

когда нарушения — неупорядоченность относится уже не к отдельным атомам или ионам, а к их совокупности, т.е. когда имеет место неупорядоченность блоков решетки, ее прерывность, т.е. наличие кристаллитов, — упорядоченных "внутри" участков, связанных посредством сброса, шаг которого равен дробной величине трансляции.

Поэтому, нередко, величина степени дисперсности служит мерилем кристалличности; для дифракционных методов значительное уменьшение величины кристаллитов способствует размыванию контуров дифракционных пиков в результате невозможности усреднения по всему объему кристаллической решетки. Таким образом, в понижении кристалличности, т.е. в нарушении, главным образом, дальнего порядка заключена основная причина снижения чувствительности для дифракционных методов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. — Изд-во Иностран. лит., М., 1959.
2. Darwin C.J. — Phil. Mag., 1914, 27, 675.
3. Darwin C.J. — Phil. Mag., 1922, 43, 800.
4. Bragg W.L., Darwin C.J., Yames R.W. — Phil. Mag., 1926, 1, 897.
5. Murata K.Y., Norman M.B. An Index of crystallinity for Quarz. — Amer. Journ. Sci., 1976, v. 276, N 9, 1120.
6. Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности халцедона методом инфракрасной спектроскопии. — ДАН СССР, 1978, т. 240, № 4, 839.
7. Яковлева М.Е., Свешникова О.Л., Бут Т.С. О рентгеновской диагностики кварца и халцедона. — Тр. Мин. Музея АН СССР, 1975, вып. 25, с. 234—237.
8. Kuellmer F.J., Poe T.J. The quartz-cristobalite transformations. — J. Amer. Ceram. Soc., 1964, vol. 47, p. 311.
9. Barret C.S. Symposium on Imperfections in Nearly Perfect Crystals. 1952, vol. 97, N 4.

УДК 548.736.6

З.П. РАЗМАНОВА, В.А. КОРНЕТОВА, М.Н. ШИПКО, Н.В. БЕЛОВ

### УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗИСТОГО УВИТА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСЕЛЕННОСТИ ЕЕ ПОЗИЦИЙ

В обширной группе турмалина с общей формулой:  $XY_3Z_6Si_6O_{18}(VO_3)_3(OH)_{1+3}$  к настоящему времени четко обозначаются следующие типы: тип шерла, "ferric iron", бюргерита, эльбайта, увита [1]. Среди увитов, т.е. Са-содержащих турмалинов<sup>1</sup>, формула которых по Кунитцу [3]  $CaMg_3(Mg, Al_5)(Si_6O_{18})(VO_3)_3(OH)_{1+3}$ , обращает на себя внимание (помимо магнодравита) группа железосодержащих кальциевых турмалинов, в которых всегда наблюдается дефицит Al в позиции Z, и место Mg в этой же позиции занимает Fe как двухвалентное [4], так и трехвалентное.

Турмалины этой группы обладают специфическими типоморфными особенностями. Они обычно встречаются либо на контактах пегматитов с карбонатными породами (Похабиха, Забайкалье [5]) или в боромagneзиальных скарнах [6]. Для них характерна очень темная окраска и густые цвета плеохроизма [5]. Для турмалинов из магнезиальных скарнов, откуда происходит и исследуемый нами турмалин, характерны короткостолбчатый облик, интенсивно черный цвет, который в тонких сколах меняется на темно-зеленовато-синий. У представителей этой группы турмалинов всегда заметно увеличен параметр *c* элементарной ячейки [1], и они, будучи сильно кальцийсодержащими, могут обнаруживать дефицит Al в позиции Z до двух формульных единиц. В отличие от турмалина, описанного Фронделем, так называемого ferric iron [7], наш турмалин не только высококальциевый, но в нем дефицит Al в позиции Z восполняется еще и двухвалентным и трехвалентным железом.

<sup>1</sup> Недавно описанный, богатый Са лиддиокатит относится к типу эльбайта [2].

Таблица 1  
Железистый увит. Анализ заселенностей позиций Y, Z катионами, определенные методами РСА

