

(Ga,Ge)-АНАЛОГ ТУРМАЛИНА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
СТРУКТУРА И СОСТАВ© 2020 г. Д. Ю. Пушаровский^{1,*}, Н. В. Зубкова¹, Т. В. Сеткова², В. С. Балицкий²,
А. Н. Некрасов², В. А. Нестерова¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: dmitp01@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.

После доработки 03.05.2020 г.

Принята к публикации 07.05.2020 г.

Методом гидротермального синтеза в интервале температур 600–650°C при давлении 100 МПа получены кристаллы Ga,Ge-аналога турмалина. Проанализирован состав и с использованием метода дифрактометрии монокристаллов определена их структура. Параметры ромбоэдрической ячейки: $a = 16.0102(4)$, $c = 7.18423(19)$ Å, пр. гр. $R3m$, $Z = 3$. В изученной структуре установлено распределение катионов внутри неэквивалентных позиций: $\text{Na}_{0.57}(\text{Al}_{1.20}\text{Ga}_{1.20}\text{Fe}_{0.60}^{2+})(\text{Al}_{4.728}\text{Fe}_{1.20}^{2+}\text{Ti}_{0.072})(\text{Si}_{4.80}\text{Ge}_{0.78}\text{Al}_{0.42})\text{O}_{18})(\text{VO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.42}\text{OH}_{0.58})$. Результаты проведенного исследования подтверждают возможность получения Ge-замещенных кристаллов со структурой турмалина, у которых по аналогии с Ge-аналогом кварца будут хорошо проявляться пьезо- и пьезоэлектрические свойства.

DOI: 10.31857/S0023476120060272

ВВЕДЕНИЕ

Представители надгруппы турмалина относятся к суперсемейству боросиликатов, объединяющему около 130 минеральных видов [1]. Среди них в наибольшую группу турмалина входят 40 минеральных видов. Это одна из самых химически сложных групп класса силикатов [2] с общей кристаллохимической формулой: $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{T}_6\text{O}_{18})(\text{VO}_3)_3\text{V}_3\text{W}$, где X – девятивершинники с крупными катионами Na^+ , Ca^{2+} , K^+ или вакансиями (\square); Y – октаэдры с катионами Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и другими; Z – деформированные октаэдры с катионами Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} и другими; T – тетраэдры с катионами Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Be^{2+} ; V – $(\text{OH})^-$, O^{2-} ; W – $(\text{OH})^-$, F^- , O^{2-} . Полиэдрический каркас структуры турмалина с указанными атомными позициями представлен на рис. 1. Его наиболее характерная особенность – “антигоритовый” фрагмент, образованный шестерными кольцами из TO_4 -тетраэдров, опирающимися на триады из YO_6 -октаэдров.

Широкие вариации состава турмалина и их влияние на его структурные изменения стали предметом ряда кристаллохимических обзоров [2–4]. Обсуждать заключения, касающиеся особенностей состава, структуры, условий кристал-

лизации и свойств этого важного индикаторного во многих геологических процессах минерала, очень непросто. В связи с этим достаточно отметить, что за период с 1766 по 1997 г. ему посвящено 1125 публикаций, а в последующие 20 лет результаты различных исследований турмалина были представлены в 1130 работах [5].

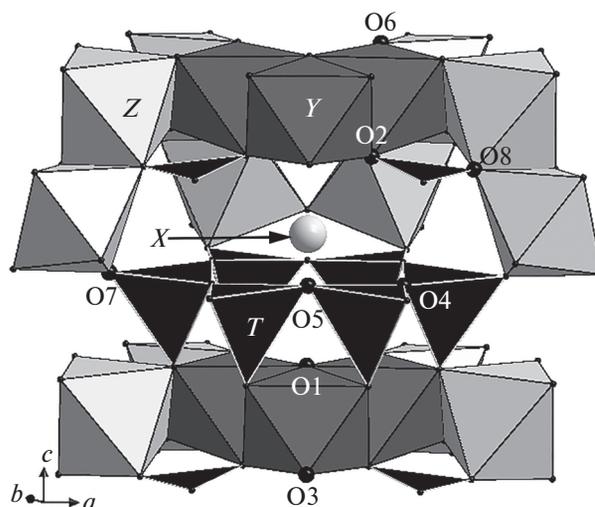


Рис. 1. Структура турмалина с выделенными атомными позициями. Черные треугольники соответствуют $[\text{VO}_3]$ -анионам.

