

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736 + 549.612

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СИНТЕТИЧЕСКИХ
НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ТУРМАЛИНОВ© 2012 г. И. В. Рождественская, Т. В. Сеткова*, О. С. Верещагин,
А. Г. Штукенберг, Ю. Б. Шаповалов*

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: ivrozhdstvnska@mail.ru

* Институт экспериментальной минералогии РАН, Черногловка

Поступила в редакцию 24.11.2010 г.

Уточнены кристаллические структуры уникальных по составу синтетических турмалинов, содержащих 3d-элементы (Ni, Fe, Co): $(\text{Ca}_{0.12}\square_{0.88})(\text{Al}_{1.69}\text{Ni}_{0.81}^{2+}\text{Fe}_{0.50}^{2+})(\text{Al}_{5.40}\text{Fe}_{0.60}^{3+})(\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.25}\text{O}_{0.75}$ I, $a = 15.897(5)$, $c = 7.145(2)$ Å, $V = 1564(1)$ Å³; $\text{Na}_{0.91}(\text{Ni}_{1.20}^{2+}\text{Cr}_{0.96}^{3+}\text{Al}_{0.63}\text{Fe}_{0.18}^{2+}\text{Mg}_{0.03})(\text{Al}_{4.26}\text{Ni}_{1.20}^{2+}\text{Cr}_{0.48}^{3+}\text{Ti}_{0.06})(\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.73}\text{O}_{0.27}$ II, $a = 15.945(5)$, $c = 7.208(2)$ Å, $V = 1587(1)$ Å³ и $\text{Na}_{0.35}(\text{Al}_{1.80}\text{Co}_{1.20}^{2+})(\text{Al}_{5.28}\text{Co}_{0.66}\text{Ti}_{0.06})(\text{Si}_{5.64}\text{B}_{0.36}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.81}\text{O}_{0.19}$ III, $a = 15.753(8)$, $c = 7.053(3)$ Å, $V = 1516(2)$ Å³. Факторы расхожимости $R_1 = 0.038\text{--}0.057$, $wR_2 = 0.041\text{--}0.060$. Выявлено, что во всех структурах 3d-элементы занимают как Y-, так и Z-позиции. Компенсация избыточного положительного заряда происходит за счет вхождения двухвалентных анионов кислорода в позиции O3(V)+O1(W).

ВВЕДЕНИЕ

Турмалины с общей формулой $XY_3Z_6(T_6O_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, где $X = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$; $Y = \text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{V}, \text{Zn}, \text{Ti}$; $Z = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$; $T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$, являются широко распространенными типоморфными минералами, ярким примером кристаллических твердых растворов с высокой изоморфной емкостью, характеризующихся разнообразием состава и устойчивостью в широком интервале термодинамических условий. Кристаллохимия турмалинов исследована достаточно полно. К настоящему времени известно около 150 определений кристаллических структур турмалинов разного состава. Однако закономерности распределения ионов и вакансий в структуре турмалинов с примесями 3d-элементов, их предельные доли в различных кристаллографических позициях, величина межпозиционных коэффициентов распределения и другие кристаллохимические особенности структуры до конца не установлены. На сегодняшний день имеется одно минералогическое описание Co–Ni–Zn турмалина из метаморфизованных бокситов с о. Самос, Греция [1] и одно минералогическое описание турмалина из магнезитово-кварцевых жил Березовского месторождения, Урал, выполненное И.А. Бакшеевым [2].

Восполнение пробелов в кристаллохимии турмалинов с примесями 3d-элементов имеет не только теоретический интерес, но и возможный

выход на механизмы их кристаллизации и реконструкцию условий минералообразования.

Природные турмалины всегда представляют собой твердые растворы сложного состава, что затрудняет изучение их кристаллохимии. Использование для этих целей синтетических турмалинов более простого или не встречающегося в природе состава ограничено из-за трудностей получения однородных кристаллов. Первые попытки синтеза турмалина были предприняты еще в середине прошлого столетия. Было изучено взаимодействие турмалина, стекол турмалинового состава и ряда алюмосиликатов с борсодержащими растворами различного состава в модельной системе $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{--MgO}(\text{FeO})\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_3\text{BO}_3\text{--HCl}(\text{HF})\text{--H}_2\text{O}$, а также установлены новые изоморфные замещения [3–6]. Возможность монокристалльного роста турмалина на затравку была показана в 60–80 гг. прошлого столетия [7, 8]. В частности, разработан метод выращивания цветных (Fe-, Mg-, Co-, Ni-, Mn- и Cr-содержащих) разновидностей турмалина [7]. Особенности этого метода являются высокие температуры (порядка 800°C) и давления (200–800 МПа), а также высокие концентрации растворов, требующие использования дорогостоящего оборудования и материалов. Возможность синтеза монокристаллов турмалинов с примесями никеля и кобальта на затравку в водных бор-хлоридных растворах при более низких значениях температуры (450–500°C) и давления (до 100 МПа) показана в [9, 10].

