

**СТРУКТУРА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 548.736:549.612

**УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
ТРЕХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЬБАИТОВ**

© 2005 г. **И. В. Рождественская, О. В. Франк-Каменецкая,
А. А. Золотарев, Ю. М. Бронзова, И. И. Баннова**

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2004 г.

Уточнены кристаллические структуры трех природных Li-Al турмалинов (эльбаитов), содержащих 0.88–1.39 мас. % фтора ($R = 0.0294, 0.0308$ и 0.0417). Выявлено расщепление трехкратной анионной W -позиции на две: трехкратную $W1$ и девятикратную $W2$ (расстояние $W1-W2 \sim 0.4$, $Y-W1 \geq 1.94$, $Y-W2 \geq 1.75$ Å). Предложена и обоснована гипотеза о частичном заселении позиций: $W1$ – OH-группами, $W2$ – анионами фтора. Соотношение октаэдров $[YO_4(OH)_2]$ и $[YO_4(OH)F]$ зависит от количества фтора и меняется от структуры к структуре. Заселенность W -позиции фтором более чем на 50% в структуре двух исследованных турмалинов позволяет говорить о новом минеральном виде – фтор-эльбаите с идеальной формулой $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$ и считать название эльбаит надвидовым.

ВВЕДЕНИЕ

Природные боратосиликаты сложного состава – минералы группы турмалина – устойчивы в широком интервале термодинамических условий и поэтому широко используются геологами при поисково-оценочных работах [1–3]. Для турмалинов характерно большое разнообразие составов, обусловленное особенностями кристаллической структуры [4–6]. Уникальный спектр кристаллофизических свойств, в том числе наличие пиро- и пьезоэффекта, а также присутствие бора позволяет использовать турмалины при создании измерительной техники для работы в широком интервале температур и давлений (в том числе в агрессивных средах), а также при производстве стройматериалов, обеспечивающих биологическую защиту от нейтронного излучения. Прозрачные, ярко окрашенные разновидности турмалинов находят применение в ювелирном деле.

С учетом результатов многочисленных структурных исследований [7–10] кристаллохимическую формулу турмалина (пр. гр. $R3m$) предложено представлять в виде $X^IX Y_3^VI Z_6^VI [T_6^{IV} O_{18}][B^III O_3]_3 V_3 W$ [11]. Элементы, заселяющие позиции: X – Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , \square (вакансия); Y – Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , (возможно Ti^{4+}); Z – Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} ; T – Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} ; B – B^{3+} , (возможно \square); V [позиция $O(3)$] + W [позиция $O(1)$] – OH^- , F^- , O^{2-} . Распределение анионов OH^- , F^- и O^{2-} по позициям V и W остается дискуссионным. В первую очередь это связано с тем, что определить его “прямым” путем, уточняя при рентгеноструктурных исследованиях смешанные заселенности кристаллографи-

ческих позиций, трудно из-за близких рассеивающих способностей атомов кислорода и фтора (число электронов равно 8 и 9 соответственно).

В настоящей работе нам удалось получить новые данные о распределении одновалентных анионов в структурах трех Li-Al турмалинов – эльбаитов с идеальной формулой $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,F)_4$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИССЛЕДОВАННЫХ ТУРМАЛИНОВ

Для исследования были выбраны, детально описанные в [12], три ювелирных турмалина из миароловых пегматитов Восточного Памира с различным содержанием фтора: розовый – рубеллит (обр. $T-17$), синий – индиголит (обр. $T-14$) и зеленый – верделит (обр. $T-7$).

Химический состав турмалинов (табл. 1) изучали методом рентгеноспектрального микрозондового анализа (микроанализатор JEOL SXA-8600S, аналитики А.Н. Зайцев и Р. Вилсон, Лестерский университет, Англия). Дополнительно для определения содержания Li_2O и B_2O_3 в образцах $T-14$ и $T-17$ соответственно были использованы пламенноэмиссионный метод и метод титрования (вариант 1 в табл. 1; ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ, аналитик С.В. Зимица). Содержание B_2O_3 определяли также методом потенциометрического титрования (вариант 2 в табл. 1; лаборатория аналитической и неорганической химии Института химии силикатов РАН, аналитик М.П. Семенов). Из-за сложного изоморфизма турмалинов и возможных ошибок

