

Санкт-Петербургский государственный университет

ЧЕРНЫШОВА Ирина Александровна

Выпускная квалификационная работа

***Пирозлектрические свойства турмалинов:
влияние состава и кристаллической структуры***

Уровень образования: бакалавриат
Направление 05.03.01 «Геология»
Основная образовательная программа СВ.5091 «Геофизика и геохимия»
Профиль Геохимия

Научные руководители:
Профессор Института Наук о Земле СПбГУ
д.г.-м.н., проф., Франк-Каменецкая Ольга Викторовна
к.г.-м.н., асс., Верещагин Олег Сергеевич

Рецензент:
Профессор Физического факультета ТвГУ
д. ф.-м. н. проф. Малышкина Ольга Витальевна

Санкт Петербург
2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 3 |
| 1 МИНЕРАЛЫ СУПЕРГРУППЫ ТУРМАЛИНА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) | 5 |
| 1.1 ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ИЗОМОРФИЗМ И НОМЕНКЛАТУРА | 5 |
| 1.2 ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТУРМАЛИНОВ | 8 |
| 2 ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 19 |
| 2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 19 |
| 2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 20 |
| 2.2.1 Электронный микроанализ..... | 20 |
| 2.2.2 Оценка блочности и химической однородности..... | 20 |
| 2.2.3 Монокристалльный рентгеноструктурный анализ | 20 |
| 2.2.4 Мессбауэровская спектроскопия | 22 |
| 2.2.5 Порошковая терморентгенография | 22 |
| 2.2.6 Расчет дипольных моментов..... | 24 |
| 2.2.7 Определение пироэлектрического коэффициента | 25 |
| 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ | 28 |
| 3.1 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ИССЛЕДОВАННЫХ ТУРМАЛИНОВ | 28 |
| 3.2 БЛОЧНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ ОДНОРОДНОСТЬ ИССЛЕДОВАННЫХ ТУРМАЛИНОВ | 29 |
| 3.3 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ИССЛЕДОВАННЫХ ТУРМАЛИНОВ..... | 31 |
| 3.3.1 Кристаллическая структура Ni-содержащего турмалина при разных температурах..... | 31 |
| 3.3.2 Кристаллическая структура турмалинов с различным содержанием железа | 33 |
| 3.4 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПО СТРУКТУРНЫМ ПОЗИЦИЯМ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ..... | 35 |
| 3.5 ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ Ni-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ | 37 |
| 3.6 ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ТУРМАЛИНОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА..... | 38 |
| 3.6.1 Дипольный момент Ni-содержащего турмалина при разных температурах..... | 38 |
| 3.6.2 Дипольный момент турмалинов различных составов | 39 |
| 3.7 ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДОВАННЫХ ТУРМАЛИНОВ..... | 40 |
| 3.7.1 Определение пироэлектрических свойств динамическим методом | 40 |
| 3.7.2 Определение пироэлектрических свойств по структурным данным | 42 |
| 4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ..... | 43 |
| 4.1. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЗНАЧЕНИЕ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА ТУРМАЛИНА..... | 43 |
| 4.2 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ЗНАЧЕНИЕ ПИРОКОЭФФИЦИЕНТА..... | 43 |
| 4.3 ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВОЙСТВА Ni-СОДЕРЖАЩЕГО ТУРМАЛИНА | 46 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 49 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 50 |

ВВЕДЕНИЕ

Минералы супергруппы турмалинов относятся к боратосиликатам. Они принадлежат к полярному классу симметрии $3m$. Симметрия и кристаллическая структура этих минералов способствуют появлению спонтанного дипольного момента в отсутствие внешнего электрического поля и к проявлению пирозффекта.

С момента открытия пирозффект привлекает к себе внимание многих исследователей. В настоящее время актуальной задачей является поиск пирозлектриков, обладающих спонтанной поляризацией во всей температурной области существования в кристаллическом состоянии и стабильных к воздействию электрических полей (такие пирозлектрики называются линейными).

Турмалин был первым среди минералов, на котором был обнаружен пирозффект. Этот минерал характеризуется также наличием «диодного» эффекта, что позволяет использовать его в качестве управляющих элементов в схемах, «запускаемых» изменением температуры. Наряду с этим, кристаллы турмалина обладают пьезозффектом.

Выявление зависимости значения пирозлектрических коэффициентов от состава создает основу для получения материалов с оптимальными пирозлектрическими свойствами. Изучению зависимости значений пирозкоэффициента и дипольного момента турмалина от состава и особенностей химических деформаций структуры посвящено всего несколько работ (Donnay, 1974; Hawkins et al., 1995; Zhao et al., 2014; Zhou et al., 2018; Гаврилова, 1965; Гладкий & Желудев, 1965). Возможно, это связано со сложностью состава турмалинов и зональностью их строения, что требует проведения измерений на образцах малого размера (десятки миллиметров).

Цель настоящего исследования - выявление связей между кристаллохимическими особенностями и пирозлектрическими свойствами турмалинов.

Задачи исследования:

1. Верифицировать методику изучения пирозлектрических свойств турмалина
2. Определить значения пирозлектрических коэффициентов природных и синтетических турмалинов различного состава
3. Рассчитать дипольные моменты турмалинов, проанализировать влияние состава и вклад различных полиэдров

4. Изучить влияние температуры на кристаллическую структуру и свойства Ni-содержащего турмалина

Работа выполнена на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ.

Определение элементного состава турмалинов было проведено в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» аналитиком В.В. Шиловских, соотношение двухвалентного и трехвалентного железа было определено методом мессбауэровской спектроскопии А.Г. Гончаровым в Институте геологии и геохронологии РАН, структуры были уточнены методом рентгеноструктурного анализа в Научном парке СПбГУ А.А. Золотаревым, расшифровка данных была выполнена при помощи Рождественской И.В.

Исследование пирозлектрического эффекта турмалинов было выполнено в лаборатории Тверского Государственного университета при помощи О.В. Малышкиной.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.г.м.н. О.В. Франк-Каменецкой и к.г.м.н. О.С. Верещагину за неоценимую помощь и поддержку в исследовании в любое время. Автор благодарит проф. Тверского университета, д.ф.м.н. О.В. Малышкину за возможность воспользоваться научной базой университета и всестороннее содействие в трактовке физической части работы, к.г.м.н. А.Г. Гончарова за проведение мессбауэровской спектроскопии, к.г.м.н. А.А. Золотарева (младшего) за проведение рентгеноструктурного анализа, к.г.м.н. И.В. Рождественскую за помощь в расшифровке данных рентгеноструктурного анализа. Автор также благодарит к.г.м.н. А.А. Золотарева (старшего) и М.Н. Мурашко за предоставление образцов природного турмалина требуемого состава, сотрудника РЦ И.А. Касаткина, аналитика РЦ В.В. Шиловских, сотрудников шлифовальной мастерской СПбГУ за участие и помощь в совершенствовании пластинок для измерения пирозлектрических коэффициентов. В заключении автор хочет поблагодарить сотрудников кафедр кристаллографии и минералогии за проявленное терпение и готовность предоставить место и время для исследований.

1 МИНЕРАЛЫ СУПЕРГРУППЫ ТУРМАЛИНА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Геологические условия нахождения, кристаллическая структура, изоморфизм и номенклатура

Кристаллическая структура и номенклатура турмалинов

Минералы супергруппы турмалина - кольцевые борато-силикаты. Их общая кристаллохимическая формула имеет вид $XY_3Z_6(T_6 O_{18})(BO_3)_3V_3W$. Основные элементы, заселяющие позиции: $X - Ca^{2+}, Na^+, K^+$, вакансия; $Y - Li^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$; $Z - Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$; $T - Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$; $B - B$ или вакансия, $V - OH, O^{2-}$; $W - OH, F, O^{2-}$ (Henry et al. 2011), что говорит об интенсивном изоморфизме во всех кристаллографических позициях. Кристаллическая структура турмалина представляет собой шестерное кольцо кремнекислородных тетраэдров, под которыми расположены триады Y -октаэдров. Тройки октаэдров Y окружены тремя пустыми октаэдрами, на одной из граней которых расположен атом бора. Над центром кольца из кремнекислородных тетраэдров располагается позиция X . Описанная конструкция окружена шестью Z -октаэдрами, связанными с октаэдрами Y через общие ребра. Между собой Z октаэдры связаны B -треугольниками. (Белов и Белова, 1949).

Согласно современной номенклатуре (Henry et al., 2011), по заселенности X позиции супергруппу турмалинов разделяют на 3 группы: щелочные, кальциевые и турмалины с вакантной X позицией. Разделение на подгруппы идет по элементу в W позиции: окси-, гидроксил- и фтор-турмалины. В настоящее время известно 33 минеральных вида (Таблица 1).

Таблица 1. Минералы супергруппы турмалина

| Название | Y_3 | Z_6 | T_6 | V_3 | W | Первоисточник |
|----------------------------------------------|--------------------|-----------------|----------|----------|-----|---------------------------|
| Щелочная группа (X – Na) | | | | | | |
| ОН–подгруппа | | | | | | |
| Эльбаит | $Li_{1,5}Al_{1,5}$ | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Не известен |
| Шерл | Fe^{2+}_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Не известен |
| Цилаизит | Mn_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Bosi et al.2012a |
| Оленит | Al_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Соколов и др. 1986 |
| Дравит | Mg_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Не известен |
| Хромовый дравит | Mg_3 | Cr_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Румянцева 1983 |
| О–подгруппа | | | | | | |
| Бозиит | Fe^{2+}_3 | Al_4Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Ertl et al. 2015 |
| Дареллгенреит | Li_2Al | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Novak et al. 2013 |
| Окси-шерл | Fe^{2+}_2Al | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bacik et al.2013 |
| Повондраит | Fe^{3+}_3 | $Fe^{3+}_4Mg_2$ | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Grice et al. 1993 |
| Окси-дравит | Al_3 | Al_4Mg_3 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi и Skogby 2013 |
| Окси-хромовый дравит | Cr_3 | Cr_4Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi et al. 2012b |
| Хромо-алюминиевый повондраит | Cr_3 | Al_4Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Reznitskii et al. 2014 |
| Окси-ванадиевый дравит | V_3 | V_4Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi et al. 2013a |
| Ванадиевый окси-дравит | V_3 | Al_4Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi et al. 2013b |
| Ванадиевый окси-хромовый дравит | V_3 | Cr_4Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi et al. 2014 |
| F–подгруппа | | | | | | |
| Фтор-бюргерит | Fe^{3+}_3 | Al_6 | Si_6 | O_3 | F | Donney et al. 1996 |
| Фтор-шерл | Fe^{2+}_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | F | Ertl et al. 2011 |
| Фтор-дравит | Mg_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | F | Clark et al.2011 |
| Фтор-эльбаит | $Li_{1,5}Al_{1,5}$ | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | F | Bosi et al. 2011 |
| Фтор-цилаизит | Mn_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | F | Bosi et al. 2015 |
| Щелочная группа (X – K) | | | | | | |
| О–подгруппа | | | | | | |
| Мариумонит | Al_2Mg | Al_5Mg | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Lussier et al.2014 |
| Кальциевая группа (X – Ca) | | | | | | |
| О–подгруппа | | | | | | |
| Лучезиит | Fe^{2+}_3 | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi et al. 2016 |
| ОН–подгруппа | | | | | | |
| Ферувит | Fe^{2+}_3 | Al_5Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Grice и Robinsin 1989 |
| Адашит | Fe^{2+}_3 | Al_6 | Si_5Al | $(OH)_3$ | ОН | Nishio-Hamane et al. 2013 |
| Увит | Mg_3 | Al_5Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | ОН | Dunn et al. 1977b |
| F–подгруппа | | | | | | |
| Фтор-увит | Mg_3 | Al_5Mg_2 | Si_6 | $(OH)_3$ | F | Williams et al. 2010 |
| Фтор-лиддиокоатит | Li_2Al | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | F | Dunn et al. 1977c |
| Группа с вакантной X позицией (X – □) | | | | | | |
| О–подгруппа | | | | | | |
| Окси-фоитит | $Fe^{2+}Al_2$ | Al_6 | Si_6 | $(OH)_3$ | O | Bosi et al. 2016 |

| Продолжение таблицы 1 | | | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----|-----------------------|
| ОН-подгруппа | | | | | | |
| Россманиит | Li ₂ Al | Al ₆ | Si ₆ | (OH) ₃ | ОН | Selway et al. 1998 |
| Фоитит | Fe ²⁺ ₂ Al | Al ₆ | Si ₆ | (OH) ₃ | ОН | MacDonald et al. 1993 |
| Фагнезио-фоитит | Mg ₂ Al | Al ₆ | Si ₆ | (OH) ₃ | ОН | Hawthorne et al. 1999 |

Геологические условия нахождения

Турмалины формируются в широком диапазоне РТ-условий: от низкотемпературных гидротермальных до магматических и высокоградных и высокобарных метаморфических (Бакшеев и др. 2010): гранитах, гранитных пегматитах, грейзенах, высокотемпературных гидротермальных касситерито-кварцевых жилах, сланцах и гнейсах, в обломочном материале, подвергшемся аутигенной регенерации (Кузьмин и др. 1979). Известны находки турмалинов (Бакшеев и др. 2010) в порах газовых резервуаров и в соляных куполах, в околорудных метасоматитах и рудных залежах колчеданных месторождений (Карабашское, Россия; Кид-Крикк, Канада), медно-порфировых (Эль-Тениенте, Чили; Коксхет, Канада; Саликван, Турция) и метаморфизированных стратиформных свинцово-цинковых месторождениях (Брокен-Хилл, Австралия), гидротермальных месторождениях золота (Дарсун, Россия; Сигма, Канада) и олова (Солнечное, Россия), редкометальных грейзеновых месторождениях (Корнуолл, Великобритания), месторождениях изумрудов (Изумрудные копи, Россия; Паншир, Афганистан) и др.

Железо встречается в турмалинах практически всех типов месторождений. В скарновых месторождениях встречаются турмалины с содержанием до 4,5 формульных единиц Fe, притом соотношение $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ в них наибольшее (Korovushkin et al., 1979), в грейзенах – соотношение $Fe^{3+}/Fe_{tot}=15\%$, наименьшее среди исследованных. Для пегматитов свойственна вариация в соотношении $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ от 0.05 до 0.22 (Korovushkin et al., 1979). Например, в гранитных пегматитах (Ertl et al., 2010) Гималайского месторождения, Калифорния, был найден зональный турмалин, в центральной части которого окси-шерл с содержанием FeO=7.64, Fe₂O₃=1.99, а ближе к краю – эльбаит с крайне малым содержанием железа исключительно в Y позиции. В гранитных пегматитах месторождения Монгмит (Бирма) встречаются эльбаиты с 0.09-0.25 Fe в Y позиции и 0.09 Fe³⁺ в Y (Lussier et al., 2009), в миароловых гранитных пегматитах – (Эльба) – фоитит (цеолитовая гидротермальная и поздняя стадии формирования), FeO=11-13% (Auricchio et al., 1999).

В золото-порфировых месторождениях содержание Fe доходит до 5 формульных единиц, в олово-порфировых месторождениях $Fe^{3+}/Fe_{tot}=10-30\%$. В Cu-Au залежах (Раджастхан, Индия) встречается окси-дравит – повондраитовая серия (Fereeduddin et al., 2010).

В слабо метаморфизированных сланцах встречаются повондраиты с $FeO=7.25$, $Fe_2O_3=38.37$ в Z позиции (Walenta & Dunn, 1979), однако в основном турмалин в сланцах представлен шерлом.

Музкольский комплекс на Восточном Памире (Золотарев, 1996) – комплекс метаморфических пород, вытянутых в широтном направлении ($130 \times 10-30$ км). В разрезе комплекс представляет собой термальную антиклиналь с зональностью кианитового типа: в ядре находятся нижнепалеозойские гнейсо-граниты, на крыльях – метаморфизированные складчатые отложения палеозоя и мезозоя. Турмалины образуются в пегматитах, генетически связанных с массивами гранитов Шатпутского итрузивного комплекса. Комплекс представлен породами повышенной щелочности: гранитами и адамеллитами. Пегматиты пластообразной формы с одним или несколькими раздувами залегают в экзоконтакте шатпутских гранитов среди осадочно-метаморфических пород и занимают относительно вмещающих пород в основном секущее положение. Мощность пегматитовых жил от десятков см до десятков метров, максимальная протяженность – 1 км. Скригитилем и Россовским была выявлена закономерная приуроченность турмалинов к пегматитам двух типов – гранит-пегматитам и миароловым пегматитам (Скригитиль, 1989). Крупные пегматитовые жилы зональные, что особенно проявлено в раздувах. Кристаллы турмалина образуются в изометричных или щелевидных пустотах-занорышах размером от нескольких cm^3 до $1.5-2 m^3$ при температурах $420-160^\circ C$ и давлениях $200-40$ МПа (Россовский и др. 1991).

1.2 Термическое поведение турмалинов

*Термические деформации и фазовые превращения турмалина
в интервале температур 25-1000°C.*

В зависимости от химического состава минералы группы турмалина устойчивы до температур $\sim 825-965^\circ C$ (Филатов и др., 1987). Раньше всех начинают распадаться минералы шерл-дравитового ряда, тогда как минералы с большим количеством Al и Li сохраняют свою структуру до $900^\circ C$ и выше. После распада во всех исследованных

Филатовым с соавторами образцах были зафиксированы аморфная фаза и фаза муллита, а также гиперстен для турмалина шерл-дравитового ряда и сподумен – для Al-Li турмалинов.

Для турмалинов, не содержащих железо, при нагревании Филатовым с соавторами наблюдалось линейное увеличение параметров элементарной ячейки, тогда как для железистых образцов при температурах 400-500°C наблюдалось уменьшение параметра a и дополнительное к линейному увеличению параметра c в связи с переходом двухвалентного железа в трехвалентное состояние.

Коэффициент теплового расширения турмалинов составляет около $n \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и для турмалинов без железа вдоль оси c больше, чем вдоль оси a .

Распределение двух- и трехвалентных катионов железа по структурным позициям

Исследования турмалинов методом мессбауэровской спектроскопии ведутся с 1963 года. За это время выяснили, что железо находится в турмалинах в позициях Y и Z в двух- и трехвалентном состоянии. В настоящее время метод используется для определения соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} и, совместно с рентгеноструктурным анализом, для их распределения по октаэдрическим позициям.

Бози, Андреози, Ферроу и др. в своих работах (Andreozzi et al., 2008; Ferrow, 1994) предполагают, что железо в двух- и трехвалентном состоянии может находиться как в Y , так и в Z позиции. Бози (Bosi, 2008) связывает значение квадрупольного расщепления (данные мессбауэровской спектроскопии) и степень искаженности YO_6 и ZO_6 октаэдров. Такое распределение Fe^{2+} согласуется с ранее проведенными исследованиями (Zhe and De Grave, 1998).

