.* О кристаллохимической формуле хромдравита - минерального вида группы турмалинов. // Записки Российского минералогического общества. – 2011. - 140. - 3. - С. 93-99.
2. *Рождественская, И.В., Сеткова, Т.В., Верецагин, О.С., Штукенберг, А.Г., Шаповалов, Ю.Б.* Уточнение кристаллических структур синтетических никель- и кобальт содержащих турмалинов. // Кристаллография. – 2011. – 56. - 6. – С. 1101–1107.
3. *Vereshchagin, O.S., Rozhdestvenskaya, I.V., Frank-Kamenetskaya, O.V., Zolotarev, A.A., Mashkovtsev, R.I.* Crystal chemistry of Cu-bearing tourmalines. // American Mineralogist. – 2013. – Vol. 98. – P. 1610–1616.
4. *Vereshchagin, O.S., Rozhdestvenskaya, I.V., Frank-Kamenetskaya, O.V., Zolotarev, A.A.* Ion substitutions and structural adjustment in Cr-bearing tourmalines. // European Journal of Mineralogy. – 2014. –Vol. 26. - №2. - P. 309-321.
5. *Vereshchagin, O.S., Frank-Kamenetskaya, O.V., Rozhdestvenskaya, I.V.* Crystal structure and stability of Ni-rich synthetic tourmaline. Distribution of divalent transition metal cations over octahedral positions. // Mineralogical Magazine. – 2015. - Vol. 79. – P. 997-1006.
6. *Ertl, A., Vereshchagin, O.S., Giester, G., Tillmanns E., Meyer, H.-P., Ludwig, T., Rozhdestvenskaya, I.V., Frank-Kamenetskaya, O.V.* Structural and chemical investigation of a zoned synthetic Cu-rich tourmaline. // The Canadian Mineralogist. – 2015. –Vol. 53. –P. 209-220.

Тезисы докладов:

1. *Рождественская, И.В., Франк-Каменецкая, О.В., Верецагин, О.С., Лопатин, О.Н., Золотарев, А.А.* Распределение хрома в структуре турмалинов. // Тезисы докладов V Национальной кристаллохимической конференции. Казань, 29 ноября- 4 декабря. - 2009. – С. 97.
2. *Vereshchagin, O.S., Rozhdestvenskaya, I.V., Frank-Kamenetskaya, O.V., Zolotarev, A.A.* Crystal chemistry and the nomenclature of chromium-bearing tourmalines. // CD of Abstracts the 20-th General Meeting of the International Mineralogical Association. Budapest, Hungary, 21-27 August. - 2010. – P. 710.
3. *Верецагин, О.С., Сеткова, Т.В.* Синтез турмалинов, содержащих 3d-элементы, в гидротермальных условиях. // Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2010». Москва, Россия, 12-15 апреля, 2010. - № 37_506_20238.