Таблица 1. Химический состав исследованных турмалинов (мас. %)

| Компонент | Образцы | | |
|-------------------------------------|---------|-------|---------|
| | T-17 | T-14 | T-7 |
| SiO ₂ | 37.16 | 35.68 | 37.11 |
| TiO ₂ | 0.10 | 0.04 | 0.05 |
| Al ₂ O ₃ | 40.17 | 36.16 | 36.81 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.00 | 0.00 | 0.03 |
| FeO | 0.02 | 6.93 | 3.50 |
| B ₂ O ₃ вар.1 | 11.61 | 14.52 | не опр. |
| вар.2 | 9.43 | 9.09 | не опр. |
| MnO | 0.47 | 0.07 | 2.66 |
| MgO | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| CaO | 1.26 | 0.17 | 0.11 |
| Na ₂ O | 1.65 | 2.75 | 2.97 |
| K ₂ O | 0.00 | 0.03 | 0.02 |
| Li ₂ O | 1.63 | 0.96 | не опр. |
| F | 0.88 | 1.16 | 1.39 |
| Сумма | 94.95 | 98.51 | 84.66 |
| -O=F ₂ | 0.37 | 0.49 | 0.58 |
| Сумма | 94.58 | 98.02 | 84.08 |

Примечание. FeO – суммарное железо.

химических анализов химические формулы исследуемых образцов рассчитывали следующими способами: на 31 анион (O + F + OH), на 29 атомов кислорода, на 24.5 атома кислорода, на 19, 18, 16, 15 катионов и на 6 атомов кремния. Данные по количеству B₂O₃ в одних и тех же образцах, полу-

ченные в разных лабораториях, существенно расходятся. Число атомов бора в формулах образцов T-14 и T-17, рассчитанных различными способами по этим данным, значительно отличается от трех и, следовательно, является структурно необоснованным. Расчет коэффициентов в формуле турмалинов с учетом экспериментально определенного количества Li₂O (на 15 катионов или на 24.5 атома кислорода) требует появления вакансий в Y-позиции. Согласно предшествующим структурным исследованиям это также нетипично для турмалинов. Следовательно, полученные экспериментальны путем данные по содержанию бора и лития не являются достоверными и не могут быть использованы при расчете формул исследуемых турмалинов.

Поэтому приведенные в табл. 2 (вариант 1) предварительные кристаллохимические формулы исследуемых твердых растворов были рассчитаны по данным микронзондового анализа на шесть атомов кремния в предположении, что число атомов бора в формуле равно трем. Число атомов лития определяли расчетным путем в предположении полного заполнения Y-позиции. Распределение катионов, в том числе двух- и трехвалентного железа, по октаэдрическим позициям контролировали, привлекая значения параметров элементарной ячейки (табл. 3), по методике М.Г. Горской с соавторами [5]. Для распределения катионов железа в структуре образца T-14 был использован метод месбауэровской спектроскопии [13]. Анионы по V- и W-позициям не разделяли, количество OH-групп и анионов кислорода оценивали, добиваясь баланса зарядов.

Таблица 2. Кристаллохимические формулы исследованных турмалинов XY₃Z₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃(O,OH,F), пр. гр. R3m, Z = 3

| Образец | Вариант | Формула |
|---------|---------|---|
| T-17 | 1 | (Na _{0.52} Ca _{0.22} □ _{0.26})(Al _{1.65} Li _{1.28} Mn _{0.06} ²⁺ Ti _{0.01})Al _{6.00} (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{3.20} F _{0.45} O _{0.35}) |
| | 2 | (Na _{0.68} Ca _{0.22} □ _{0.10})(Li _{1.56} Al _{1.44})(Al _{5.82} Mn _{0.18} ³⁺)(Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.64} F _{0.36}) |
| T-14 | 1 | (Na _{0.90} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.06})(Al _{1.23} Fe _{0.86} ²⁺ Li _{0.85} Fe _{0.05} ³⁺ Mn _{0.01})(Al _{5.94} Fe _{0.06} ²⁺ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{3.04} F _{0.62} O _{0.34}) |
| | 2 | (Na _{0.89} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.07})(Al _{1.09} Li _{1.05} Fe _{0.04} ³⁺)(Al _{5.94} Fe _{0.06} ²⁺ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.57} OH _{0.43}); |
| T-7 | 1 | (Na _{0.93} Ca _{0.02} □ _{0.02})(Li _{1.14} Al _{1.02} Ti _{0.01})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{3.29} F _{0.71}) |
| | 2 | (Na _{0.97} Ca _{0.03})(Li _{1.14} Al _{1.02} Fe _{0.09} ³⁺)Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.60} OH _{0.40}) |