Основной задачей данной работы является выявление кристаллохимических особенностей синтетических турмалинов с 3*d*-элементами, например Ni и Co.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процедура синтеза исследуемых кобальтовых (Co-), никель-хромовых (Ni,Cr-) и никель-железных (Ni,Fe-) турмалинов из бор-хлоридных и бор-фторидных гидротермальных растворов подробно описана в [9, 10]. Здесь остановимся только на основных деталях. Синтезы проводились в интервалах температур 400–750°C и давлений 100–150 МПа в термоградиентных условиях с использованием автоклавов объемом 20, 50 и 200 см³, изготовленных из титанового и хром-никелевого сплавов. Температура измерялась с точностью ±3°C. Разница температур между верхним и нижним торцами автоклава составляла от 20 до 50°C. Давление задавалось коэффициентом заполнения автоклава и оценивалось по *PVT*-диаграммам для чистой воды или близких по составу растворов [11]. Для приготовления бор-хлоридных растворов использовались химические реактивы H₃BO₃, NaCl и CoCl₂ · 6H₂O, для бор-фторидных – H₃BO₃ и NH₄F, для бор-хлор-фторидных – H₃BO₃, NaCl и AlF₃. В качестве затравок в опытах использовались пластинки из кристаллов эльбаита Малханского месторождения (Забайкалье), вырезанные перпендикулярно оптической оси. Затравки подвешивались в верхней и нижней зонах автоклава на металлических рамах. Шихта, состоящая из смеси обломков монокристаллов кварца и корунда, помещалась на дно автоклава. Продолжительность опытов составляла от 15 до 40 сут.

Рост турмалина на затравочный кристалл происходил как в верхней (более холодной), так и в нижней (более горячей) зонах автоклава. Кроме этого, наблюдалось спонтанное зарождение мелких кристаллов турмалина. В бор-хлоридных растворах происходил рост на затравку монокристаллов Со-содержащего турмалина, в бор-фторидных растворах – (Ni,Fe)-содержащего турмалина и в бор-хлор-фторидных растворах – (Ni,Cr)-содержащего турмалина. Наросший слой имеет интенсивную малиновую (Со-турмалин) или зеленую (Ni,Cr- и Ni,Fe-турмалины) окраску и наблюдается практически только на грани положительного моноэдра {+0001}. В начале роста на грани {+0001} появляются мельчайшие, тесно примыкающие друг к другу пирамидки {10 $\bar{1}$ 1}, которые далее разрастаются с образованием типичного шероховатого регенерационного рельефа и вытесняют регенерационную грань {+0001}. Грани гексагональной призмы {11 $\bar{2}$ 0} и отрицательного моноэдра {000 $\bar{1}$ } практически не растут.

Вследствие интенсивных процессов регенерации затравки и низких скоростей роста перпендикулярно оси 3-го порядка наросший слой турмалина по сути представляет собой параллельношестоватый агрегат, что существенно усложняет выбор бездефектного образца для рентгеноструктурного анализа.

Химический состав Ni,Fe и Со-турмалинов определялся методом электронно-зондового микроанализа с помощью микроскопа Camscan MX2500 с энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (ВСЕГЕИ, аналитик А.А. Антонов). Ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток зонда – 1 нА, рабочее расстояние – 35 мм, алгоритм коррекции матричных эффектов – ХРР, время накопления спектра – 70 с (без учета мертвого времени), в качестве стандарта использовался аттестованный турмалин San Piero in Campo, Elba, Italy из коллекции Британского музея, Лондон.