Одновременно с работами последних двух десятилетий началось изучение возможных структурных трансформаций турмалина под воздействием высокого давления и температуры. Петрологические исследования выявили распад турмалина при высоком давлении и температуре. В дравите ($Y_3 = Mg_3$) это разрушение зафиксировано при $P = 7$ ГПа и $T = 900^\circ C$ [6], а также при $P = 3$ ГПа и $T \sim 1000^\circ C$ [7]. Разница в этих параметрах определяется вариациями химического состава конкретных образцов. Однако увит ($X = Ca$, $Y_3 = Mg_3$) не испытывает изменений при $P = 18.1$ ГПа и $T = 723$ К [8].

В последние годы опубликован ряд результатов, связанных с исследованием реакций минералов этого структурного типа на высокобарические воздействия, но без одновременного нагрева. Поэтому они лишь с некоторой долей условности применимы для геологических реконструкций.

Установлено, что структура шерла ($Y_3 = Fe_3^{2+}$) остается стабильной при 27.8 ГПа [9]. Монокристалльные исследования при высоких давлениях дравита (люминесцентная спектроскопия, 65 ГПа; рентгеновская монокристалльная съемка, 24 ГПа) [10] и маруямаита — калиевого аналога оксидравита (рентгеновская монокристалльная съемка при 20 ГПа) [11] — также не выявили реконструктивных изменений в их структурах. Согласно [10] пространственная группа турмалина $R3m$ в структуре кристаллов, подвергнутых сжатию под давлением 15.4 ГПа, может измениться на $R3$ ввиду искажений кремнекислородных колец T_6O_{18} при сохранении основной топологии полиэдрического каркаса.

В целом в обоих случаях отмечен близкий характер структурных изменений, однако более жесткие связи атомов К в X-позициях с тетраэдрами колец $[Si_6O_{18}]$ повышают устойчивость структуры маруямаита, проявляющуюся в отсутствии изменений в интервале давлений 15–20 ГПа. Стабилизирующая роль К в этом структурном типе вполне согласуется с результатами исследований при высоком давлении (60 ГПа) и температуре 300 К пяти синтетических аналогов турмалина (дравита $NaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3OH$, К-дравита $KMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3OH$, магнезио-фойтита $\square(Mg_2Al)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3OH$, окси-увита $CaMg_3Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_3O$ и оленита $NaAl_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3O_3OH$). Во всех этих образцах отмечен [12] анизотропный характер сжатия элементарной ячейки с сокращением с параметра, в 2.8–3.6 раза большего по сравнению с параметром a . Эти деформационные изменения в первую очередь связаны со сжимаемостью YO_6 - и ZO_6 -октаэдров, причем содержание Al коррелирует с ослаблением сжимаемости решетки вдоль оси c . Вопреки ожиданиям тип катиона в X-пози-

ции практически не влияет на сжимаемость элементарной ячейки. Даже в структуре магнезио-фойтита с полностью вакантной X-позицией отмечается лишь увеличение сжатия вдоль a -оси, связанного с изменением конфигурации колец Si_6O_{18} .

Стабильность турмалина контрастирует со структурными перестройками других кольцевых силикатов — берилла и кордиерита, происходящими при высоком давлении и сопровождающимися формированием их полиморфных модификаций. Эти различия связаны с тем, что в структуре турмалина нет открытых каналов, присущих бериллу и кордиериту [12]. Соответственно более плотные структурные фрагменты с участием шестерных кремнекислородных колец определяют его устойчивость к сжатию.

Общий вывод приведенных работ сводится к зависимости характера сжимаемости кристаллических решеток минералов группы турмалина от их состава. На примере большой группы минералов и синтетических кристаллов было показано, что изменения в их структурах под влиянием высоких давлений можно смоделировать химически путем введения в их состав более крупных катионов. В этом случае соотношение ионных радиусов катион/анион возрастает, и соответствующие химические деформации в структуре можно считать аналогичными высокобарическим.

В свете этих данных исследование химических деформаций в рассматриваемом структурном типе представляет несомненный интерес, и это стало одной из задач при выполнении работ по гидротермальному синтезу кристаллов турмалина, одновременно содержащих Ga и Ge. Ранее были синтезированы и структурно исследованы кристаллы турмалина, содержащие только Ga [13]. Галлий и германий по химическим свойствам близки к алюминию и кремнию соответственно (впервые это было обосновано Д.И. Менделеевым), но по размерам ионы Ga^{3+} и Ge^{4+} больше ($rGe^{4+}/rSi^{4+} = 2.04$, $rGa^{3+}/rAl^{3+} = 1.17$). Поэтому возникла идея вырастить турмалин, в котором галлий и германий будут изоморфно замещать алюминий и кремний. Помимо сравнения структурных характеристик этих кристаллов со структурными характеристиками турмалина, изменяющимися под действием высокого давления, логично предположить большую выраженность их пиро- и пьезоэлектрических свойств, изучение которых планируется провести в будущем. Ранее подобный эффект был установлен на примере кристаллов Ge-содержащего кварца [14]. Синтез (Ga,Ge)-аналога турмалина и его структурная характеристика составили главную цель настоящей работы.