Согласно другой точке зрения, Fe^{2+} может находиться только в Y позиции (Bačík et al., 2018; A. Ertl et al., 2012; Pieczka & Kraczkа, 2004). Обоснование этого убеждения подробно привел в своей работе Эртл (Ertl et al., 2012). Эртл критикует распределение, предложенное для его образцов Бози (Bosi, 2008) на основании несоответствия предложенных Бози атомных радиусов Fe^{3+} радиусам Шенона (например, $r_{\text{Fe}^{3+(Y)}}=0.697 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+(Z)}}=0.698-0.705 \text{ \AA}$ (Bosi et al., 2005; Bosi & Lucchesi, 2007), тогда как у Шенона: $r_{\text{Fe}^{3+(HS)}}=0.645 \text{ \AA}$ (Shannon, 1976). Также Эртл подвергает сомнению интерпретацию Бози дублетов $\text{Fe}^{2.5+}$.

Таким образом, в настоящее время мессбауэровская спектроскопия позволяет нам определить соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} в образце и, основываясь на результатах рентгеноструктурного анализа и исследованиях последних лет, распределить железо по Y и Z позициям.

Исследования химического состава и структурных особенностей турмалинов после воздействия высоких температур ведутся с 80-х годов прошлого века (Богданова Л.А. 1981). Такие современные методы как мессбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, позволяют изучить изменения, возникшие в близких к природным условиям (500-1000°C).

Процесс окисления Fe^{2+} и Mn^{2+} до Fe^{3+} и Mn^{3+} запускается после нагрева минерала до 500°C. Наиболее интенсивно процесс протекает при 700-850°C. Воздействие температурой 900-950°C приводит к разрушению турмалина (Piecza & Kraczka, 2004). Окислительные реакции приводят к перераспределению катионов в Y и Z позициях и искажению структуры (Piecza & Kraczka, 2004).

Исследователи предлагают разные интервалы времени и температуры для успешного завершения процесса окисления железа. Так, Эртл сначала нагревает образец до 700°C в течение 10 часов, что приводит к уменьшению количества Fe^{2+} в YO_6 -октаэдре и уменьшению расстояния $\langle Y-O \rangle$ с 2.064 Å до 2.006 Å, затем держит образец при температуре 750°C еще 72 часа, благодаря чему все железо переходит в трехвалентное состояние (A. Ertl et al., 2012). Увеличение температуры до 800°C и снижение времени эксперимента до 20 часов не дает необходимого результата: из

образца с $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}=4\%$ при данных условиях Бози получил образец с $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}=1\%$ (Bosi et al., 2016). Аналогичный опыт провели Зао и Лиао: образец отжигали при температуре 850°C в течение 48 и 72 часов, что привело к уменьшению содержания Fe^{2+} с 3.55% до 0.17 и 0.12% соответственно (Zhao & Liao, 2012). В то же время Филип с соавторами проводят серию экспериментов, из которых к полному окислению железа приводит поддержание температуры 700°C в течение 111 часов (Filip et al., 2012).

Суммируя все вышесказанное, можно сказать, что воздействие на турмалины температурой приводит к окислению железа и перераспределению катионов по Y и Z позициям.

Как показано в разделе 1.3, данных рентгеноструктурного анализа недостаточно для корректного представления структуры Fe-турмалинов. Чтобы детализировать исследование, дополнительно используют мессбауэровскую спектроскопию.

В интерпретации данных рентгеноструктурного анализа для минералов супергруппы турмалина в настоящее время присутствуют разногласия, частично рассмотренные в разделе 1.3. Для уточнения заселенности позиций принято использовать радиусы ионов элементов, полученные Шеноном в 1976 (Shannon, 1976). Однако Бози и Лучези в своих работах (Bosi & Lucchesi, 2004, 2007) предлагают другие

ионные радиусы, основываясь на следующих заключениях: высокий ионный потенциал Al^{3+} приводит к интенсивному отталкиванию катионов в соседних октаэдрах; Y -октаэдр сжимает Z -октаэдр; разделение порядок-беспорядок катионов в октаэдрических позициях; катион Fe^{3+} «мягче» катиона алюминия и более электроотрицательный. Увеличение ионного потенциала в полиэдре приводит к сжатию грани, общей с соседним полиэдром. В результате катион смещается из центра позиции, от ребра, общего с другим полиэдром, и ионные радиусы могут измениться согласно теореме искажения (Brown 2002). Однако, для разных катионов и позиций этот процесс проходит не одинаково. Так, Z -октаэдр увеличивается только если в двух соседних позициях находятся разновалентные катионы. Если в обеих позициях трехвалентные катионы, отталкивание Z -октаэдров настолько большое, что они не сжимаются (Bosi & Lucchesi, 2007).

С точки зрения других исследователей (Ertl et al., 2012), предложенное Бози и Лучези объяснение не согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии и не может считаться доказанным (раздел 1.3.1, (Ertl et al., 2012)).

Пироэлектрические свойства турмалинов и их применение

Явление пироэлектричества известно (Гаврилова и др., 1989) с IV в. до н.э. Пироэлектрики – это спонтанно поляризованные кристаллы, то есть кристаллы, дипольный момент которых не равен нулю при отсутствии внешнего электрического поля. В общем случае пироэлектрики имеют отличную от нуля спонтанную поляризацию во всей области температур их существования (Nye, 1957). Направление спонтанной поляризации под воздействием внешнего электрического поля не меняется.

Возникновение поляризованного состояния происходит в пироэлектриках за счет обобществления электронов соседних атомов.

Пироэлектрический эффект характеризует изменение спонтанной поляризации кристалла при изменении температуры. Так как спонтанная поляризация – векторная величина, пироэлектрический эффект описывается вектором пироэлектрических коэффициентов (1).

$$\gamma = \{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3\} (1)$$

При небольшом изменении температуры, равномерно распределенном по всему объему кристалла, пироэлектрический коэффициент (γ_i) определяется отношением изменения i -ой компоненты вектора спонтанной поляризации (dP_i) к изменению температуры (dT):

$$\gamma_i = \frac{dP_i}{dT} (2)$$

Для возникновения электрической поляризации необходимо наличие у кристалла ненулевого дипольного момента и вектора поляризации (P). Симметрия вектора поляризации характеризуется предельной точечной группой ∞mm . Согласно принципу Неймана, группа симметрии физического свойства должна включать в себя точечную группу симметрии кристалла. Следовательно, пьезоэлектричество возможно только в кристаллах, относящихся к одному из 10 полярных классов симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm, 6mm. В кристаллах классов 2, 3, 4, 6, mm2, 3m, 4mm, 6mm направление вектора спонтанной поляризации (P) при любых воздействиях не изменяется и совпадает с главной осью симметрии (изменяется только его величина). Следовательно, вектор пьезоэлектрических коэффициентов имеет только одну компоненту: $\gamma = \{0, 0, \gamma_3\}$.

Пьезоэлектрический эффект является суммой первичного, вторичного и третичного пьезоэффекта (3).

$$\gamma = \gamma' + \gamma'' + \gamma''' (3)$$

Первичный эффект – изменение спонтанной поляризации с температурой, если при нагревании форма и размеры кристаллического образца остаются неизменными, вторичный – дополнительный к первичному эффект, возникающий, если тепловое расширение образца происходит свободно, третичный пьезоэффект – дополнительный к первичному, и возникает при неравномерном нагреве образца.

*Зависимость пьезоэлектрических свойств турмалина
от состава, дипольного момента и структуры*

Турмалин – классический пьезоэлектрик, известный с давних времен (Гаврилова и др. 1989). Турмалины кристаллизуются в классе 3m, следовательно, вектор пьезоэлектрического коэффициента в этих минералах имеет только компоненту γ_3 .

Хокинс с соавторами исследовали большую выборку турмалинов разного состава (Табл. 2, 3, №S1b-S50) и показали, что с увеличением количества двухвалентного железа пьезоэлектрический коэффициент уменьшается (Рис.1). Хокинс с соавторами также рассмотрели зависимость пьезокоэффициента от содержания всех трехвалентных и двухвалентных катионов и выявили обратную зависимость для катионов Mg^{2+} , и прямую зависимость для катионов Al^{3+} (Рис. 1). Полученные Хокинс с соавторами значения пьезокоэффициента согласуются с исследованиями Zhao с соавторами (Zhao et al., 2014), которые исследовали четыре образца железистых турмалинов (Табл. 2, 3, №XJ1-YN1) и

показали, что уменьшение значения пьезоэлектрического коэффициента по мере увеличения железа происходит синхронно с уменьшением дипольного момента. Кроме того, они определили дипольные моменты X , Y , Z , T , B -полиэдров и показали (Zhou et al., 2018), что основной вклад в дипольный момент турмалина вносит дипольный момент $[SiO_4]$ -тетраэдра. На основании изучения железистого турмалина (Табл. 2, 3, № НВ-1) Зоу с соавторами показали, что основной вклад в его дипольный момент вносят дипольные моменты $[SiO_4]$ -тетраэдра и $[BO_3]$ -треугольника. Кроме того, они показали, что увеличение дипольного момента тетраэдра по мере увеличения температуры связано с ростом его вытянутости вдоль оси c . По данным структурного анализа, из полученных значений пьезокоэффициента, Зоу с соавторами рассчитали пьезоэлектрический коэффициент для интервалов температур от 50 до 300°C. Полученные для интервала 200°C и выше значения не согласуются с предыдущими исследованиями и в несколько раз превышают значения пьезокоэффициента турмалина схожего состава. Похожие результаты были получены этой группой исследователей для синтетического дравита (Shan et al., 2019).

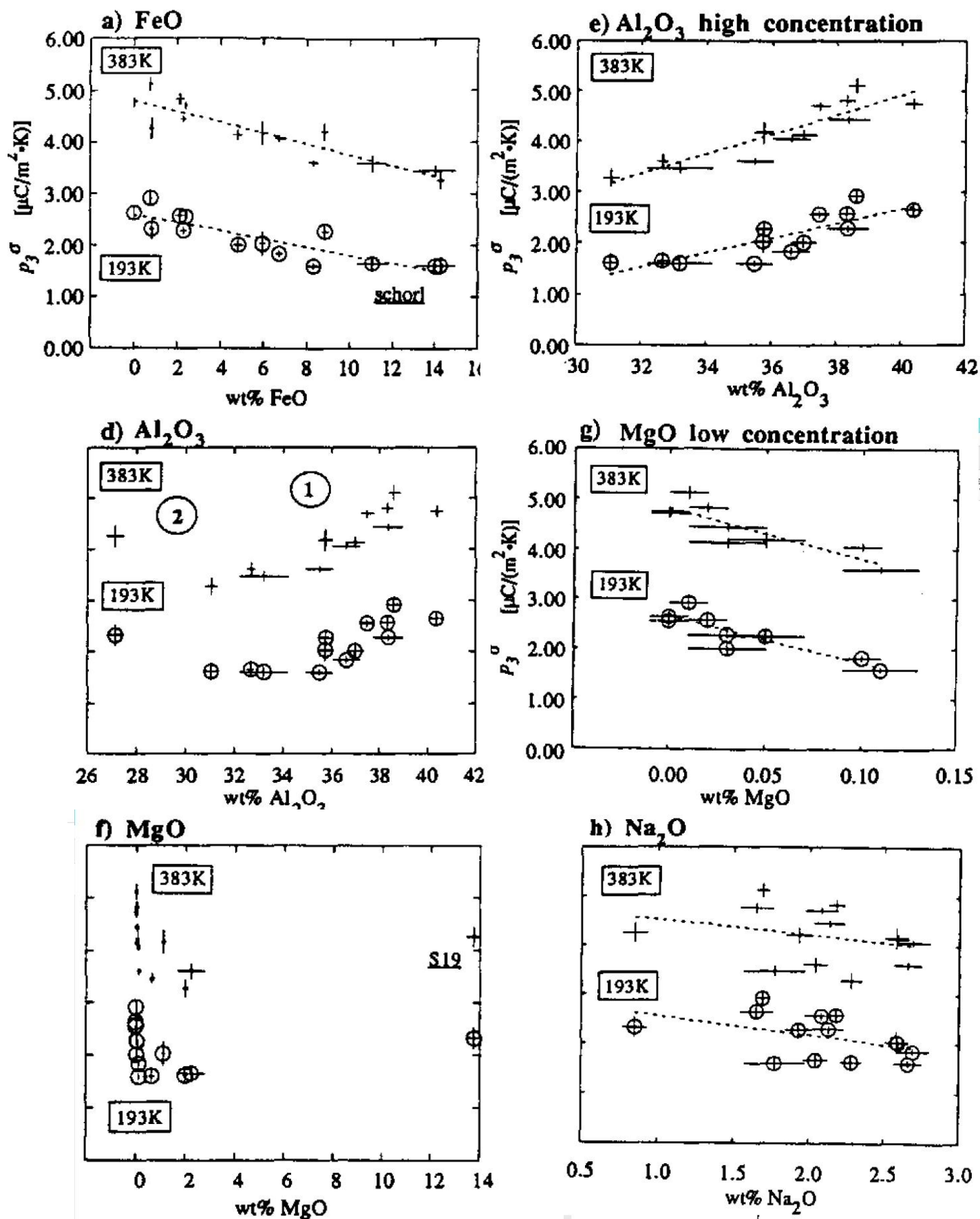


Рис. 1. Зависимость значения пирокоэффициента от содержания катионов Me^{2+} и Me^{3+}

Таблица 2. Химический состав турмалинов: Hawkins et al., 1995 – S1b-S50; Zhao et al., 2014 – XJ1-YN1; Zhou et al., 2018 – HB-1

| <i>Название</i> | <i>Na₂O</i> | <i>CaO</i> | <i>K₂O</i> | <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>FeO</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>MnO</i> | <i>TiO₂</i> | <i>NiO</i> | <i>Zno</i> | <i>Cuo</i> | <i>Cr₂O₃</i> | <i>F</i> | <i>Total</i> |
|-----------------|------------------------|------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------------------------------|------------|------------|------------------------|------------|------------|------------|------------------------------------|----------|--------------|
| XJ1 | 1,58 | 2,07 | 0,18 | 38,76 | 32,78 | 1,04 | 0,39 | 10,16 | 0,00 | 0,93 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,37 |
| XJ2 | 1,67 | 1,78 | 0,04 | 35,94 | 32,60 | 2,55 | 0,85 | 9,88 | 0,00 | 0,99 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 98,60 |
| SC1 | 2,13 | 0,80 | 0,16 | 38,15 | 32,95 | 3,07 | 1,15 | 8,20 | 0,01 | 0,65 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,36 |
| YN1 | 2,18 | 0,67 | 0,01 | 35,38 | 31,07 | 3,55 | 1,35 | 8,63 | 0,00 | 1,46 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 95,27 |
| S1b | 1,73 | 2,11 | 0,02 | 37,32 | 36,32 | 3,59 | 0,00 | 0,19 | 0,98 | 0,18 | 0,01 | 0,04 | 0,00 | 0,01 | 1,29 | 83,25 |
| S3a | 2,28 | 0,46 | 0,07 | 35,04 | 31,06 | 13,59 | 0,70 | 1,98 | 0,59 | 0,63 | 0,02 | 0,08 | 0,00 | 0,01 | 0,59 | 86,86 |
| S8 | 2,08 | 0,04 | 0,01 | 37,04 | 37,47 | 2,40 | 0,00 | 0,00 | 1,41 | 0,01 | 0,01 | 1,88 | 0,00 | 0,01 | 0,51 | 82,64 |
| S19 | 0,85 | 3,94 | 0,01 | 36,12 | 27,13 | 0,83 | 0,00 | 13,76 | 0,01 | 1,18 | 0,01 | 0,03 | 0,00 | 0,08 | 0,70 | 84,34 |
| S21 | 2,04 | 0,11 | 0,04 | 35,16 | 32,67 | 11,07 | 0,00 | 2,23 | 0,45 | 0,60 | 0,01 | 0,41 | 0,00 | 0,01 | 0,44 | 85,31 |
| S32 | 2,58 | 0,11 | 0,03 | 37,04 | 35,74 | 5,98 | 0,00 | 1,10 | 0,34 | 0,27 | 0,01 | 0,05 | 0,00 | 0,01 | 1,33 | 84,40 |
| S33a | 1,98 | 0,52 | 0,05 | 35,12 | 32,88 | 11,41 | 0,00 | 3,30 | 0,15 | 0,80 | 0,01 | 0,07 | 0,00 | 0,01 | 0,46 | 86,58 |
| S35 | 2,69 | 0,12 | 0,03 | 37,74 | 36,61 | 6,74 | 0,00 | 0,10 | 0,52 | 0,02 | 0,01 | 0,09 | 0,00 | 0,01 | 1,15 | 85,30 |
| S36 | 2,18 | 0,52 | 0,02 | 38,83 | 38,32 | 2,13 | 0,00 | 0,02 | 0,57 | 0,01 | 0,01 | 0,13 | 0,00 | 0,01 | 0,92 | 83,29 |
| S37 | 2,59 | 0,32 | 0,02 | 37,68 | 36,98 | 4,84 | 0,00 | 0,03 | 0,80 | 0,01 | 0,01 | 0,27 | 0,00 | 0,01 | 1,13 | 84,21 |
| S40 | 1,65 | 0,49 | 0,01 | 39,45 | 40,39 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,18 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | n,a, | 82,20 |
| S41 | 1,93 | 0,03 | 0,03 | 34,70 | 35,77 | 8,84 | 0,00 | 0,05 | 1,72 | 0,03 | 0,01 | 0,89 | 0,00 | 0,01 | 0,49 | 84,30 |
| S42 | 2,13 | 0,44 | 0,02 | 37,87 | 38,36 | 2,29 | 0,00 | 0,03 | 0,34 | 0,07 | 0,01 | 0,06 | 0,00 | 0,01 | 0,87 | 82,10 |
| S43 | 1,69 | 1,48 | 0,01 | 38,18 | 38,61 | 0,79 | 0,00 | 0,01 | 0,77 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,00 | 0,01 | 1,10 | 82,27 |
| S49 | 1,77 | 0,10 | 0,04 | 35,39 | 33,20 | 14,04 | 0,00 | 0,63 | 0,16 | 0,41 | 0,01 | 0,07 | 0,00 | 0,01 | 0,46 | 86,10 |
| S50 | 2,66 | 0,06 | 0,03 | 36,91 | 35,49 | 8,32 | 0,00 | 0,11 | 0,31 | 0,02 | 0,01 | 0,20 | 0,00 | 0,01 | 1,60 | 85,05 |
| HB-1 | 2,25 | 0,87 | 0,07 | 35,96 | 33,11 | 0,70 | 4,85 | 8,93 | 0,02 | 0,43 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,22 | 98,81 |