Таблица 3. Характеристика образцов и рентгеноструктурного эксперимента

| Характеристика | Образцы | | |
|---|---|--|---|
| | T-17 | T-14 | T-7 |
| Содержание фтора, мас. % | 0.88 | 1.16 | 1.39 |
| Дифрактометр | Nicolett R3 | Nicolett R3 | SYNTEX P21 |
| a , Å | 15.833(4) | 7.101(1) | 1542(1) |
| | 15.826(3)* | 7.098(1)* | 1539.7(1)* |
| c , Å | 15.902(5) | 7.127(2) | 1561(1) |
| | 15.916(3)* | 7.119(1)* | 1561.8(1)* |
| V , Å ³ | 15.905(6) | 7.121(2) | 1560(2) |
| | 15.931(2)* | 7.123(1)* | 1565.6(1)* |
| $D_{\text{выч}}$, г/см ³ | 3.046(2) | 3.104(2) | 3.096(3) |
| μ , см ⁻¹ | 10.73 | 15.21 | 14.57 |
| Весовая схема | $1/(\sigma_F^2 + 0.001 F_{\text{изм}}^2)$ | $1/(\sigma_F^2 + 0.0018 F_{\text{изм}}^2)$ | $1/(\sigma_F^2 + 0.002 F_{\text{изм}}^2)$ |
| Число изм. отр. ($I > 2\sigma_I$) | 2162 | 2223 | 1746 |
| Число независ. отр. ($F > 4\sigma_F$) | 1148 | 1164 | 986 |
| $R(F)^{**}$ | 0.0306 | 0.0335 | 0.0429 |
| $R(F)_{\text{заключ}}$ | 0.0294 | 0.0308 | 0.0417 |
| R_w | 0.0302 | 0.0359 | 0.0405 |

* Параметры, полученные методом порошка.

** До введения в модели структур атомов водорода и расщепления позиции O(1) (W).

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Измерения интенсивностей дифракционных отражений в 1/6 обратного пространства проводили с помощью четырехкружных монокристаллических дифрактометров (графитовый монохроматор, MoK α -излучение, ω -сканирование) (табл. 3). До $2\theta = 30^\circ$ съемку проводили без учета характерной для турмалинов R-центровки гексагональной ячейки. Так как на этом этапе нарушений R-ячейки не было выявлено, дальше снимали только дифракционные отражения, не нарушающие правило: $-h + k + l = 3n$. В интенсивности была введена поправка на LP-факторы, флюктуацию первичного пучка и поглощение (программа DI-FABS).

Уточнение кристаллических структур проводили, чередуя МНК (с учетом анизотропии тепловых колебаний атомов) и анализ разностных синтезов Фурье, по комплексу программ CSD [14]. В качестве исходных использовали координаты атомов в структуре алюминиевого эльбаита [15]. В октаэдрические Y- и Z-позиции помещали атом Al, в позицию щелочного катиона – атом Na. Чтобы ослабить корреляционные связи между заселенными позицией и другими, в первую очередь тепловыми, структурными параметрами, на начальном этапе при уточнении заселенностей использовали рефлексы с $\sin\theta/\lambda < 0.5$. Положение атомов водорода и расщепление позиции O(1) (W)

выявили в результате детального анализа карт разностных синтезов Фурье после достижения значений R-факторов ~3–4%. Заключительные значения R-факторов приведены в табл. 3; относительные координаты атомов, их изотропные тепловые параметры, а также заселенности позиций – в табл. 4; длины связей в основных полиэдрах структуры турмалинов – в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты уточнения заселенности кристаллографических позиций (табл. 4) показали, что в Y-позиции соотношение катионов Li⁺/Al³⁺ близко к единице и при этом позиция заполнена этими катионами не менее, чем на 70%. Средние длины связей Y–O (2.022–2.053 Å) (табл. 6) увеличиваются с ростом содержания катионов Fe и Mn и близки к найденным в структурах исследованных ранее эльбаитов [9.15–19]. Полученные значения заселенностей Z-октаэдров и средних длин связей Z–O (1.907–1.909 Å) (табл. 5) подтвердили, что во всех структурах эти октаэдры полностью (или почти полностью) заполнены алюминием. X-позиция во всех исследованных структурах преимущественно заселена натрием. Среднее значение длины связи X–O варьирует от 2.655 (образец T-17) до 2.670, 2.673 Å (образец T-14, T-7) (табл. 5). Таким образом, увеличение размеров девятивершинников X происходит по мере увеличения