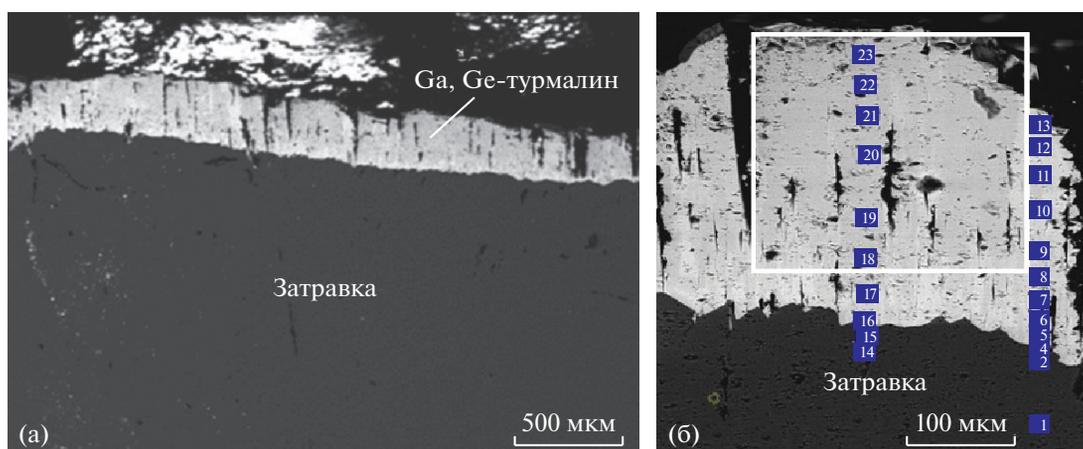


Рис. 2. РЭМ-изображение нарощего на эльбаитовую затравку слоя (Ga,Ge)-содержащего турмалина (а). Электронно-зондовый анализ проводился в отмеченных точках затравки и нарощего слоя (б). Кристалл для РСА был выделен из обозначенной прямоугольником зоны.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

Синтез Ga- и Ge-содержащего турмалина проведен на основе ранее разработанной методики выращивания турмалина на затравку [13, 15, 16]. Опыты осуществляли в термоградиентных гидротермальных условиях при температуре 600–650°C и давлении 100 МПа в автоклавах, изготовленных из Cr–Ni-сплава (ЭИ-437Б). В качестве шихтового материала использовали смеси, близкие по стехиометрии к турмалину, приготовленные из обломков синтетического кварца и корунда с добавками порошков оксида галлия и германия. Затравками служили кристаллы эльбаита, отобранные из пегматитов Малханского месторождения (Забайкалье). Из кристаллов эльбаита вырезали блоки размером 5 × 5 × 2 мм в направлении, перпендикулярном оптической оси кристаллов. Автоклавы, загруженные шихтой и затравками, заливали рабочим раствором. Были выбраны борные (20–30 мас. % H_3BO_3), бор-фторидные (4 мас. % NH_4F + 30 мас. % H_3BO_3) и бор-щелочные (4 мас. % NaOH + 30 мас. % H_3BO_3) рабочие растворы как наиболее оптимальные для кристаллизации турмалина на затравку [15]. Давление задавали коэффициентом заполнения автоклава рабочим раствором и оценивали по данным P – V – T для чистой воды [17, 18]. Автоклавы помещали в шахтную электрическую печь сопротивления, температуру задавали и контролировали стандартными термоизмерительными приборами (TYP 01 T4, TYP R3, Thermodat-25M1) с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. Для создания термоградиентных условий и конвекции рабочего раствора устанавливали разницу температур 50°C между верхним и нижним торцами автоклава. Продолжительность опытов составляла 20 дней.

Продукты опытов и затравочные кристаллы изучали с помощью оптического (МБС-10), по-

лярризационного (Nikon Eclipse LV100pol) и растрового электронного (РЭМ) (Tescan Vega II XMU) микроскопов. Состав образовавшегося турмалина определяли на полированных образцах с углеродным напылением с помощью Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450, полупроводниковым Si(Li)-детектором INCA x-sight и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700. В качестве стандартов использованы: Si – кварц, Al – корунд, Ga – оксид галлия, Ge – германий металлический, Fe – железо металлическое, Ti – титан металлический, Na – альбит.