Структурная позиция	Заселенности позиций	Расстояния катион-анион		$B_j$	$R_{hkl}$ анизотропное уточнение	$R_{hkl}$ изотропное уточнение
		Средние по полиэдрам	Суммы ионных радиусов			
I вариант						
X	$(\text{Na}_{0,11} \text{K}_{0,04} \text{Ca}_{0,85})_1^*$	2,645	2,58? **			
Y	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Mg}_{2,50} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,049	2,09	0,37		
Z	$(\text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Fe}_{0,67}^{3+} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,91	1,09	0,040	0,048
II вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,35}^{2+} \text{Fe}_{0,11}^{3+} \text{Mg}_{2,50} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,050	2,07	0,37		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Fe}_{0,56}^{3+} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,91	1,06	0,037	0,045
III вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Mg}_{2,30} \text{Fe}_{0,33}^{3+} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,050	2,06	0,59		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Fe}_{0,34}^{3+} \text{Mg}_{0,20} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,937	1,92	0,94	0,033	0,041
IV вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Fe}_{0,50}^{3+} \text{Mg}_{2,13} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,051	2,05	0,75		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Fe}_{0,17}^{2+} \text{Fe}_{0,33}^{3+} \text{Mg}_{0,37} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,93	0,86	0,029	0,038
V вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,67}^{3+} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Mg}_{1,96} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,051	2,04	0,91		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Mg}_{0,54} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,93	0,78	0,027	0,036
VI вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,67}^{3+} \text{Fe}_{0,49}^{2+} \text{Mg}_{1,80} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,051	2,03	1,05		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Fe}_{0,17}^{2+} \text{Mg}_{0,70} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,935	1,93	0,67	0,028	0,037
VII вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,67}^{3+} \text{Fe}_{0,66}^{2+} \text{Mg}_{1,63} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,051	2,03	1,05		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Mg}_{0,87} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,935	1,94	0,56	0,031	0,040
VIII вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,22}^{3+} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Mg}_{2,41} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,050	2,06	0,47		
Z	$(\text{Ca}_{0,11} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Fe}_{0,45}^{3+} \text{Mg}_{0,09} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,937	1,91	1,02	0,036	0,042
IX вариант						
Y	$(\text{Fe}_{0,22}^{3+} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Mg}_{2,30} \text{Ca}_{0,11} \text{Ti}_{0,04})_3$	2,050	2,06	0,53		
Z	$(\text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Fe}_{0,45}^{3+} \text{Mg}_{0,20} \text{Al}_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,91	0,99	0,035	0,043

\* Заселенность позиции X в вариантах II-IX такая же, как в варианте I.

\*\* Ионные радиусы Na и K с к.ч. = 9 рассматриваются в [15] (с. 939) как сомнительные.

Структуры многих представителей группы турмалина уже прецизионно изучены. Самой первой была изучена структура дравита [8], затем шерла [9], бюргерита [10], эльбанита [11, 12], обычно, богатого Mg увита [13]. В настоящей работе этот список дополнен данными по уточнению кристаллической структуры ранее не изученного железного увита. Целью изучения было не только получение точной информации о координатах, межатомных расстояниях, валентных углах и тепловых параметрах колебания атомов (табл. 1-5), но также анализ по данным РСА и мессбуаэровской спектроскопии сложной системы замещений изоморфными атомами структурных положений Y, Z исследуемого турмалина.

Таблица 2

Координаты и изотропные тепловые параметры базисных атомов структуры железистого увита

Атомы и число их в ячейке	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_j$
$X^1$ (3)	0	0	0,8700 (3)	1,43 (4)
$Y^1$ (9)	0,0619 (1)	-x	0,4586 (2)	0,91 (2)
$Z^1$ (18)	0,2617 (1)	0,2980 (1)	0,4811 (6)	0,78 (2)
Si (18)	0,1900 (1)	0,1919 (1)	0,0933 (6)	0,62 (2)
B (9)	0,8902 (1)	-x	0,6417 (8)	0,63 (8)
$O_1^*$ (3)	0	0	0,3158 (8)	1,05 (3)
$O_2$ (9)	0,9395 (2)	-x	0,6186 (5)	1,04 (7)
$O_3$ (9)	0,1330 (2)	-x	0,5830 (5)	1,10 (7)
$O_4$ (9)	0,9079 (2)	-x	0,0209 (5)	1,02 (7)
$O_5$ (9)	0,0908 (2)	-x	0,0015 (5)	1,00 (7)
$O_6$ (18)	0,1867 (2)	0,1956 (2)	0,3148 (3)	0,88 (5)
$O_7$ (18)	0,2840 (2)	0,2847 (2)	0,0135 (3)	0,92 (5)
$O_8$ (18)	0,2699 (2)	0,2090 (2)	0,6520 (3)	1,02 (5)

\* Атом O в группе OH.

Примечание.  $X = (Na_{0,11}K_{0,04}Ca_{0,85})_1$ ;  $Y = (Mg_{1,96}Fe_{0,67}^{2+}Fe_{0,35}^{2+}Ti_{0,4})_3$ ;  $Z = (Ca_{0,11}Mg_{0,54}Fe_{0,33}^{2+}Al_5)_{5,98}$ .