Таблица 4. Координаты, температурные факторы и заселённости позиций в структурах исследованных турмалинов

| Обр. | Позиция | Заселённость, ат. ед.* | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв/изо}}^{**} \times 100, \text{Å}^{-2}$ | |
|------|-----------|------------------------|---|------------|------------|---|---------|
| T-17 | X | 3a | Na _{0.68} Ca _{0.22} □ _{0.10} | 0 | 0 | 0.2358(4) | 1.37(5) |
| T-14 | | | Na _{0.89} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.07} | 0 | 0 | 0.2344(5) | 2.12(8) |
| T-7 | | | Na _{0.97} Ca _{0.03} | 0 | 0 | 0.2357(8) | 2.40(1) |
| T-17 | Y | 9b | Li _{0.52} Al _{0.48} | 0.1230(1) | 1/2x | 0.6362(3) | 0.42(4) |
| T-14 | | | Al _{0.36} Li _{0.35} Fe _{0.29} | 0.12417(8) | 1/2x | 0.6284(2) | 1.02(3) |
| T-7 | | | Li _{0.38} Al _{0.34} (Fe + Mn) _{0.28} | 0.1241(1) | 1/2x | 0.6275(3) | 0.69(4) |
| T-17 | Z | 18c | Al _{0.97} Mn _{0.03} | 0.29677(5) | 0.25990(5) | 0.6102(1) | 0.57(2) |
| T-14 | | | Al _{0.99} Fe _{0.01} | 0.29778(6) | 0.26092(6) | 0.6114(1) | 0.83(2) |
| T-7 | | | Al _{1.0} | 0.29751(8) | 0.26082(8) | 0.6116(2) | 0.46(3) |
| T-17 | B | 9b | B | 0.1090(1) | 2x | 0.4546(4) | 0.60(7) |
| T-14 | | | B | 0.1097(1) | 2x | 0.4561(5) | 0.98(9) |
| T-7 | | | B | 0.1090(2) | 2x | 0.4550(8) | 0.44(1) |
| T-17 | Si | 18c | Si | 0.19186(4) | 0.18986(4) | 0 | 0.43(2) |
| T-14 | | | Si | 0.19195(5) | 0.18998(5) | 0 | 0.75(2) |
| T-7 | | | Si | 0.19191(7) | 0.18997(7) | 0 | 0.38(3) |
| T-17 | O(1) (W1) | 3a | OH _{0.64} □ _{0.36} *** | 0 | 0 | 0.772(3) | 2.0(3) |
| T-14 | | | OH _{0.43} □ _{0.57} *** | 0 | 0 | 0.784(5) | 3.9(1) |
| T-7 | | | OH _{0.40} □ _{0.60} *** | 0 | 0 | 0.762(1) | 2.1(5) |
| T-17 | F(W2) | 9b | F _{0.12} □ _{0.88} | 0.022(1) | 1/2x | 0.801(3) | 0.5(5) |
| T-14 | | | F _{0.19} □ _{0.81} | 0.028(2) | 1/2x | 0.787(3) | 0.7(2) |
| T-7 | | | F _{0.20} □ _{0.80} | 0.024(1) | 1/2x | 0.798(2) | 0.5(5) |
| T-17 | O(2) | 9b | O | 0.06012(9) | 2x | 0.4870(4) | 1.43(7) |
| T-14 | | | O | 0.0607(1) | 2x | 0.4848(5) | 1.98(9) |
| T-7 | | | O | 0.0610(2) | 2x | 0.4850(7) | 1.7(1) |
| T-17 | O(3) (V) | 9b | OH*** | 0.2659(2) | 1/2x | 0.5086(3) | 1.22(7) |
| T-14 | | | OH*** | 0.2690(2) | 1/2x | 0.5096(4) | 1.19(7) |
| T-7 | | | OH*** | 0.2698(2) | 1/2x | 0.5100(6) | 0.9(1) |
| T-17 | O(4) | 9b | O | 0.09310(9) | 2x | 0.0744(3) | 0.86(6) |
| T-14 | | | O | 0.0929(1) | 2x | 0.0718(4) | 1.09(7) |
| T-7 | | | O | 0.0931(2) | 2x | 0.0714(5) | 0.7(1) |
| T-17 | O(5) | 9b | O | 0.1860(2) | 1/2x | 0.0964(3) | 0.88(6) |
| T-14 | | | O | 0.1865(2) | 1/2x | 0.0948(4) | 1.05(7) |
| T-7 | | | O | 0.1859(3) | 1/2x | 0.0932(6) | 0.7(1) |
| T-17 | O(6) | 18c | O | 0.1951(1) | 0.1847(1) | 0.7751(2) | 0.69(5) |
| T-14 | | | O | 0.1970(1) | 0.1868(1) | 0.7758(3) | 0.96(5) |
| T-7 | | | O | 0.1973(2) | 0.1867(2) | 0.7759(4) | 0.58(8) |
| T-17 | O(7) | 18c | O | 0.2862(1) | 0.2857(1) | 0.0793(2) | 0.59(4) |
| T-14 | | | O | 0.2854(1) | 0.2856(1) | 0.0809(3) | 0.89(5) |
| T-7 | | | O | 0.2857(2) | 0.2858(2) | 0.0805(4) | 0.54(8) |
| T-17 | O(8) | 18c | O | 0.2096(1) | 0.2702(1) | 0.4398(2) | 0.72(4) |
| T-14 | | | O | 0.2097(1) | 0.2703(1) | 0.4416(3) | 1.00(6) |
| T-7 | | | O | 0.2097(2) | 0.2703(2) | 0.4412(4) | 0.68(8) |
| T-17 | H | 9b | H | 0.251 | 1/2x | 0.398 | 5.4(7) |
| T-14 | | | H | 0.274(5) | 1/2x | 0.386(9) | 4.2(9) |
| T-7 | | | H | 0.281 | 1/2x | 0.395 | 3.5(2) |