В результате опытов в бор-щелочных растворах был получен рост на эльбаитовую затравку толщиной 300 мкм (рис. 2а) темно-коричневого, почти черного цвета. Наросший слой на поверхности грани пинакоида {0001} характеризуется шероховатой поверхностью и сложен совокупностью граней тригональных пирамид $\{10\bar{1}1\}$, упорядоченных вдоль главного кристаллографического направления турмалина (ось c). На грани {00 $\bar{1}$ } образовавшийся слой составляет порядка 20 мкм, что связано с очень низкой скоростью роста турмалина в этом направлении.

Компоненты состава полученных кристаллов определяли методом электронно-зондового анализа в точках, обозначенных на рис. 2б. Установлено, что содержание галлия и германия в синтезированном турмалине составляет до 12 мас. % Ga_2O_3 и до 12 мас. % GeO_2 соответственно (табл. 1). Примесь этих элементов в нарощем слое распределена неравномерно. В слое турмалина помимо галлия и германия отмечается повышенное содержание железа (13.41 мас. % FeO) и титана (0.63 мас. % TiO_2), связанное с незначительной

Таблица 1. Химический состав затравки и (Ga,Ge)-содержащего аналога турмалина, полученного в бор-щелочных растворах

Область анализа	Оксиды							Сумма
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	Na ₂ O	
Затравка	37.03	0.00	42.12	0.00	0.00	0.00	1.74	80.89
Точка 8	23.69	0.90	26.47	13.37	9.03	12.19	1.59	87.24
Точка 11	23.59	0.56	26.29	14.40	7.58	10.72	1.38	84.52
Точка 16	24.41	0.55	25.46	11.59	12.16	8.38	1.34	83.89
Точка 19	26.22	0.48	27.52	13.82	9.38	7.60	1.39	86.41
Точка 23	29.04	0.11	31.19	12.21	8.43	8.51	1.59	91.08
Среднее*	25.27	0.61	27.19	13.41	9.38	9.52	1.31	86.69

* Усредненное содержание компонентов по результатам анализа в точках 4–13 и 16–23 (рис. 26). Точность анализа составляет ± 0.2 мас. %. Содержание В₂O₃ и Н₂O по всем спектрам, а также Li₂O в эльбаитовой затравке не определялось.

Таблица 2. Содержание основных компонентов в составе отобранного кристалла (на одну формульную единицу)

Атом	Затравка	Наросший слой (средние значения)	Наросший слой (точка 23)	Данные РСА
Na	0.58	0.47	0.54	0.57
Si	6.41	4.71	5.04	4.80
Al	8.59	5.97	6.38	6.35
Ga	0.00	1.12	0.94	1.20
Ge	0.00	1.02	0.85	0.78
Fe	0.00	2.09	1.77	1.80
Ti	0.00	0.09	0.01	0.07
B	3.00	3.00	3.00	3.00
ОН	1.01	3.79	3.35	3.58
O	2.99	0.21	0.65	0.42

Примечание. Расчет стехиометрических коэффициентов проведен на основе суммы катионов ($Y + Z + T$) = 15. Содержание по данным РСА, а также количество бора получены в результате структурного уточнения отобранного кристалла. Соотношение между ОН и О рассчитано исходя из присутствия Fe²⁺.

коррозией рамки и изношенности стенок автоклава в гидротермальных растворах.

Данные табл. 1 и 2 указывают на значительные различия и вариации компонентов в составах затравки и наросшего слоя. Особенно это показательно при сравнении усредненного состава наросшего слоя и наиболее удаленной от границы с затравкой точки 23 (табл. 2). Поэтому более точное содержание Ga и Ge в наросшей на затравку фазе могло быть получено на основе результатов рентгеноструктурного анализа (РСА). Очевидно,

что только таким образом можно ответить на вопрос о распределении химических элементов в полученных кристаллах. Весь расчет данных в табл. 2 проведен на основе 15 катионов в T-, Y- и Z-позициях на одну формульную единицу.

В целом анализ распределения основных элементов по составу наросшего слоя (табл. 1 и 2, рис. 3) позволяет заключить, что увеличение в нем содержания галлия и германия коррелирует с соответствующим уменьшением количества алюминия и кремния.

