

## ВХОЖДЕНИЕ КАТИОНОВ Fe<sup>3+</sup> И СТРУКТУРНЫЕ ДЕФОРМАЦИИ ТУРМАЛИНОВ

**Верещагин О.С. (oleg-vereschagin@yandex.ru), Франк-Каменецкая О.В.,  
Рождественская И.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

## Fe<sup>3+</sup> CATIONS ENTERING AND STRUCTURAL DEFORMATIONS OF TOURMALINES

**Vereshchagin O.S. (oleg-vereschagin@yandex.ru), Frank-  
Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V.**  
Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

Турмалины - природные боросиликаты сложного состава с общей формулой X<sub>0-1</sub> Y<sub>3</sub>Z<sub>6</sub> (T<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>V<sub>3</sub>W (Henry et al., 2011), где X = Ca, Na, K, [] (вакансия); Y = Li, Mg, Fe, Al; Z = Mg, Al, Fe, Cr; T = Si, Al, B; V = OH, O; W = OH, F, O (пр. гр. R3m).

Несмотря на большое количество структурных уточнений железосодержащих турмалинов (~50, ICSD), предельные концентрации железа в различных валентных состояниях в структуре турмалина не установлены и единая точка зрения о предпочтительной валентности железа в каждой октаэдрической позиции отсутствует. В настоящей работе на основании структурных баз данных (18 структурных определений; ICSD, AMSCD) проанализированы распределение катионов и структурные деформации Fe<sup>3+</sup>-содержащих турмалинов (табл. 1).

Таблица 1

Заселенность Y и Z октаэдров Fe<sup>3+</sup> содержащих турмалинов

No, ICSD	Y <sub>3</sub>	Z <sub>6</sub>	QZ-QY**
74187	Mg <sub>2.22</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.69</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.09</sub>	Al <sub>5.29</sub> Mg <sub>0.48</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.22</sub>	0.69
32008	Mg <sub>1.38</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.86</sub> Al <sub>0.35</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.29</sub> Ti <sub>0.03</sub> Li <sub>0.02</sub> Mn <sub>0.01</sub>	Al <sub>5.09</sub> Mg <sub>0.91</sub>	0.51
108749	Al <sub>1.28</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>1.06</sub> Mg <sub>0.41</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.18</sub> [Ti, V, Li, Zn] <sub>0.10</sub>	Al <sub>5.56</sub> Mg <sub>0.48</sub>	0.41
161638	Mg <sub>1.28</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.81</sub> Al <sub>0.54</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.34</sub> Mn <sub>0.02</sub> Ti <sub>0.01</sub>	Al <sub>4.74</sub> Mg <sub>0.96</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.26</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.04</sub>	0.34
74185	Mg <sub>1.40</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.97</sub> Al <sub>0.42</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.21</sub>	Al <sub>5.05</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.49</sub> Mg <sub>0.46</sub>	0.46
HP 2-1*	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.22</sub> Al <sub>1.20</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.45</sub> Mg <sub>0.08</sub> Ti <sub>0.01</sub> V <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.01</sub> Zn <sub>0.01</sub>	Al <sub>5.44</sub> Mg <sub>0.56</sub>	0.35
DLux1*	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.58</sub> Al <sub>1.10</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.19</sub> Ti <sub>0.08</sub> Li <sub>0.02</sub> Mn <sub>0.02</sub>	Al <sub>5.47</sub> Mg <sub>0.53</sub>	0.44
L4b*	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.14</sub> Al <sub>1.06</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.42</sub> Mn <sub>0.12</sub> Zn <sub>0.07</sub> Li <sub>0.17</sub> Ti <sub>0.02</sub>	Al <sub>5.77</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.17</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.05</sub> Mg <sub>0.01</sub>	0.43
L3h*	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.17</sub> Al <sub>1.00</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.54</sub> Mn <sub>0.10</sub> Zn <sub>0.05</sub> Li <sub>0.12</sub> Ti <sub>0.03</sub>	Al <sub>5.77</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.20</sub> Mg <sub>0.03</sub>	0.46
166470	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.71</sub> Al <sub>0.88</sub> Mn <sub>0.18</sub> Li <sub>0.11</sub> Ti <sub>0.07</sub> Zn <sub>0.03</sub>	Al <sub>5.67</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.28</sub> Mg <sub>0.05</sub>	0.70
166469	Mg <sub>1.35</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.94</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.49</sub> Ti <sub>0.20</sub>	Al <sub>4.58</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.62</sub> Mg <sub>0.80</sub>	0.58
7418	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.21</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.67</sub> Mg <sub>0.17</sub> Mn <sub>0.08</sub> Al <sub>0.62</sub> Li <sub>0.09</sub> Zn <sub>0.16</sub>	Al <sub>5.77</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.23</sub>	0.60
74183	Fe <sup>3+</sup> <sub>1.65</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.38</sub> Al <sub>0.91</sub> Mg <sub>0.04</sub> Mn <sub>0.02</sub>	Al <sub>5.50</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.50</sub>	0.15
bls1*	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.84</sub> Al <sub>0.48</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>0.32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.34</sub> Zn <sub>0.02</sub>	Al <sub>4.75</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.67</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.41</sub> Ti <sup>4+</sup> <sub>0.14</sub> Mg <sub>0.03</sub>	0.68
bls2h2*	Fe <sup>3+</sup> <sub>1.6</sub> Al <sub>1.0</sub> Mn <sup>3+</sup> <sub>0.2</sub> Ti <sup>4+</sup> <sub>0.1</sub>	Al <sub>4.3</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.7</sub>	0.07
74180	Fe <sup>2+</sup> <sub>1.73</sub> Mg <sub>0.71</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.52</sub> Mn <sub>0.02</sub> V <sub>0.02</sub>	Al <sub>3.32</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>1.53</sub> Mg <sub>0.56</sub> Ti <sub>0.40</sub>	0.04
74179	Fe <sup>3+</sup> <sub>2.28</sub> Fe <sup>2+</sup> <sub>0.27</sub> Mg <sub>0.53</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>4.29</sub> Mg <sub>1.36</sub> Al <sub>0.32</sub>	-0.18