Таблица 3. Формулы турмалинов, исследованных в работах: (Hawkins et al., 1995; Zhao et al., 2014; Zhou et al., 2018)

| № | Название | Формула* | γ [$\mu\text{Кл}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$] | Источник |
|----|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|
| 1 | S1b5/6 | $(\text{Na}_{0.54}\text{Ca}_{0.36}) \times$ $(\text{Ti}_{0.02}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.88}\text{Mn}_{0.13}\text{Mg}_{0.05}\text{Li}_{1.44})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.11}\text{F}_{0.66})$ | 2.8, 4.1 | Hawkins et al. 1995 |
| 2 | S3a | $(\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.08}) \times$ $(\text{Ti}_{0.08}\text{Fe}^{2+}_{1.95}\text{Al}_{0.37}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.51}\text{Zn}_{0.01}) \times$ $(\text{Al}_{5.9}\text{Fe}^{3+}_{0.1})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.48}\text{F}_{0.32})$ | 2.6 | |
| 3 | S8 | $(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.01}) \times$ $(\text{Fe}_{0.33}\text{Al}_{1.15}\text{Mn}_{0.19}\text{Zn}_{0.22}\text{Li}_{1.11})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.45}\text{F}_{0.27})$ | 3.9 | |
| 4 | S19 | $(\text{Na}_{0.27}\text{Ca}_{0.7}) \times$ $(\text{Ti}_{0.15}\text{Fe}_{0.12}\text{Cr}_{0.01}\text{Mg}_{2.72})(\text{Al}_{5.31}\text{Mg}_{0.69}) \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.38}\text{F}_{0.37})$ | 3.6 | |
| 5 | S21 | $(\text{K}_{0.01}\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.02}) \times$ $(\text{Ti}_{0.08}\text{Fe}_{1.58}\text{Al}_{0.57}\text{Mn}_{0.07}\text{Mg}_{0.57}\text{Zn}_{0.06}\text{Li}_{0.08})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.62}\text{F}_{0.23})$ | 3.0 | |
| 6 | S32 | $(\text{K}_{0.01}\text{Na}_{0.81}\text{Ca}_{0.02}) \times$ $(\text{Ti}_{0.03}\text{Fe}_{0.81}\text{Al}_{0.82}\text{Mn}_{0.05}\text{Mg}_{0.27}\text{Zn}_{0.01}\text{Li}_{1.01})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.32}\text{F}_{0.68})$ | 3.4 | |
| 7 | S33a | $(\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.10}\text{K}_{0.01}) \times$ $(\text{Ti}_{0.10}\text{Al}_{0.62}\text{Fe}_{1.63}\text{Mn}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{Mg}_{0.84})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.50}\text{F}_{0.25})$ | 1.8 | |
| 8 | S35 | $(\text{Na}_{0.83}\text{Ca}_{0.02}\text{K}_{0.01}) \times$ $(\text{Al}_{0.86}\text{Fe}_{0.90}\text{Mn}_{0.07}\text{Zn}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{Li}_{1.14})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.50}\text{F}_{0.58})$ | 3.3 | |
| 9 | S36 | $(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.09}) \times$ $(\text{Al}_{0.98}\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.07}\text{Zn}_{0.01}\text{Li}_{1.66})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.40}\text{F}_{0.45})$ | 4.0 | |
| 10 | S37 | $(\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.05}) \times$ $(\text{Al}_{0.94}\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.11}\text{Zn}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Li}_{1.28})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.53}\text{F}_{0.57})$ | 3.3 | |
| 11 | S40 | $(\text{Na}_{0.49}\text{Ca}_{0.08}) \times$ $(\text{Al}_{1.24}\text{Mn}_{0.02}\text{Li}_{1.74})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.88}\text{Fn.a.})$ | 3.9 | |
| 12 | S41 | $(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.01}\text{K}_{0.01}) \times$ $(\text{Al}_{1.28}\text{Fe}_{1.28}\text{Mn}_{0.25}\text{Zn}_{0.11}\text{Mg}_{0.01}\text{Li}_{0.08})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.62}\text{F}_{0.26})$ | 3.5 | |
| 13 | S42 | $(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.07}) \times$ $(\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{1.16}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Li}_{1.46})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.38}\text{F}_{0.44})$ | 3.6 | |
| 14 | S43 | $(\text{Na}_{0.51}\text{Ca}_{0.25}) \times$ $(\text{Al}_{1.15}\text{Fe}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Zn}_{0.01}\text{Li}_{1.64})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.31}\text{F}_{0.55})$ | 4.3 | |
| 15 | S49 | $(\text{Na}_{0.58}\text{Ca}_{0.02}\text{K}_{0.01}) \times$ $(\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.64}\text{Fe}_{1.99}\text{Mn}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{Mg}_{0.16}\text{Li}_{0.13})\text{Al}_6 \times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.62}\text{F}_{0.24})$ | 2.7 | |
| | | | | |

| Продолжение таблицы 3 | | | | |
|-----------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------|
| 16 | S50 | $(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.01}\text{K}_{0.01})^{\times}$ $(\text{Al}_{0.80}\text{Fe}_{1.13}\text{Mn}_{0.04}\text{Zn}_{0.02}\text{Mg}_{0.03}\text{Li}_{0.98})\text{Al}_6^{\times}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.22}\text{F}_{0.83})$ | 2.9 | Hawkins et al. 1995 |
| 17 | XJ1 | $(\text{Na}_{0.49}\text{Ca}_{0.35}\text{K}_{0.04}\square_{0.12})^{\times}$ $(\text{Mg}_{2.41}\text{Al}_{0.16}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Ti}_{0.11}\text{Fe}^{3+}_{0.05})(\text{Al}_{5.98}\text{Fe}^{2+}_{0.02})^{\times}$ $\text{Si}_{6.15}\text{B}_{2.64}\text{O}_{27}(\text{OH})_3(\text{O}_{0.87}\text{OH}_{0.12}\text{F}_{0.01})$ | 2.1 | Zhao et al., 2014 |
| 18 | XJ2 | $(\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.31}\text{K}_{0.01}\square_{0.16})^{\times}$ $(\text{Mg}_{2.38}\text{Fe}^{2+}_{0.26}\text{Al}_{0.14}\text{Ti}_{0.12}\text{Fe}^{3+}_{0.11})(\text{Al}_{5.91}\text{Fe}^{2+}_{0.09})^{\times}$ $(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.18})\text{B}_{2.68}\text{O}_{27}(\text{OH})_3(\text{O}_{0.58}\text{OH}_{0.41}\text{F}_{0.01})$ | 1.5 | |
| 19 | SC1 | $(\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.14}\text{K}_{0.03}\square_{0.16})^{\times}$ $(\text{Mg}_{1.97}$ $\text{Fe}^{2+}_{0.35}\text{Al}_{0.32}\text{Fe}^{3+}_{0.14}\text{Ti}_{0.08})(\text{Al}_{5.93}\text{Fe}^{2+}_{0.07})^{\times}$ $\text{Si}_{6.14}\text{B}_{2.78}\text{O}_{27}(\text{OH})_3(\text{O}_{0.81}\text{OH}_{0.18}\text{F}_{0.01})$ | 1.7 | |
| 20 | YN1 | $(\text{Na}_{0.71}\text{Ca}_{0.12}\square_{0.17})^{\times}$ $(\text{Mg}_{2.15}\text{Fe}^{2+}_{0.39}\text{Al}_{0.21}\text{Ti}_{0.18}$ $\text{Fe}^{3+}_{0.17})(\text{Al}_{5.90}\text{Fe}^{2+}_{0.10})^{\times}$ $\text{Si}_{5.90}\text{B}_{2.15}\text{O}_{27}(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.48}\text{O}_{0.14}\text{F}_{0.12})$ | 1.6 | |
| 21 | HB1 | $(\text{Na}_{0.73}\text{Ca}_{0.16}\text{K}_{0.01})^{\times}$ $(\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{6.51}\text{Mg}_{2.22}\text{Fe}^{2+}_{0.10}\text{Fe}^{3+}_{0.30})^{\times}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.88}\text{F}_{0.12})$ | 5.0 | |

Прикладное значение турмалинов

Турмалин интересен благодаря особым электрофизическим свойствам и достаточной распространенности в природе. В технике турмалин используют как активатор различных химических реакций. Например, в 2006 году (Jiang et al., 2006) были опубликованы исследования, согласно которым турмалин может адсорбировать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Также турмалин может участвовать в реакции диссоциации молекул воды или окисления ацетальдегида (применяют для получения уксусной кислоты) (Yeredla & Huifang, 2008). Согласно исследованиям Токумуры (Tokumura et al., 2006), с увеличением концентрации порошка турмалина окрашивание кислотным красителем проходит эффективнее.

Турмалин также используют при синтезе новых материалов. Например, добавление турмалина в распыляемое вещество при создании полипропиленовых пленок увеличивает эффективность их производства (Wang et al., 2006). Другие исследователи предлагают использовать турмалин для приготовления керамики, влияющей на pH и электрическую проводимость воды (Nakamura & Kubo, 1992), антибактериальных композитных материалов (Ruan et al., 2003), синтетических текстильных волокон (Wang et al., 2006).

Кси с соавторами (Xia et al., 2006) показали, что при взаимодействии турмалина с бактерией *Rhodopseudomonas palustris* увеличивается ее активность. Ни с соавторами

отмечают, что добавление турмалина в среду стимулирует рост и метаболизм лечебного гриба, Ацидофильных лактобактерий, а также пекарских дрожжей (Ni et al., 2008). В 2017 году Гарсиа-Санчез опубликовал исследования, согласно которым турмалин благодаря пирозлектрическим свойствам способствует изменению проницаемости клетки, влияя на время ее жизни и активности (García-Sánchez et al., 2018).

2 ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Для исследования пирозлектрических свойств было выбрано 9 кристаллов турмалина. Среди них два синтетических турмалина, шесть турмалинов по предварительному предположению относящихся к шерл-дравитовому ряду, и светлоокрашенный турмалин, предположительно с высоким содержанием Al (Табл. 4). Природные кристаллы были предоставлены М.Н. Мурашко и А.А. Золотаревым (старшим). Минералы представляют из себя кристаллы типичных для турмалина вытянутых и изометричных габитусов. Турмалины шерл-дравитового ряда окрашены в оттенки коричневого и черного цвета. В некоторых кристаллах просматривается примесь других минералов.

Синтетические кристаллы были выращены А.С. Лебедевым с соавторами (Лебедев и др. 1988) в Институте Минералогии и Петрографии (ИМП) СО РАН, Новосибирск, методом гидротермального синтеза. Они представляют из себя зоны и осколки нароста голубовато-синего цвета на затравку толщиной 0.3-0.5 мм. Их кристаллическая структура была исследована ранее ((Ertl et al., 2015; Rozhdestvenskaya et al., 2012).

Таблица 4. Характеристика исследуемых турмалинов

| № | Образец | К-во пл. | Происхождение | Размеры, мм | Форма | Цвет | Источник |
|--------------------------------|---------|----------|------------------------------|-------------|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|
| <i>Синтетические турмалины</i> | | | | | | | |
| 1 | Ni-Tm | 1 | Гидротермальный синтез | 2*1*0.3 | Осколки нароста на затравку | Голубой | ИМП СО РАН, Новосибирск |
| 2 | Cu-Tm | 1 | | 1*1*0.5 | Зоны нароста на затравку | | |
| <i>Шерл-дравиты</i> | | | | | | | |
| 3 | B1 | 1 | Кухи-Лал, юго-западный Памир | 2*2*1 | Вытянутая, призматическая | Светло-коричневый | Коллекция А.А. Золотарева (ст.) |
| 4 | U1 | 1 | Средний Урал | 2*2*1.2 | | | |
| 5 | T15 | 2 | Восточный Памир | 2*3*1 | Изометричный | Черный | Коллекция А.А. Золотарева (ст.) |
| 6 | U2 | 2 | Средний Урал | 3*2*0.9 | Вытянутая, призматическая | | |
| 7 | Shm | 1 | Бодайбо | 2*2*0.8 | | | |
| 8 | Dv | 2 | Дальний Восток | 3*2*0.9 | Изометричный | | |
| <i>Эльбаит-оленин</i> | | | | | | | |
| 9 | П1 | 1 | Таджикистан | 4*3*2 | призма | Белый, желтоватый | Коллекция А.А. Золотарева (ст.) |

Изучение пирозлектрических свойств динамическим методом требует однородности образцов. Проверка однородности была проведена для всех (Табл.4) исследуемых кристаллов. Из исследуемых кристаллов турмалина перпендикулярно оси *c* с сотрудником РЦ «Геомодель» В.В. Шиловских были вырезаны пластинки толщиной 1-4 мм. В случае обнаружения блочности и/или зональности образцы распиливали в шлифовальной мастерской СПбГУ и пластинки уменьшенного размера отправляли на повторную проверку.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Электронный микроанализ

Изучение элементного состава всех образцов (Табл.4) было проведено в Ресурсном Центре (РЦ) СПбГУ «Центр микроскопии и микроанализа» на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе Hitachi TM 3000, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа OXFORD. Условия съемки: ускоряющее напряжение – 20 kV, ток электронного пучка – 1 nA, время сбора данных – 60 сек. Для *K α* рентгеновских линий были использованы следующие стандарты: Na - альбит, Si - алмадин, Al - кианит; Fe, Ni – чистый метал. Состав каждого образца исследовался минимум в 10 точках.

2.2.2 Оценка блочности и химической однородности

Определение ориентировки и проверка однородности пластинок (Табл.4) были выполнены рентгеновским методом в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» к.г.м.н И.А. Касаткиным на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER с позиционно-чувствительным детектором LynxEye. Для оценки микроблочности использовали метод качания в режиме 0D, для выявления химической неоднородности (зональности) проводили $\theta/2\theta$ сканирование в режиме 1D.

2.2.3 Монокристалльный рентгеноструктурный анализ

Метод монокристалльного анализа был использован для исследования изменений структуры турмалина при 100, 290, 390°K и для уточнения распределения катионов по позициям в железистых образцах при комнатной температуре.

Для уточнения кристаллических структур образцов были использованы небольшие кристаллы, отколотые от пластинок (0,01 мм). Качество кристаллов было проверено на микроскопе Leica DM 2500P на кафедре минералогии. Рентгеноструктурный

монокристалльный анализ проводили в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Для съемки при разных температурах был отобран кристалл Ni-содержащего турмалина (обр.1 табл.4) размером 0.2*0.1*0.1 мм. Получение трехмерного набора интенсивностей было выполнено А.А. Золотаревым в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Xcalibur: MoK α ($\lambda=0.71073$), экспозиция – 20 сек. (ближняя область), 40 сек. (дальняя область) (Табл.5). Для установления температур 100, 290 и 390°K была использована низкотемпературная система Oxford Cryosystems Cryostream. Расчет структурных параметров был произведен в пакете программ Shelx.

Таблица 5. Условия монокристалльного эксперимента при разных температурах и параметры элементарной ячейки синтетического Ni-содержащего турмалина (обр.1 табл.4)

| | | | |
|----------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| T, °C | -173 | 17 | 117 |
| a, Å | 15.8681 | 15.8715 | 15.8800 |
| c, Å | 7.1587 | 7.1689 | 7.1763 |
| V(Å ³) | 1561.04 | 1563.94 | 1567.23 |
| d _{расч.} , г/см ³ | 3.28 | | |
| 2 θ _{max} | 101.88 | 101.81 | 101.72 |
| I > 2 σ (I) | 4022 | 4020 | 4030 |
| h _{min} -h _{max} | -34<h<34 | | |
| k _{min} -k _{max} | -34<k<34 | | |
| l _{min} -l _{max} | -15<l<15 | | |
| R/R _w | 0.046/0.052 | 0.046/0.055 | 0.047/0.056 |
| GOF | 1.079 | 1.062 | 1.053 |

Трехмерные наборы интенсивностей от природных турмалинов шерл-дравитового ряда (обр. 3-5, Табл.4) были получены при комнатной температуре А.А Золотаревым на автоматическом монокристалльном дифрактометре Bruker APEX 2 с длиной волны MoK ($\lambda=0.71069$) (условия съемки приведены в таблице 6). Структуры кристаллов были уточнены в программах Win-CSD и SHELX с помощью И.В. Рождественской.

Таблица 6. Условия монокристалльного эксперимента при комнатной температуре и параметры элементарной ячейки турмалинов шерл-дравитового ряда (обр. 3-5, табл.4)

| Параметр | B1 | U1 | T15 |
|-------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| FeO _{tot} масс. % | 1,01 | 5,99 | 8,83 |
| <i>a</i> , Å | 15.913 | 15.944 | 15.981 |
| <i>c</i> , Å | 7.167 | 7.174 | 7.221 |
| V(Å ³) | 1571.6 | 1579.4 | 1596.9 |
| <i>d</i> _{расч.} , г/см ³ | 3.025 | 3.083 | 3.078 |
| 2θ _{max} , ° | 72.63 | 78.26 | 72.30 |
| Sinθ/λ _{max} , | 0.833 | 0.888 | 0.830 |
| F ₀₀₀ , | 1420.4 | 1446.0 | 1463.4 |
| F ^{неэкв} _{hkl>4.0σ_F} | 1070 | 1070 | 915 |
| R _{sig} /R _{eq} | 0.001/0.045 | 0.001/0.045 | 0.021/0.053 |
| R/R _w | 0.024/0.017 | 0.018/0.021 | 0.026/0.022 |

2.2.4 Мессбауэровская спектроскопия

Для определения соотношения двухвалентного и трехвалентного железа в природных турмалинах шерл-дравитового ряда (B1-T15, Табл. 4) был использован метод мессбауэровской спектроскопии. От пластинок, подготовленных для измерения пирокоэффициента, были отколоты небольшие кусочки и перетерты в порошок. Порошок был заклеен в скотч, опыты проводились в течение 5-7 дней. Источником изотопа ⁵⁷Fe был изотоп Co, помещенный в решетку Cr. Исследования были проведены А.Г. Гончаровым в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на спектрометре «СМ-1201».

2.2.5 Порошковая терморентенография

Для изучения теплового расширения Ni-турмалина в интервале 30-1020°C был отколот и перетерт в порошок небольшой кусочек образца. Массив данных был получен М.Г. Кржижановской на дифрактометре Rigaku “Ultima IV” с высокотемпературной приставкой Rigaku “SHT-1500” в интервале углов 2θ 8-90° и шагом 30° в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Определение параметров элементарной ячейки было произведено в программе TOPAS. Расчет тензора теплового расширения и визуализация были сделаны в программе TEV (Langreiter & Kahlenberg, 2004). Определение фаз – продуктов видоизменения турмалина с температурой – было проведено с помощью программ TOPAS и PDXL, и базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Тензор теплового расширения описывает деформацию кристалла, возникающую при изменении его температуры. Если одинаково малое изменение температуры ΔT происходит во всем кристалле, деформация однородна и может быть представлена в виде тензора $\beta_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$, где α_{ij} – константы и являются коэффициентами теплового расширения. Тепловое расширение описывается материальным тензором второго ранга, т.е. направление его главных осей соответствует направлению главных осей кристалла. Температурное воздействие описывается наивысшей предельной точечной группой $\infty/\infty m$, поэтому, согласно принципу Кюри, симметрия кристалла при таком воздействии не меняется. Сингония турмалина тригональная, поэтому тензор коэффициентов теплового расширения имеет вид (4) и описывается тремя компонентами, две из которых свободные.

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Для расчета тензора теплового расширения были использованы как параметры ячейки, полученные из монокристалльного анализа, так и параметры, полученные из порошкового метода. По данным монокристалльного анализа (Табл.7) коэффициенты теплового расширения вдоль осей a , c были рассчитаны по формуле:

$$\alpha = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{T_2 - T_1} \frac{1}{\alpha_1} \quad (5)$$

где α – коэффициент теплового расширения; T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры; $\alpha_{1,2}$ – начальный и конечный параметры элементарной ячейки.