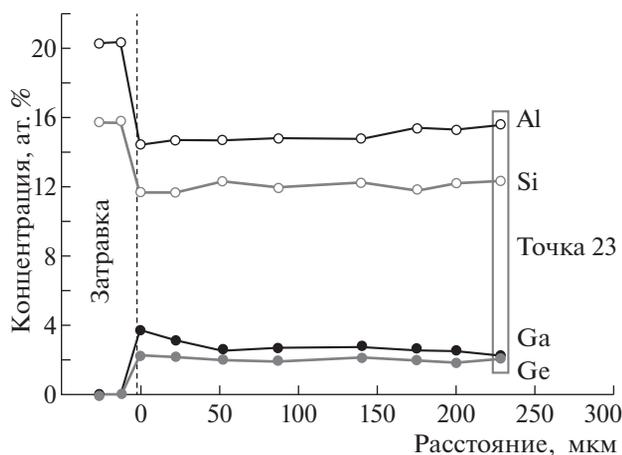


Рис. 3. Распределение основных элементов в затравочном эльбаите и в нарощенном слое (Ga,Ge)-содержащего турмалина. По горизонтальной оси отложено расстояние в нарощенном слое от границы затравки.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Приступая к структурному исследованию полученных кристаллов, отметим, что ранее проведенное изучение синтетических Ga-содержащих образцов турмалина позволило установить заселение атомами Ga обоих YO_6 - и ZO_6 -октаэдров, а формула таких кристаллов представлена в виде: $(Na_{0.95}\square_{0.05})(Ga_{1.34}Fe_{0.62}^{2+}Al_{0.44}Fe_{0.34}^{3+}Ni_{0.26})(Al_{3.28}Ga_{1.92}Fe_{0.41}^{2+}Fe_{0.39}^{3+})(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH_{2.29}O_{0.71})(O)$ [13]. Уточнение состава рассматриваемых в настоящей работе кристаллов, в которых одновременно присутствуют Ga и Ge, было главной задачей их структурного изучения.

Кристаллическая структура (Ga,Ge)-аналога турмалина определена на монокристалле размером $0.22 \times 0.30 \times 0.43$ мм. Трехмерный набор дифракционных отражений получен при комнатной температуре с использованием дифрактометра Xcalibur S CCD (MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å) в полной сфере обратного пространства в интервалах углов θ 3.194° – 28.265° . Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ CrysAlis [19]. Параметры ромбоэдрической элементарной ячейки, уточненные с использованием 4310 отражений: $a = 16.0102(4)$, $c = 7.18423(19)$ Å, $V = 1594.80(9)$ Å³, $Z = 3$. Структура определена прямыми методами в рамках пр. гр. $R3m$. Полученная модель хорошо согласуется с ранее опубликованными данными (например, [13] и [20]) и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний всех атомов, за исключением атома водорода, с использованием комплекса программ SHELX [21]. Особо отметим, что в пр. гр. $R3m$ координаты z некоторые исследователи определяют относительно какого-либо атома (в структурном типе турмалина

это, как правило, атомы в X - или T -позициях). Однако этого можно не делать, и тогда при расчете структуры начало координат по оси z выбирается автоматически самой программой.

Положение атома водорода выявлено на разностном синтезе Фурье на завершающей стадии и уточнено в изотропном приближении при фиксированном расстоянии $O3V-H$ $0.85(1)$ Å. Заключительный фактор расходимости $R = 0.0166$ для 969 неэквивалентных отражений с $I > 2\sigma(I)$. Данные дифракционного эксперимента и результаты уточнения структуры представлены в табл. 3. Координаты атомов и параметры их тепловых смещений приведены в табл. 4.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и результаты уточнения структуры (Ga,Ge)-аналога турмалина

M	1094.87
Симметрия, пр. гр., Z	Тригональная, $R3m$, 3
a, c , Å	16.0102(4), 7.18423(19)
V , Å ³	1594.80(9)
D_x , г/см ³ ; μ , мм ⁻¹	3.420; 4.539
Излучение λ , Å	MoK_{α} , 0.71073
T , К	293(2)
Размер образца, мм	$0.22 \times 0.30 \times 0.43$
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Тип сканирования	ω
T_{min}, T_{max}	0.252, 0.444
$\theta_{min}-\theta_{max}$, град	3.194–28.265
Пределы h, k, l	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -9 \leq l \leq 9$
Число отражений: измеренных/наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$	8348/969
R_{int}	0.0381
R_{σ}	0.0192
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	92
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.02109P)^2 + 1.7750P]$; $P = ([\max \text{ of } (0 \text{ or } F_o^2)] + 2F_c^2)/3$
R_1/wR_2	0.0166/0.0419
S	1.100
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	0.299/–0.321

Элемент	Координация	
		
Si ⁴⁺	0.26	0.40
Ge ⁴⁺	0.39	0.53
Al ³⁺	0.39	0.535
Ga ³⁺	0.47	0.62

Рис. 4. Ионные радиусы катионов в структуре (Ga,Ge)-аналога турмалина.