* Стандартная ошибка определения доли элемента в позиции ≤ 0.01 ат. ед.** $U_{\text{экв}} = 1/3[U_{11}(a^*)^2a^2 + \dots + 2U_{23}b^*c^*bc\cos\alpha]$.

*** Заселённость позиций V и W одновалентными анионами подтверждена анализом баланса валентностей (табл. 5).

Таблица 5. Результаты расчета валентных усилий на анионах в структурах исследованных турмалинов

| Образец | Вариант | Позиции анионов | | | | | | | | | |
|---------|---------|-----------------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | O(1) | F | O(1) + F | O(2) | O(3) | O(4) | O(5) | O(6) | O(7) | O(8) |
| T-17 | 1 | 0.657 | 0.303 | 0.960 | 1.851 | 1.107 | 2.040 | 1.911 | 1.959 | 2.027 | 1.995 |
| | 2 | 1.179 | 0.303 | 1.482 | 1.851 | 1.998 | 2.040 | 2.010 | 1.959 | 2.027 | 1.995 |
| T-14 | 1 | 0.372 | 0.560 | 0.932 | 1.858 | 1.101 | 2.038 | 1.890 | 1.953 | 2.024 | 1.994 |
| | 2 | 0.704 | 0.560 | 1.264 | 1.858 | 1.982 | 2.038 | 2.008 | 1.953 | 2.024 | 1.994 |
| T-7 | 1 | 0.435 | 0.479 | 0.914 | 1.893 | 1.092 | 2.043 | 1.920 | 1.947 | 2.005 | 1.948 |
| | 2 | 0.755 | 0.479 | 1.234 | 1.893 | 1.994 | 2.043 | 2.018 | 1.947 | 2.005 | 1.948 |

Примечание. Расчет проведен без учета (вариант 1) и с учетом (вариант 2) атомов водорода.

размеров Y-октаэдров, что хорошо объясняется особенностями химических деформаций структуры турмалинов [6]. Результаты уточнения заселенностей тетраэдрических позиций подтвердили, что во всех случаях данная позиция практически полностью заселена катионами Si⁴⁺. Средние тетраэдрические расстояния равны 1.618–1.620 Å, средний угол O–Si–O 109.44°.

Известно, что протон в структуре турмалина локализован на плоскости симметрии вблизи позиции O(3) (V) и на тройной оси вблизи позиции O(1) (W1) [16, 20]. Детальный анализ разностных фурье-синтезов позволил найти в исследованных структурах атомы водорода только вблизи позиции O(3) (V) (табл. 4). Характеристики водородной связи O(3)–H···O(5) между Y-октаэдром и тетраэдрическим кольцом соседнего по высоте антигоритового фрагмента (табл. 7) близки к найденным в структурах других эльбаитов. На присутствие протона вблизи существенно вакантной в исследованных структурах позиции O(1) (W1) указывают результаты анализа баланса валентностей (табл. 5), выполненного по Ю.А. Пятенко [21] с учетом данных по заселенности катионных и анионных позиций.