Химический состав Ni,Cr-турмалина определен методом электронно-зондового микроанализа с помощью микроскопа VEGA TS 5130MM (CamScan MV2300) (ИЭМ РАН, аналитик А.И. Некрасов). Образец изучали без помещения в шайбу, использовалась ориентированная, зашлифованная часть кристалла с углеродным покрытием. Корректировка дрейфа зонда проводилась каждые 20–30 мин по чистому металлу (Со). Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ток поглощенных электронов на эталонном образце кобальта (Со) составлял 299 пА, а на исследованных силикатных образцах – 400 пА (1 пА = 10⁻¹² А). Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 153 нм. Время накопления спектра – 70 с (без учета мертвого времени). Точность электронно-зондового микроанализа ±2 отн. %.

Химические формулы рассчитывались на 24.5 кислорода (табл. 1).

Уточнение кристаллических структур выполнено методом рентгеновского монокристалльного анализа. Массивы экспериментальных интенсивностей получены с помощью монокристалльного рентгеновского дифрактометра Nicolett R3, 45 кВ, 30 мА, графитовый монохроматор, переменная скорость сканирования от 2 до 30 град/мин (табл. 2). Кристаллические структуры уточнялись с использованием программы CSD [13]. Интенсивности были скорректированы поправкой на длительную нестабильность, поглощение, поляризацию и фактор Лоренца. Уточнение структур проводили, чередуя МНК (с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов) и анализ разностных синтезов Фурье. Положение атомов водорода выявили для образца Ni,Fe-турмалина в результате детального анализа карт разностных синтезов Фурье после достижения значений *R*-факторов ~4%.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и число катионов на формульную единицу в структурах изученных турмалинов*

Оксиды	Образец					
	I		II		III	
	Состав	Катионы	Состав	Катионы	Состав	Катионы
SiO ₂	30.28	5.73	33.59	6.02	35.18	5.79
TiO ₂	0.0	0.0	0.66	0.09	0.53	0.065
Al ₂ O ₃	32.67	7.29	24.48	5.17	36.25	7.03
CoO	0.0	0.0	0.0	0.0	14.39	1.90
FeO	7.42	1.17	0.30	0.04	0.0	0.0
NiO	5.33	0.81	13.40	1.93	0.0	0.0
Cr ₂ O ₃	0.0	0.0	10.16	1.44	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.13	0.03	0.0	0.0
MnO	0.0	0.0	0.02	0.0	0.0	0.0
CaO	0.66	0.13	0.11	0.02	0.0	0.0
Na ₂ O	0.0	0.0	1.84	0.64	3.24	1.03
V ₂ O ₃	Не определено	Не определено	Не определено	Не определено	Не определено	Не определено
Сумма	76.36		84.69		89.59	

* Здесь и далее в таблицах образцы обозначены: Ni,Fe-турмалин – I, Ni,Cr-турмалин – II и Co-турмалин – III.

Окончательные величины относительных координат атомов, заселенностей позиций и изотропных тепловых параметров приведены в табл. 3, длины связей – в табл. 4, а уточненные кристаллохимические формулы – в табл. 5.

Распределение катионов по Y- и Z-октаэдрам, а также предположение об их валентности сделаны на основе данных химического анализа, уточненных рассеивающих способностей позиций и средних длин связей в октаэдрах. Для расчета были использованы длины связи по F. Bosi [14]: $\langle \text{Al}-\text{O} \rangle = 1.900$, $\langle \text{Fe}^{2+}-\text{O} \rangle = 2.131$, $\langle \text{Fe}^{3+}-\text{O} \rangle = 2.06$, $\langle \text{Mg}-\text{O} \rangle = 2.08$, $\langle \text{Cr}^{3+}-\text{O} \rangle = 1.97$, $\langle \text{Si}-\text{O} \rangle = 1.612$, $\langle \text{B}-\text{O} \rangle = 1.372 \text{ \AA}$, и R.D. Shannon [15]: $\langle \text{Ni}^{2+}-\text{O} \rangle = 2.05$, $\langle \text{Co}^{2+}-\text{O} \rangle = 2.01$, $\langle \text{Ti}-\text{O} \rangle = 1.962 \text{ \AA}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты уточнения заселенностей кристаллографических позиций в Ni,Fe-турмалине показали, что X-позиция практически вакантна и только 0.12 ее доли занято катионами кальция (табл. 3). Состав Y-позиции ($\text{Al}_{0.56}\text{Ni}_{0.27}\text{Fe}_{0.17}^{2+}$) рассчитан с учетом ее рассеивающей способности и размеров этого октаэдра. Экспериментально полученная величина для Y-октаэдра (1.991 \AA) (табл. 4) хорошо совпадает с расчетной (1.993 \AA). Значительная часть этой позиции (0.56 атома на позицию) занята трехвалентными катионами Al^{3+} , что приводит к значительно меньшим размерам этого октаэдра по сравнению с размерами октаэдра,

занятого двухвалентными катионами (например, $\langle \text{Mg}-\text{O} \rangle = 2.076 \text{ \AA}$). Весь никель (0.27 атома на позицию) входит в Y-позицию, замещая двухвалентное железо и алюминий.