Катионы распределены по позициям на основе результатов уточнения их содержания, электронно-зондового анализа и кристаллохимических соображений. Установлены следующие соотношения между катионами, заселяющими *T*-, *Y*- и *Z*-полиэдры. *T* (шесть атомов на формульную единицу, позиция 18с): Si_{0.80}Ge_{0.13}Al_{0.07}. *Y* (три атома на формульную единицу, позиция 9b):

Ga_{0.40}Al_{0.40}Fe_{0.20}. *Z* (шесть атомов на формульную единицу, позиция 18с): Al_{0.788}Fe_{0.20}Ti_{0.012}. Этот вариант распределения катионов позволил скомпоновать структурную формулу исследованного образца: (Na_{0.57}□_{0.43})(Al_{1.20}Ga_{1.20}Fe_{0.60}²⁺)(Al_{4.73}Fe_{1.20}²⁺Ti_{0.07})(Si_{4.80}Ge_{0.78}Al_{0.42})O₁₈(BO₃)₃(OH)₃(O_{0.42}OH_{0.58}). Данный вариант распределения катионов вполне соответствовал величинам их ионных радиусов (рис. 4).

На основе межатомных расстояний в структуре (табл. 5) и установленного распределения катионов по конкретным позициям рассчитан баланс валентных усилий на анионах (табл. 6), указавший полную заселенность гидроксильными группами позиции O3V и их преобладание в позиции O1W по сравнению с анионами O²⁻. Количественные данные о катионном составе кристалла, о содержании катионов в занимаемых ими *T*-, *Y*- и *Z*-позициях, а также соблюдение электронейтральности химической формулы позволили рассматривать Fe²⁺ как наиболее вероятное состояние железа, хотя незначительное содержание Fe³⁺ полностью нельзя исключить. В позиции O1W было установлено соотношение между O и OH, равное 0.72. Именно высокое суммарное содержание анионов (OH)⁻ в структуре (Ga,Ge)-аналога турмалина подтверждало значительное преобладание Fe²⁺, поскольку присутствие Fe³⁺ в составе минералов этой группы характерно для образцов, содержащих анионы O²⁻ в позиции O1W [23]. Близкие допущения о преобладании

Таблица 4. Координаты базисных атомов и эквивалентные параметры их тепловых смещений

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/a</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экр} , Å ^{2*}	Заселенность
<i>X</i> (3a)	0.0	0.0	0.771(1)	0.029(3)	Na _{0.57} □ _{0.43}
<i>T</i> (18с)	0.80856(5)	0.81044(5)	0.9940(1)	0.0071(2)	Si _{0.80} Ge _{0.13} Al _{0.07}
<i>Y</i> (9b)	0.87742(6)	0.93871(3)	0.3634(1)	0.0120(2)	Ga _{0.40} Al _{0.40} Fe _{0.20}
<i>Z</i> (18с)	0.70223(6)	0.73960(6)	0.3869(1)	0.0067(2)	Al _{0.788} Fe _{0.20} Ti _{0.012}
<i>B</i> (9b)	0.8899(2)	0.7797(4)	0.5413(7)	0.0084(9)	B
O1W (3a)	0.0	0.0	0.2238(9)	0.0242(2)	
O2 (9b)	0.9382(1)	0.8765(2)	0.5064(5)	0.0132(7)	
O3V (9b)	0.7368(3)	0.8684(1)	0.4863(5)	0.0144(7)	
<i>H</i> (9b)	0.745(7)	0.87285	0.60319	0.09(4)	
O4 (9b)	0.9061(1)	0.8121(3)	0.9230(5)	0.0143(7)	
O5 (9b)	0.8123(3)	0.9062(1)	0.9008(5)	0.0147(7)	
O6 (18с)	0.8041(2)	0.8144(2)	0.2196(3)	0.0099(5)	
O7 (18с)	0.7141(2)	0.7137(2)	0.9179(3)	0.0109(4)	
O8 (18с)	0.7909(2)	0.7298(2)	0.5562(3)	0.0107(5)	

* Для атома *H* приведен изотропный тепловой коэффициент.