Таблица 3

Анизотропные параметры  $B_{ij}$  тепловых колебаний атомов кристаллической структуры железистого увита

Атом	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{23}$	$B_{13}$
$X^1$	0,00183 (5)	0,00183 (5)	0,0071 (2)	0,00183 (9)	0	0
$Y^1$	0,00097 (5)	0,00097 (5)	0,0051 (2)	0,00063 (9)	-0,0007 (2)	0,0007 (2)
$Z^1$	0,00106 (4)	0,00099 (5)	0,0035 (2)	0,00098 (8)	0,0004 (2)	0,0001 (2)
Si	0,00079 (4)	0,00082 (5)	0,0029 (2)	0,00078 (9)	0,0005 (2)	0,0005 (2)
B	0,0007 (1)	0,0007 (1)	0,0038 (5)	0,0007 (2)	0,0002 (4)	-0,0002 (4)
$O_1^*$	0,0013 (1)	0,0013 (1)	0,0061 (5)	0,0013 (2)	0	0
$O_2$	0,0014 (1)	0,0014 (1)	0,0064 (5)	0,0020 (2)	-0,0004 (4)	0,0004 (4)
$O_3$	0,0014 (1)	0,0014 (1)	0,0034 (5)	0,0007 (2)	0,0003 (4)	0,0003 (4)
$O_4$	0,0011 (1)	0,0011 (1)	0,0047 (5)	0,0002 (2)	0,0000 (4)	0,0000 (4)
$O_5$	0,0011 (1)	0,0011 (1)	0,0050 (5)	0,0004 (2)	0,0004 (4)	0,0004 (4)
$O_6$	0,0015 (1)	0,0013 (1)	0,0027 (5)	0,0015 (2)	0,0005 (4)	0,0009 (4)
$O_7$	0,0012 (1)	0,0014 (1)	0,0039 (5)	0,0012 (2)	0,0003 (4)	0,0008 (4)
$O_8$	0,0013 (1)	0,0008 (1)	0,0068 (5)	0,0010 (2)	-0,0005 (4)	-0,0010 (4)

<sup>1</sup> и \* — см. примечание к табл. 2.

Экспериментальные структурные факторы и параметры элементарной ячейки получены на автоматическом монокристалльном дифрактометре CAD=4F, сферический обр.  $r = 0,015$  см,  $843 |F|_{\text{эксп.}} \geq 2\sigma(I)$   $0,1 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1,18 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $a = 15,979$  (2),  $c = 7,222$  (2)  $\text{ \AA}$ ,  $V_{\text{элемент. яч.}} = 1596,9 \text{ \AA}^3$ ,  $z = 3$ , пр. гр.  $R3m$ , Мо-излучение,  $\mu r = 0,30$ ,  $\mu = 19,9 \text{ см}^{-1}$ ,  $d_{\text{рентг.}} = 3,175 \text{ г/см}^3$ .

Уточнение МНК кристаллической структуры железистого увита осуществлялось по программе [14] с введением поправок на поглощение и вторичную экстинкцию на изготовленном нами сферическом монокристалле. Исходными служили координаты атомов дравита [8], а исходный химический состав взят из [1].

**Таблица 4**  
**Межатомные расстояния (в Å) и валентные углы (в градусах)**  
**для кристаллической структуры железистого увита**