Рассчитанные из данных порошковой терморентгенографии параметры элементарной ячейки (Табл.7) были аппроксимированы полиномом 1 степени в программе TEV, после чего тензоры теплового расширения были рассчитаны по той же формуле (4).

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки Ni-содержащего турмалина при разных температурах

| <i>T</i> , °C | <i>a</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>T</i> , °C | <i>a</i> , Å | <i>c</i> , Å |
|--------------------|--------------|--------------|----------------------------|--------------|--------------|
| <i>Монокристал</i> | | | <i>Порошок продолжение</i> | | |
| -173 | 15.8681 | 7.1587 | 420 | 15.8965 | 7.1943 |
| 17 | 15.8715 | 7.1689 | 450 | 15.8995 | 7.1966 |
| 117 | 15.8800 | 7.1763 | 480 | 15.9038 | 7.2002 |
| <i>Порошок</i> | | | 510 | 15.9055 | 7.2018 |
| 30 | 15.8687 | 7.1660 | 540 | 15.9069 | 7.2036 |
| 60 | 15.8696 | 7.1673 | 570 | 15.9096 | 7.2061 |
| 90 | 15.8710 | 7.1690 | 600 | 15.9127 | 7.2091 |
| 120 | 15.8731 | 7.1711 | 630 | 15.9170 | 7.2120 |
| 150 | 15.8748 | 7.1731 | 660 | 15.9191 | 7.2143 |
| 180 | 15.8755 | 7.1744 | 690 | 15.9205 | 7.2164 |
| 210 | 15.8777 | 7.1766 | 720 | 15.9245 | 7.2189 |
| 240 | 15.8822 | 7.1801 | 750 | 15.9265 | 7.2207 |
| 270 | 15.8849 | 7.1823 | 780 | 15.9296 | 7.2229 |
| 300 | 15.8905 | 7.1866 | 810 | 15.9334 | 7.2241 |
| 330 | 15.8929 | 7.1889 | 840 | 15.9359 | 7.2243 |
| 360 | 15.8921 | 7.1897 | 870 | 15.9384 | 7.2245 |
| 390 | 15.8964 | 7.1932 | 900 | 15.9427 | 7.2264 |
| 390 | 15.8964 | 7.1932 | | | |

2.2.6 Расчет дипольных моментов

Дипольные моменты были рассчитаны по данным монокристалльного анализа для двух железистых и синтетического образцов (обр. 1, 3-5, табл.4) и а также по структурным данным базы ICSD (табл. 8). За основу для расчета дипольного момента была взята формула из работы Zhao с соавторами (Zhao et al., 2014).

$$P_{u.c.} = \sum [m_n * q_n * l_n] * V_n * 10^{-29} \quad (6),$$

где *n* – название позиции; *m* – количество полиэдров позиции *n* на одну элементарную ячейку; *q* – заряд катионов, занимающих позицию *n*; *l* – расстояние между геометрическим центром полиэдра *n* и координатой катиона, *V* – объем элементарной ячейки турмалина.

Таблица 8. Химический состав турмалинов, для которых был рассчитан дипольный

момент

| № | Минеральный вид | c, Å | Формула | №ICSD |
|----|----------------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 | Оленит | 7.0707 | Na _{0.91} Al _{8.622} B _{3.648} Si _{5.352} O ₂₇ (OH) ₃ O | 171883 |
| 2 | Оксироссманит | 7.0877 | Na _{0.484} Al _{8.982} B _{3.324} Si _{5.676} O ₂₇ (O H) ₃ O | 171828 |
| 3 | Эльбаит | 7.0861 | Na _{0.63} Al _{2.22} Li _{0.54} Mn _{0.21} (Al ₆ Si ₆ O ₁₈) (B O ₃) ₃ (O H) ₃ O' | 36426 |
| 4 | Дареллгенреит | 7.089 | Na _{0.58} (Li _{1.05} Al _{1.95}) Al ₆ (B O ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈) (O H) ₃ (O _{0.66} F _{0.34})' | 189129 |
| 5 | Лиддикоатит | 7.11 | (Ca _{0.79} Na _{0.21}) (Al _{0.498} Li _{0.502}) ₃ Al ₆ ((Si _{0.97} B _{0.03}) ₆ O ₁₈) (B O ₃) ₃ ((OH) _{2.4} O _{0.6}) F | 156719 |
| 6 | Лучезиит | 7.2149 | Ca _{0.887} Fe _{1.722} Mg _{1.278} Al _{6.186} (Si ₆ O ₁₈) (B O ₃) ₃ (O H) ₃ O | 257600 |
| 7 | U1 | 7.174 | (Na _{0.53} Ca _{0.14} K _{0.02} □ _{0.31}) (Mg _{1.23} Al _{0.97} Fe _{2+0.71} Ti _{0.09}) (Al _{5.45} Mg _{0.50} Fe _{3+0.05}) (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.48} OH _{0.52}) | Наши данные |
| 8 | B1 | 7.233 | (Na _{0.71} Ca _{0.03} □ _{0.26}) (Al _{1.65} Mg _{1.30} Ti _{0.04} Fe _{2+0.01}) (Al _{5.00} Mg _{1.00}) (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.50} OH _{0.50}) | Наши данные |
| 9 | ШерлFe ³⁺ | 7.233 | Na _{1.017} (Fe _{3+0.581} Al _{0.419}) ₃ (Fe _{3+0.138} Al _{0.862}) ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ O ₄ | 195580 |
| 10 | ШерлFe ²⁺ | 7.148 | Na _{0.55} (Fe _{1.9} Al _{0.83}) Al ₆ (B O ₃) ₃ (Si _{5.86} Al _{1.14} O _{18.33}) (O H) ₃ | 202939 |
| 11 | Флюор-шерл | 7.163 | Na _{0.76} Ca _{0.06} (Fe _{0.63} Al _{0.21} Mn _{0.10} Ti _{0.06}) ₃ (Al _{0.96} Mg _{0.04}) ₆ (Si _{0.96} Al _{0.04} O ₃) ₆ (BO ₃) ₃ (O H) ₃ (F _{0.58} (O H) _{0.18} O _{0.24}) | 195580 |
| 12 | Дравит | 7.2064 | Na Mg ₃ (Al ₆ Si ₆ O ₁₈) (B O ₃) ₃ (O H) ₃ (O H) | 252454 |
| 13 | К-Дравит | 7.231 | K _{0.76} Mg ₃ Al ₆ (Si O ₃) _{5.4} (B O ₃) _{3.6} (O H) ₃ (O H) | 196350 |
| 14 | Оксиувит | 7.179 | Ca _{0.64} Mg _{2.61} Al _{6.39} (Si O ₃) ₆ (B O ₃) ₃ (O H) ₃ O | 196351 |

2.2.7 Определение пироэлектрического коэффициента

Пироэлектрические коэффициенты всех образцов (обр. 1-9 табл.4) были определены динамическим методом (Головнин В.А. 2013). Пирокоэффициент Ni-содержащего синтетического турмалина (обр.1 табл.4) был дополнительно определен по структурным данным, полученным в интервале температур -173-117°C (раздел 2.2.3).

Динамический метод основан на измерении напряжения, полученного посредством облучения образца модулированным тепловым потоком (7). Лазерный луч шириной 1 мм подается на образец, и полученный пироотклик регистрируется вольтметром.

Расчет первичного пирокоэффициента из полученных на вольтметре значений производится по следующей формуле (формула 7, Головнин В.А. 2013).

$$\gamma = \frac{2U_{срd}}{RW\beta} \quad (7)$$

U (Вольт)– напряжение, c (Дж/кг*К) – теплоемкость образца, ρ (кг/м³) – плотность образца, d (м) – толщина образца, R (Ом) – сопротивление (регулируется усилителем), W (Ватт) – мощность, β – коэффициент поглощения.

В наших экспериментах использовались значения: $R=2500$ МОм, $W=64$ мВатт, $\beta=0.5$

Плотность образцов (1-3, 5 табл.4) была рассчитана по результатам рентгеноструктурного монокристалльного анализа (Табл. 5-6). Плотность для образцов, не прошедших рентгеноструктурный анализ, и значения теплоемкости образцов шерл-дравитового ряда были рассчитаны исходя из содержания в образцах шерлового и дравитового миналов. Значения плотности и теплоемкости крайних членов ряда были взяты из литературных данных (Табл. 9) (Ogorodova et al., 2012; Ralph, 1993).

Для проведения измерений на плоскости пластинок, перпендикулярных оси c , с обеих сторон были нанесены электроды серебряной краской. Измерения пирокоэффициента производились при комнатной температуре динамическим методом в лаборатории Тверского Государственного Университета. Для достижения наибольшей достоверности эксперименты повторялись в течение нескольких дней по несколько подходов. Точность измерений фиксировалась измерением эталонного образца – пластинки танталата лития.

Как показали эксперименты, основной вклад в погрешность вносит измерение толщины образца. Неровность пластинок (толщина варьирует с погрешностью 0.1-0.3 мм), приводит к погрешности 0.3 [$\mu\text{Кл}/\text{м}^2\cdot\text{К}$].

Таблица 9. Значения теплоемкости и плотности для крайних членов шерл-дравитового ряда

| Параметр | Дравит | Шерл | Источник |
|----------------------------|--------|------|--------------------------|
| c , Дж/кг*К | 813 | 805 | (Ogorodova et al., 2012) |
| ρ , кг/м ³ | 3025 | 3120 | (Ralph, 1993) |

По структурным данным пирокоэффициент Ni-содержащего турмалина был определен по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{\Delta P}{V\Delta T} \quad (8)$$

где V – объем элементарной ячейки, ΔP – разность между дипольными моментами в интервале температур, ΔT – интервал температур.

В используемых методиках третичный пирозэффект отсутствует, так как изменение температуры равномерно распределяется по всему образцу. Вторичный пирозэффект возможен при расчете по структурным данным. Основной вклад в него вносит коэффициент теплового расширения.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Элементный состав исследованных турмалинов

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что 7 выбранных кристаллов турмалина (Табл.4) относятся к щелочной группе ($X=Na$), 6 из них представляют из себя минералы шерл-дравитового ряда с содержанием железа от 1 до 18 масс.% и Mg от 0.5 до 8.37 масс.% (Табл.10), образец №9 относится к дареллгенреит-эльбаитовому ряду. Все турмалины кроме образцов 4 и 5 относятся к ОН-подгруппе. Почти во всех природных образцах шерл-дравитового ряда обнаружена примесь других минералов (4 - кварц, 6 – ильменит, хлорит, 7 - магнетит, 8 – циркон, полевой шпат).

Как показано в ранее опубликованных работах (Ertl et al., 2015; Rozhdestvenskaya et al., 2012), синтетические турмалины также относятся к щелочным турмалинам, а в позиции Y у них преобладают Ni и Cu (Табл.10).

Таблица 10. Элементный состав исследуемых турмалинов в масс.%

| Образец | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------|--------|-------|---------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|
| Na ₂ O | 3,10 | 2,47 | 1,98 | 1,76 | 2,49 | 2,22 | 2,24 | 2,42 | 1,67 |
| CaO | 0,00 | 0,00 | 0,19 | 1,01 | 0,56 | 0,92 | 0,25 | 0,18 | 0,94 |
| K ₂ O | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| SiO ₂ | 32,76 | 30,55 | 38,19 | 36,52 | 37,18 | 34,87 | 35,26 | 34,45 | 39,40 |
| Al ₂ O ₃ | 32,14 | 38,33 | 36,62 | 34,45 | 29,38 | 30,99 | 31,98 | 30,24 | 42,21 |
| Fe _x O _y | 0,00 | 0,00 | 1,01 | 5,99 | 8,83 | 8,89 | 13,05 | 17,99 | 0,12 |
| MgO | 0,00 | 0,00 | 8,37 | 6,61 | 8,05 | 5,99 | 2,32 | 0,49 | 0,03 |
| MnO | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,30 | 0,23 | 0,08 |
| NiO | 18,96 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| CuO | 0,00 | 13,79 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| TiO ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,39 | 0,66 | 1,18 | 0,39 | 0,55 | 0,79 | 0,03 |
| Li ₂ O | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,05 |
| F | 0,00 | 0,69 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| H ₂ O | 3,43 | 3,21 | 3,81 | 3,65 | 3,71 | 3,48 | 3,52 | 3,44 | 3,48 |
| Total | 100,34 | 99,91 | 101,616 | 101,218 | 102,146 | 97,860 | 99,669 | 100,200 | 100,98 |

Природные турмалины шерл-дравитового ряда были дополнительно исследованы методом мессбауэровской спектроскопии для уточнения соотношения Fe³⁺/Fe²⁺ и их распределения по позициям.

3.2 Блочность и химическая однородность исследованных турмалинов

Результаты $\theta/2\theta$ сканирования пластинок, подготовленных для измерения пирокоэффициентов, выявили существенную химическую неоднородность (зональность) образцов природных турмалинов (Табл. 4, рис. 4, а). На рентгенограммах этих образцов, полученных методом качания, видно, что все образцы природных турмалинов характеризуются существенной блочностью (Рис. 4, в). Пластинки из синтетических турмалинов (обр. 1, 2 табл. 4) оказались достаточно однородными (Рис. 5).

Так как погрешность определения пироотклика на неоднородных пластинках из природных турмалинов оказалась сопоставимой со значением пирокоэффициента, размеры пластинок были уменьшены, что позволило получить достаточно однородные образцы (Рис. 4, б, г).

Угол отклонения направления $[0001]$ от нормали к поверхности пластинок составляет (Табл.11) от 1.5-3.7° для образцов 1,2,9 (табл.4) до 16° и более (обр.6).

Таблица 11. Углы отклонения направления $[0001]$ от нормали к плоскости поверхности пластинки

| № обр. | 1 | 2 | 3 | 4) | 5 | | 6 | | 7 | 8 | 9 |
|--------------|---|---|---|----|---|---|----|----|---|---|---|
| Угол откл.,° | 2 | 2 | 7 | 5 | 4 | 7 | 12 | 17 | 7 | 8 | 3 |

В результате было подготовлено 12 пластинок, 8 из которых – природные шерл-дравитового ряда, 1 с большим содержанием алюминия и литием, и две из синтетических турмалинов (Табл.4).

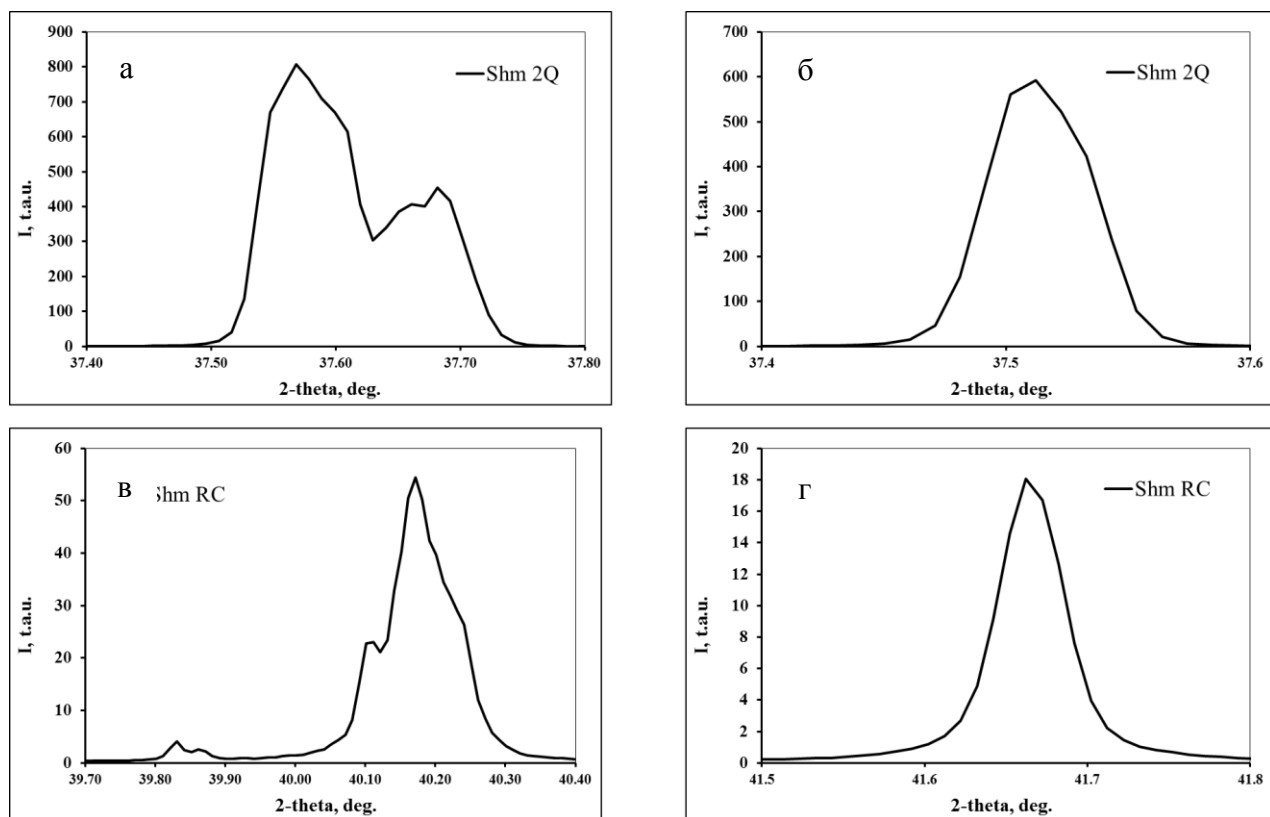


Рисунок 2. Пример оценки неоднородности пластинок, изготовленных из природных кристаллов (образец Shm, табл. 4) рентгеновским методом на различных этапах подготовки: а, в – исходные неоднородные пластинки, б, г – пластинки, выбранные для измерения пирокоэффициента. Приведены результаты $\theta/2\theta$ сканирования вдоль [0001] (а, б) и рентгенограммы качания (в, г).

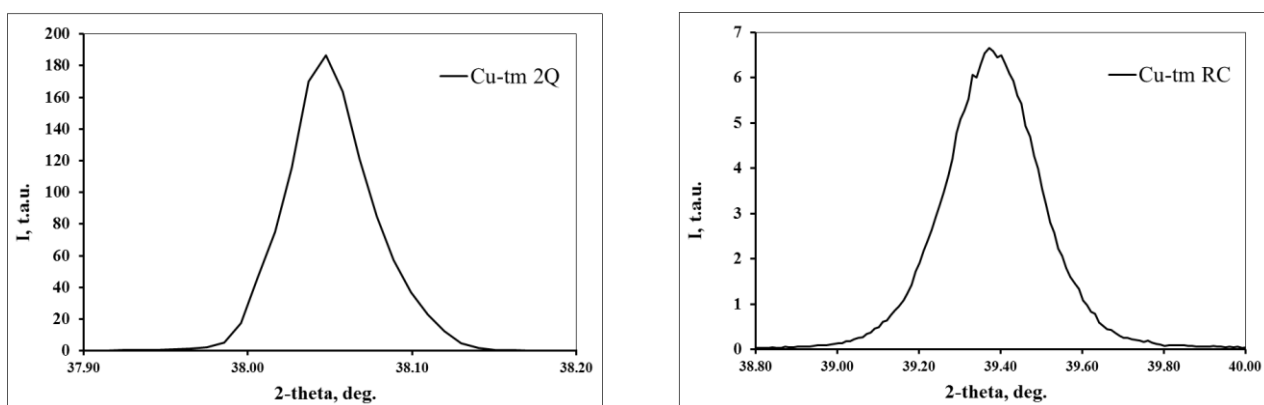


Рисунок 3. Пример оценки неоднородности пластинок, изготовленных из синтетических кристаллов (образец Cu, табл. 5) рентгеновским методом: а - результаты $\theta/2\theta$ сканирования вдоль [0001], б - рентгенограмма качания

3.3 Кристаллическая структура исследованных турмалинов

3.3.1 Кристаллическая структура Ni-содержащего турмалина при разных температурах

Структура Ni-содержащего (обр.1 табл.4) турмалина была уточнена при температурах -173, 17, 117°C (табл. 12, 13).