Таблица 5. Межатомные расстояния (Å) в уточненной кристаллической структуре (Ga,Ge)-аналога турмалина

Na-девятивершинник		B-треугольник	
O2	2.559(6) × 3	O2	1.364(6)
O5	2.765(4) × 3	O8	1.377(4) × 2
		⟨B–O⟩	1.373
T-тетраэдр			
O4	2.825(5) × 3	O6	1.625(3)
		O7	1.625(2)
		O4	1.630(1)
		O5	1.646(2)
⟨Na–O⟩	2.716	⟨T–O⟩	1.632
Y-октаэдр		Z-октаэдр	
O1–W	1.974(4)	O7	1.892(2)
O2	1.991(2) × 2	O6	1.893(3)
O6	2.018(2) × 2	O8	1.903(2)
		O8'	1.934(2)
		O7	1.972(2)
O3 V	2.140(4)	O3 V	1.982(2)
⟨Y–O⟩	2.022	⟨Z–O⟩	1.929

Fe²⁺ в одной из генераций (третьей) турмалина из Дарасунского золотоносного месторождения (Забайкальского края) сделаны в [24].

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ (Ga,Ge)-АНАЛОГА ТУРМАЛИНА

По химическому составу исследованные кристаллы наиболее близки к адачииту [23], представителям природного твердого раствора лиддиокатит–эльбаит [16] и к синтетическому Ga-содержащему аналогу турмалина [13]. Для сравнения параметры элементарных ячеек и межатомные расстояния этих соединений приведены в табл. 7. Отметим, что присутствие Ge в T-позициях в структуре (Ga,Ge)-кристаллов подтверждается несколько большими межатомными расстояниями в соответствующих тетраэдрах ($\langle T-O \rangle = 1.632 \text{ Å}$) по сравнению с характерной для SiO₄-тетраэдров величиной 1.620 Å. Это увеличение значительно превышает стандартные отклонения при расчете расстояний T–O. Размеры TO₄-тетраэдров в данном случае близки лишь к структуре адачиита, но в ней их увеличенный объем связан с высоким содержанием Al. У обеих синтетических фаз ZO₆-октаэдры оказываются крупнее по сравнению со структурами природных кристаллов (табл. 7), что можно связать с участием в них более крупных катионов Fe.

Во всех четырех соединениях YO₆-октаэдры крупнее ZO₆-полиэдров. В отличие от чисто Ga-кристаллов в структуре (Ga,Ge)-аналога турмалина атомы Ga располагаются исключительно в YO₆-октаэдрах. Вероятно, этой избирательности способствует требование соразмерности шестерных колец и триад из YO₆-октаэдров. Вхождение Ga в YO₆-октаэдры и Ge в TO₄-тетраэдры пропорционально увеличивает оба параметра (*a* и *c*), тогда как присутствие только Ga в YO₆- и ZO₆-октаэдрах сопровождается несколько большим возрастанием параметра *c*. Таким образом, при-

Таблица 6. Баланс валентных усилий в структуре (Ga,Ge)-аналога турмалина

	X	Y	Z	T	B	Σ
O1 W = O, OH		0.47 ^{×3→}				1.41
O2	0.07 ^{×3↓}	0.44 ^{×2↓→}			1.02	1.97
O3 V = OH		0.30	0.43 ^{×2→}			1.16
O4	0.04 ^{×3↓}			1.04 ^{×2→}		2.12
O5	0.04 ^{×3↓}			1.00 ^{×2→}		2.04
O6		0.42 ^{×2↓}	0.61	1.03		2.06
O7			0.54	1.03		2.01
			0.44			
O8			0.53		0.99 ^{×2↓}	2.01
			0.49			
Σ	0.45	2.49	3.04	4.10	3.00	

Примечание. Параметры взяты из [22]. Расчет проведен с учетом распределения катионов в найденных позициях; степень окисления железа +2.

Таблица 7. Размерные характеристики (Ga,Ge)-аналога турмалина в сравнении с химически близкими синтетическими Ga-кристаллами, представителями изоморфной серии лиддикоатит–эльбаит и адачиитом

Параметр	Синтетические		Лиддикоатит–эльбаит [16]	Адачиит [23]
	Ga,Ge-кристаллы	Ga-кристаллы [9]		
$a, c, \text{Å}$	16.0102, 7.1842	16.000, 7.257	15.8322–15.8095, 7.1034–7.0925	15.9290, 7.1830
c/a	0.449	0.453	0.448–0.449	0.451
$V, \text{Å}^3$	1594.80	1608.9	1541.98–1535.16	1578.39
$\langle X-O \rangle$	2.716	2.704	2.652–2.639	2.653
$\langle rT \rangle$	0.29	0.26	0.26	0.28
$\langle T-O \rangle$	1.632	1.619	1.6175–1.6140	1.634
$\langle rY \rangle$	0.65	0.65	0.36	0.70
$\langle Y-O \rangle$	2.022	2.012	2.020–1.996	2.043
$\langle rZ \rangle$	0.59	0.59	0.54	0.54
$\langle Z-O \rangle$	1.929	1.950	1.904–1.906	1.916

сутствие Ga и Ge в синтезированных образцах, помимо увеличения объема элементарной ячейки, не привело к более заметному изменению одного из ее параметров. В некоторой степени это проявилось у Ga-замещенного аналога турмалина, что может указывать на большую подверженность структуры к изменению параметра c в результате химических замещений в обоих октаэдрах и барических воздействий.

