

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТУРМАЛИНА

© 2019 г. Т. В. Сеткова^{а,*}, В. С. Балицкий^{а,**}, Ю. Б. Шаповалов^{а,***}

^а Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432 Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4
e-mail: *setkova@iem.ac.ru; **balvld@iem.ac.ru; ***shap@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2019 г.

Турмалин, являющийся широко распространенным минералом в природе и одним из наиболее популярных драгоценных камней и перспективным пьезоэлектриком, до сих пор не производится в искусственных условиях. При росте монокристаллов турмалина возникают проблемы, связанные с его сложным химическим составом, высокой химической устойчивостью в гидротермальных растворах и низкой скоростью роста. В статье приводятся обзорные данные о работах по синтезу турмалина за последнее время и результаты, полученные в ИЭМ РАН.

Ключевые слова: турмалин, гидротермальный синтез, устойчивость, эксперимент, фазообразование
DOI: 10.31857/S0016-752564101064-1078

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы турмалина характеризуются разнообразием состава и устойчивостью в широком интервале термодинамических условий, они являются ярким примером кристаллических твердых растворов с высокой изоморфной емкостью. Обобщенная кристаллохимическая формула турмалина $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3VW$, где X — Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , вакансия; Y — Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ , Al^{3+} ; Z — Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ; T — Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} ; V — OH^- , O^{2-} ; W — OH^- , O^{2-} , F^- (Henry et al., 2011). Благодаря изо- и гетеровалентному изоморфизму, проявленному во всех кристаллографических позициях, и широкому полю P – T -устойчивости, в супергруппе турмалина в настоящее время насчитывается более 30 минеральных видов (Henry, Dutrow, 2018; Ertl et al., 2018); кроме того, получено значительное количество синтетических аналогов (Setkova et al., 2011; London, 2011; Рождественская и др., 2012; Vereshchagin et al., 2015).

Турмалин встречается во многих эндогенных месторождениях и нередко относится по распространенности к породообразующим минералам в гранитах, метасоматитах и метаморфических породах. Широкие вариации химического состава турмалина, часто из одного и того же месторождения, делают его хорошим индикатором изменения физико-химических условий минералообразующих процессов (P – T – $f(O_2)$)

(Dutrow, Henry, 2011). Изучение устойчивости этого минерала имеет практический интерес для прогноза месторождений промышленно ценных металлов — Au, Ag, Cu, Pb, Zn, U, Mo, Zn, Sn, W и др. (Taylor, Slack, 1984; McArdle et al., 1989; Jiang et al., 1998; Yavuz et al., 1999, и др.).

Интерес к выращиванию монокристаллов турмалина связан с проблемой получения новых перспективных пьезо- и пироэлектрических материалов. В первой половине прошлого столетия, до разработки промышленной технологии выращивания пьезокварца, природный турмалин использовали в различных радио- и акустоэлектронных устройствах. Пьезоэлектрические константы турмалина выше, чем у кварца, поэтому использование его в пьезотехнике позволяет существенно повысить чувствительность аппаратуры. В ряде сверхточных и специальных приборов до сих пор используются чистые, бездефектные кристаллы природного турмалина. Помимо этого, турмалин благодаря своей разнообразной и полихромной окраске и высокой твердости издавна находит широкое использование в ювелирной промышленности. В последнее время появляются публикации о возможном применении турмалина в области экологии (Wang et al., 2012), медицины (Leonard et al., 2011) и даже в строительной индустрии (Wang et al., 2015). Все это определяет актуальность искусственного получения кристаллов турмали-

на — минерала с уникальными физико-химическими свойствами.

РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ И ВЫРАЩИВАНИЮ ТУРМАЛИНА

В связи с уникальностью турмалина уже в начале прошлого века ряд исследователей начали проявлять интерес к синтезу его кристаллов. Одним из первых получил мельчайшие (до 5 мкм) кристаллы Фрондель (Frondel et al., 1947) путем нагревания стекла из расплавленного турмалина в водном растворе магнезиальных и щелочных боратов в бомбах высокого давления до 400–500 МПа. Сrostки турмалина (сотые доли мм) были синтезированы из смеси кремнезема, глинозема, буры, K_2SiF_6 , железа и магнезии при нагревании в присутствии воды при температуре 500°C и давлении 50 МПа в течение 7 дней (Michel-Levy, 1953). Мелкие (до 0.2 мм) бесцветные кристаллы турмалина оленитового состава были синтезированы в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ (Rosenberg et al., 1986). Позднее исследователи начали усложнять вышеуказанную турмалинообразующую систему, добавляя или изменяя компоненты системы (табл. 1) с целью изучения устойчивости турмалина и его изоморфных замещений.

Возможность роста кристаллов турмалина на затравку была показана еще в 60–90-х годах прошлого столетия (Емельянова, 1960; Воскресенская и др., 1968, 1973, 1975; Каргальцев, 1984, Goerne et al., 1999). В Институте геологии и минералогии СО РАН была проведена работа

по изучению условий кристаллизации Al–Mg и Al–Fe турмалина в системе $Al_2O_3-MgO(FeO)-SiO_2-H_3BO_3-HCl-NaOH-H_2O$ при температуре 600°C и давлении около 130 МПа. Синтез турмалина осуществлялся в золотых ампулах как в виде спонтанных кристаллов, так и на затравках природного эльбаита (Lebedev et al., 1988; Taran et al., 1993, Vereshchgin et al., 2015). И.Е. Воскресенской помимо изучения особенностей кристаллизации турмалина при взаимодействии ряда минералов, турмалиновых стекол и оксидов соответствующего состава с бор-фторидными, бор-хлоридными и бор-фтор-хлоридными растворами при температурах 400–800°C и давлении 100–800 МПа также был разработан метод выращивания цветных (Fe, Mg, Co, Ni, Mn, Cr и др.)-содержащих разновидностей турмалина. Наибольший нарост (до 3 мм) на затравку наблюдался у Co-турмалина. Особенности метода, разработанного И.Е. Воскресенской, являются очень высокие *P–T*-параметры и высококонцентрированные растворы, требующие использования дорогостоящего оборудования и материалов. В работе (Goerne et al., 1999) получен нарост на затравку до 0.6 мм дравитового состава, а также разработан двухкамерный метод синтеза турмалина. Особенность этого метода состоит в разделении питательного (шихтового) материала по так называемым камерам. В процессе растворения вещества создается градиент концентраций компонентов в камерах, и происходит кристаллизация. Позднее этот метод широко использовали исследователи для получения турмалина при высоких температурах