В состав Z-позиции ($\text{Al}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}$) в незначительном количестве (0.10 атома на позицию) входят трехвалентные катионы Fe^{3+} , что приводит к некоторому увеличению размера этого октаэдра ($\langle Z-\text{O} \rangle = 1.922 \text{ \AA}$) по сравнению с размерами Z-октаэдра, заселенного атомами алюминия ($\langle Z-\text{O} \rangle = 1.904-1.907 \text{ \AA}$). Для того чтобы сделать заключение о валентности катионов железа в Z-позиции, рассчитано в двух вариантах среднее расстояние в Z-октаэдре с использованием приведенных выше октаэдрических расстояний из соотношения: $\langle Z-\text{O} \rangle_{\text{cp}} = \sum (Z-\text{O})_i c_i$, где c_i – доля i -го катиона в Z-позиции по результатам уточнения ее заселенности (табл. 3). Сравнение рассчитанных значений (1.930 и 1.922 \AA для Fe^{2+} и Fe^{3+} соответственно) с экспериментально полученной величиной 1.922 \AA (табл. 4) позволяет предположить, что железо в этой позиции находится в трехвалентном состоянии. Чтобы скомпенсировать заряд при расчете кристаллохимической формулы, необходимо принять следующий состав позиций O1(W) + O3(V): $(\text{OH})_{3.25}^-\text{O}_{0.75}^{2-}$.

Размер T-тетраэдра ($\langle T-\text{O} \rangle = 1.616 \text{ \AA}$) несколько превышает размер тетраэдра, заселенного кремнием (1.612 \AA), что допускает вхождение в эту позицию незначительного количества катионов Al^{3+} (0.03 атома на позицию).

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результатов уточнения структур кристаллов изученных турмалинов

Образец	I	II	III
Сингония, пр. гр., Z		Тригональная, $R3m, 3$	
$a, \text{Å}$	15.897(5)	15.945(5)	15.753(8)
$c, \text{Å}$	7.145(2)	7.208(2)	7.053(3)
$V, \text{Å}^3$	1564(1)	1587(1)	1516(2)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.08	3.38	3.29
Излучение, $\lambda, \text{Å}$		$\text{MoK}\alpha, 0.71073$	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	22.41	37.15	24.17
Размер образца, мм	$0.2 \times 0.2 \times 0.1$	$0.1 \times 0.1 \times 0.05$	$0.1 \times 0.1 \times 0.05$
Дифрактометр		Nicolett R3	
Тип сканирования		$\omega/2\theta$	
Учет поглощения		по программе DIFABS [12]	
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$		40	30
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 24,$ $0 \leq k \leq 24,$ $-12 \leq l \leq 12,$	$0 \leq h \leq 24,$ $0 \leq k \leq 24,$ $-13 \leq l \leq 13,$	$0 \leq h \leq 19,$ $0 \leq k \leq 19,$ $-9 \leq l \leq 9,$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 1.96\sigma(I)$ (N_2)	2356/1170, 0.033/1170	2364/1192, 0.056/1189	998/546, 0.093/546
Метод уточнения		МНК по F	
Число уточняемых параметров	93	88	85
Весовая схема	$1/[\sigma_F^2 + 0.001 F_o^2]$	$1/[\sigma_F^2 + 0.002 F_o^2]$	$1/[\sigma_F^2 + 0.004 F_o^2]$
Факторы недостоверности:			
wR_2 по (N_2)	0.042	0.054	0.060
R_1 по (N_2)	0.039	0.051	0.057
S	1.11	1.23	0.89
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, \text{э/Å}^3$	0.73/−0.51	1.52/−1.03	1.12/−0.63
Программа		CSD [13]	

Размеры других полиэдров типичны для минералов группы турмалинов: $\langle X-O \rangle = 2.720$, $\langle B-O \rangle = 1.371 \text{ Å}$ (табл. 4), и свидетельствуют о том, что B -позиция занята бором. В B -треугольнике атом В смещен в сторону кислорода O2, расстояние $B-O_2 = 1.356$, а $B-O_8 = 1.379 \text{ Å}$.