Примечания: \* структурная база данных журнала Американский Минералог (AMCD); QZ-QY-разница в зарядах между Z и Y о

Показано, что в Fe<sup>3+</sup>-содержащих турмалинах катионы алюминия являются доминирующими в Z позиции. Исключение составляет повондраит, в котором обе октаэдрические позиции преимущественно заселены катионами Fe<sup>3+</sup> (No 74179). Параметры *a* и *c* элементарной ячейки находятся в прямой зависимости от содержания катионов Fe<sup>3+</sup> в Z октаэдре (*r*=0.7, *r*=0.9, *p*=0.99, соответственно; табл. 1, 2) и обратной - от суммарного содержания Al (*r* = -0.86, *r*=-0.97, *p*=0.99, соответственно). Наличие этих корреляций позволяет предположить, что повондраит является крайним членом в данной изоморфной серии. Точки, соответствующие бюргериту (No 74183, bls2h2), находятся вне основного тренда, что может быть связано с тем, что все железо в структуре бюргерита (при сравнительно небольшой концентрации ~3 атома на формулу) находится в Y октаэдре в трехвалентной форме (No bls2h2, 74183; Таб. 1). Увеличение общего содержания железа приводит к увеличению размеров Y октаэдра. Стремясь компенсировать размерное несоответствие, катионы начинают перераспределяться между Y и Z октаэдрами. Увеличение суммарного содержания железа приводит к смене его валентного состояния и вхождению катионов в Z октаэдр.

Таблица 2.

Структурные параметры Fe<sup>3+</sup> содержащих турмалинов

No, ICSD	a, Å	c, Å	<Y-O>/ <Z-O>	ΔY*10 <sup>3</sup>	σY, °	ΔZ*10 <sup>3</sup>	σZ, °	ΔT*10 <sup>3</sup>	σT, °	Δz	Δz'
74187	15.999	7.236	1.058	0.617	73.06	0.333	44.33	0.106	12.69	0.144	0.069
32008	15.965	7.199	1.062	0.809	72.95	0.369	44.04	0.095	12.38	0.145	0.069
108749	15.939	7.146	1.058	0.766	83.87	0.451	47.82	0.051	7.93	0.163	0.059
161638	15.988	7.237	1.051	0.760	71.56	0.323	45.61	0.111	12.16	0.143	0.060
74185	15.960	7.238	1.047	0.487	74.49	0.315	48.42	0.076	8.97	0.151	0.069
HP 2-1	15.946	7.157	1.058	0.735	84.28	0.434	47.02	0.042	5.40	0.164	0.072
DLux1	15.963	7.154	1.065	0.671	85.35	0.484	46.14	0.027	6.12	0.155	0.075
L4b	15.966	7.149	1.066	0.882	87.19	0.489	44.34	0.049	5.12	0.159	0.075
L3h	15.978	7.150	1.067	0.796	86.65	0.518	44.92	0.042	4.72	0.165	0.079
166470	15.983	7.152	1.070	0.952	84.15	0.501	44.58	0.042	5.16	0.159	0.073
166469	16.017	7.256	1.057	0.809	66.41	0.291	42.44	0.150	14.56	0.137	0.062
7418	15.972	7.16	1.068	0.929	85.30	0.439	44.04	0.047	5.13	0.157	0.074
74183	15.874	7.196	1.044	0.564	91.78	0.293	61.55	0.019	8.86	0.066	0.003
bls1	16.039	7.254	1.063	0.691	70.06	0.362	43.14	0.076	7.98	0.150	0.078
bls2h2	15.918	7.260	1.032	0.082	73.69	0.486	65.59	0.035	9.80	0.054	0.012
74180	16.073	7.306	1.052	0.651	66.43	0.257	41.28	0.083	8.21	0.138	0.071
74179	16.186	7.444	1.015	0.638	56.61	0.214	46.51	0.087	7.13	0.134	0.045

По мере увеличения содержания катионов Fe<sup>3+</sup>, размеры Y и Z октаэдров сближаются, их соотношение меняется от 1.06 до 1.01 (*r*=-0.79, *p*=0.99). Помимо этого, перераспределение катионов приводит к перераспределению зарядов. При малых содержаниях Fe<sup>3+</sup> заряд Z октаэдра больше заряда Y октаэдра, при содержании 3-5 атомов на формулу Fe<sup>3+</sup> заряды обеих октаэдрических позиций сближаются, и при более высоких содержаниях заряд Y позиции становится больше заряда в Z позиции. Линейная искаженность Z октаэдра и угловая искаженность Y октаэдра связаны прямой корреляционной зависимостью с суммарным содержанием Al

( $r=0.76$ ,  $r=0.88$ ,  $p=0.99$ , соответственно). Закономерности структурных деформаций в рядах  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ -содержащих турмалинов хорошо согласуются между собой.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-05-31369 мол\_а).*

*Henry, D.J., Novak, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B., Uher, P., Pezzotta, F.* (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 96, 895–913.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), [http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_home.html](http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html)

American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCD), <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>