Таблица 1. Синтез турмалина в различных системах

Система	Авторы работы, год
$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl(HF)$	Rosenberg, Foit, 1986; Ekambaram, 1986; Schreyer et al., 2000; Marler et al., 2002; Ertl et al., 2012; Kutzschbach et al., 2017
$Na_2O-FeO(MgO)-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl(HF)$	Rosenberg, Foit, 1986; Ekambaram, 1986; Lynch, 1997; Goerne et al., 1999
$K_2O-FeO(MgO)-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl(HF)$	Зарайский и др., 1989; Dutrow et al., 1999, Ertl et al., 2012; Berryman et al., 2015, 2016
$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl$	Goerne et al., 2000
$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$	Kutzschbach et al., 2017
$AgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl$	London et al., 2006
$NH_4-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl$	Wunder et al., 2015
$Na_2O-MeO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl(HF)$, где <i>Me</i> — Mg, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Cu	Воскресенская, Иванова, 1975; Taran et al., 1993; Setkova et al., 2011; London, 2011; Рождественская и др., 2012, Vereshchagin et al., 2015

и в особенности давлениях до 4 ГПа (Berryman et al., 2014, 2016).

Исходя из многочисленных предшествующих работ по синтезу, можно констатировать, что турмалин кристаллизуется в широком интервале температур (400–800°C) и давлений (70–800 МПа) с использованием стекол турмалинового состава, смеси оксидов, входящих в состав турмалина, а также за счет минералов и пород, содержащих оксиды кремния и алюминия (табл. 2). В России в настоящее время различными аспектами минералогии и кристаллохимии турмалина занимается ряд исследователей (Рождественская и др., 2008; Zagorsky et al., 2016; Бортников и др., 2008; Baksheev et al., 2014; Vereshchagin et al., 2018), однако основные направления этих работ не связаны напрямую с получением турмалина и его синтетических аналогов.

В последнее десятилетие работы по изучению устойчивости и возможности синтеза кристаллов турмалина и его синтетических аналогов ведутся в Институте экспериментальной минералогии РАН. В представленной статье приводятся основные результаты по устойчивости турмалина и фазообразованию в опытах по его синтезу в гидротермальных растворах различного состава в диапазоне температур 400–750°C и давлений 100–150 МПа (Сеткова и др., 2009а). На основе полученных результатов были подобраны условия для синтеза на затравку кристаллов турмалина, содержащие (Fe, Mg, Ni, Co, Cr, Cu)-элементы, Ga- и Ge-содержащих турмалинов и тонкокристаллического турмалина (Setkova et al., 2011; Сеткова и др., 2017).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводили в борных, бор-щелочных, фторидных, хлоридных, бор-фторидных, бор-хлор-фторидных

и бор-хлоридных гидротермальных растворах в интервале температур 400–750°C и давлений 100–150 МПа (табл. 3). Для опытов использовали автоклавы объемом 20, 50 и 200 см³, изготовленные из титанового и хромоникелевого сплавов. Для высоких температур и высококонцентрированных растворов применяли золотые вкладыши внутренним объемом 2 и 10 см³. Эксперименты проводили в изотермических и термоградиентных условиях в шахтных электрических печах сопротивления с использованием стандартных термоизмерительных приборов (TYP 01 T4, TYP R3, Thermodat-25M1). Давление задавали коэффициентом заполнения автоклава и оценивали по *P–V–T*-диаграммам для чистой воды или близких по составу растворов (Наумов, 1971; Wagner, Pruss, 2002). В результате было проведено около 70 экспериментов по изучению устойчивости, 60 опытов по выращиванию кристаллов турмалина на затравку, содержащих катионы Co, Ni, Fe, Mg, Cr, Cu, 30 — по синтезу Ga-, Ge-, (Ga,Ge)-содержащих турмалинов и 30 — по синтезу тонкокристаллического турмалина. Далее будут рассмотрены особенности методик каждой серии опытов.

Устойчивость турмалина и фазообразование в опытах по его синтезу

Экспериментальные исследования по изучению устойчивости и особенностей кристаллизации турмалина проводили в интервале температур 400–750°C и давлений 100–150 МПа (табл. 3). Для приготовления растворов использовали химические реактивы H₃BO₃, NaOH, NH₄F, NaCl и FeCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, CuCl₂·6H₂O. Труднорастворимые в воде реактивы (Na₂B₄O₇, AlF₃, LiF) помещали в необходимом количестве непосредственно на дно автоклава, полагая, что они полностью растворятся при *P–T*-параметрах опытов. Для выяснения возможности кристаллизации на затравку в каж-

Таблица 2. Шихта, используемая при синтезе турмалина

Состав шихты	Авторы работы, год
Стекла турмалинового состава	Frondel et al., 1947; Smith, 1949; Robbins, Yoder, 1962; Wodara, Schreyer, 2001
Смеси оксидов и соединений, входящих в состав турмалина	Michel-Levy, 1953; Taylor, Terrel, 1967; Tomisaka, 1968; Воскресенская, Штернберг, 1973, 1975; Ekambaram, 1985; Rosenberg et al., 1986; Лебедев, Каргальцев, 1988; Vorbach, 1989; Taran et al., 1993; Goerne, Franz, 2000; Goerne et al., 2001; Marler et al., 2002; London, 2006; London, 2011; Ertl et al., 2012
Минералы или породы, содержащие оксиды кремния и алюминия	Frondel, 1957; Воскресенская, Барсукова 1968; Зарайский, 1989; Morgan, London, 1989; Fuchs et al., 1998; Goerne, Franz, 1999; Kahlenberg, Velickov, 2000

Таблица 3. Обобщенные условия проведения экспериментов по синтезу турмалина

Растворы	Состав раствора	Схема опыта, (рис. 1)	Интервал температур, °С	Материал автоклава и рамки
Борные	5–30 мас.% H_3BO_3	I, II	400–700	Ti, Cr-Ni
Бор-щелочные	5–30 мас.% H_3BO_3 4 мас.% NaOH 0.1 г/мл $Na_2B_4O_7$	I, II, III	500–550	Cr-Ni
Фторидные	5 мас.% NH_4F 10 мас.% LiF	I, II	550–750	Cr-Ni
Бор-фторидные	4–5 мас.% NH_4F + 5–30 мас.% H_3BO_3 0.1 г/мл AlF_3 + 15–20 мас.% H_3BO_3	I, II, III	500–700	Cr-Ni
Бор-хлор-фторидные	0.1 г/мл AlF_3 + 18 мас.% H_3BO_3 + 0.01 г/мл NaCl	I, II	600–650	Cr-Ni
Хлоридные	10–20 мас.% NaCl	I	400–500	Ti
Бор-хлоридные	5–10 мас.% NaCl + 5–30 мас.% H_3BO_3 + 5–40 мас.% $FeCl_2 \cdot 6H_2O$	I, II	400–500	Ti
	5–10 мас.% NaCl + 5–30 мас.% H_3BO_3 + 5–40 мас.% $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 5–10 мас.% NaCl + 5–30 мас.% H_3BO_3 + 5–40 мас.% $CoCl_2 \cdot 6H_2O$		500–700	Au

Примечания. Интервал давлений 100–150 МПа.