На основе анализа рассеивающих способностей позиций и размеров полиэдров кристаллохимическая формула Ni,Fe-турмалина может быть представлена как $(\text{Ca}_{0.12}\square_{0.88})(\text{Al}_{1.69}\text{Ni}_{0.81}^{2+}\text{Fe}_{0.50}^{2+})(\text{Al}_{5.40}\text{Fe}_{0.60}^{3+})(\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.25}\text{O}_{0.75}$.

Небольшие размеры Y - и Z -октаэдров объясняют невысокие значения параметров элементарной ячейки этого турмалина ($a = 15.897$, $c = 7.145 \text{ Å}$) (табл. 2).

Ni, Fe-турмалин можно отнести к группе турмалинов с практически вакантной X -позицией (россманиит, фойтит, магнизофойтит и др.). По своему химическому составу он наиболее близок гипотетическому оксифойтиту с идеализирован-

ной формулой $(\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2)\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_3\text{O}$ [16], у которого часть катионов Fe^{2+} и Al^{3+} в Y -позиции замещена на Ni^{2+} , а в Z -позиции часть катионов Al^{3+} — на Fe^{3+} .

Результаты уточнения заселенностей кристаллографических позиций в Ni,Cr-турмалине показали, что X -позиция в этой структуре преимущественно занята катионами Na^+ (0.91 атома на позицию). Состав Y -позиции ($\text{Ni}_{0.40}\text{Cr}_{0.32}\text{Al}_{0.21}\text{Fe}_{0.06}\text{Mg}_{0.01}$) рассчитывался так же, как и в предыдущем случае, с учетом ее рассеивающей способности и размеров этого октаэдра. Экспериментально полученная величина размера Y -октаэдра (2.010 Å) (табл. 4) совпадает с расчетной (2.000 Å) в пределах 1σ . Значительная часть этой позиции (0.53 атома на позицию) занята трехвалентными катионами Cr^{3+} (0.32 атома на позицию) и Al^{3+} (0.21 атома на позицию), оставшаяся часть — двухвалентными катионами: Ni^{2+} (0.40 атома на позицию), Fe^{2+} (0.06 атома на пози-

Таблица 3. Заселенности позиций, относительные координаты и параметры смещения в структуре изученных турмалинов