X-девятивершинник			Z-октаэдр				
3 X - O <sub>2</sub>	2,470 (5)		Z - O <sub>6</sub> <sup>IV</sup>	1,896 (4)			
3 X - O <sub>5</sub>	2,686 (5)		Z - O <sub>8</sub> <sup>IV</sup>	1,904 (5)			
3 X - O <sub>4</sub>	2,772 (5)		Z - O <sub>7</sub> <sup>IV</sup>	1,916 (5)			
Среднее	2,643		Z - O <sub>8</sub>	1,936 (5)			
3 O <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> '	2,900 (8)	71,9 (2)	Z - O <sub>7</sub> <sup>V</sup>	1,969 (5)			
6 O <sub>2</sub> - O <sub>5</sub> '''	3,544 (7)	86,7 (2)	Z - O <sub>3</sub> <sup>I</sup>	1,995 (6)			
3 O <sub>2</sub> - O <sub>4</sub>	3,034 (8)	70,5 (2)	Среднее	1,936			
6 O <sub>5</sub> ''' - O <sub>4</sub>	2,535 (6)	55,3 (2)	O <sub>6</sub> - O <sub>8</sub> <sup>IV</sup>	2,795 (7)	94,7 (3)		
3 O <sub>4</sub> - O <sub>4</sub> <sup>IV</sup>	4,415 (8)	106,3 (2)	O <sub>6</sub> - O <sub>8</sub>	2,831 (6)	90,9 (2)		
Среднее	3,215	76,1	O <sub>6</sub> - O <sub>7</sub> <sup>V</sup>	2,783 (6)	92,1 (2)		
			O <sub>6</sub> - O <sub>3</sub> <sup>V</sup>	2,592 (6)	83,5 (2)		
	Y-октаэдр		O <sub>6</sub> <sup>IV</sup> - O <sub>7</sub> <sup>IV</sup>	2,839 (6)	96,0 (2)		
			O <sub>6</sub> <sup>IV</sup> - O <sub>7</sub> <sup>V</sup>	2,440 (6)	78,1 (2)		
Y - O <sub>1</sub>	2,000 (5)		O <sub>6</sub> <sup>IV</sup> - O <sub>3</sub> <sup>I</sup>	2,884 (5)	95,4 (2)		
2 Y - O <sub>6</sub> '	2,021 (5)		O <sub>6</sub> <sup>IV</sup> - O <sub>8</sub>	2,439 (7)	78,6 (2)		
2 Y - O <sub>2</sub> '''	2,051 (5)		O <sub>7</sub> <sup>I</sup> - O <sub>7</sub> <sup>V</sup>	2,762 (6)	90,7 (2)		
Y - O <sub>3</sub>	2,163 (6)		O <sub>7</sub> - O <sub>3</sub>	2,880 (6)	94,8 (2)		
Среднее	2,051		O <sub>8</sub> - O <sub>7</sub> <sup>V</sup>	2,903 (5)	96,0 (2)		
2 O <sub>1</sub> - O <sub>6</sub> '	3,057 (7)	99,0 (2)	O <sub>8</sub> - O <sub>3</sub> <sup>I</sup>	2,803 (7)	90,9 (2)		
2 O <sub>1</sub> - O <sub>2</sub> '''	2,754 (7)	85,7 (2)	Среднее	2,738	90,1		
O <sub>6</sub> - O <sub>6</sub> ''	2,841 (5)	89,3 (2)			Si-тетраэдр		
2 O <sub>6</sub> ' - O <sub>2</sub> '''	2,883 (6)	90,1 (2)			Si - O <sub>7</sub>	1,600 (4)	
2 O <sub>6</sub> ' - O <sub>3</sub>	2,592 (6)	76,5 (2)			Si - O <sub>6</sub>	1,603 (6)	
O <sub>2</sub> ''' - O <sub>2</sub> '	2,900 (5)	90,0 (2)			Si - O <sub>4</sub> '''	1,636 (5)	
2 O <sub>2</sub> ''' - O <sub>3</sub>	3,202 (8)	98,9 (2)			Si - O <sub>5</sub> '	1,649 (4)	
Среднее	2,893	90,0			Среднее	1,622	
					O <sub>7</sub> - O <sub>6</sub>	2,639 (5)	111,0 (2)
	B-треугольник				O <sub>7</sub> - O <sub>4</sub> '''	2,666 (7)	111,0 (3)
					O <sub>7</sub> - O <sub>5</sub>	2,677 (6)	111,0 (3)
B - O <sub>2</sub>	1,374 (5)				O <sub>6</sub> - O <sub>4</sub> '''	2,679 (6)	111,6 (2)
2 B - O <sub>8</sub> '''	1,375 (4)				O <sub>6</sub> - O <sub>5</sub>	2,678 (6)	110,9 (2)
Среднее	1,375				O <sub>4</sub> ''' - O <sub>5</sub> '	2,534 (3)	101,0 (2)
2 O <sub>2</sub> - O <sub>8</sub> '''	2,388 (5)	120,4 (2)			Среднее	2,646	109,4
O <sub>8</sub> - O <sub>8</sub> <sup>VI</sup>	2,365 (7)	118,6 (2)					
Среднее	2,377	119,8					

Примечание. Одним штрихом обозначены атомы, полученные из базисных плоскостью *m* (1 *b*), тремя штрихами — плоскостью *m* (1 *a*). Два штрихами, а также римскими цифрами IV—VII обозначены атомы, преобразованные осями 3.

Таблица 5  
 Параметры мессбауэрского спектра железистого увита

Параметры	Дублеты			
	Z	Y	Z'	Y'
Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	1,53	2,34	0,98	0,38
Химический сдвиг $\delta$ , мм/с	1,04	1,06	0,41	0,42
Погрешность $\pm 0,04$ мм/с				

Заселенности катионных позиций Y, Z определялись методом проб и ошибок. На основе кристаллохимических соображений задавались составы позиций Y, Z и затем проводилось для каждого пробного варианта заселенности полное уточнение МНК (уточнение координат и анизотропных тепловых параметров колебаний атомов  $B_{ij}$ ). Критериями правильности результата служили уменьшение фактора расходимости и близость экспериментальных средних по полиэдрам расстояний катион-анион к суммам средневзвешенных (с учетом состава позиций) эффективных ионных радиусов из [15]. При этом сохранялся неизменным общий химический состав [1]. В расчетах МНК для факторов атомного рассеяния использованы средние  $f$ -кривые для нейтральных атомов железа и др. [16]. Выбранный рентгеновский метод определения заселенностей трудоемок, однако дает надежные результаты.