4. *Рождественская, И.В., Сеткова, Т.В., Верещажин, О.С., Штукенберг, А.Г. Шаповалов, Ю.Б.* Кристаллические структуры синтетических турмалинов с 3d элементами: Ni, Co, Cr, Fe. // *Материалы конференции «Федоровская сессия 2010»*. Санкт-Петербург, Россия, 12-15 октября. - 2010.- С.135-137.
5. *Верещажин, О.С., Рождественская, И.В., Франк-Каменецкая, О.В., Золотарев, А.А.* Уточнение кристаллических структур Cu - содержащих турмалинов. // *Материалы конференции «CCXRDS»*. Санкт-Петербург, Россия, 20-24 июня. – 2011. – С. 112-113.
6. *Верещажин, О.С., Рождественская, И.В., Франк-Каменецкая, О.В., Золотарев, А.А.* Кристаллохимия Cr-содержащих турмалинов - природных боросиликатов переменного состава // *Материалы VI Национальной кристаллохимической конференции*. Суздаль, Россия, 1-4 июля. – 2011. – С. 142.
7. *Setkova, T.V., Shapovalov, Yu.B., Balitsky, V.S., Vereshchagin, O.S.* Morphology of synthetic tourmaline crystals. // *Acta Crystallographica*. – 2011. - A67. –P. 465-466.
8. *Vereshchagin, O.S., Rozhdestvenskaya, I.V., Frank-Kamenetskaya, O.V., Setkova, T.V., Shapovalov Yu.B.* Ion substitution in tourmaline with chromophore elements, growing in hydrothermal conditions. // *Acta Crystallographica*. – 2011. - A67. – P. 571-572.
9. *Верещажин, О.С., Сеткова, Т.В.* Кристаллохимические особенности синтетических турмалинов с примесями элементов-хромофоров. // *Материалы конференции «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*. Черногоровка, Россия, 4 октября, 7-8. – 2011. – С. 8
10. *Верещажин, О.С.* Синтез медь - и никельсодержащих турмалинов в гидротермальных условиях. // *Материалы конференции «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*. Черногоровка, Россия, 25 сентября. – 2012. – С. 5-6.
11. *Верещажин, О.С., Рождественская, И.В., Франк-Каменецкая, О.В., Золотарев, А.А.* Кристаллохимические особенности никельсодержащих турмалинов. // *Материалы конференции «Федоровская сессия-2012»*, Санкт-Петербург, Россия, 9-11 октября. – 2012. – С. 396-398.
12. *Верещажин, О.С., Франк-Каменецкая, О.В., Рождественская, И.В., Золотарев, А.А.* Кристаллохимические особенности Cr, Cu и Ni - содержащих турмалинов. // *Материалы конференции «ЛАНУЭ-100. Рентгеноструктурные исследования»*, Нижний Новгород, Россия, 27-28 ноября. – 2012. – С. 53-54.
13. *Vereshchagin, O.S., Frank-Kamenetskaya, O.V., Rozhdestvenskaya, I.V., Zolotarev, A.A.* Crystal chemical features of Cr, Cu and Ni-bearing tourmalines. *Acta Crystallographica*. – 2013. - A69. –P. 444.
14. *Ertl, A., Vereshchagin, O.S., Giester, G., Meyer, H.-P., Ludwig, T., Rozhdestvenskaya, I.V., Frank-Kamenetskaya, O.V.* Structural and chemical investigation of a zoned synthetic Cu-rich tourmaline. // *Mitteilungen der*

- Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, MinPet2013, Graz, Austria, 19-23 September. – 2013. – P. 159.
15. *Setkova, T.V., Balitsky, V.S., Vereshchagin, O.S., Kalinin, G.M., Shapovalov, Yu.B.* Synthesis of fine-crystalline tourmaline in supercritical fluids. // Abstracts of the «Crystallogenesi and Mineralogy-III» conference, Novosibirsk, Russia, 27 September - 01 October. – 2013. – P. 105-106.
 16. *Vereshchagin, O.S., Setkova T.V.* Synthesis and the study of growing conditions of co-bearing tourmaline in boron-chloride hydrothermal solutions. // Abstracts of the «Crystallogenesi and Mineralogy-III» conference, Novosibirsk, Russia, 27 September - 01 October. – 2013. – P. 113-114.
 17. *Vereshchagin, O.S., Frank-Kamenetskaya, O.V., Rozhdestvenskaya, I.V.* Bond valence constraints on the composition of 3d-elements bearing tourmalines. // Acta Crystallographica. – 2014. - A70. – P. 1118.
 18. *Верещагин, О.С., Франк-Каменецкая, О.В., Рождественская, И.В.* Вхождение катионов Fe^{3+} и структурные деформации турмалинов. // Материалы конференции «Федоровская Сессия-2014», Санкт-Петербург, Россия, 7-9 октября. - 2014. –С. 22-24.
 19. *Vereshchagin, O.S., Frank-Kamenetskaya, O.V., Rozhdestvenskaya, I.V.* Distribution of divalent transition metals cations over octahedral positions in the tourmaline structure. // Abstracts of the «XVIII International conference on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopic studies of minerals», Yekaterinburg, Russia, 13-15 October. – 2014. – P. 31-33.