Координационные полиэдры четырех типов, одновременно присутствующие в структуре турмалина, определяют ее исключительную эластичность и изоморфность. В тетраэдрах шестерных колец [T_6O_{18}] неоднократно отмечалось присутствие катионов Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} и Be^{2+} [2]. Однако для этого структурного типа до сих пор не было отмечено присутствие в них Ge. Результаты проведенного исследования подтверждают возможность получения Ge-замещенных кристаллов со структурой турмалина, у которых по аналогии с Ge-аналогом кварца будут проявляться пьезо- и пирозлектрические свойства.

Авторы выражают благодарность О.С. Верещагину и И.А. Бакшееву за полезные критические замечания и советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-05-00332).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grew E.S., Hystad G., Hazen R.M. et al. // Am. Mineral. 2017. V. 102 (8). P. 1573. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5897>
- Ertl A., Henry D.J., Tillmanns E. // Europ. J. Mineral. 2018. V. 30 (3). P. 465. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0796-z>
- Henry D.J., Novak M., Hawthorne F.C. et al. // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 895.
- Bosi F. // Am. Mineral. 2018. V. 103. P. 298.
- Henry D.J., Dutrow B. // J. Geosci. 2018. V. 63. P. 77. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.255>
- Werding G., Schreyer W. // Rev. Mineral. Geochem. 1996. V. 33. № 1. P. 117.
- Krosse S. Hochdrucksynthese, Stabilität und Eigenschaften der Borosilicate Dravit und Kornerupin Sowie Darstellung und Stabilitätsverhalten eines Neuen Mg–Al–Borates. Doctor Thesis. Bochum: Ruhr-Universität, 1995.
- Xu J., Kuang Y., Zhang B. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2016. 43. P. 315. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0796-z>
- Li H., Qin S., Zhu X. et al. // Nucl. Tech. 2004. V. 27. P. 919. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(97\)82015-4](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(97)82015-4)
- O'Bannon E. III, Beavers C.M., Kunz M., Williams Q. // Am. Mineral. V. 103. P. 1622.
- Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Musiyachenko K.A. et al. // Mineralogy and Petrology. 2019. V. 113 (5). P. 613. <https://doi.org/10.1007/s00710-019-00672-0>
- Berryman E., Zhang D., Wunder B., Duffy Th. // Am. Mineral. 2019. V. 104. P. 1005. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6967>
- Vereshchagin O.S., Setkova T.V., Rozhdestvenskaya I.V. et al. // Europ. J. Mineral. 2016. V. 28 (3). P. 593. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2542>
- Балицкий В.С., Балицкий Д.В., Пуцаровский Д.Ю. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 477. № 5. С. 578.

15. *Setkova T., Shapovalov Yu., Balitsky V.* // J. Crystal Growth. 2011. 318. P. 904.
16. *Сеткова Т.С., Балицкий В.С., Шаповалов Ю.Б.* // Геохимия. 2019. Т. 64. № 10. P. 1064.
17. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* // Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
18. *Wagner W., Pruss A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31 (2). P. 387.
<https://doi.org/10.1063/1.1461829>
19. Agilent Technologies CrysAlisPro Software System, version 1.171.37.35. Agilent Technologies Limited, Oxford, England. 2014.
20. *Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S. et al.* // Am. Mineral. 2006. V. 91. P. 1847.
21. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
22. *Gagné O.C., Hawthorne F.C.* // Acta Cryst. B. 2015. V. 71 (5). P. 562.
<https://doi.org/10.1107/s2052520615016297>
23. *Nishio-Hamane D., Minakawa T., Yamaura J-ichi et al.* // J. Mineral. Petrol. Sci. 2015. V. 109. P.74.
<https://doi.org/10.2465/jmps.131020b>
24. *Bakshiev I.A., Prokofev V.Y., Yapaskurt V.O. et al.* // Can. Mineral. 2011. V. 49 (1). P. 263.
<https://doi.org/10.3749/canmin.49.1.263>