Согласно немногочисленным литературным данным по кристаллическому строению фторсодержащих Li-Al турмалинов [17–18, 22] длина связи Y–O(1) (1.790–2.126 Å) меньше, чем Y–O(3) (2.153–2.186 Å). В исследованных структурах длины связи Y–O(1) (1.94–2.04 Å) также несколько меньше, чем Y–O(3) (2.16–2.17 Å). Такое соотношение этих длин связей типично и для гидроксилсодержащих турмалинов [16] и обусловлено наличием двух сильных связей между анионами O(3) и катионами в двух соседних Z-октаэдрах. В исследуемых кристаллических структурах эльбаитов Восточного Памира выявлено расщепление позиции W[O(1)] на две частично заселенные: трехкратную W1 и девятикратную W2 (табл. 4). Каждый атом/вакансия в позиции W1 (на оси симметрии третьего порядка) окружен тремя соответствующими структурными единицами в

Таблица 6. Длины связи (Å) в Y-, Z- и X-полиэдрах исследованных турмалинов

| Образцы | Связи, значения | Связи, значения | Связи, значения | |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|
| T-17 | Y–O(1) | Z–O(6) | X–O(2) × 3 | |
| | 1.94(1) | 1.862(4) | 2.429(4) | |
| | T-14 | 2.04(2) | 1.855(5) | 2.446(5) |
| T-7 | | 1.96(4) | 1.848(6) | 2.444(7) |
| | | Y–O(6) × 2 | Z–O(8) | X–O(4) × 3 |
| | 1.963(4) | 1.884(4) | 2.799(4) | |
| T-14 | 2.020(5) | 1.886(5) | 2.809(5) | |
| T-7 | 2.026(7) | 1.886(6) | 2.820(7) | |
| T-17 | Y–O(2) × 2 | Z–O(7) | X–O(5) × 3 | |
| | 1.976(4) | 1.953(4) | 2.736(5) | |
| | T-14 | 1.977(5) | 1.959(4) | 2.755(5) |
| T-7 | 1.975(7) | 1.954(6) | 2.755(8) | |
| T-17 | Y–O(3) | Z–O(3) | X–O _{cp} | |
| | 2.158(6) | 1.954(5) | 2.655 | |
| | T-14 | 2.167(6) | 1.964(5) | 2.670 |
| T-7 | 2.171(7) | 1.962(6) | 2.673 | |
| T-17 | Y–O _{cp} | Z–O(8) | | |
| | 2.022 | 1.903(4) | | |
| | T-14 | 2.033 | 1.912(5) | |
| T-7 | 2.053 | 1.912(6) | | |
| T-17 | Y–F | Z–O(7) | | |
| | 1.82(3) | 1.886(3) | | |
| | [2.20(3)] × 2 | | | |
| T-14 | 1.75(3) | 1.878(4) | | |
| | [2.24(2)] × 2 | | | |
| T-7 | 1.84(4) | 1.882(6) | | |
| | [2.25(4)] × 2 | | | |
| T-17 | Y–F _{cp} | Z–O _{cp} | | |
| | 2.07 | 1.907 | | |
| | T-14 | 2.08 | 1.909 | |
| T-7 | 2.11 | 1.907 | | |

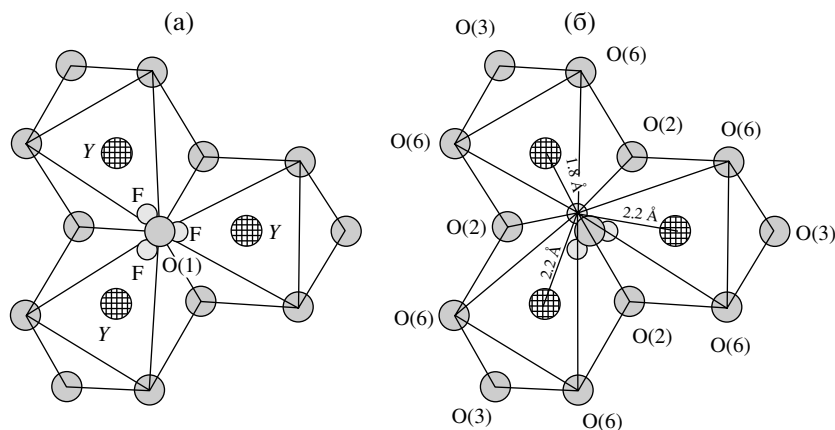
Таблица 7. Характеристики водородной связи O(3)–H...O(5) в структуре эльбаитов

| Турмалин | Расстояние, Å | | | Угол, град |
|-----------------|---------------|----------|-------------|---------------|
| | H–O(3) | H...O(5) | O(3)...O(5) | O(3)–H...O(5) |
| <i>T</i> -17 | 0.81 | 2.32 | 3.125(4) | 172 |
| <i>T</i> -14 | 0.88 | 2.40 | 3.167(5) | 145 |
| <i>T</i> -7 | 0.83 | 2.51 | 3.184(6) | 138 |
| Al-эльбаит [15] | 0.940(2) | 2.070(2) | 2.993(5) | 170(1) |
| Fe-эльбаит [16] | 0.820(4) | 2.340(3) | 3.154(4) | 169(3) |