дом опыте присутствовали затравочные кристаллы эльбаита из Малханского месторождения (Забайкалье). Затравки размером от $1 \times 3 \times 5$ мм до $3 \times 9 \times 15$ мм вырезали перпендикулярно оптической оси. Затем подвешивали в верхней (более холодной) и нижней (более горячей) зонах автоклава на металлических рамках (рис. 1). В зависимости от P – T -параметров опытов и состава растворов (табл. 3) рамки изготавливали из золотой, железной, титановой проволоки или проволоки из хромоникелевого сплава. Разница

температур между верхним и нижним торцами автоклава составляла 50°C .

В опытах использовали различные виды шихты: природный турмалин (эльбаит или шерл), смесь из обломков монокристаллов кварца и корунда или смесь из оксидов или гидроксидов, взятых в соотношениях, близких по стехиометрии к турмалину. Шихту засыпали на дно автоклава. Помимо шихты, в ряде экспериментов в автоклав помещали монокристаллический стержень кварца (рис. 1, схема II) или подвешивали монокристаллические стержни кварца и корунда вместе с верхней турмалиновой затравкой (рис. 1, схема III). Продолжительность опытов составляла от 10 до 40 суток.

(Co, Ni, Fe, Mg, Cr, Cu)-содержащие турмалины

Эксперименты по выращиванию турмалинов на затравку, содержащих элементы (Co, Ni, Fe, Cu), проводили в водных бор-хлоридных растворах в интервале температур 400 – 700°C и давлении до 150 МПа. Источником кобальта, никеля, меди, железа служили кристаллогидраты хлоридов соответствующих элементов, концентрация которых в исходном растворе достигала 30 мас.%. Концентрацию борной кислоты варьировали от 5 до 20 масс.%, хлорида натрия — от 5 до 15 масс.%. Эксперименты по выращиванию (Ni, Fe, Cr, Mg)-содержащих турмалинов

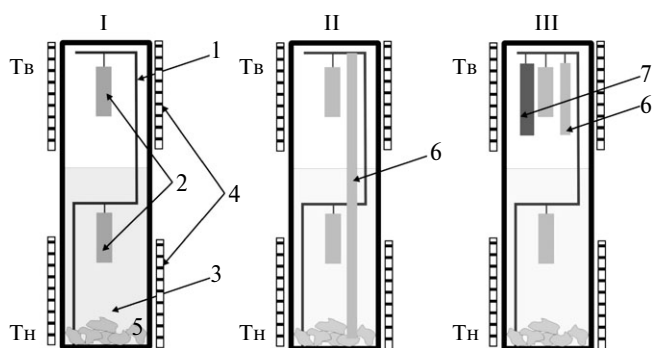


Рис. 1. Схема опытов: 1 — металлическая рамка; 2 — затравочные кристаллы; 3 — раствор; 4 — верхний и нижний нагреватели; 5 — шихта (природный турмалин или обломки монокристаллов кварца и корунда, или смесь из турмалинообразующих оксидов или гидроксидов); 6 — монокристаллический кварцевый стержень; 7 — монокристаллический корундовый стержень.

на затравку проводили в водных бор-фторидных растворах ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$). Источником никеля, железа, хрома, и магния служили металлы или оксиды соответствующих элементов. Концентрацию борной кислоты задавали от 5 до 20 мас.%. В первом случае содержание элементов-металлов в турмалине можно было варьировать, задавая различные концентрации кристаллогидратов хлоридов. В случае использования металлов или оксидов металлов как источников Y-элементов (предположительно заселяющих более крупный YO_6 октаэдр) в турмалине их содержание определялось в основном значением растворимости соответствующих соединений в бор-фторидных растворах. В обоих случаях в качестве затравок использовались призматические монокристаллы турмалина эльбаитового состава из Малханского месторождения (Забайкалье), которые размещали в верхней и нижней зонах автоклава (рис. 1, схема I). Питательной шихтой служила смесь из монокристаллов кварца и корунда, взятых в соотношениях, близких по стехиометрии к турмалину. В некоторых экспериментах присутствовала разделительная диафрагма, которая размещалась в центральной зоне автоклава. Продолжительность опытов составляла от 14 до 21 суток.

Ga- и Ge-содержащие турмалины

Опыты проводили в борных (10–20 мас.% H_3BO_3), бор-фторидных (10–20 мас.% $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4$ мас.% NH_4F) и бор-щелочных (10–20 мас.% $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4$ мас.% NaOH) растворах. В качестве шихтового материала использовали смеси, приготовленные из тонкозернистых порошков синтетического кварца и корунда с добавками оксидов галлия и/или германия. Состав смеси был близкий по стехиометрии к турмалину. Эти смеси использовали как для синтеза тонкокристаллического турмалина спонтанного зарождения, так и выращивания его монокристаллов на затравку. Затравки и шихту располагали в автоклаве по схеме I (рис. 1). Продолжительность опытов составляла от 14 до 21 суток.

Тонкокристаллические турмалины

Основной целью этой части работ, было определить условия синтеза, при которых будет получена однородная тонкокристаллическая фаза турмалина заданного состава и дисперсности. Такие требования необходимо соблюсти к исходным продуктам для разработки методики получения тонкокристаллического материала для пьезоэлектрической керамики и текстур. Помимо этого, в этой части работы изучали влияние

состава раствора и шихты на спонтанную кристаллизацию турмалина. В качестве исходной шихты были выбраны измельченные монокристаллы кварца и корунда (фракция 5 мм), смесь из аморфных оксидов кремния и алюминия и их сочетания, взятые в соотношениях, близких по стехиометрии к составу оленита. Отношение массы навески шихты к объему автоклава оставалось постоянным и равнялось 1/10. Экспериментальные исследования по выяснению возможности синтеза тонкокристаллического турмалина проводили в борных (H_3BO_3), бор-хлоридных ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl}$ и $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaCl} + \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и бор-фторидных ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$) гидротермальных растворах при температурах (500–550°C) и давлениях (до 100 МПа). Продолжительность опытов составляла от 8 до 14 суток.