Позиция	Образец	Заселенность, ат. ед.	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{изо/эки}}^* \times 100, \text{\AA}^{-2}$	
X	3a	I	Ca _{0.12}	0	0	0.221(13)	1.9(4)
		II	Na _{0.91}	0	0	0.2346(14)	2.1(2)
		III	Na _{0.35}	0	0	0.212(5)	4.3(2)
Y	9b	I	Al _{0.56} Ni _{0.27} Fe _{0.17}	0.12383(8)	1/2x	0.6294(2)	0.88(3)
		II	Ni _{0.40} Cr _{0.32} Al _{0.21} Fe _{0.06} Mg _{0.01}	0.12595(9)	1/2x	0.6309(3)	0.66(3)
		III	Al _{0.60} Co _{0.40}	0.1217(3)	1/2x	0.6383(9)	1.45(14)
Z	18c	I	Al _{0.90} Fe _{0.10}	0.29782(7)	0.26103(7)	0.6084(2)	0.50(3)
		II	Al _{0.71} Ni _{0.20} Cr _{0.08} Ti _{0.01}	0.29761(8)	0.26124(9)	0.6098(2)	0.33(3)
		III	Al _{0.88} Co _{0.11} ²⁺ Ti _{0.01}	0.2970(2)	0.2608(22)	0.6066(7)	0.77(13)
T	18c	I	Si _{0.97} Al _{0.03}	0.19129(6)	0.18930(7)	0	0.93(3)
		II	Si _{0.97} Al _{0.03}	0.1913(1)	0.1892(1)	0	0.49(4)
		III	Si _{0.94} B _{0.06}	0.1907(3)	0.1898(3)	0	1.07(13)
B	9b	I	B _{1.00}	0.1096(2)	2x	0.4540(7)	0.97(11)
		II	B _{1.00}	0.1095(3)	2x	0.4541(11)	0.6(2)
		III	B _{1.00}	0.1088(7)	2x	0.452(3)	0.6(5)
O1w	3a	I	O _{1.00}	0	0	0.7722(12)	2.6(2)
		II	O _{1.00}	0	0	0.775(2)	1.6(3)
		III	O _{1.00}	0	0	0.768(3)	0.8(5)
O2	9b	I	O _{1.00}	0.0616(1)	2x	0.4950(5)	1.53(10)
		II	O _{1.00}	0.0604(2)	2x	0.4900(9)	0.97(15)
		III	O _{1.00}	0.0603(4)	2x	0.495(2)	0.3(2)
O3v	9b	I	O _{1.00}	0.2609(4)	1/2x	0.5073(5)	1.84(12)
		II	O _{1.00}	0.2628(5)	1/2x	0.5090(9)	1.1(2)
		III	O _{1.00}	0.2588(11)	1/2x	0.506(2)	0.9(4)
O4	9b	I	O _{1.00}	0.0943(2)	2x	0.0688(5)	1.5(1)
		II	O _{1.00}	0.0933(5)	2x	0.0708(8)	1.0(2)
		III	O _{1.00}	0.960(5)	2x	0.067(2)	1.6(4)
O5	9b	I	O _{1.00}	0.1893(3)	1/2x	0.0946(5)	1.4(1)
		II	O _{1.00}	0.1844(5)	1/2x	0.0916(9)	1.0(2)
		III	O _{1.00}	0.1884(11)	1/2x	0.096(2)	2.1(5)
O6	18c	I	O _{1.00}	0.1954(2)	0.1843(2)	0.7757(4)	1.2(1)
		II	O _{1.00}	0.1944(3)	0.1847(3)	0.7784(6)	0.77(12)
		III	O _{1.00}	0.1939(6)	0.1827(6)	0.7720(13)	0.6(3)
O7	18c	I	O _{1.00}	0.2851(2)	0.2858(2)	0.0754(4)	1.15(7)
		II	O _{1.00}	0.2849(3)	0.2847(3)	0.0765(6)	0.87(11)
		III	O _{1.00}	0.2849(6)	0.2862(5)	0.0698(13)	0.6(3)
O8	18c	I	O _{1.00}	0.2094(2)	0.2703(2)	0.4379(4)	1.31(8)
		II	O _{1.00}	0.2088(3)	0.2695(3)	0.4394(7)	1.09(12)
		III	O _{1.00}	0.2087(7)	0.2696(7)	0.4347(13)	0.7(3)
H	9b	I	H _{1.00}	0.269(7)	1/2x	0.372(12)	3.2(2)

* $U_{\text{эки}} = 1/3[U_{11} a^{*2} a^2 + \dots + 2U_{23} b^* c^* bc \cos \alpha]$.

Таблица 4. Длины связей (Å) и углы (град) в структуре изученных турмалинов

Расстояние	Образец			Расстояние, угол	Образец		
	I	II	III		I	II	III
X–O2 [3]	2.590(15)	2.483(10)	2.59(3)	–O7 [1]	1.606(4)	1.605(4)	1.580(4)
–O4 [3]	2.814(9)	2.835(8)	2.81(2)	среднее	1.616	1.616	1.603
–O5 [3]	2.756(9)	2.748(10)	2.70(2)	O4–T–O5	106.7(3)	103.9(3)	108.0(3)
среднее	2.72	2.69	2.70	O4–T–O6	111.5(3)	111.3(3)	111.1(3)
Y–O1w [1]	1.987(7)	2.024(8)	1.894(15)	O4–T–O7	109.5(3)	110.1(3)	109.2(3)
–O2 [2]	1.952(6)	1.984(7)	1.936(12)	O5–T–O6	110.4(3)	110.5(3)	109.7(3)
–O3v [1]	2.079(8)	2.083(10)	2.09(2)	O5–T–O7	108.8(3)	110.4(3)	109.5(3)
–O6 [2]	1.989(6)	1.993(7)	1.919(12)	O6–T–O7	109.9(3)	110.5(3)	109.3(3)
среднее	1.991	2.010	1.949	среднее	109.47	109.45	109.47
Z–O3v [1]	1.989(7)	1.993(9)	1.98(2)	B–O2 [1]	1.356(5)	1.381(7)	1.359(14)
–O6 [1]	1.893(5)	1.915(6)	1.875(12)	–O8 [2]	1.379(7)	1.375(9)	1.37(2)
–O7 [1]	1.890(4)	1.915(6)	1.890(12)	среднее	1.371	1.377	1.366
–O7 [1]	1.952(5)	1.962(6)	1.921(12)	O2–B–O8 [2]	121.0(4)	120.9(6)	121.7(14)
–O8 [1]	1.920(6)	1.928(7)	1.902(14)	O8–B–O8 [1]	117.9(4)	118.2(6)	116.5(14)
–O8 [1]	1.886(6)	1.909(7)	1.877(14)	среднее	120.0	120.0	120.0
среднее	1.922	1.937	1.907	H1–O3v[1]	0.96(9)		
T–O4 [1]	1.613(4)	1.624(4)	1.582(4)	H1–O5 [1]	2.28(8)	Не определено	Не определено
–O5 [1]	1.635(4)	1.634(4)	1.635(4)	O3v–H1–O5	144(5)		
–O6 [1]	1.608(4)	1.601(4)	1.615(4)				