позиции *W*2 (рисунок 1). Суммарная заселенность такой группировки равна единице. Как следствие, в структурах появляются укороченные запрещенные расстояния: *W*1–*W*2 0.36(2), 0.38(2), 0.42(5) Å; *W*2–*W*2 0.52(3), 0.66(4), 0.57(2) Å – для образцов *T*-17, *T*-14 и *T*-7 соответственно. Во всех структурах длина связи *Y*–*W*2 ~ 1.8 Å (табл. 6), что может рассматриваться как свидетельство того, что позиция *W*2 статистически заселена анионами фтора. В пользу этого предположения говорит и то, что данные химического анализа о содержании фтора в образцах *T*-17, *T*-14 и *T*-7 (0.45, 0.62, 0.71 ат. ед. на формулу) близки к рассчитанным на основании заселенности этой позиции (0.36, 0.57, 0.60 ат. ед. на формулу). Анализ баланса валентностей в исследуемых структурах (табл. 5) показывает, что позиции O(1) (*W*1) и O(3) (*V*) заселены только одновалентными анионами, т.е., с учетом сказанного выше, OH-группами. Упорядоченное распределение анионов фтора и OH-групп, приводящее к позиционному беспорядку, характерно, например, для кристаллической структуры гидроксилфторапатита [23]. Таким образом, есть все основания полагать, что расщепление *W*-позиции в исследованных структурах турмалинов вызвано стремлением к упорядочению анионов фтора и OH-групп.

Полученные в результате структурного исследования кристаллохимические формулы эльбаитов (табл. 2, вариант 2) в целом хорошо согласуются с пересчетом результатов микронзондовых анализов на формулу (табл. 2, вариант 1). Главное различие связано с уточнением заселенности *W*- и *V*-позиций. Кроме того, в структуре образца *T*-17 выявлена меньшая (чем предполагалось ранее) доля вакансий в позиции *X* и присутствие примеси катионов марганца в *Z*-позиции. Полученные результаты показали, что вхождение двухвалентных катионов железа и марганца в *Y*-октаэдры происходит в эльбаитах преимущественно по схеме $Li^+ + Al^{3+} \rightleftharpoons 2(Fe^{2+}, Mn^{2+})$ и не приводит к появлению дополнительных вакансий в *X*-позиции и двухвалентных анионов в *V*- или *W*-позициях.

Упорядоченное распределение OH-групп и анионов фтора по позициям *W*1 и *W*2 указывает на присутствие в структурах исследованных турмалинов двух типов октаэдров: $[YO_4(OH)_2]$ и $[YO_4(OH)F]$ (рисунок 1). Их соотношение зависит от количества фтора и меняется от структуры к структуре. В образцах *T*-17, *T*-14 и *T*-7 оно равно 1.78, 0.75 и 0.67 соответственно. Октаэдры $[YO_4(OH)_2]$, находящиеся в центре антигритового островка $X_2Y_3T_6O_{18}$, объединены в триады через общую вершину *W*1, находящуюся на оси симметрии третьего порядка (рисунок, а), и по-

Триады из *Y*-октаэдров в структуре исследованных эльбаитов: $[YO_4(OH)_2]$ (а) и $[YO_4(OH)F]$ (б).

этому эквивалентны. Такие триады из эквивалентных Y -октаэдров встречены за редким исключением [18] во всех структурах турмалинов. Анионы фтора смещены с тройной оси симметрии. Поэтому октаэдры $[YO_4(OH)F]$ объединены в триады, статистически распределенные вокруг этой оси (рисунок, б). В каждой из триад длина связи $Y-F$ в одном октаэдре (1.75–1.84 Å) существенно меньше, чем в двух других (2.20–2.25 Å). Аналогичное распределение триад из неэквивалентных Y -октаэдров обнаружено в структуре эльбаита из Бразилии с кристаллохимической формулой $(Na_{0.66}Ca_{0.3}□_{0.31})(Al_{1.53}Li_{1.03}Mn_{0.41}Fe_{0.03})Al_6(BO_3)_3 \times (Si_{5.82}V_{0.18}O_{18})(OH)_3(F_{0.62}OH_{0.34}O_{0.04})$ [18]. В этой структуре, в отличие от исследованных нами, расщепление W -позиции не обнаружено. Ее смещение с оси симметрии третьего порядка приводит к появлению в соотношении 1:2 Y -октаэдров с длиной связи $Y-W$, равной 1.790 и 2.126 Å соответственно. Можно предположить, что существенная анизотропия длин связей $Y-W$ в кристаллических структурах турмалинов, в которых W -позиция смещена с оси симметрии третьего порядка, может быть артефактом, возникающим из-за понижения симметрии, которое столь незначительно, что практически не сказывается на параметрах тригональной кристаллической решетки, измеренных при комнатной температуре. Такой эффект был обнаружен нами ранее в кристаллической структуре квасцов $K(Al_{0.95}Cr_{0.05})(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимосвязанные изоморфные замещения в разных позициях структуры турмалинов определяют некоторую условность выделения среди них самостоятельных минеральных видов [11, 25]. Пытаясь уточнить номенклатуру минералов этой группы Ф. Хаутон и Дж. Хенри [11] предложили различать фтор-, гидроксил- и окси-турмалины на основе различной заселенности соответствующими анионами V - и W -позиций. Приведенные выше результаты уточнения кристаллических структур трех природных фтородержащих Li-Al турмалинов (эльбаитов) подтверждают возможность практической реализации этой номенклатуры.