Поскольку до настоящего времени не создана полноценной теории, позволяющей провести количественное описание процесса массовой кристаллизации (Ларичев и др., 2006), приближенная качественная оценка эффективности спонтанной кристаллизации проводилась с учетом количества образованных кристаллов (Кузьмин, 1958) и степени растворения шихты.

Методы исследования

Морфологию фаз, полученных в опытах, изучали с помощью бинокулярной лупы, поляризационного микроскопа и электронного сканирующего микроскопа CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) TPPT. Для реконструирования морфологии идеализированных кристаллов использовали снимки большого увеличения под электронным микроскопом, которые далее обрабатывали с помощью программы shape72 (<http://www.shapesoftware.com>). Состав новообразованных кристаллических фаз определялся с помощью электронно-зондового микроанализа на цифровом сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA x-sight и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700. Идентификацию фаз проводили на основе порошковых рентгенограмм, снятых на дифрактометры АДП2-01 и Bruker D8-Advance.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивость турмалина и фазообразование в опытах по его синтезу

Борные и борно-щелочные растворы. В результате экспериментов было показано, что тур-

малин (при использовании его в качестве шихты и затравок) в слабокислых борных растворах (с концентрацией борной кислоты от 6 до 30 мас.%) при температурах 400–600°C и давлениях до 150 МПа ведет себя крайне инертно. Добавление в эльбаитовую шихту кварца (рис. 1, схема II) не вносит изменения в характер растворения и переноса эльбаита, также как присутствие эльбаита не влияет на интенсивность растворения и переотложения кварца. В растворах с концентрацией борной кислоты от 12 до 30 мас.% при использовании в качестве шихты монокристалльного кварца и корунда, затравочный эльбаит и шихта замещаются тонкой пленкой Fe-содержащего турмалина черного цвета с вакансией в позиции X (табл. 4). Кроме того, в шихте и на поверхности шихтового корунда образуются правильно ограниченные мелкие призматические кристаллики аналогичного состава (рис. 2а).

Турмалин становится неустойчивым при добавлении щелочного компонента (NaOH) в раствор борной кислоты. В случаях использования его в качестве шихты при температуре 550°C и давлении 100 МПа затравки и шихта замещаются хорошо сформированными кристаллами альбита (рис. 2б). На поверхности шихты, помимо альбита, образовывались натролит и анальцит, которые, вероятно, кристаллизовались в процессе закалки автоклава. В аналогичном растворе, но с шихтой, состоящей из кварца и корунда, наблюдается рост турмалина (до 200 мкм) на затравку. При отключении и охлаждении автоклава на поверхности выросшего слоя образуется корочка, состоящая из мельчайших кристалликов альбита. Среди продуктов опытов обнаружены кристаллики турмалина спонтанного зарождения, размером до 50–100 мкм. Наросший слой характеризуется высоким содержанием натрия и железа (табл. 4).

Фторидные и бор-фторидные растворы. Во фторидных растворах при температуре 600°C турмалин неустойчив и интенсивно растворяется с образованием по крайней мере двух тонкокристаллических фаз — кварца и топаза, покрывающих поверхность эльбаитовой шихты и затравочных кристаллов (рис. 2в). Наиболее заметное растворение эльбаитовой затравки и шихты наблюдается в опытах с раствором 10 мас.% LiF, причем растворение сопровождается образованием сростков мелких (десятые и сотые доли мм), хорошо сформированных кристалликов кристобалита и закалочного каолинита. В опытах с теми же растворами, но при использовании

в качестве шихты кварца и корунда, наблюдается интенсивная перекристаллизация кварца с образованием сростков его кристаллов размером до 1 мм.

В растворах 4 и 5 мас.% NH_4F + 10 мас.% H_3BO_3 при температурах 600 и 750°C, давлении 100 МПа и при использовании турмалиновой шихты поверхность затравок и шихты покрывается тонкокристаллической фазой кремнезема и правильно сформированными кристаллами AlF_3 , блокирующими как растворение, так и рост турмалина (рис. 2г). Однако в растворах 4 мас.% NH_4F + 5–30 мас.% H_3BO_3 , но при использовании шихты, состоящей из кварца и корунда, наблюдается интенсивная кристаллизация турмалина как в виде кристаллов спонтанного зарождения, так и на затравку. Наросший слой характеризуется высокими содержаниями железа и никеля (табл. 4). Количество кристаллов спонтанного зарождения увеличивается с увеличением концентрации борной кислоты. Так, например, в опыте с раствором 4 мас.% NH_4F + 5 мас.% H_3BO_3 спонтанных кристаллов практически не наблюдается, и нарост на затравку незначительный (0.1 мм). Наибольший выросший слой (0.7 мм), образованный в бор-фторидных растворах, установлен в опытах с раствором 4 мас.% NH_4F + 30 мас.% H_3BO_3 . Следует отметить, что в этом случае кварц и корунд находились в верхней и нижней зонах автоклава (рис. 1, схема III). В опытах по схеме I (рис. 1, схема I) массовая спонтанная кристаллизация также наблюдалась в вышеуказанном растворе, при этом нарост на затравку составляет 0.5 мм, шихтовой материал израсходован более чем на 60%.

В растворах 18 мас.% H_3BO_3 с добавлением AlF_3 из расчета 0.1 г/мл при температуре 650°C при использовании в качестве шихты шерла с добавкой кварца эльбаитовая затравка замещается фторидом алюминия. Одновременно в шихте совместно с фторидом алюминия образуются другие фторсодержащие фазы, такие как топаз, криолит и фторсодержащий еремеевит (рис. 2д). Еремеевит образуется как в виде сростков, так и отдельных кристаллов размером до 1.5 мм и имеет насыщенный голубой цвет.