Проанализированы 13 вариантов замещений изоморфными катионами позиций  $u$  и  $Z$ . Полученные результаты по заселенностям представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2, из которых следует, что V вариант заселенностей является лучшим — ему соответствует низкий фактор расходимости  $R_{hkl} = 0,027$  и удовлетворительное соответствие межатомных расстояний (табл. 1). Этот вариант характеризуется замещением одной единицы Al в позиции Z двухвалентными катионами Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca. В позиции Y находятся атомы Mg, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Ti. Состав позиций X не изменялся, так как X-девятивершинник структуры заполнен единственным образом наиболее крупными катионами [1]. Однако среднее по полиэдру экспериментальное расстояние в X больше на 0,06 Å, чем соответствующая сумма ионных радиусов (см. табл. 1). Это, возможно, объясняется недостаточной точностью ионных радиусов Na и K с к.ч. = 9 [15, с. 939].

Анализ результатов уточнений МНК показал, что уменьшение для варианта заселенностей V (по сравнению с I) достигнуто за счет изменения относительных координат атомов максимально до 2,7  $\sigma$  и тепловых параметров колебаний атомов, изображенных на рис. 2. С увеличением полного содержания железа в позициях Y, Z изотропный температурный фактор  $D_j$  увеличивается, причем варианту заселенностей V соответствуют близкие значения  $B_j$  атомов в октаэдрах Y и Z.

Заключительные координаты (табл. 2), анизотропные тепловые параметры атомов  $B_{ij}$  (табл. 3), межатомные расстояния и валентные углы (см. табл. 4), величины и ориентация главных осей эллипсоидов тепловых колебаний определены из уточнения МНК со схемой заселенностей варианта V.

Дополнительно методом Мессбауэра было произведено определение валентности железа и распределения его по позициям Y и Z.

Рис. 3 мессбауэровского спектра железистого увита (при комнатной температуре) показывает, что он представляет собой суперпозицию нескольких дублетов от ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, расположенных в неодинаковых кристаллографических позициях. Заметное уширение компонент дублетов свидетельствует о значительном структурном разупорядочении решетки турмалина.

Химический сдвиг дублетов Y и Z (табл. 5) указывает на то, что они обусловлены ионами Fe<sup>2+</sup>. Кроме того, низкое значение квадрупольного расщепления дублета Z

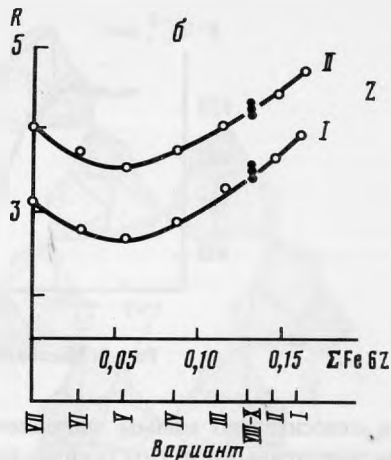
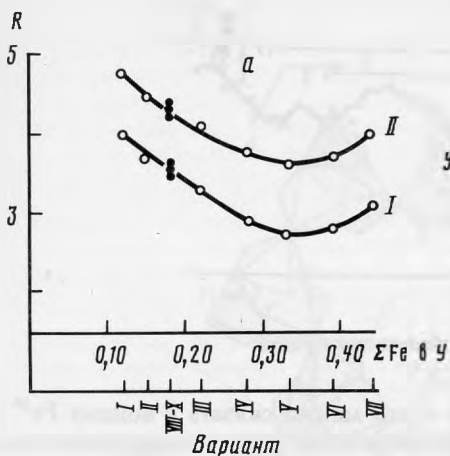
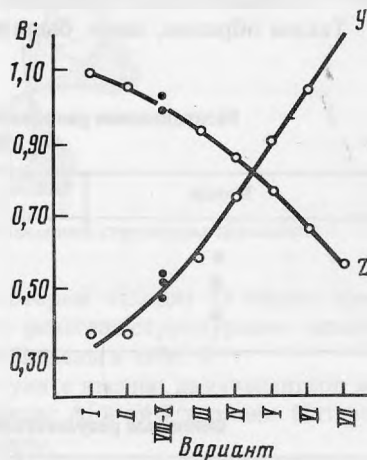