цию) и Mg^{2+} (0.01 атома на позицию). Существенно меньшее количество алюминия в этой позиции приводит к большим размерам Y -октаэдра по сравнению с размерами этого октаэдра в Ni,Fe-турмалине.

Состав Z -позиции ($Al_{0.71}Ni_{0.20}Cr_{0.08}Ti_{0.01}$) (табл. 3) показывает, что она заселена преимущественно катионами Al^{3+} (0.71 атома на позицию), но в эту позицию входят также катионы Ni^{2+} (0.20 атома на позицию), Cr^{3+} (0.08 атома на позицию) и в незначительном количестве катионы Ti^{4+} (0.01 атома на позицию). Из-за значительного количества крупных катионов Ni^{2+} и Cr^{3+} в этой позиции ее размер (1.937 Å) больше, чем в Ni-Fe-турмалине (1.922 Å) (табл. 4).

Размер T -тетраэдра ($\langle T-O \rangle = 1.616$ Å) несколько превышает размер тетраэдра, заселенного кремнием (1.612 Å), что так же, как и в Ni-Fe-турмалине, допускает входение в эту позицию незначительного количества катионов Al^{3+} (0.03 атома на позицию). Средние расстояния: $\langle X-O \rangle = 2.694$, $\langle B-O \rangle = 1.377$ Å. В B -треугольнике атом B смещен в сторону кислорода $O8$, расстояние $B-O2 = 1.381$, а $B-O8 = 1.375$ Å, что подтверждает уменьшение положительного заряда в Z -позиции.

На основе полученных составов позиций кристаллохимическая формула Ni,Cr-турмалина может быть представлена как $Na_{0.91}(Ni_{1.20}^{2+}Cr_{0.96}^{3+}Al_{0.63}Fe_{0.18}^{2+}Mg_{0.03})(Al_{4.26}Ni_{1.20}^{2+}Cr_{0.48}^{3+}Ti_{0.06})(Si_{5.82}Al_{0.18})O_{18}(BO_3)_3(OH)_{3.73}O_{0.27}$.

Большие размеры Y - и Z -октаэдров в структуре Ni,Cr-турмалина объясняют высокие значения параметров элементарной ячейки ($a = 15.945$, $c = 7.208$ Å) (табл. 2).

Этот турмалин можно отнести к группе турмалинов с X -позицией, заселенной атомами Na, по параметрам элементарной ячейки и своему химическому составу он наиболее близок к шерлу ($NaFe^{2+}_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$) [16], в котором в Y -позиции вместо большей части железа находится никель и хром, а в Z -позиции часть алюминия замещается также никелем и хромом.

Со-турмалин занимает промежуточное положение по заполненности позиции X (доля Na составляет 0.35 атома на позицию) между двумя никельсодержащими турмалинами. Катионы Co^{2+} (1.86 атома на формулу) входят как в Y -, так и в Z -позиции, замещая алюминий. Значительная часть Y -позиции ($Al_{0.60}Co_{0.40}$) занята катионами Al^{3+} . В Z -позицию ($Al_{0.88}Co_{0.11}Ti_{0.01}$) катионы Co^{2+} входят в значительно меньшем количестве (0.11 атома на позицию), чем в Y -позицию. В

Z -позицию входят также в незначительном количестве катионы Ti^{4+} . Размеры Y - и Z -октаэдров ($\langle Y-O \rangle = 1.949$, $\langle Z-O \rangle = 1.907$ Å) (табл. 4) меньше, чем в никелевых турмалинах из-за отсутствия в них крупных катионов. Эти экспериментальные данные хорошо совпадают с расчетными: ($\langle Y-O \rangle = 1.944$ Å, $\langle Z-O \rangle = 1.913$ Å).