Бор-хлор-фторидные растворы. Добавление в раствор 18 мас.% H_3BO_3 + AlF_3 небольшого количества NaCl (0.01 г/мл) приводит к росту на затравку изумрудно-зеленого турмалина с толщиной выросшего слоя 0.7 мм. Появление этой окраски связано с высоким содержанием никеля и хрома в новообразованном турмалине (табл. 4). Рост на затравку сопровождается обра-

Таблица 4. Химический состав синтезированных турмалинов, мас. %

Растворы	Разно- видность турмалина	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	FeO	MgO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	CoO (CuO)	NiO	F	Σ	ΣV ₂ O ₃ , Li ₂ O, H ₂ O и др.	Окраска	Нарос- ший слой, мм
борные	Fe- турмалин	37.94	0.06	39.06	0.00	14.73	0.00	0.00	0.00	0.04	0.08	0.00	0.89	0.00	92.80	7.20	черная	0.3
	Ga- турмалин	33.03	0.00	27.32	14.50	7.19	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	5.01	0.00	87.50	12.50	черная	0.1
	Ga, Ge- турмалин	27.74	0.63	21.62	20.77	9.49	0.00	1.63	0.00	0.00	0.00	1.65	0.00	0.00	83.53	16.47	черная	0.1
бор- щелочные	Fe- турмалин	32.58	0.07	41.48	0.00	12.79	0.00	0.00	0.04	0.04	3.13	0.00	0.55	0.00	90.68	9.32	черная	0.2
	Ga- турмалин	32.28	0.00	18.79	21.09	8.32	0.00	0.00	0.00	0.00	1.54	0.00	6.58	0.00	88.62	11.38	черная	0.15
бор- фторидные	Fe, Ni- турмалин	39.55	0.09	34.71	0.00	3.89	0.00	0.00	0.01	0.20	0.15	0.00	3.80	5.60	88.00	12.00	зеленая	0.7
	Mg- турмалин	35.59	0.00	38.03	0.00	0.00	6.46	0.00	0.00	2.52	0.88	0.00	0.00	1.53	85.01	14.99	зеленая	0.05
бор-хлор- фторидные	Ni, Cr- турмалин	35.50	0.67	28.71	0.00	0.27	0.00	0.00	10.02	0.07	2.18	0.00	15.70	2.16	95.28	4.72	изумрудно- зеленая	0.5
	Со- турмалин	32.98	0.46	37.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	1.93	15.14	0.00	0.00	88.48	11.52	малиновая	2
бор- хлоридные	Ni- турмалин	32.76	0.56	37.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	1.29	0.00	11.96	0.00	84.10	15.90	бледно- зеленая	0.2
	Fe- турмалин	33.82	0.00	38.52	0.00	11.60	0.00	0.00	0.00	0.06	1.90	0.00	1.29	0.00	87.19	12.81	черная	0.15
Эльбаитовая заправка	Cu- турмалин	38.32	0.00	25.60	0.00	4.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.29 (CuO)	2.74	0.00	79.91	20.09	голубая	0.01
		40.70	0.00	40.88	0.00	0.08	0.00	0.00	0.04	1.32	1.53	0.00	0.00	0.40	84.95	15.05	розовая	-

Примечания. Погрешность анализов составляет ~0.5 мас. %, содержание титана в турмалинах связано с незначительной коррозионной рамкой и стенок автоклава в гидротермальных растворах.

зованием кристалликов турмалина спонтанного зарождения того же состава, что и выросший слой (табл. 4). Помимо этого, в шихте были обнаружены правильно сформированные кристаллики корунда (рис. 2е), а на обломках турмалиновой шихты — следы роста новообразованного (Ni,Cr)-содержащего турмалина.

Хлоридные и бор-хлоридные растворы. В растворе 20 мас.% NaCl при температуре 470°C, давлении 100 МПа при использовании в качестве шихты эльбаита на поверхности затравок образуются правильно сформированные кристаллы содалита (рис. 2ж). В том же растворе с добавкой 20 мас.% H₃BO₃, при использовании в шихте