Рис. 1. Факторы расхожимости  $R_{hkl}$  для анизотропного (I) и изотропного (II) уточнений МНК железистого увита в зависимости от содержания Fe в позициях Y (a) и Z (б)

Точки на графиках соответствуют вариантам I–VII, крестики – VIII–X (табл. 1)

Рис. 2. Изотропные тепловые параметры колебания атомов В для структурных положений Y, Z железистого увита для вариантов заселенностей позиций I–X (табл. 1)

Светлые кружки – варианты I–VII, темные – VIII–X.



по сравнению с дублетом Y указывает на то, что он обусловлен ионами  $Fe^{2+}$ , локализованными в наиболее искаженных октаэдрических положениях<sup>1</sup>.

В структуре турмалина наиболее высокая степень локального искажения координационного полиэдра свойственна октаэдрическим позициям, образуемым пятью атомами кислорода и группой OH (Z-октаэдр). В свою очередь, дублет Y обусловлен ионами железа, расположенными в менее искаженных октаэдрических позициях (Y-октаэдрах).

Из анализа интегральной интенсивности дублетов от ядер ионов, расположенных в Y и Z позициях следует, что их заселенности ионами  $Fe^{2+}$  в пределах ошибки эксперимента одинаковы.

В соответствии с результатами работы [18] спектр от ионов  $Fe^{3+}$  был разложен на два дублета Y' и Z' (табл. 5). Величина квадрупольного расщепления дублета Z' указывает на то, что он обусловлен ядрами ионов  $Fe^{3+}$ , расположенных в сильно искаженных октаэдрических позициях (Z-октаэдрах)<sup>2</sup>. В то же время дублет Y' характеризует-

<sup>1</sup> Для силикатов с шестерной координацией ионов  $Fe^{2+}$  химический сдвиг и квадрупольное расщепление спектров уменьшается с увеличением степени искажения координационного полиэдра [17].

<sup>2</sup> Квадрупольное расщепление спектров от ионов  $Fe^{3+}$  растет с увеличением степени искажения их локального окружения.

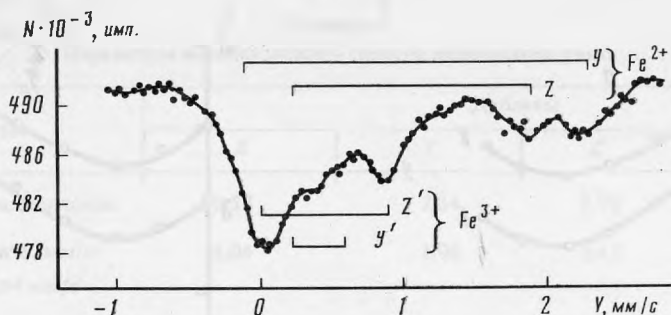


Рис. 3. Мессбауэровский спектр железистого увита

ся относительно малым значением величины  $\Delta$  и его можно связать с ионами  $Fe^{3+}$ , расположенными в Y-октаэдрах, причем в них находится в два раза меньшее количество ионов  $Fe^{3+}$  по сравнению с Z-октаэдрами.

Важной особенностью исследованного увита является высокий коэффициент окисления железа, составляющий  $0,56 \pm 0,01$  в результате чего в образце содержится 56% ионов  $Fe^{3+}$  от общего количества железа.

Таким образом, нами были изучены заселенности позиций Y и Z тремя разными мето-

Таблица 6  
Распределение разновалентного железа по позициям Y и Z в железистом увите, установленное тремя методами

Метод	Y	Z
а	$Fe_{0,33}^{2+}$	$Fe_{0,31}^{2+} Fe_{0,67}^{3+}$
б	$Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,67}^{3+}$	$Fe_{0,33}^{2+}$
в	$Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,22}^{3+}$	$Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,45}^{3+}$

Таблица 7  
Основные результаты баланса валентностей структуры железистого увита

Отношение кратностей	Анионы структуры	Валентные суммы на анионах для вариантов заселенностей позиций Y, (табл. 1)			
		I	Y	VIII**	IX
1	$O_1^*$	1,095	1,245	1,152	1,152
3	$O_2$	1,940	1,995	1,954	1,950
3	$O_3^{**}$	1,124	1,108	1,115	1,118
3	$O_4$	2,085	2,070	2,080	2,064
3	$O_5$	1,982	1,997	2,002	1,987
6	$O_6$	1,962	1,989	1,967	1,966
6	$O_7$	2,044	2,009	2,032	2,046
6	$O_8$	2,016	1,977	2,003	2,006
	$\Sigma v$	58,62	58,61	58,62	58,62
	$\Sigma  \Delta v $	0,480	0,474	0,463	0,483
	D в %	3,4	3,3	3,2	3,4
	$\Delta V_{\text{макс}}/2$ в %	6,2	12,3	7,6	7,6

\* атом O в группе OH. \*\* в вариантах VIII, IX одинаковое распределение  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  по позициям Y, Z, определенное из спектров Мессбауэра (табл. 1).