Размер T -тетраэдра также значительно меньше ($\langle T-O \rangle = 1.603$ Å), чем в тетраэдрах, заселенных кремнием ($\langle T-O \rangle = 1.612$ Å), что можно объяснить вхождением в нее атомов бора (0.12 атома на позицию). Вхождение бора в T -позицию неоднократно устанавливалось в других синтетических и природных турмалинах [17, 18]. Размеры других полиэдров также невелики: $\langle X-O \rangle = 2.70$, $\langle B-O \rangle = 1.366$ Å. В B -треугольнике атом B смещен в сторону кислорода O_2 , расстояние $B-O_2 = 1.359$, а $B-O_8 = 1.37$ Å.

Кристаллохимическая формула Co -турмалина может быть представлена как $Na_{0.35}(Al_{1.80}Co^{2+})_{0.65}(Al_{5.28}Co^{2+}Ti_{0.06})(Si_{5.64}B_{0.36})O_{18}(BO_3)_3(OH)_{3.81}O_{0.19}$.

Небольшие размеры всех полиэдров в структуре объясняют невысокие значения параметров элементарной ячейки ($a = 15.753$, $c = 7.053$ Å) (табл. 2).

Co -турмалин по своему химическому составу наиболее близок синтетическому олениту $(Na_{0.541}Ca_{0.023})(Al_{0.691}Li_{0.210}Mn_{0.029}Fe_{0.014})_3Al_6((Si_{0.909}B_{0.067}Al_{0.024})_6O_{18})(BO_3)_3((OH)_{3.832}F_{0.161}O_{0.006}Cl_{0.001})$ [18], у которого одновалентные катионы Li^+ и двухвалентные катионы Mn^{2+} и Fe^{2+} в Y -позиции замещены на Co^{2+} , а в Z -позиции часть катионов Al^{3+} — на Co^{2+} .

Результаты расчета кристаллохимических формул исследованных турмалинов по данным рентгеноструктурного анализа хорошо совпадают с результатами химического анализа (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное уточнение кристаллических структур синтетических турмалинов показало, что во всех исследованных структурах $3d$ -элементы занимают как Y -, так и Z -позиции. Во всех случаях экспериментальные и расчетные значения

средних длин связей в Y - и Z -октаэдрах совпали в пределах 1σ . Компенсация избыточного положительного заряда происходит за счет вхождения двухвалентных анионов кислорода в позиции $O_3(V)+O_1(W)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-05-00769-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henry D.J., Dutrow B.L. // Am. Mineral. 2001. V. 86. P. 1130.
2. Baksheev I.A., Kudryavtseva O.E. // Can. Mineral. 2004. V. 42. P. 1065.
3. Frondel C., Collette R.L. // Am. Mineral. 1957. V. 42. P. 754.
4. Taylor A.M., Terrell B.C. // J. Cryst. Growth. 1967. V. 1. № 4. P. 238.
5. Rosenberg F.E., Foit F.F. // Am. Mineral. 1986. V. 70. P. 1217.
6. Von Goerne G., Franz G., Wirth R. // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 1061.
7. Воскресенская И.Е., Барсукова М.Л. // Гидротермальный синтез кристаллов. М.: Наука, 1968.
8. Каргальцев С.В. // Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1984. С. 73.
9. Сеткова Т.В., Шаповалов Ю.Б., Балицкий В.С. // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 1. С. 94.
10. Сеткова Т.В., Шаповалов Ю.Б., Маракушев А.А. и др. // Докл. РАН. 2009. Т. 425. № 6. С. 800.
11. Самойлович Л.И. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: ВНИИСИМС, 1969. 48 с.
12. Wolker N., Stuart D. // Acta Cryst. 1983. V. 39. P. 158.
13. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. Collected Abstracts XII European Cryst. Meeting, Moscow, 1989. V. 3. P. 155.
14. Bosi F., Lucchesi S. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1054.
15. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
16. Hawthorne F.C., Henry D.J. // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 201.
17. Hughes J.M., Ertl A., Dyar M.D. et al. // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 861.
18. Schreyer W., Hughes J.M., Bernhardt H.-J. et al. // Eur. J. Mineral. 2002. V. 14. P. 935.