Таблица 12. Координаты атомов и рассеивающие способности позиций при разных температурах (обр. 1 табл.4)

| Позиция | T, °C | x/a | y/b | z/c | B(is/eq) | Рассеивающая способность позиций, \bar{e} |
|---------|-------|--------------|--------------|-------------|-------------|---------------------------------------------|
| X | -173 | 2/3 | 1/3 | 0.0765(6) | 0.0170(10) | 8.580 |
| | 17 | 2/3 | 1/3 | 0.0759(5) | 0.0281(9) | 8.888 |
| | 117 | 2/3 | 1/3 | 0.0750(6) | 0.0334(14) | 8.91 |
| Y | -173 | 0.60396(2) | 0.39604(2) | 0.46292(6) | 0.00665(12) | 21.100 |
| | 17 | 0.603940(12) | 0.396060(12) | 0.46310(5) | 0.00959(9) | 21.160 |
| | 117 | 0.60393(2) | 0.39607(2) | 0.46318(6) | 0.01127(13) | 21.385 |
| Z | -173 | 0.63024(3) | 0.59447(3) | 0.43916(6) | 0.00554(12) | 15.475 |
| | 17 | 0.63026(2) | 0.59455(2) | 0.43930(5) | 0.00816(9) | 15.505 |
| | 117 | 0.63022(3) | 0.59456(3) | 0.43940(6) | 0.00929(12) | 15.535 |
| T | -173 | 0.66495(4) | 0.52290(4) | 0.82999(8) | 0.00533(12) | 13.235 |
| | 17 | 0.66490(3) | 0.52284(3) | 0.82966(5) | 0.00758(9) | 13.253 |
| | 117 | 0.66493(4) | 0.52285(4) | 0.82951(7) | 0.00856(12) | 13.280 |
| B | -173 | 0.77626(10) | 0.55251(19) | 0.2847(4) | 0.0063(3) | 5.000 |
| | 17 | 0.77624(7) | 0.55249(14) | 0.2857(3) | 0.0086(2) | 5.000 |
| | 117 | 0.77627(9) | 0.55255(18) | 0.2859(4) | 0.0096(3) | 5.000 |
| O1w | -173 | 2/3 | 1/3 | 0.6023(5) | 0.0135(6) | 8.000 |
| | 17 | 2/3 | 1/3 | 0.6020(4) | 0.0154(4) | 8.000 |
| | 117 | 2/3 | 1/3 | 0.6019(5) | 0.0172(6) | 8.000 |
| O2 | -173 | 0.72711(7) | 0.45422(14) | 0.3213(3) | 0.0103(3) | 8.000 |
| | 17 | 0.72720(5) | 0.45440(10) | 0.3216(2) | 0.0124(2) | 8.000 |
| | 117 | 0.72725(7) | 0.45449(14) | 0.3219(3) | 0.0143(3) | 8.000 |
| O3v | -173 | 0.53618(9) | 0.46382(9) | 0.3388(3) | 0.0113(3) | 8.000 |
| | 17 | 0.53617(7) | 0.46383(7) | 0.3389(2) | 0.0139(2) | 8.000 |
| | 117 | 0.53618(9) | 0.46382(9) | 0.3391(3) | 0.0156(3) | 8.000 |
| O4 | -173 | 0.57424(9) | 0.42576(9) | 0.9237(3) | 0.0109(3) | 8.000 |
| | 17 | 0.57420(7) | 0.42580(7) | 0.9229(2) | 0.0151(2) | 8.000 |
| | 117 | 0.57404(9) | 0.42596(9) | 0.9222(3) | 0.0173(4) | 8.000 |
| O5 | -173 | 0.76013(8) | 0.52026(17) | 0.9005(3) | 0.0105(3) | 8.000 |
| | 17 | 0.76001(6) | 0.52003(13) | 0.8995(2) | 0.0144(2) | 8.000 |
| | 117 | 0.75991(8) | 0.51983(17) | 0.8994(3) | 0.0161(3) | 8.000 |
| O6 | -173 | 0.65641(10) | 0.51825(11) | 0.60713(19) | 0.0084(2) | 8.000 |
| | 17 | 0.65643(8) | 0.51819(8) | 0.60684(14) | 0.01102(15) | 8.000 |
| | 117 | 0.65638(10) | 0.51824(10) | 0.60677(18) | 0.0122(2) | 8.000 |

| Продолжение таблицы 12 | | | | | | |
|------------------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| 07 | -173 | 0.66691(11) | 0.61853(10) | 0.90663(19) | 0.0083(2) | 8.000 |
| | 17 | 0.66711(8) | 0.61836(7) | 0.90633(14) | 0.01136(16) | 8.000 |
| | 117 | 0.66717(10) | 0.61829(9) | 0.9059(2) | 0.0126(2) | 8.000 |
| 08 | -173 | 0.72705(10) | 0.60300(10) | 0.2685(2) | 0.0085(2) | 8.000 |
| | 17 | 0.72706(7) | 0.60303(8) | 0.26864(16) | 0.01145(16) | 8.000 |
| | 117 | 0.72711(10) | 0.60307(10) | 0.2685(2) | 0.0128(2) | 8.000 |

Таблица 13. Длины связей полиэдров Ni-турмалина при разных температурах (обр.1. табл.4)

| Полиэдр | Связь, (кратность) | Длина связи, Å | | |
|---------|-----------------------|----------------|----------|----------|
| | | -173°C | 17°C | 117°C |
| X | X – O2[3] | 2,418(3) | 2,425(5) | 2,441(4) |
| | – O4[3] | 2,767(2) | 2,769(4) | 2,771(3) |
| | – O5[3] | 2,863(2) | 2,861(4) | 2,860(3) |
| | Среднее | 2.683 | 2.685 | 2.691 |
| Y | Y – O1w[1] | 1,991(2) | 1,992(2) | 1,991(2) |
| | – O2[2] | 1,973(2) | 1,976(2) | 1,975(1) |
| | – O3v[1] | 2,063(2) | 2,066(3) | 2,064(2) |
| | – O6[2] | 1,976(1) | 1,976(2) | 1,977(1) |
| | Среднее | 1.992 | 1.994 | 1.993 |
| Z | Z – O3v[1] | 1,987(1) | 1,988(1) | 1,989(1) |
| | – O6[1] | 1,894(1) | 1,895(2) | 1,895(1) |
| | – O7[1] | 1,895(1) | 1,899(2) | 1,902(1) |
| | – O7[1] | 1,952(1) | 1,955(2) | 1,957(1) |
| | – O8[1] | 1,894(1) | 1,894(2) | 1,894(1) |
| | – O8[1] | 1,914(1) | 1,916(2) | 1,919(1) |
| | Среднее | 1.923 | 1.925 | 1.926 |
| T | –O4[1] | 1,636(1) | 1,635(1) | 1,634(1) |
| | –O5[1] | 1,612(1) | 1,611(1) | 1,611(1) |
| | –O6[1] | 1,600(1) | 1,600(2) | 1,602(1) |
| | –O7[1] | 1,600(1) | 1,597(2) | 1,596(1) |
| | Среднее | 1.612 | 1.611 | 1.611 |
| B | –O2 | 1,375(3) | 1.372(4) | 1.373(3) |
| | –O8[2] | 1.374(2) | 1.375(2) | 1,376(2) |
| | Среднее | 1.375 | 1.374 | 1.375 |

На основе рентгеноструктурных данных для Ni-содержащего турмалина был рассчитан коэффициент теплового расширения (Гл.2, раздел 2.2.2) для двух интервалов температур (Табл. 14). Полученные значения демонстрируют, что коэффициент теплового расширения больше при положительных температурах, чем при отрицательных.

Таблица 14. Сопоставление коэффициентов теплового расширения при разных интервалах температур.

| | | |
|----------------------------|---------|--------|
| T°, C | -173-17 | 17-117 |
| $\alpha_{a.моп} * 10^{-6}$ | 1.0 | 5.4 |
| $\alpha_{c.моп} * 10^{-6}$ | 7.5 | 10.3 |

3.3.2 Кристаллическая структура турмалинов с различным содержанием железа

Полученные координаты атомов, рассеивающие способности позиций и длины связей в полиэдрах турмалинов шерл-дравитового ряда (обр. 3-5, табл.4) приведены в таблицах 15, 16 рассчитанные с учетом рассеивающей способности позиций и данных химического анализа кристаллохимические формулы исследуемых турмалинов – в таблице 17.

Таблица 15. Координаты атомов и рассеивающие способности уточненных структур образцов 3-5 (табл. 4)

| Позиция | Образец | x/a | y/b | z/c | B(is/eq) | Рассеивающая способность позиций, \bar{e} |
|---------|---------|------------|------------|------------|-----------|---------------------------------------------|
| X | B1 | 0 | 0 | 0.2295(5) | 1.39(7)* | 8.349 |
| | U1 | 0 | 0 | 0.2240(3) | 1.41(4)* | 8.998 |
| | T15 | 0 | 0 | 0.2299(4) | 1.51(6)* | 11.077 |
| Y | B1 | 0.12383(7) | 1/2x | 0.6318(2) | 0.55(3)* | 12.708 |
| | U1 | 0.12353(3) | 1/2x | 0.63254(8) | 0.75(1)* | 15.936 |
| | T15 | 0.12328(7) | 1/2x | 0.6343(2) | 0.55(2)* | 16.396 |
| Z | B1 | 0.29753(5) | 0.26132(5) | 0.6106(2) | 0.49(2)* | 12.831 |
| | U1 | 0.29786(3) | 0.26139(3) | 0.61041(7) | 0.57(1)* | 13.013 |
| | T15 | 0.29821(6) | 0.26177(6) | 0.6115(2) | 0.51(2)* | 12.922 |
| T | B1 | 0.19177(4) | 0.18971(4) | 0.00000 | 0.48(2)* | 14.000 |
| | U1 | 0.19178(2) | 0.18988(2) | 0.00000 | 0.53(1)* | 14.000 |
| | T15 | 0.19164(5) | 0.18985(5) | 0.00000 | 0.60(2)* | 14.000 |
| B | B1 | 0.1096(2) | 2x | 0.4533(5) | 0.55(8)* | 5.000 |
| | U1 | 0.10987(6) | 2x | 0.4545(3) | 0.67(4)* | 5.000 |
| | T15 | 0.1097(2) | 2x | 0.4536(6) | 0.74(9)* | 5.000 |
| O1w | B1 | 0 | 0 | 0.7716(6) | 0.94(8)* | 8.000 |
| | U1 | 0 | 0 | 0.7741(4) | 1.92(6)* | 8.000 |
| | T15 | 0 | 0 | 0.7764(7) | 1.45(10)* | 8.000 |
| O2 | B1 | 0.06095(8) | 2x | 0.4880(4) | 0.92(6)* | 8.000 |
| | U1 | 0.06104(5) | 2x | 0.4871(2) | 1.30(4)* | 8.000 |
| | T15 | 0.0612(1) | 2x | 0.4834(4) | 1.07(7)* | 8.000 |
| O3v | B1 | 0.2626(2) | 1/2x | 0.5102(4) | 1.10(7)* | 8.000 |
| | U1 | 0.2635(1) | 1/2x | 0.5097(2) | 1.44(4)* | 8.000 |

| Продолжение таблицы 15 | | | | | | |
|------------------------|-----|------------|------------|-----------|----------|-------|
| ОЗv | T15 | 0.2649(3) | 1/2x | 0.5116(4) | 1.35(8)* | 8.000 |
| O4 | B1 | 0.09372(9) | 2x | 0.0708(3) | 0.84(6)* | 8.000 |
| | U1 | 0.09340(6) | 2x | 0.0710(2) | 1.09(4)* | 8.000 |
| | T15 | 0.0929(1) | 2x | 0.0705(4) | 1.09(7)* | 8.000 |
| O5 | B1 | 0.1854(2) | 1/2x | 0.0935(3) | 0.84(6)* | 8.000 |
| | U1 | 0.1852(1) | 1/2x | 0.0929(2) | 1.09(4)* | 8.000 |
| | T15 | 0.1839(2) | 1/2x | 0.0911(4) | 1.11(7)* | 8.000 |
| O6 | B1 | 0.1955(1) | 0.1847(1) | 0.7765(3) | 0.73(5)* | 8.000 |
| | U1 | 0.19573(7) | 0.18542(7) | 0.7767(1) | 0.95(3)* | 8.000 |
| | T15 | 0.1959(2) | 0.1862(2) | 0.7786(3) | 0.94(5)* | 8.000 |
| O7 | B1 | 0.2855(1) | 0.2851(1) | 0.0780(3) | 0.69(5)* | 8.000 |
| | U1 | 0.28549(7) | 0.28535(6) | 0.0786(1) | 0.86(3)* | 8.000 |
| | T15 | 0.2846(2) | 0.2845(1) | 0.0793(3) | 0.88(5)* | 8.000 |
| O8 | B1 | 0.2094(1) | 0.2701(1) | 0.4399(3) | 0.77(5)* | 8.000 |
| | U1 | 0.20941(7) | 0.27007(7) | 0.4398(2) | 0.96(3)* | 8.000 |
| | T15 | 0.2094(2) | 0.2703(2) | 0.4411(3) | 1.03(5)* | 8.000 |
| H | B1 | 0.538(2) | 2x-1 | 0.750(6) | 2.3(12) | 1.000 |
| | U1 | 0.253(3) | 1/2x | 0.394(5) | 1.31(4) | 1.000 |
| | T15 | 0.539(2) | 2x-1 | 0.731(7) | 1.7(11) | 1.000 |

Таблица 16. Длины связей в природных турмалинах шерл-дравитового ряда образцов 3-5 (табл. 4)

| Полиэдр | Связь, (кратность) | Длина связи, Å | | |
|---------|-----------------------|----------------|----------|----------|
| | | B1 | U1 | T15 |
| X | X – O2[3] | 2.501(4) | 2.531(2) | 2.493(3) |
| | – O4[3] | 2.822(3) | 2.803(1) | 2.818(2) |
| | – O5[3] | 2.735(4) | 2.725(2) | 2.736(4) |
| | Среднее | 2.686 | 2.686 | 2.682 |
| Y | Y – O1w[1] | 1.978(4) | 1.986(2) | 1.991(3) |
| | – O2[2] | 1.982(4) | 1.991(1) | 2.019(2) |
| | – O3v[1] | 2.101(5) | 2.124(2) | 2.151(4) |
| | – O6[2] | 1.992(3) | 2.003(1) | 2.021(2) |
| | Среднее | 2.005 | 2.016 | 2.037 |
| Z | Z – O3v[1] | 1.989(4) | 1.991(2) | 1.993(4) |
| | – O6[1] | 1.886(3) | 1.889(1) | 1.901(2) |
| | – O7[1] | 1.951(3) | 1.895(1) | 1.907(2) |
| | – O7[1] | 1.901(3) | 1.956(1) | 1.969(2) |
| | – O8[1] | 1.919(3) | 1.895(1) | 1.899(2) |
| | – O8[1] | 1.895(4) | 1.924(1) | 1.933(2) |
| | Среднее | 1.924 | 1.925 | 1.933 |
| T | – O4[1] | 1.624 | 1.626 | 1.628 |
| | – O5[1] | 1.639 | 1.642 | 1.644 |
| | – O6[1] | 1.606 | 1.607 | 1.602 |
| | – O7[1] | 1.605 | 1.610 | 1.605 |
| | Среднее | 1.619 | 1.621 | 1.620 |

| Продолжение таблицы 16 | | | | |
|------------------------|---------|----------|----------|----------|
| B | -O2 | 1.363(3) | 1.369(3) | 1.361(3) |
| | -O8[2] | 1.379(3) | 1.378(4) | 1.383(3) |
| | Среднее | 1.374 | 1.375 | 1.376 |

Таблица 17. Уточненные по структурным данным формулы природных образцов шерл-дравитового ряда (обр. 3-5, табл.4)

| <i>№ образца</i> | <i>Формула</i> |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 | $(\text{Na}_{0.71}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.26})\times$ $(\text{Al}_{1.65}\text{Mg}_{1.30}\text{Ti}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.01})(\text{Al}_{5.00}\text{Mg}_{1.00})\times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.50}\text{OH}_{0.50})$ |
| 4 | $(\text{Na}_{0.53}\text{Ca}_{0.14}\text{K}_{0.02}\square_{0.31})\times$ $(\text{Mg}_{1.23}\text{Al}_{0.97}\text{Fe}^{2+}_{0.71}\text{Ti}_{0.09})(\text{Al}_{5.45}\text{Mg}_{0.50}\text{Fe}^{3+}_{0.05})\times$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.48}\text{OH}_{0.52})$ |
| 5 | $(\text{Na}_{0.82}\text{Ca}_{0.10}\square_{0.08})\times$ $(\text{Mg}_{1.78}\text{Fe}^{2+}_{0.64}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Ti}_{0.16})\times$ $(\text{Al}_{4.97}\text{Mg}_{0.99}$ $\text{Fe}^{3+}_{0.04})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.83}\text{OH}_{0.17})$ |

3.4 Распределение катионов железа по структурным позициям по данным мессбауэровской спектроскопии

Спектры мессбауэровской спектроскопии турмалинов шерл-дравитовой серии (обр.3-8 табл.4) показали, что во всех случаях кроме образца 5 значительно преобладает двухвалентное железо (Рис 4). К двухвалентному железу в Y позиции относятся дублеты с изомерным сдвигом (Is) ~ 1 (мм/с) и квадрупольным расщеплением (Dq) ~2-2.5 (мм/с) (табл.18). К трехвалентному железу в Z позиции относятся дублеты с Is~0.3-0.5 (мм/с) и Dq<1 (мм/с). Все промежуточные значения разными исследователями трактуются по-разному. Так, второй дублет в образце u1 с Is=1.054 (мм/с) и Dq=1.878 (мм/с) можно трактовать как Fe²⁺ в Z позиции и как Fe²⁺ в Y2 позиции.

Сопоставление данных рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии показало, что двухвалентное железо находится в Y позиции, трехвалентное железо заселяет преимущественно Z позицию, однако встречается и в Y, а Mg и Al разупорядочены по Y и Z позициям (Табл. 15-17 предыдущего раздела).