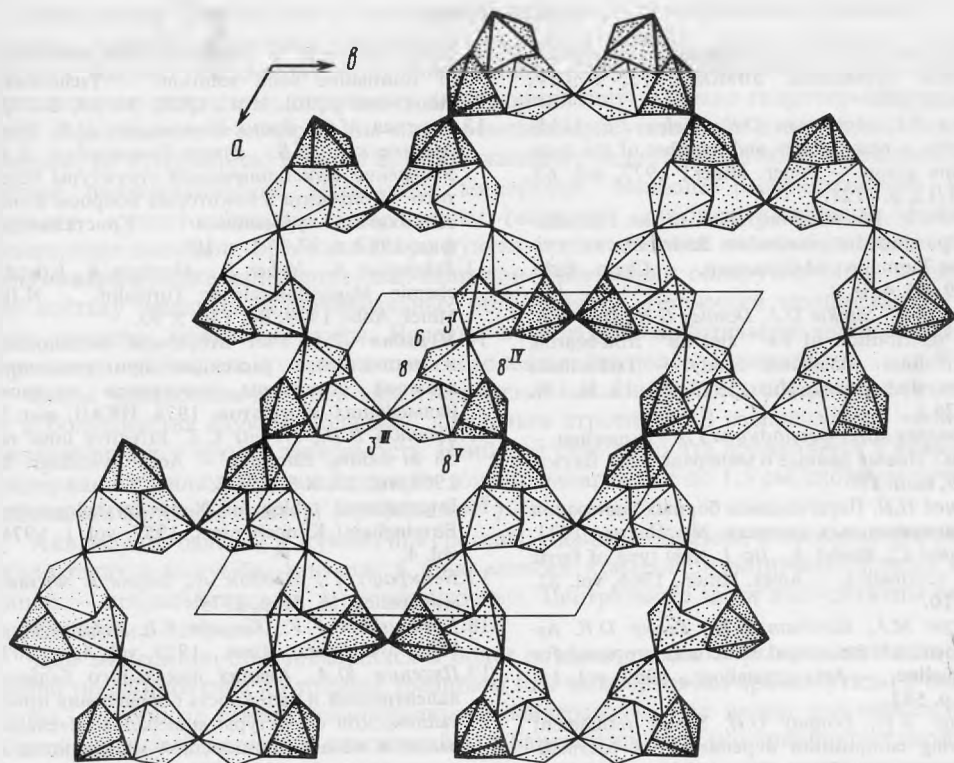


Рис. 4. Проекция на плоскость(001)-каркаса кристаллической структуры турмалина

дами: а) методом пересчета химических анализов, который исходит из общих представлений об изоморфных замещениях; б) методом рентгено-структурного анализа (РСА), вариант V; в) методом Мёссбауэра. Результаты сведены в табл. 6.

Из изложенного следует вывод, что в железистом увите именно двухвалентное железо входит в позицию Z наряду с Mg, восполняя дефицит Al в этой позиции. Интересно также, что трехвалентное железо входит и в Y-октаэдры.

Примерно такую же картину в распределении разновалентных катионов железа по позициям Y и Z мы находим в работе Фортье и Донней [9], посвященную изучению Са-содержащего шерла Саксонии.

Увеличение размера параметра  $c$ , всегда наблюдавшееся в увитах [1], обусловлено замещением "маленького" иона Al ( $r_{\text{ион.}} = 0,530 \text{ \AA}$ ) в Z-каркасе, на большие по размерам двухвалентные катионы Ca ( $r_{\text{ион.}} = 1,00$ ), Mg ( $r_{\text{ион.}} = 0,720$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r_{\text{ион.}} = 0,61 \text{ \AA}$ ) [15].

Хотя структура турмалина достаточно хорошо описана, мы приводим проекцию на плоскость(001)-каркаса из Z-октаэдров. В работах [21, 12] говорится обычно о "стержнях" и витых колонках из Z-октаэдров. Последние, однако, не являются изолированными, а объединяются в единый трехмерный каркас (рис. 4). Этот каркас увязывает между собой непрерывные дискретные "колонки" (параллельные поворотной оси третьего порядка) сложного состава и строения, состоящие из "антигоритовых островов" (Y-октаэдров), шестерных колец ( $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) и девятивершинников, которые дополнительно скрепляются В-треугольниками.