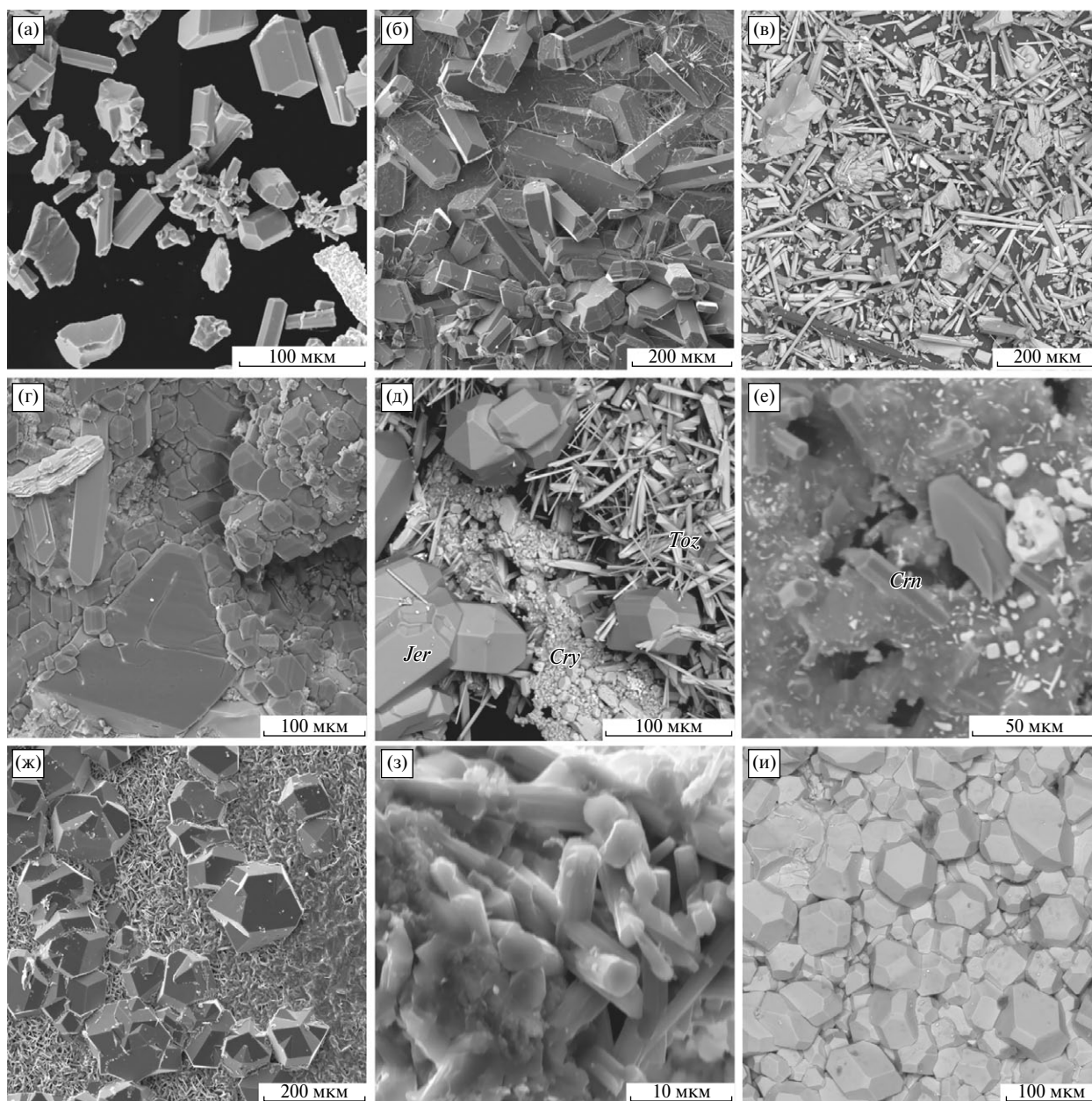


Рис. 2. СЭМ-изображения фаз, образованных в опытах по выяснению устойчивости турмалина: а — турмалин шерлового состава (раствор 20 мас.% H₃BO₃, T = 600°C, P = 100 МПа); б — альбит на поверхности шихты (раствор 4 мас.% NaOH + 20 мас.% H₃BO₃, T = 550°C, P = 100 МПа); в — топаз (4 мас.% NH₄F, T = 600°C, P = 100 МПа); г — фторид алюминия на поверхности затравки (раствор 4 мас.% NH₄F + 20 мас.% H₃BO₃, T = 550°C, P = 100 МПа); д — топаз (Toz), криолит (Cry) и еремеевит (Jer) (раствор 20 мас.% H₃BO₃ + 0.1 г/мл AlF₃, T = 650°C, P = 100 МПа); е — корунд (Crn) на поверхности шихты (раствор 20 мас.% H₃BO₃ + 0.1 г/мл AlF₃ + 0.01 г/мл NaCl, T = 650°C, P = 100 МПа); ж — содалит (раствор 20 мас.% NaCl); з — еремеевит (раствор 5 мас.% NaCl + 20 мас.% H₃BO₃ + 30 мас.% CoCl₂·6H₂O, T = 450°C, P = 100 МПа); и — Со-борацит (раствор 5 мас.% NaCl + 20 мас.% H₃BO₃ + 50 мас.% CoCl₂·6H₂O, T = 450°C, P = 100 МПа).

аморфного глинозема вместо корунда выпадали мелкие кристаллы еремеевита (рис. 2з), а рост турмалина не происходил. Вероятно, это связано с высокой активностью в растворе алюминия за счет более высокой растворимости аморфного глинозема по сравнению с кварцем. В аналогичных условиях, в опытах с шихтой, состоящей из оксидов кремния, алюминия и железа, образуются мелкие сростки (до 50 мкм) кристаллов шерла. В растворах, приготовленных на основе борной и соляной кислот с добавкой FeO, при использовании шихты из кварца и корунда образуется небольшой нарост (50 мкм) Fe-содержащего турмалина, в то же время с добавкой Fe₂O₃ кристаллизации турмалина не происходит, и образуются гематит.

В борных растворах кристаллогидратов хлоридов кобальта, никеля, железа и меди (табл. 4) рост турмалина на затравку происходит только в тех опытах, в которых в качестве шихты использовались монокристалльные корундовые и кварцевые стержни, помещенные на дно автоклава. Помимо монокристалльного нароста, на затравочных кристаллах и шихте наблюдается кристаллизация многочисленных мелких (30–150 мкм) кристалликов турмалина спонтанного зарождения. Их состав не отличается от состава наростшего слоя (табл. 4). В растворах с концентрацией кристаллогидратов хлоридов более 40 мас.% в опытах при температуре 450°C нароста на затравку также не наблюдается; вместо него на поверхности затравочных кристаллов и шихты образуются правильно ограниченные кристаллики борацитов ($Me_6B_{14}O_{26}Cl_2$, где *Me* — Co, Ni, Fe, Cu) (рис. 2и). В опытах при температуре 650°C образование борацитов происходит при еще более высоких концентрациях

кристаллогидратов хлоридов в растворе (от 60 мас.% и выше). Ранее в работе (Воскресенская и др., 1973) было отмечено, что турмалин кристаллизуется совместно с борацитом при температуре 750°C и давлении 200 МПа в растворах с концентрацией 80 мас.% кристаллогидратов хлоридов *Me*-элементов. Это свидетельствует о смещении поля образования борацита в область сверхвысоких концентраций хлорида кобальта в исходном растворе с увеличением температуры.

(Co, Ni, Fe, Mg, Cr, Cu)-содержащие турмалины

В бор-хлоридных растворах кобальта, никеля, хрома и железа происходит рост на затравку Co-, Ni-, Fe-, Cu-содержащих (рис. 3) и полихромного (Co, Ni, Cr)-содержащего турмалинов, при этом максимальная толщина наростшего слоя (до 2 мм) наблюдается для Co-содержащего турмалина. Для него была установлена зависимость содержания кобальта и толщины наростшего слоя от исходной концентрации хлорида кобальта в растворе (рис. 4). Для установления зависимости рассчитывали среднее значение содержания кобальта в наростшем слое, поскольку он распределяется неравномерно, уменьшается от границы с затравкой к периферии наростшего слоя. Вероятно, это связано с тем, что в начальную стадию кристаллизации в растворе был избыток кобальта и дефицит кремния и алюминия. При дальнейшем росте этот дефицит компенсировался за счет растворения шихтового кварца и корунда и понижения концентрации кобальта в растворе (Сеткова и др., 2009б). Окраска кристаллов Co-содержащего турмалина также зависит от содержания в нем кобальта. Ее интен-