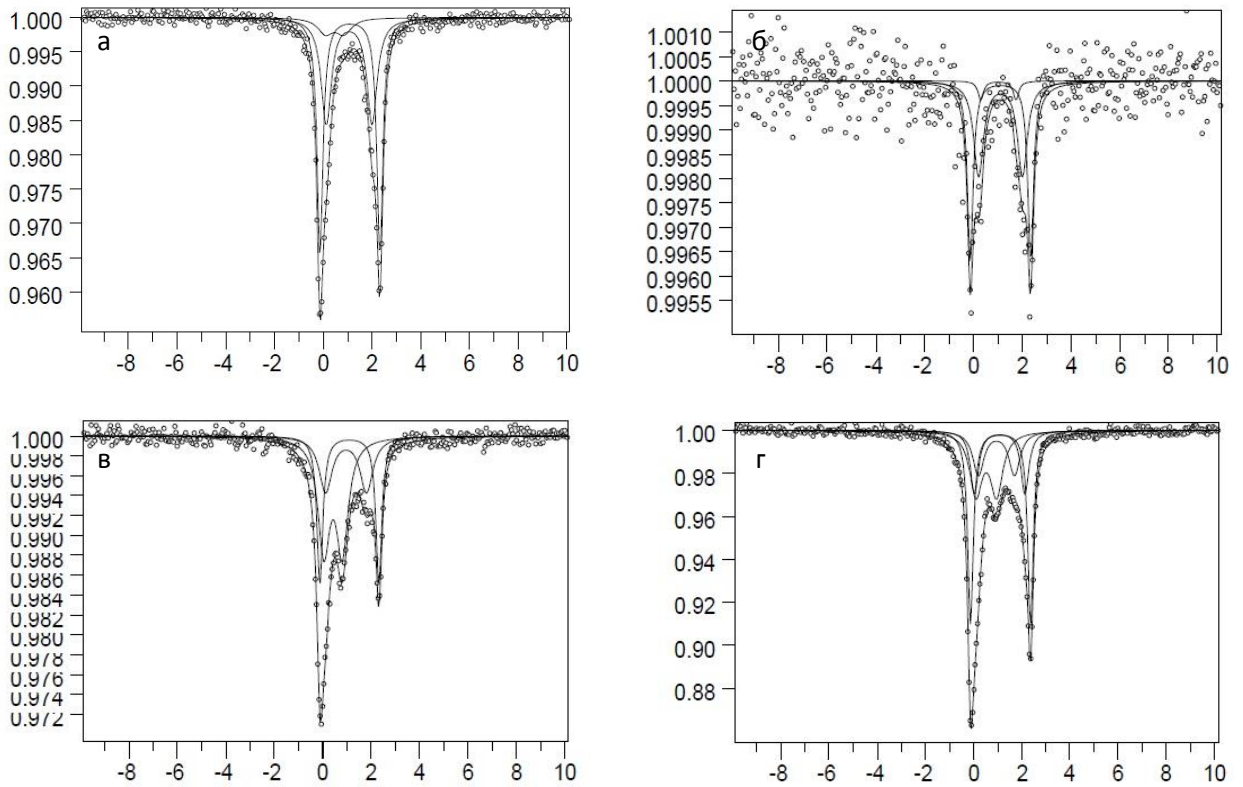


Рисунок 4.

Примеры мессбауэровских спектров турмалинов шерл-дравитового ряда: а – образец 4, б – образец 3, в – образец 5, г – образец 6 (табл.4)

Таким образом, по результатам исследования комплексом методов, природные образцы содержат различное количество железа, от 1 до 18 масс.%. По мессбауэровским, соотношение Fe^{2+} к Fe^{3+} варьирует от образца к образцу. Наибольшее количество трехвалентного железа в образце 5 – почти 45% от Fe_{tot} , наименьшее – в образце 3 (4% от Fe_{tot}). В образце 3 железа всего 1%, поэтому количеством Fe^{3+} в дальнейшем можно пренебречь.

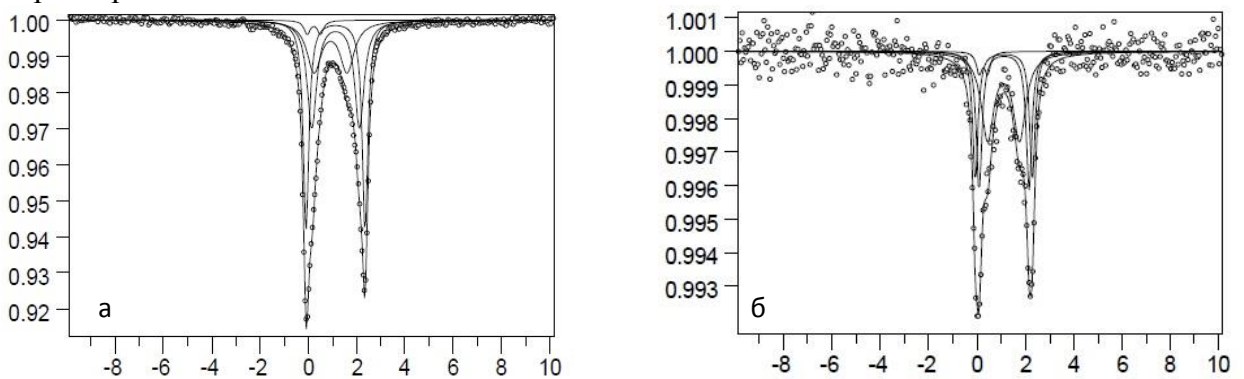


Рисунок 5. . Примеры мессбауэровских спектров турмалинов шерл-дравитового ряда: а – образец 7, б – образец 8

Таблица 18. Характеристика дублетов мессбауэровского спектра и их интерпретация

| Название | № пика | $I_s(\text{mm/s})$ | $Dq(\text{mm/s})$ | $W(\text{mm/s})$ | % от Fe_{tot} | Позиция |
|------------|--------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|
| U1 | 1 | 1.087 | 2.455 | 0.294 | 51.80 | YFe^{2+} |
| | 2 | 1.054 | 1.878 | 0.506 | 39.67 | ZFe^{2+} |
| | 3 | 0.460 | 0.754 | 0.761 | 8.53 | $Y-ZFe^{2n+}$ |
| U2 | 1 | 1.095 | 2.491 | 0.281 | 38.06 | YFe^{2+} |
| | 2 | 0.502 | 0.860 | 0.620 | 26.86 | ZFe^{3+} |
| | 3 | 1.059 | 2.092 | 0.400 | 17.84 | YFe^{2+} |
| | 4 | 0.924 | 1.497 | 0.557 | 17.24 | $Y-ZFe^{2n+}$ |
| T15 | 1 | 1.091 | 2.433 | 0.293 | 29.98 | YFe^{2+} |
| | 2 | 0.955 | 1.688 | 0.646 | 24.66 | $Y-ZFe^{2n+}$ |
| | 3 | 0.418 | 0.762 | 0.590 | 45.36 | ZFe^{3+} |
| B1 | 1 | 1.084 | 2.472 | 0.282 | 49.83 | YFe^{2+} |
| | 2 | 1.087 | 1.793 | 0.485 | 45.20 | ZFe^{2+} |
| | 3 | 0.998 | 1.444 | 0.265 | 4.97 | $Y-YFe^{2n+}$ |
| Dv | 1 | 1.096 | 2.358 | 0.266 | 25.68 | YFe^{2+} |
| | 2 | 1.103 | 2.066 | 0.282 | 29.23 | YFe^{2+} |
| | 3 | 1.080 | 1.319 | 0.633 | 40.73 | ZFe^{2+} |
| | 4 | 0.248 | 0.348 | 0.277 | 4.36 | ZFe^{3+} |
| Shm | 1 | 1.100 | 2.442 | 0.280 | 39.57 | YFe^{2+} |
| | 2 | 1.103 | 1.969 | 0.469 | 33.78 | $Y-ZFe^{2+}$ |
| | 3 | 0.894 | 1.367 | 0.708 | 23.86 | $Y-ZFe^{2-3+}$ |
| | 4 | 0.119 | 0.550 | 0.307 | 2.79 | ZFe^{3+} |

3.5 Фазовые превращения и тепловое расширение Ni-содержащего турмалина по данным порошковой терморентгенографии

Коэффициент теплового расширения по данным порошковой температурной рентгенографии был рассчитан для Ni-содержащего турмалина в интервале температур 30-930°C. Полученные значения хорошо согласуются с коэффициентом теплового расширения по данным монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента (в интервале 17-117°C, Раздел 3.3, табл.19).

Таблица 19. Сопоставление коэффициентов теплового расширения при разных интервалах температур.

| $\alpha \cdot 10^{-6}$ | | $\Delta T^\circ, C$ | | |
|------------------------|--------------|---------------------|--------|--------|
| | | -173-17 | 17-117 | 17-930 |
| α_a | монокристал. | 1.0 | 5.4 | н.д. |
| | порошок | н.д. | 5.5 | 5.5 |
| α_c | монокристал | 7.5 | 10.3 | н.д. |
| | порошок | н.д. | 10.4 | 10.4 |

Параметры и полученные значения тензора теплового расширения по данным монокристалльного анализа и терморентгенографии хорошо согласуются друг с другом (Табл. 19).

Турмалин остается устойчивым до $920 \pm 5^\circ\text{C}$ и окончательно распадается при $975 \pm 10^\circ\text{C}$. Начиная с $920 \pm 5^\circ\text{C}$, образуются фазы разновидности шпинели – кохромита NiAl_2O_4 (Cooley & Reed, 1972) и В-содержащего муллита $\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{0.9}\text{B}_{0.6}\text{O}_{9.4}$ (Lührs et al., 2014). Результаты фазового анализа хорошо согласуются с литературными источниками – муллит также был получен Филатовым с соавторами для шерл-дравитового и шерл-эльбаитового рядов (Филатов и др., 1987).

3.6 Дипольные моменты турмалинов различного состава

3.6.1 Дипольный момент Ni-содержащего турмалина при разных температурах

Дипольные моменты Ni-содержащего турмалина были рассчитаны при температурах -173 , 17 и 117°C . Результаты представлены в таблицах 20, 21.

Таблица 20. Смещение заряда вдоль оси c в различных полиэдрах (l), дипольный момент полиэдров (p), вклад каждого полиэдра в общий дипольный момент (P) при разных температурах и температурное изменение этих параметров ΔT

| T, °K | X | ΔT_X | Y | ΔT_Y | Z | ΔT_Z | T | ΔT_T | B | ΔT_B |
|--------------------------------------------------------------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|
| $l, \text{Å}$ | | | | | | | | | | |
| -173 | 0.20044 | 0.00043 | -0.02439 | 0.00147 | 0.00647 | 0.00164 | -0.03221 | 0.00187 | -0.01002 | 0.00577 |
| 17 | 0.20001 | | -0.02292 | | 0.00811 | | -0.03034 | | -0.00425 | |
| 117 | 0.19496 | | -0.02304 | | 0.01004 | | -0.02912 | | -0.00287 | |
| $p, \text{C} \cdot \text{m} \text{ (на 1 полиэдр)} \cdot 10^{-29}$ | | | | | | | | | | |
| -173 | 0.25657 | 0.00055 | -0.09677 | 0.00584 | 0.02979 | 0.00745 | -0.19999 | 0.01162 | -0.04811 | 0.02769 |
| 17 | 0.25602 | | -0.09093 | | 0.03724 | | -0.18837 | | -0.02042 | |
| 117 | 0.24954 | | -0.09141 | | 0.04617 | | -0.18076 | | -0.01378 | |
| $P, \text{C} \cdot \text{m} \text{ (на 1 ячейку)} \cdot 10^{-29}$ | | | | | | | | | | |
| -173 | 0.76970 | 0.00166 | -0.87092 | 0.05252 | 0.53615 | 0.13409 | -3.59974 | 0.20916 | -0.43296 | 0.24920 |
| 17 | 0.76805 | | -0.81840 | | 0.67024 | | -3.39058 | | -0.18375 | |
| 117 | 0.74863 | | -0.82266 | | 0.83010 | | -3.25374 | | -0.12401 | |

Таблица 21. Дипольные моменты на элементарную ячейку турмалина

| T, °K | -173 | 17 | 117 |
|---------------------------------------------|------|------|------|
| $P_{я}, 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ | 3.60 | 2.95 | 2.62 |

3.6.2 Дипольный момент турмалинов различных составов

Результаты расчета дипольных моментов отдельных полиэдров турмалинов различного состава (обр.3,5 табл.4; табл.8) приведены в таблице 22, общий дипольный момент – в таблице 23.

Таблица 22 Значения дипольных моментов на элементарную ячейку для турмалинов разного состава

| № | Минеральный вид | c , Å | P_{tot} | №ICSD | XY_3Z_6 |
|----|-----------------|---------|-----------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Оленит | 7.0707 | 2.34 | 171883 | $Na_{0.91} Al_{8.622} B_{3.648} Si_{5.352}$ |
| 2 | Оксироссманит | 7.0877 | 3.56 | 171828 | $Na_{0.484} Al_{8.982} B_{3.324} Si_{5.676}$ |
| 3 | Эльбаит | 7.0861 | 3.83 | 36426 | $Na_{0.63} Al_{2.22} Li_{0.54} Mn_{0.21}(Al_6Si_6O_{18})$ |
| 4 | Дареллгенреит | 7.089 | 3.82 | 189129 | $Na_{0.58} (Li_{1.05} Al_{1.95}) Al_6 (Si_6 O_{18})$ |
| 5 | Лиддикоатит | 7.11 | 4.06 | 156719 | $(Ca_{0.79}Na_{0.21})(Al_{0.498} Li_{0.502})_3Al_6 ((Si_{0.97} B_{0.03})_6O_{18})$ |
| 6 | Лучезиит | 7.2149 | 2.46 | 257600 | $Ca_{0.887} Fe_{1.722} Mg_{1.278} Al_{6.186}(Si_6 O_{18})$ |
| 7 | U1 | 7.174 | 4.06 | Наши данные | $(Na_{0.53}Ca_{0.14}K_{0.02}\square_{0.31})(Mg_{1.23}Al_{0.97}Fe_{2+0.71}Ti_{0.09})(Al_{5.45}Mg_{0.50}Fe_{3+0.05})(Si_6O_{18})$ |
| 8 | B1 | 7.233 | 4.44 | Наши данные | $(Na_{0.71}Ca_{0.03}\square_{0.26})(Al_{1.65}Mg_{1.30}Ti_{0.04}Fe_{2+0.01})(Al_{5.00}Mg_{1.00})(Si_6O_{18})$ |
| 9 | Шерл Fe^{3+} | 7.233 | 6.98 | 195580 | $Na_{1.017}(Fe_{3+0.581} Al_{0.419})_3(Fe_{3+0.138} Al_{0.862})_6 (Si_6 O_{18})$ |
| 10 | Шерл Fe^{2+} | 7.148 | 6.78 | 202939 | $Na_{0.55} (Fe_{1.9} Al_{8.3}) Al_6 (B O_3)_3(Si_{5.86} Al_{1.4} O_{18.33})$ |
| 11 | Флюор-шерл | 7.163 | 13.74 | 195580 | $Na_{0.76}Ca_{0.06}(Fe_{0.63}Al_{2.1}Mn_{1.0} Ti_{0.06})_3(Al_{0.96} Mg_{0.04})_6 (Si_{0.96}Al_{0.04} O_3)_6$ |
| 12 | Дравит | 7.2064 | 3.23 | 252454 | $Na Mg_3 (Al_6 Si_6 O_{18})$ |
| 13 | К-Дравит | 7.231 | 3.57 | 196350 | $K_{0.76}Mg_3Al_6(Si O_3)_{5.4}$ |
| 14 | Оксиувит | 7.179 | 3.84 | 196351 | $Ca_{0.64}Mg_{2.61}Al_{6.39}(Si O_3)_6$ |

Таблица 23. Смещение заряда вдоль оси c в различных полиэдрах (l), дипольный момент полиэдров (p), вклад каждого полиэдра в общий дипольный момент (P)

| | № | l , Å | | | | |
|--------|----|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | X | Y | Z | T | B |
| Na, Al | 1 | -0.03677 | 0.038111 | 0.008061 | -0.0326 | -0.01907 |
| | 2 | -0.00142 | 0.006379 | 0.003875 | -0.02817 | -0.02221 |
| Al-Li | 3 | 0.004015 | 0.012294 | 0.007122 | -0.03391 | -0.0232 |
| | 4 | -0.09452 | -0.0025 | -0.00633 | 0.035835 | 0.013422 |
| | 5 | 0.143432 | -0.00754 | 0.00775 | -0.05082 | 0.001612 |
| Fe-Mg | 6 | 0.19182 | 0.010041 | 0.003499 | -0.03849 | -0.0063 |
| | 7 | 0.050457 | -0.01925 | 0.007581 | -0.0339 | -0.00765 |
| | 8 | 0.086237 | -0.02353 | 0.009042 | -0.03332 | -0.01816 |
| | 9 | 0.035273 | -0.01736 | -0.03073 | -0.02812 | -0.01174 |
| | 10 | 0.037646 | -0.03836 | 0.004027 | -0.02734 | -0.0143 |

| Продолжение таблицы 23 | | | | | | |
|---------------------------|----|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 11 | -0.12105 | 0.032162 | -0.31788 | 0.356109 | -0.00788 |
| | 12 | 0.133847 | -0.00424 | 0.009416 | -0.0374 | -0.00589 |
| | 13 | 0.019283 | -0.03567 | 0.018174 | -0.03001 | -0.0188 |
| | 14 | 0.018139 | 0.01096 | 0.008962 | -0.04 | -0.01048 |
| ρ, Кл*м 10 ⁻²⁹ | | | | | | |
| Na, Al | 1 | -0.05353 | 0.182933 | 0.036253 | -0.20296 | -0.09152 |
| | 2 | -0.0011 | 0.029598 | 0.018598 | -0.17788 | -0.1066 |
| Al-Li | 3 | 0.004048 | 0.049964 | 0.034183 | -0.217 | -0.11134 |
| | 4 | -0.08771 | -0.00922 | -0.0304 | 0.229343 | 0.064425 |
| | 5 | 0.41079 | -0.02407 | 0.0372 | -0.3228 | 0.007736 |
| Fe-Mg | 6 | 0.544462 | 0.035183 | 0.016796 | -0.24635 | -0.03024 |
| | 7 | 0.067007 | -0.07341 | 0.035376 | -0.21694 | -0.03673 |
| | 8 | 0.106244 | -0.09701 | 0.040989 | -0.21328 | -0.08714 |
| | 9 | 0.056437 | -0.08332 | -0.1475 | -0.17996 | -0.05636 |
| | 10 | 0.033129 | -0.38606 | 0.019328 | -0.17396 | -0.06862 |
| | 11 | -0.17045 | 0.119899 | -1.50549 | 2.256304 | -0.03782 |
| | 12 | 0.214155 | -0.01357 | 0.045199 | -0.23937 | -0.02825 |
| | 14 | 0.023448 | -0.11415 | 0.087235 | -0.18725 | -0.09024 |
| | 14 | 0.037149 | 0.037351 | 0.043017 | -0.25603 | -0.05031 |
| P, Кл*м 10 ⁻²⁹ | | | | | | |
| Na, Al | 1 | -0.1606 | 1.646398 | 0.651288 | -3.65335 | -0.82371 |
| | 2 | -0.00329 | 0.266384 | 0.333405 | -3.20178 | -0.95939 |
| Al-Li | 3 | 0.012143 | 0.449679 | 0.61394 | -3.90609 | -1.00203 |
| | 4 | -0.26314 | -0.08296 | -0.54682 | 4.12818 | 0.579823 |
| | 5 | 1.232371 | -0.21662 | 0.668226 | -5.81041 | 0.069621 |
| Fe-Mg | 6 | 1.633387 | 0.316645 | 0.300255 | -4.43422 | -0.2722 |
| | 7 | 0.201021 | -0.66067 | 0.635425 | -3.90495 | -0.33058 |
| | 8 | 0.318732 | -0.87306 | 0.737806 | -3.83895 | -0.7843 |
| | 9 | 0.16931 | -0.74992 | -2.6563 | -3.23923 | -0.50724 |
| | 10 | 0.099386 | -3.47458 | 0.346535 | -3.13132 | -0.61759 |
| | 11 | -0.51134 | 1.079095 | -27.0988 | 40.61347 | -0.34039 |
| | 12 | 0.642465 | -0.12211 | 0.81219 | -4.30862 | -0.25424 |
| | 13 | 0.070343 | -1.02738 | 1.568838 | -3.37057 | -0.81219 |
| | 14 | 0.111446 | 0.336163 | 0.77292 | -4.60857 | -0.45279 |

3.7 Пироэлектрические свойства исследованных турмалинов

3.7.1 Определение пироэлектрических свойств динамическим методом

Полученные динамическим методом пироэлектрические коэффициенты находятся в диапазоне 1.3-4.3 γ_з, μКл/м²*К (табл. 24). Из-за неоднородности и блочности пластинок турмалина динамический метод вносит достаточно большую погрешность в измерение

пирокоэффициента. Погрешность метода была рассчитана основываясь на многократных экспериментах с пластинками различного состава (Табл.24), и составляет 0.3-0.7 ~ [$\mu\text{Кл}/\text{м}^2\text{°C}$] (в зависимости от количества проведенных измерений и однородности пластинки по толщине). Сопоставимую с погрешностью прибора ошибку 0.3 [$\mu\text{Кл}/\text{м}^2\text{°C}$] в измерение вносит неоднородность пластинок по толщине.