Выявленное в процессе исследования расщепление трехкратной анионной W -позиции на две позволило, уточнив их заселенность и проанализировав соответствующие длины связей, установить закономерное вхождение фтора в W -позицию. Можно полагать, что такое распределение анионов фтора является общей особенностью Li-Al турмалинов и, следовательно, может быть использовано при написании их кристаллохимических формул по данным химических анализов.

В структурах двух из исследованных турмалинов (образцы $T-14$ и $T-7$) доля фтора в этой позиции преобладает, что позволяет говорить о новом минеральном виде – фтор-эльбаите с идеальной формулой $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$. Для эльбаитов с преобладанием OH-групп в W позиции (в том числе для исследованного образца $T-17$) можно предложить название гидроксил-эльбаит с идеальной формулой $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3OH$. Следовательно, название эльбаит является надвидовым, включающим не менее двух минеральных видов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-05-64298).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферсман А.Е. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 4. 462 с.
2. Кузьмин В.И., Добровольская И.В., Солнцева Л.С. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах. М.: Недра, 1979. 268 с.
3. Афонина Г.Г., Макагон В.М., Богданова Л.А., Зорина Л.Д. Турмалин (рентгенография и типоморфизм). Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.
4. Перетяжко И.С. // Минерал. журн. 1989. Т. 11. С. 18.
5. Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Франк-Каменецкий В.А. // Методы дифракционного исследования кристаллических материалов. Новосибирск: Наука, 1989. С. 119.
6. Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В. // Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М.: Космосинформ, 2001. Т. 33. С. 71.
7. Hamburger G.E., Buerger H.J. // Am. Mineral. 1948. V. 33. P. 532.
8. Белов Н.В., Белова Е.Н. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 69. С. 185.
9. Ito T., Sadanaga R. // Acta Cryst. 1951. V. 4. № 5. P. 385.
10. Buerger M.J., Burnham C.W., Peacor D.R. // Acta Cryst. 1962. V. 15. № 4. P. 583.
11. Hawthorne F.C., Henry D.J. // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 201.
12. Золотарев А.А. // Зап. Всерос. Минерал. о-ва. 1996. Т. 125. № 4. С. 32.
13. Овчинников Н.О., Золотарев А.А. // Зап. Всерос. Минерал. о-ва. 1997. Т. 126. № 4. С. 66.
14. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu. et al. // Collected Abstracts X11 European Cryst. meeting. Moscow. 1989. V. 3. P. 155.
15. Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 1. С. 107.
16. Горская М.Г. Влияние изоморфных замещений на структуру турмалинов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. Ленинград, Изд-во ЛГУ, 1985. 268 с.

17. *Donnay G., Barton R.* // *Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitt.* 1972. V. 18. P. 273.
18. *Grice J.D., Ercit T.S.* // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 1993. V. 165. P. 245.
19. *Белоконева Е.Л., Цирельсон В.Г.* // *Журн. неорганической химии.* 1993. Т. 38. С. 1351.
20. *Tippe A., Hamilton W.C.* // *Am. Mineral.* 1971. V. 50. № 1–2. P. 101.
21. *Пятенко Ю.А.* // *Кристаллография.* 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 773.
22. *Nuber B., Schmetzer K.* // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 1981. № 5. P. 215.
23. *Sudarsanan K., Young R.* // *Acta Cryst. B.* 1978. V. 34. P. 1401.
24. *Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Штукенберг А.Г., Баннова И.И.* // *Журн. структурной химии.* 2001. Т. 42. № 4. С. 754.
25. *Золотарев А.А., Булах А.Г.* // *Зап. Всерос. Минерал. о-ва.* 1999. Т. 128. № 2. С. 32.