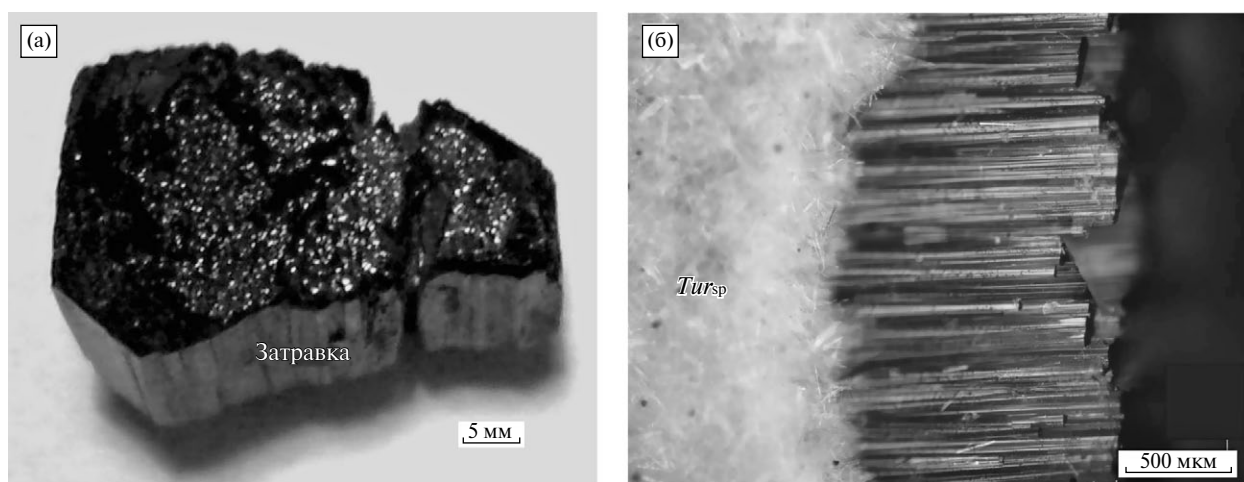


Рис. 3. Наросший слой Co-содержащего турмалина, образованный на грани {0001} эльбаитовой затравки, б — увеличенное изображение: *Tur_{sp}* — спонтанные кристаллы Co-содержащего турмалина.

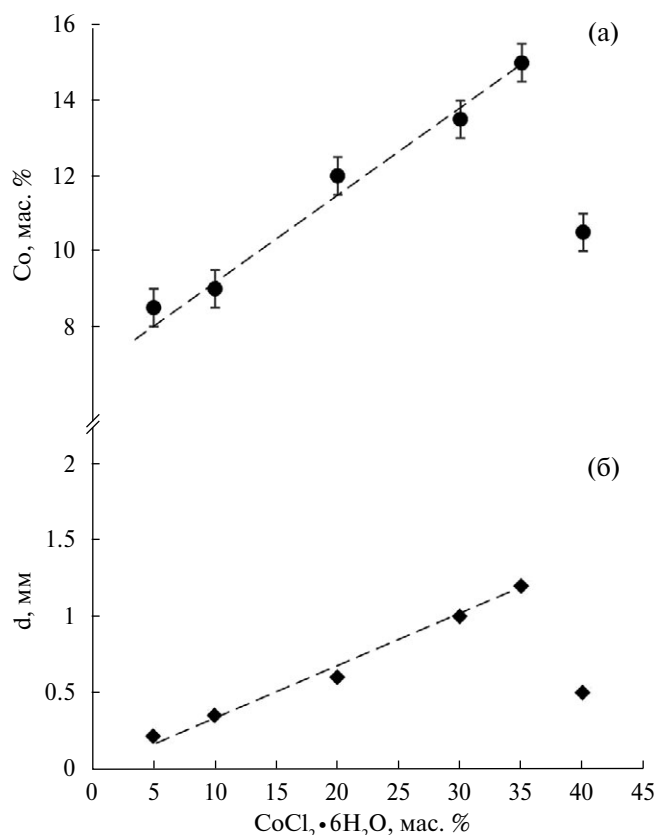


Рис. 4. Зависимость толщины нарощенного слоя (d) Со-турмалина и содержания в нем кобальта от исходной концентрации $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе.

сивность меняется от бледных до насыщенных малиново-бордовых тонов с увеличением содержания кобальта в составе турмалина.

Наросший слой Ni-содержащего турмалина имеет ярко-зеленую окраску, Cu-содержащего — голубую, а Fe-содержащего — черную. Окраска полихромного (Co, Ni, Cr)-содержащего турмалина меняется с розовой на зеленую со сменой преимущественного содержания в его составе Co на Ni, Cr.

Нарост на затравку Fe-содержащего турмалина был также получен в растворах борной кислоты, бор-щелочных ($\text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$) и бор-фторидных ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_3\text{BO}_3$) растворах, наибольшее содержание железа наблюдалось в кристаллах, полученных в растворах борной кислоты. Небольшой нарост буро-зеленого цвета на затравку (до 0.1мм) Mg-содержащего турмалина с содержанием магния (6.46 мас.% MgO) был получен в бор-фторидных растворах ($\text{CaF}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$) при добавлении оксида магния в шихту, состоящую из кварца и корунда. В бор-фторидных растворах ($\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_3\text{BO}_3$) также на затравке образуется зеленый Fe, Ni-содержащий

турмалин, а в бор-хлор-фторидных — изумрудно-зеленый Ni, Cr-содержащий.

Для монокристалльного роста на затравку характерен типичный регенерационный шероховатый рельеф на грани моноэдра $\{+0001\}$ в виде тесно примыкающих друг к другу пирамид $\{10\bar{1}1\}$. Максимальная скорость до 0.05 мм/сут гранями тригональной пирамиды $\{10\bar{1}1\}$ в направлении $[+0001]$ установлена у Со-содержащего турмалина. На грани $\{-0001\}$ новообразованный слой отсутствует, что может быть связано с очень низкой скоростью роста турмалина в этом направлении. При этом повышение температуры до 600°C приводит к заметному увеличению скорости роста грани призмы $\{11\bar{2}0\}$ до 0.01 мм/сут по сравнению с опытами при температуре 450°C , когда она практически не росла.

Ga- и Ga,Ge-содержащие турмалины

В результате опытов с использованием борных растворов на поверхности эльбаитовой затравки, ориентированной параллельно грани пинакоида $\{+0001\}$, получены наросты Ga- и Ga,Ge-содержащего турмалина с содержанием $\text{Ga}_2\text{O}_3 \sim 14.50$ мас.% и $\text{Ga}_2\text{O}_3 \sim 21.50$ мас.%, $\text{GeO}_2 \sim 2.00$ мас.% соответственно (табл. 4). Толщина новообразованных турмалинов достигает 100 мкм (рис. 5а). Наросший слой характеризуется шероховатой поверхностью и сложен совокупностью граней тригональных пирамид $\{10\bar{1}1\}$. В бор-щелочных растворах ($\text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$) также был получен Ga-содержащий турмалин как в виде кристаллов спонтанного зарождения (рис. 5б), так и на затравку. Толщина новообразованного слоя достигает 100 мкм, а содержание галлия в нем составляет 21.09 мас.% Ga_2O_3 . В бор-щелочных условиях совместно с кристаллами Ga-содержащего турмалина образуются сростки Ga-содержащего альбита размером до 1000 мкм. Образование альбита было замечено ранее в подобных растворах в опытах без добавок галлия и германия. Новообразованные турмалин и альбит характеризуются непостоянным содержанием галлия от 3.50 до 24.50 мас.% и от 7.95 до 17.27 мас.% соответственно. Колебания содержания галлия в кристаллах турмалина и альбита связаны с уменьшением его концентрации в растворе в процессе кристаллизации и различным временем зарождения кристаллов. Шихтовой материал практически полностью перекристаллизован.