Пироэлектрический коэффициент природных турмалинов варьирует для пластинок из одного кристалла в пределах погрешности (табл.25).

Таблица 24. Значения пирокоэффициентов, полученные динамическим методом

| № | Состав Y-, Z-позиций | γ , $\mu\text{Кл}/\text{м}^2\text{°K}$ | Число измерений | |
|---|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------|----|
| 1 | Ni, Al | 3 | 15 | |
| 2 | Cu, Al | 4.2 | 15 | |
| 3 | Fe, Mg, Al $\pm\text{Ti}$ | 2.4 | 22 | |
| 4 | | 2.2 | 20 | |
| 5 | | 1 | 1.5 | 14 |
| | | 2 | 2.0 | 13 |
| 6 | | 1 | 2.0 | 10 |
| | | 2 | 2.0 | 8 |
| 7 | | 2.2 | 10 | |
| 8 | | 1 | 1.7 | 14 |
| | | 2 | 1.3 | 10 |
| 9 | | Al-Li | 3.5 | 10 |

Таблица 25. Оценка ср.кв. погрешности определения напряжения и пирокoeffициента в зависимости от толщины образца

| Параметр | Cu | Shm | B1 |
|-------------------------------------|------|------|------|
| d, мм | 0,26 | 4,31 | 1,43 |
| U ₁ , mV | 175 | 16 | 40 |
| U ₂ , mV | 190 | 17 | 51 |
| U ₃ , mV | 185 | 17 | 40 |
| U ₄ , mV | 210 | 10 | 43 |
| U ₅ , mV | 190 | 13 | 51 |
| U ₆ , mV | 200 | 14 | 40 |
| U ₇ , mV | 230 | 14 | 46 |
| U ₈ , mV | 190 | 15 | 48 |
| U ₉ , mV | 185 | 12 | 50 |
| U ₁₀ , mV | 195 | 15 | 48 |
| δ _{U(mV)} | 15,5 | 2,2 | 6,4 |
| δ _{Ucp(mV)} | 4,85 | 0,7 | 2,0 |
| δ _{γ, μКл/м²*К} | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| δ _{γ/γ} | 0,02 | 0,05 | 0,04 |
| 4δ _{γmV} | 0,4 | 0,8 | 0,8 |

3.7.2 Определение пирoeлектрических свойств по структурным данным

По результатам расчета по структурным данным пирокoeffициент Ni-содержащего турмалина (обр.1 табл.4) в интервале -173-17°C равен $21.9 \gamma * 10^{-6}$ Кл/м²°C, а в интервале 17-117°C – $21.1 \gamma * 10^{-6}$ Кл/м²°C, то есть несколько ниже.

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Влияние химического состава и температуры на значение дипольного момента турмалина

Результаты расчетов показали (табл. 22, 23), что наибольший вклад в общий дипольный момент вносит $[TO_4]$ -полиэдр. Дипольный момент магниевых турмалинов зависит от состава X-позиции и может быть пронормирован следующим образом: $Na < K < Ca^{2+}$ (Табл. 23). Для турмалинов ряда эльбаит-оленин ниже дипольного момента турмалинов шерл-дравитового ряда (табл. 23). Это может быть связано с большей величиной параметра c , что влияет на длину вектора смещения l . В железо-магниевых турмалинах заселенность X-позиции катионами Ca^{2+} , W-позиции – ионами O^{2-} влияет на величину дипольного момента, приводя к его уменьшению

В алюминиево-литиевых турмалинах заселенность X- и W-позиций ионами Ca^{2+} и F^- соответственно приводит к увеличению дипольного момента. Для более надежных корреляций необходимо проанализировать более полный массив данных.

В случае Ni-содержащего турмалина расстояние между геометрическим центром и положением катиона в полиэдре (l) в XO_9 -полиэдре во всем интервале температур превышает l других полиэдров в несколько раз (табл.20). Однако, заряд катиона в X-позиции мал относительно других позиций, поэтому дипольный момент XO_9 -полиэдра сопоставим с дипольными моментами TO_4 -тетраэдра и YO_9 -полиэдра, при этом дипольный момент $r_x > r_t > r_y$. Общее соотношение $P_T > P_Y > P_X > P_Z > P_B$, а наибольший вклад в значение дипольного момента на элементарную ячейку вносит TO_4 -тетраэдр.

С температурой общий дипольный момент Ni-содержащего турмалина уменьшается (табл. 21). В интервале температур $-173-17^\circ C$ наибольшему изменению (уменьшению) подверглось расстояние l в BO_3 -треугольнике, тогда как в интервале температур $17-117^\circ C$ больше всего уменьшилось l XO_9 -полиэдра. Наибольший вклад в изменение общего дипольного момента в интервале $-173-17^\circ C$ вносит BO_3 -треугольник, а в интервале $17-117^\circ C$ - TO_4 -тетраэдр.

4.2 Влияние химического состава на значение пироккоэффициента

Измеренные динамическим методом значения пироккоэффициентов турмалинов различных составов были сопоставлены с литературными данными (табл. 2,3) и хорошо с ними. согласуются (табл. 26).

Таблица 26. Характеристики состава турмалинов и их пироэлектрические коэффициенты

| № обр., | ΣMe^{2+} | ΣMe^{3+} | ΣAl^{3+} | $\gamma_z, \mu Kл/м^2 * K$ |
|--------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|
| Таблица 4 | | | | |
| 1 | 2.94 | 6.06 | 6.06 | 3.0 |
| 2 | 1.76 | 7.17 | 7.17 | 4,3 |
| 3 | 2.09 | 6.78 | 6.78 | 2.4 |
| 4 | 2.33 | 6.72 | 6.67 | 2.2 |
| 5 | 2.44 | 6.33 | 5.59 | 1.5, 2.0 |
| 6 | 2.36 | 6.74 | 6.28 | 2.0, 2.0 |
| 7 | 2.21 | 6.69 | 6.41 | 1.9 |
| 8 | 2.67 | 6.32 | 6.21 | 1.3, 1.7 |
| 9 | 0.03 | 7.71 | 7.71 | 3.5 |
| Таблица 2, 3 | | | | |
| S1b/5 | 0.66 | 6.88 | 6.88 | 4.1 |
| S1b/6 | 0.66 | 6.88 | 6.88 | 2.8 |
| S3a | 2.66 | 6.37 | 6.27 | 2.6 |
| S8 | 0.74 | 7.15 | 7.15 | 3.9 |
| S19 | 3.53 | 5.32 | 5.31 | 3.6 |
| S21 | 2.27 | 6.57 | 6.57 | 3.0 |
| S32 | 1.14 | 6.82 | 6.82 | 3.4 |
| S33a | 1.68 | 6.62 | 6.62 | 1.8 |
| S35 | 1.00 | 6.86 | 6.86 | 3.3 |
| S36 | 0.36 | 6.98 | 6.98 | 4.0 |
| S37 | 0.79 | 6.94 | 6.94 | 3.3 |
| S40 | 0.02 | 7.24 | 7.24 | 3.9 |
| S41 | 1.65 | 7.28 | 7.28 | 3.5 |
| S42 | 0.37 | 7.16 | 7.16 | 3.6 |
| S43 | 0.21 | 7.15 | 7.15 | 4.3 |
| S49 | 2.18 | 6.64 | 6.64 | 2.7 |
| S50 | 1.22 | 6.80 | 6.80 | 2.9 |
| XJ1 | 2.55 | 6.19 | 6.14 | 2.1 |
| XJ2 | 2.73 | 6.16 | 6.05 | 1.5 |
| SC1 | 2.39 | 6.39 | 6.25 | 1.7 |
| YN1 | 2.55 | 6.28 | 6.11 | 1.6 |
| HB-1 | 2.32 | 6.82 | 6.51 | 5.0 |

Были выявлены зависимости пирокоэффициента от содержания двухвалентных (обратная) и трехвалентных (прямая) катионов (рис.6,7, соответственно). Последнее в первую очередь связано с содержанием катионов Al^{3+} (рис.8).

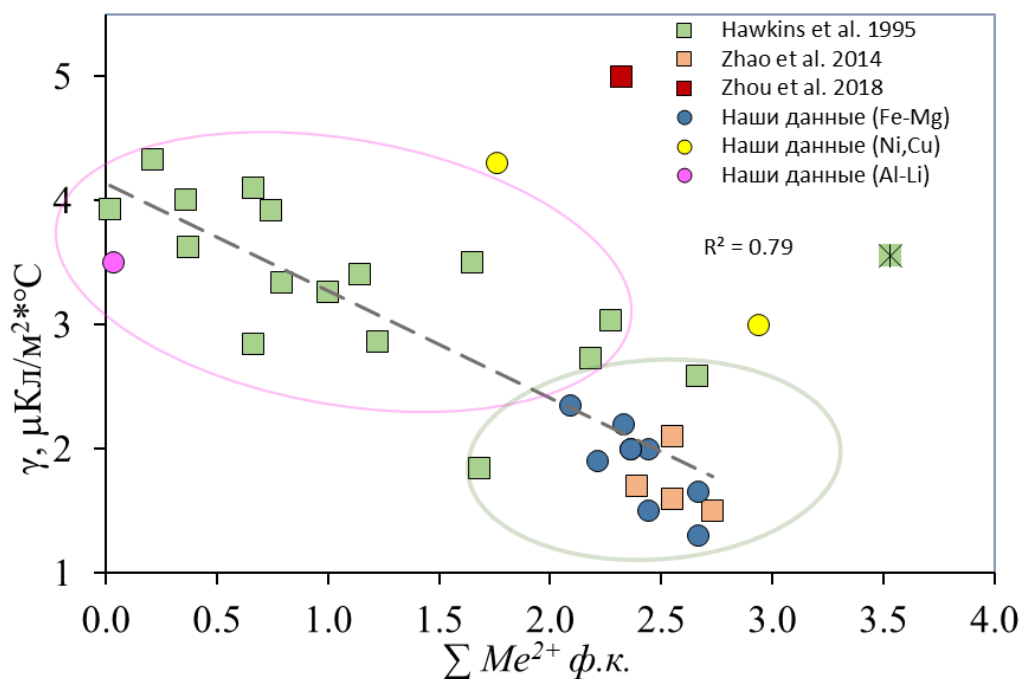


Рисунок 6. Зависимость пироэлектрического коэффициента от содержания Me^{2+} . Звездочкой показан образец с большим содержанием Ca^{2+} в X-позиции (Hawkins et al., 1995), отклоняющийся от выявленной зависимости и не принимавшийся во внимание при расчетах. Розовым выделены Li-турмалины, зеленым – Fe-Mg турмалины

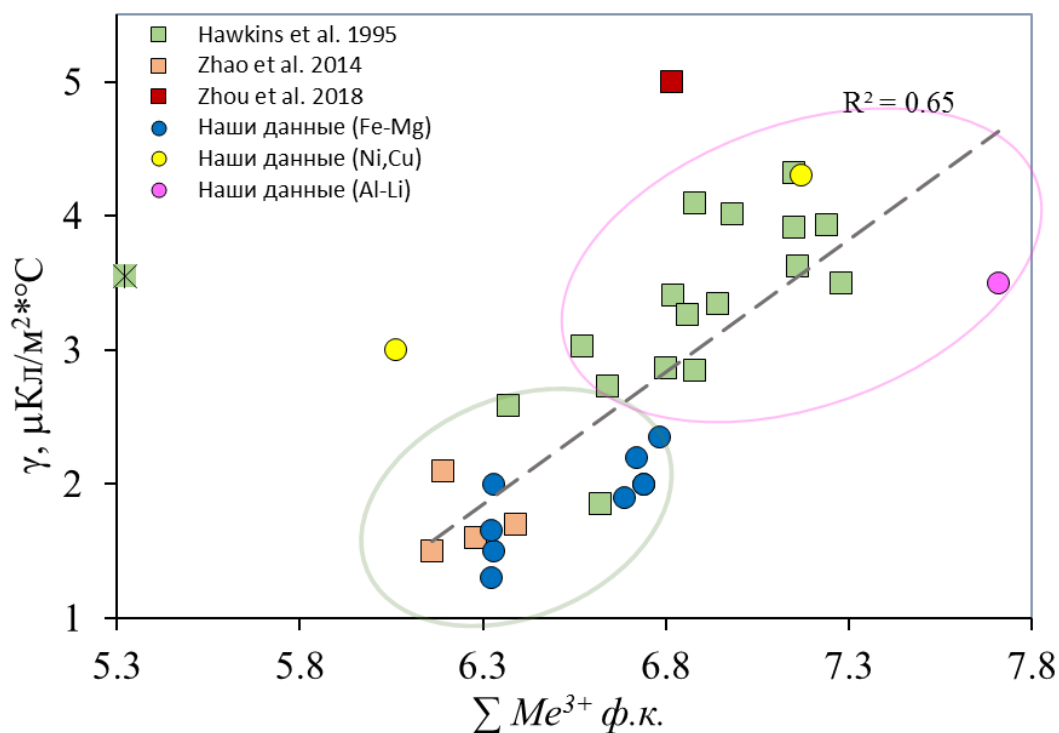


Рисунок 7. Зависимость пироэлектрического коэффициента от содержания Me^{3+} . Звездочкой показан образец с большим содержанием Ca^{2+} в X-позиции (Hawkins et al., 1995), отклоняющийся от выявленной зависимости и не принимавшийся во внимание при расчетах. Розовым выделены Li-турмалины, зеленым – Fe-Mg турмалины

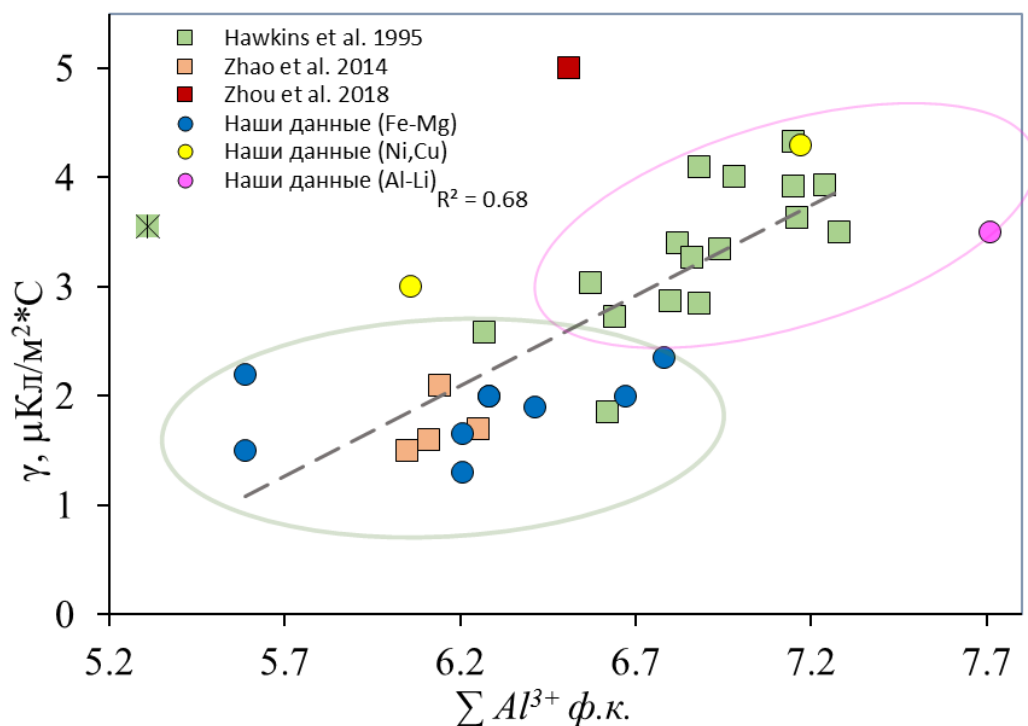


Рисунок 8. Зависимость пироэлектрического коэффициента от содержания Al^{2+} . Звездочкой показан образец с большим содержанием Ca^{2+} в X-позиции (Hawkins et al., 1995), отклоняющийся от выявленной зависимости и не принимавшийся во внимание при расчетах. Розовым выделены Li-турмалины, зеленым – Fe-Mg турмалины

Все изученные образцы турмалина (табл. 2,3, 27) кроме S19 (отмечен на рис. из работы Хокинс с соавторами (Hawkins et al., 1995) относятся к Na-турмалинам. Позиция X образца S19 заселена Ca^{2+} на 0.7, а значения пирокоэффициента не вписываются в общую корреляцию с химическим составом (рис. 7-9, образец со звездочкой). Можно предположить, что на значения пирокоэффициента в турмалинах влияет не только заселенность Y- и Z-позиций, но и заселенность X-позиции. Это предположение частично подтверждается изменениями в структуре Ni-содержащего турмалина, рассмотренными в следующем разделе.