Балансы валентностей вычислены по методу [19] с учетом расстояний катион-анион для крайних составов I, V, VIII, IX (см. табл. 1), валентные суммы из которых приведены в табл. 7; при расчетах использовались средние параметры  $n$  и средние (при гетерогенных замещениях) валентности катионов в позициях X, Y, Z.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Корнетова В.А. О классификации минералов группы турмалина. ЗВМО, 1975, ч. CIV, вып. 3, 532.
2. Dunn P.J., Appleman D.E., Nelen J.E. Liddicoutite, a new calcium and member of the tourmaline group. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, N 11/12, p. 1121.
3. Kunitz W. Die Mischungreihen in der Turmalin-gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalin und Glimmern. — Chem. Erde, 1929, Bd. 4, N. 2.
4. Hermon E., Simkin D.J., Donnay G.H., Muir W.B. The distribution of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> iron-bearing tourmalines: Mössbauer Study. — Tschermaks miner. und petrogr. Mitt., 1973, Bd. 19, N. 1/4, S. 124.
5. Яковлева М.Е., Осолодкина Г.А. Турмалин. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1966, вып. 17.
6. Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука, 1971.
7. Frondel C., Biedel A., Ito I. New type of ferric iron tourmaline. — Amer. Miner., 1966, vol. 51, N 9/10.
8. Buerger M.J., Burnham M.W., Peacor D.R. Assessment of the several structures proposed for tourmaline. — Acta crystallogr., 1962, vol. 15, N 6, p. 583.
9. Fortier S.V., Donnay G.H. Schorl refinement showing composition dependence of tourmaline structure. — Canad. Miner., 1975, vol. 13, N 2.
10. Barton R. Refinement of the crystal structure of Buergerite and the absolute orientation of tourmalines. — Acta crystallogr. B, 1969, vol. 25, N 8, p. 1524.
11. Donnay G.H., Barton R. Refinement of the crystal structure of Elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. — Tschermaks miner. und petrol. Mitt., 1972, Bd. 18, S. 273.
12. Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А. Уточнение кристаллической структуры богатого Al эльбаита и некоторые вопросы кристаллохимии турмалинов. — Кристаллография, 1982, т. 27, № 1, с. 107.
13. Schmetzer K., Nuber B., Abraham K. Kristallchemie Magnesiumreicher Turmalin. — N.Jb. Miner. Abh., 1979, Bd. 136, S. 93.
14. Мурадян Л.А. Учет вторичной экстинкции и аномального рассеяния при уточнении атомной структуры кристаллов методом наименьших квадратов. 1974, ИКАН, вып.3.
15. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides, fluorides. — Acta crystallogr. B, 1969, vol. 25, N 5, p. 925.
16. International tables for X-ray crystallography. Birmingham: Kynoch press, 1952, vol. 1; 1974, vol. 4.
17. Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р. Физика минералов. М.: Мир, 1979.
18. Korovushkin V.V., Kuzmin V.I., Belov V.F. — Phys. and Chem. Miner., 1979, vol. 4, p. 209.
19. Пятенко Ю.А. Анализ локального баланса валентностей и надежность определения кристаллической структуры минералов. Исследования в области прикладной минералогии и кристаллографии. М., 1973. 51 с.
20. Zachariassen W.M. The crystal structure of monodinic metaboric acid. — Acta crystallogr., 1963, vol. 16, N 5, p. 385.
21. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 75 с.

УДК 548.646.3

Г.Н. ТАРНОВСКИЙ, В.А. ШИРЯЕВА

### АКВАМАРИН ИЗ ГИДРОТЕРМАЛИТОВ И ПЕГМАТИТОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Берилл является обычным аксессуарным, реже второстепенным породообразующим минералом редкометалльных пегматитов.

Аквамарин — голубая, прозрачная, бесщелочная или с низким содержанием щелочей разновидность берилла, в пегматитах встречается весьма редко. Аквамарин описан из альбит-микроклиновых пегматитов Памира [1], а также из хрусталоносных пегматитов Сибири [2]. Находки аквамарина в редкометалльных пегматитах неизвестны.

На одном из месторождений редкометалльных пегматитов Восточной Сибири установлены поздние гидротермальные образования, выполняющие трещины в пегматитах. Мощность таких жил и прожилков колеблется в пределах 0,3–6 см; по простиранию они прослеживаются на расстояние до 5 м и, как правило, пересекают по всей мощности крупные жильные тела, сложенные среднезернистым сподумен-микроклиновым пегматитом.