4.3 Термическое поведение и свойства Ni-содержащего турмалина

Уточнение кристаллической структуры Ni-содержащего турмалина при температурах -173, 17, 117°C позволило установить, что с повышением температуры линейно увеличиваются параметры a , c . Из межатомных расстояний наиболее сильно увеличиваются расстояния $\langle X-O \rangle$ (рис.9) и $X-O1$ (рис.10), а также параметр анизотропного

смещения $[XO_9]$ -полиэдра $u3z_x$ (табл. 27, рис.11). Это указывает на то, что изменения в позиции X-катиона вносят существенный вклад в изменение дипольных моментов и, следовательно, пьезоэлектрических коэффициентов Ni-содержащего турмалина.

Это предположение подтверждается тем, что, как было показано в разделе 4.2, самые значительные температурные изменения в смещении катиона из геометрического центра (l) происходят в X-позиции. Величина l в $[XO_9]$ -полиэдре уменьшается с температурой. Таким образом, согласно полученным данным, уменьшение пьезоэлектрического коэффициента Ni-турмалина связано с уменьшением дипольного момента, в первую очередь за счет смещений катиона в X-позиции.

Таблица 27. Температурные изменения Ni-содержащего турмалина

| $T, ^\circ K$ | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $X-O_{av}$ | $X-OI$ | $P_c, 10^{-29} \text{ Клм}$ | $\gamma_{st}, 10^{-6} \text{ C/m}^2 \text{ K}$ | $\alpha_a * 10^{-6}$ | $\alpha_c * 10^{-6}$ |
|---------------|---------------|---------------|------------|--------|-----------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| -173 | 15.868(1) | 7.159(1) | 2.683 | 3.763 | 3.6 | 21.9 ₁₀₀₋₂₉₀ 21.1 ₂₉₀₋₃₉₀ | 1.0 ₁₀₀₋₂₉₀ 5.5 ₂₉₀₋₉₀₀ | 7.5 ₁₀₀₋₂₉₀ 10.4 ₂₉₀₋₉₀₀ |
| 17 | 15.872(1) | 7.169(1) | 2.685 | 3.773 | 3.0 | | | |
| 117 | 15.880(1) | 7.176(1) | 2.691 | 3.785 | 2.6 | | | |

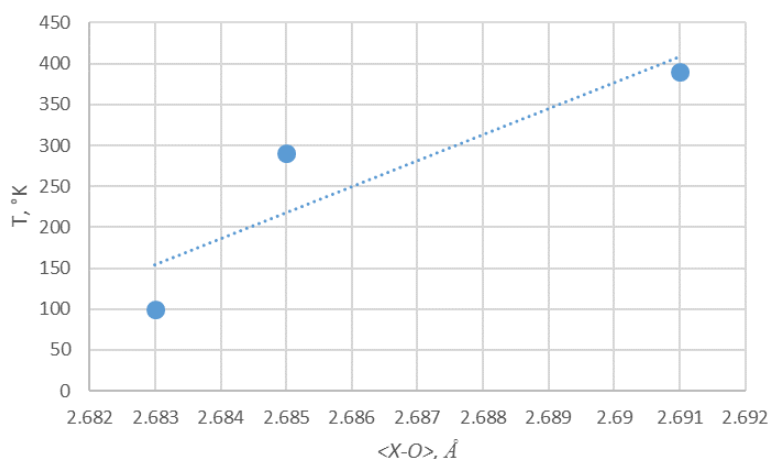


Рисунок 9. Изменение расстояния $\langle X-O \rangle$ Ni-содержащего турмалина с температурой

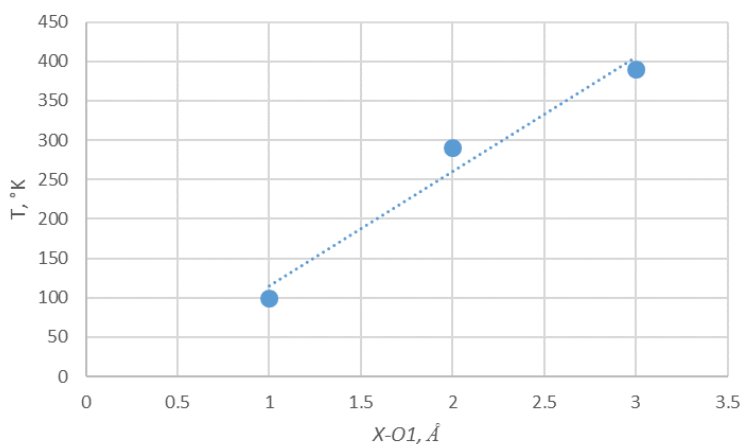


Рисунок 10. Изменение расстояния $X-OI$ Ni-содержащего турмалина с температурой

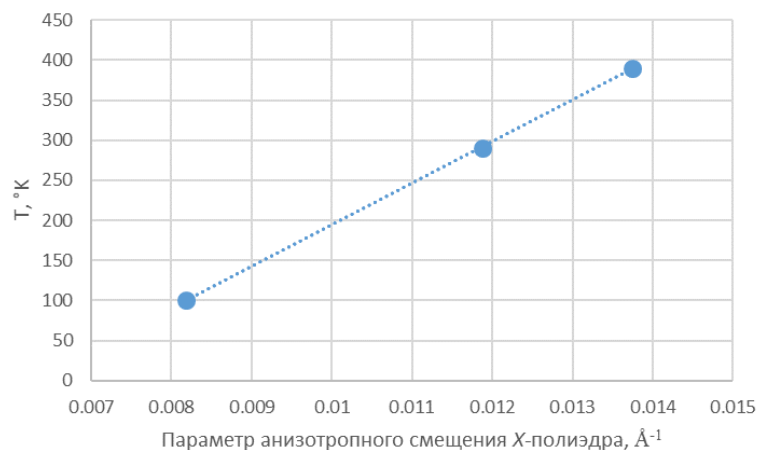


Рисунок 11. Изменение расстояния параметр анизотропного смещения $[XO_9]$ -полиэдра u_{33x} с температурой

Пирокоэффициенты, полученные структурным методом, значительно превосходят пирокоэффициенты, измеренные динамическим методом, а также многие литературные данные (Hawkins et al., 1995; Zhao et al., 2014). Однако, структурные измерения соответствуют значениям, полученным тем же методом зарубежными соавторами (Shan et al., 2019). Причины несоответствия результатов расчета значений пирокоэффициента этими двумя методами требуют дальнейшего анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сводятся к следующему

1. Динамическим методом проведены измерения пирозлектрического коэффициента для 7 природных турмалинов и двух синтетических (Cu и Ni) турмалинов.

Показано, что диапазон значений измеренных пироккоэффициентов турмалинов составляет 1.3-4.2 γ_3 ($\mu\text{Кл/м}^2\cdot\text{К}$). Выявлена прямая зависимость между значением пироккоэффициента и содержанием трехвалентных катионов, в первую очередь Al^{3+} и обратная – с содержанием двухвалентных катионов (Mg, Fe, Ni, Cu).

2. Рассчитаны дипольные моменты турмалинов различного состава.

Проанализирован вклад в общий дипольный момент дипольных моментов отдельных полиэдров и величины смещения катионов от геометрического центра полиэдров.

Показано, что в случае Ni-турмалина дипольные моменты отдельных полиэдров подчиняются следующему соотношению $P_T > P_Y > P_X > P_Z > P_B$. Наибольший вклад в общий дипольный момент вносят кремниевые тетраэдры.

3. Изучены термическое поведение и свойства Ni-содержащего турмалина.

Проведено уточнение кристаллической структуры при температурах 100, 290, 390°K. Показано, что максимальные температурные изменения связаны со смещением X-позиции. Это привело к увеличению среднего расстояния в $[\text{XO}_9]$ -полиэдре а также параметра анизотропного смещения u_{33x} X-катионов и межатомного расстояния X-O1, параллельных вектору поляризации.

Изучено тепловое расширение в интервале температуре -137-900°С, определены коэффициенты тензора теплового расширения. Полученные значения тепловых коэффициентов хорошо согласуются с литературными данными.

Рассчитаны дипольные моменты для температур 100, 290, 390°K и определен пирозлектрический коэффициент, значения которого в 7 раз превышают значения, полученные динамическим методом.

4. Верифицирована методика измерения пирозлектрического отклика турмалинов на малых образцах динамическим методом.

Показано, что для измерения пирозлектрического коэффициента с относительной погрешностью не более 2% толщина образцов не должна превышать ~ 0.5 мм. Требованиям химической однородности и отсутствия микроблочности удовлетворяют образцы природных турмалинов, площадь которых, не превышает 30 мм^2 . Установленная эмпирически оптимальная частота измерения пироотклика составляет 10 Гц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаврилова, Н. Д. (1965). Исследование температурных зависимостей пироэлектрических коэффициентов кристаллов статистическим методом. *Кристаллография*, 10(3), 346–350.
- Гаврилова, Н. Д., Данилычева, М. Н., Новик, В. К. (1989). *Пироэлектричество* (Новое в жи). Москва: Знание.
- Гладкий, В. В., Желудев, И. С. (1965). Методы и результаты исследования пироэлектрических свойств некоторых монокристаллов. *Кристаллография*, 10(1), 63–67.
- Золотарев, А. А. (1996). Ювелирный и коллекционный турмалин с памира (кристалломорфология, окраска, кристаллохимия). *ЗВМО*, (4), 32–46.
- Скригитиль, А. М. (1989). Геологические критерии оценки миароловых пегматитов с драгоценными камнями в Музкол-Рангкульском районе Центрального Памира. In *Тезисы докладов Второго Всесоюзного геммологического совещания*. (pp. 47–48). Черноголовка.
- Филатов, С. К., Горская, М. Г., Болотникова, Н. И. (1987). Термические деформации и фазовые превращения в турмалинах. *Изв. АН СССР. Неорганические Материалы*, 23(4), 594–599
- Andreozzi, G. B., Bosi, F., & Longo, M. (2008). Linking M²⁺ssbauer and structural parameters in elbaite-schorl-dravite tourmalines. *American Mineralogist*, 93(4), 658–666. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2721>
- Aurisicchio, C., Ottolini, L., & Pezzotta, F. (1999). Electron- and ion-microprobe analyses, and genetic inferences of tourmalines of the foitite-schorl solid solution, Elba Island (Italy). *European Journal of Mineralogy*, 11(2), 217–226. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/2/0217>
- Bačík, P., Uher, P., Dikej, J., & Puškelová. (2018). Tourmalines from the siderite-quartz-sulphide hydrothermal veins, Gemeric unit, western Carpathians, Slovakia: crystal chemistry and evolution. *Mineralogy and Petrology*, 112(1), 45–63. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0500-8>
- Bosi, F. (2008). Disordering of Fe²⁺ over octahedrally coordinated sites of tourmaline. *American Mineralogist*, 93(10), 1647–1653. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2722>
- Bosi, F., Andreozzi, G. B., Federico, M., Graziani, G., & Lucchesi, S. (2005). Crystal chemistry of the elbaite-schorl series. *American Mineralogist*, 90(11–12), 1784–1792. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1827>
- Bosi, F., & Lucchesi, S. (2004). Crystal chemistry of the schorl-dravite series. *European Journal of Mineralogy*, 16(2), 335–344. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0335>
- Bosi, F., & Lucchesi, S. (2007). Crystal chemical relationships in the tourmaline group: Structural constraints on chemical variability. *American Mineralogist*, 92(7), 1054–1063. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2370>
- Cooley, R. F., & Reed, J. S. (1972). Equilibrium Cation Distribution in NiAl₂O₄, CuAl₂O₄, and ZnAl₂O₄ Spinels. *Journal of the American Ceramic Society*, 55(8), 395–398. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11320.x>
- Donnay, B. Y. G. (1974). Structural Mechanism of Pyroelectricity in Tourmaline Boguslawski 's theory. *New York*, (c), 927–932.

- Ertl, A., Kolitsch, U., Dyar, M. D., Hughes, J. M., Rossman, G. R., Pieczka, A., ... Tillmanns, E. (2012). Limitations of Fe²⁺ and Mn²⁺ site occupancy in tourmaline: Evidence from Fe²⁺- and Mn²⁺-rich tourmaline. *American Mineralogist*, 97(8–9), 1402–1416. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4028>
- Ertl, A., Vereshchagin, O. S., Giester, G., Tillmanns, E., Meyer, H. P., Ludwig, T., ... Frank-Kamenetskaya, O. V. (2015). Structural and chemical investigation of a zoned synthetic Cu-rich tourmaline. *Canadian Mineralogist*, 53(2), 209–220. <https://doi.org/10.3749/canmin.1400078>
- Ertl, Andreas, Rossman, G. R., Hughes, J. M., London, D., Wang, Y., O’Leary, J. A., ... Tillmanns, E. (2010). Tourmaline of the elbaite-schorl series from the Himalaya Mine, Mesa Grande, California: A detailed investigation. *American Mineralogist*, 95(1), 24–40. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3271>
- Fereeduddin, Kirmani, I. R., & Gupta, S. (2010). Low-Al tourmalines of ‘oxy-dravite’-povondraite series from Cu-Au deposit of Chagri area, Salamber-Ghatol belt, Aravalli Supergroup, Rajasthan. *Current Science*, 99(7), 933–938.
- Ferrow, E. A. (1994). Mossbauer effect study of the crystal chemistry of tourmaline. *Hyperfine Interactions*, 91, 689–695.
- Filip, J., Bosi, F., Novák, M., Skogby, H., Tuček, J., Čuda, J., & Wildner, M. (2012). Iron redox reactions in the tourmaline structure: High-temperature treatment of Fe³⁺-rich schorl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86, 239–256. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.02.031>
- García-Sánchez, T., Muscat, A., Leray, I., & Mir, L. M. (2018). Pyroelectricity as a possible mechanism for cell membrane permeabilization. *Bioelectrochemistry*, 119, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2017.10.007>
- Hawkins, K. D., Mackinnon, I. D. R., & Schneeberger, H. (1995). Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline. *American Mineralogist*, 80(5–6), 491–501.
- Henry, D. J., Novák, M., Hawthorne, F. C., Ertl, A., Dutrow, B. L., Uher, P., & Pezzotta, F. (2011). Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 96(5–6), 895–913. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3636>
- Jiang, K., Sun, T., Sun, L., & Li, H. (2006). Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 18(6), 1221–1225. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(06\)60066-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(06)60066-1)
- Korovushkin, V. V., Kuzmin, V. I., & Belov, V. F. (1979). PHYSICS [CHEMISTRY Mossbauer Studies of Structural Features in Tourmaline of Various Genesis, 220, 209–220.
- Langreiter, T., & Kahlenberg, V. (2004). TEV. University of Innsbruck, Austria.
- Lühns, H., Soellradl, S., King, S. P., Hanna, J. V., Konzett, J., Fischer, R. X., & Schneider, H. (2014). Ambient and high-pressure synthesis, composition, and crystal structure of B-mullites. *Crystal Research and Technology*, 49(1), 21–31. <https://doi.org/10.1002/crat.201300210>
- Lussier, A. ., Hawthorne, F. C., Herwig, S., Abdu, Y., Aguiar, P. M., Michaels, V. K., & Kroecker, S. (2009). Mushroom elbaite from the Kat Chay mine , Momeik , near Mogok , Myanmar : II . Zoning and crystal growth, 72(October 2008), 999–1010. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.5.999>
- Nakamura, T., & Kubo, T. (1992). Tourmaline group crystals reaction with water. *Ferroelectrics*, 137(1), 13–31. <https://doi.org/10.1080/00150199208015933>

- Ni, H., Li, L., & Li, H. H. (2008). Tourmaline ceramic balls stimulate growth and metabolism of three fermentation microorganisms. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24(5), 725–731. <https://doi.org/10.1007/s11274-007-9529-x>
- Nye, J. F. (1957). *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Clarendon Press.
- Ogorodova, L. P., Melchakova, L. V., Kiseleva, I. A., & Peretyazhko, I. S. (2012). Thermodynamics of natural tourmalines - Dravite and schorl. *Thermochimica Acta*, 539, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.008>
- Pieczka, A., & Kraczka, J. (2004). Oxidized tourmalines – a combined chemical, XRD and Mössbauer study. *European Journal of Mineralogy*, 16(2), 309–321. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0309>
- Ralph, J. (1993). Mindat.org. Retrieved from <https://www.mindat.org>
- Rozhdestvenskaya, I. V., Setkova, T. V., Vereshchagin, O. S., Shtukenberg, A. G., & Shapovalov, Y. B. (2012). Refinement of the crystal structures of synthetic nickel- and cobalt-bearing tourmalines. *Crystallography Reports*, 57(1), 63–69. <https://doi.org/10.1134/S106377451106023X>
- Ruan, D., Zhang, L., Zhang, Z., & Xia, X. (2003). Structure and Properties of Regenerated Cellulose / Tourmaline Nanocrystal Composite Films. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 367–373.
- Shan, Y., Zhou, G., Chen, K., Zhao, C., Shen, K., Liu, H., ... Hao, M. (2019). More superior pyroelectric performance of synthesized dravite by high-pressure solid-state method. *AIP Advances*, 9(3). <https://doi.org/10.1063/1.5088874>
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32(2), 751–767.
- Tokumura, M., Tawfeek Znad, H., & Kawase, Y. (2006). Modeling of an external light irradiation slurry photoreactor: UV light or sunlight-photoassisted Fenton discoloration of azo-dye Orange II with natural mineral tourmaline powder. *Chemical Engineering Science*, 61(19), 6361–6371. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.05.038>
- Walenta, K., & Dunn, P. J. (1979). Ferridravite, a new mineral of the tourmaline group from Bolivia. *American Mineralogist*, 64, 945–948. Retrieved from http://www.minsocam.org/ammin/AM64/AM64_945.pdf
- Wang, Y., Yeh, J. T., Yue, T., Yao, R., & Shen, X. (2006). Surface modification of superfine tourmaline powder with titanate coupling agent. *Colloid and Polymer Science*, 284(12), 1465–1470. <https://doi.org/10.1007/s00396-006-1510-y>
- Xia, M., Hu, C., & Zhang, H. (2006). Effects of tourmaline addition on the dehydrogenase activity of *Rhodospseudomonas palustris*, 41, 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.05.012>
- Yeredla, R. R., & Huifang, X. (2008). Incorporating strong polarity minerals of tourmaline with semiconductor titania to improve the photosplitting of water. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(2), 532–539. <https://doi.org/10.1021/jp076824l>
- Zhao, C. C., & Liao, L. B. (2012). Mössbauer spectroscopic study of Fe-Mg tourmalines with different Fe contents. *Science China Earth Sciences*, 55(9), 1489–1493. <https://doi.org/10.1007/s11430-012-4385-4>
- Zhao, C. C., Liao, L. B., & Xing, J. (2014). Correlation between intrinsic dipole moment and

pyroelectric coefficient of Fe-Mg tourmaline. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 21(2), 105–112. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0872-2>

Zhou, G., Liu, H., Chen, K., Gai, X., Zhao, C., Liao, L., ... Shan, Y. (2018). *The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature*. *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 744). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.064>