Тонкокристаллические турмалины

В результате опытов с участием борных и бор-фторидных растворов с шихтой, состоящей из оксидов кремния и алюминия, в остатках

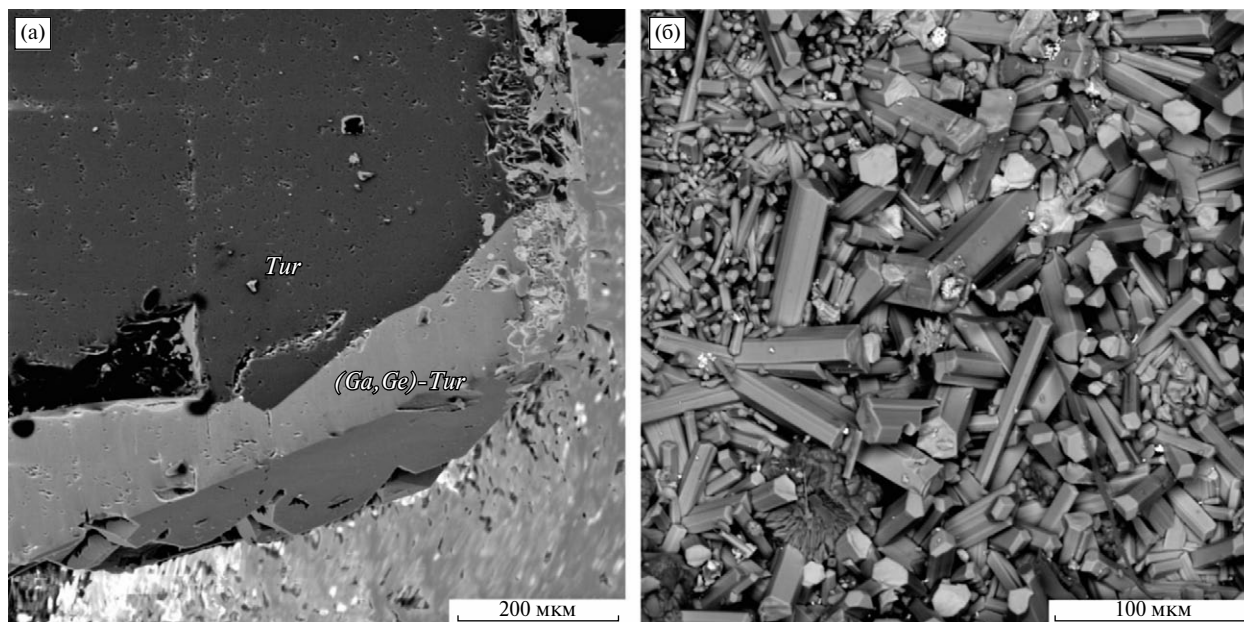


Рис. 5. (а) — наросший слой (Ga,Ge)-содержащего турмалина ((Ga,Ge)-Tur), образованный на грани {0001} эльбаитовой затравки (Tur); (б) — кристаллы (Ga)-содержащего турмалина (раствор 20 мас.% H_3BO_3 , $T = 650^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа).

аморфной фазы были диагностированы редкие кристаллики турмалина размером до 100 мкм. В бор-хлоридных растворах при использовании в шихте аморфного глинозема вместо корунда кристаллизация турмалина не происходила, однако наблюдалось образование мелких кристаллов еремеевита. Во всех опытах при использовании в качестве шихты кварца и корунда в борных, бор-хлоридных и бор-фторидных растворах образовывался тонкокристаллический турмалин спонтанного зарождения, размером от 50 до 200 мкм. В борных растворах при использовании в качестве шихты кварца и корунда образуется небольшое количество тонкокристаллического турмалина спонтанного зарождения. Шихтовой материал при этом растворяется неинтенсивно, на 30–40%. Облик кристаллов — от коротко- до длиннопризматического. Морфология этих кристаллов характеризуется гранями тригональных пирамид $\{101\bar{1}\}$ и $\{022\bar{1}\}$, тригональной призмы $\{101\bar{0}\}$ и гексагональной призмы $\{112\bar{0}\}$ (рис. 6а).

Для кристаллов турмалина, образованных в бор-хлоридных растворах, характерен в основном длиннопризматический (игольчатый) габитус, сформированный гранями тригональной пирамиды $\{101\bar{1}\}$ и гексагональной призмы $\{112\bar{0}\}$ (рис. 6б). Кристаллы Со-содержащего турмалина с концентрацией кобальта до 12 мас.%, синтезированные в этих растворах, характеризуются одинаковой дисперсностью и кристаллизуются в основном на поверхности шихтового корунда

и стенках автоклава. При этом шихта растворяется слабо, не более чем на 20%.

Наибольшее количество тонкокристаллической фазы образуется в бор-фторидных растворах ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$), при этом шихтовой материал практически полностью растворяется. В этих растворах образуются длиннопризматические кристаллы, образованные как на основе гексагональной, так и тригональной призмы (рис. 6в). Было установлено влияние концентрации борной кислоты на кристаллизацию тонкокристаллического турмалина. При относительно невысокой концентрации борной кислоты (до 5 мас.%) в продуктах опытов в качестве побочной фазы совместно с турмалином образуются кристаллы топаза. В опытах с растворами от 20 мас.% $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4$ мас.% NH_4F кристаллизуется Fe-содержащий турмалин без каких-либо побочных фаз. Размеры кристалликов колеблются от 10 до 100 мкм. Синтезированные выделения тонкокристаллического турмалина по сравнению с природными кристаллами бедны огранкой, на них развиваются исключительно основные габитусные формы турмалинов: тригональная $\{101\bar{0}\}$ и гексагональная $\{112\bar{0}\}$ призмы и тригональные пирамиды $\{101\bar{1}\}$, $\{022\bar{1}\}$ и $\{02\bar{2}1\}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В лаборатории синтеза и модифицирования минералов Института экспериментальной минералогии РАН осуществляется разработка

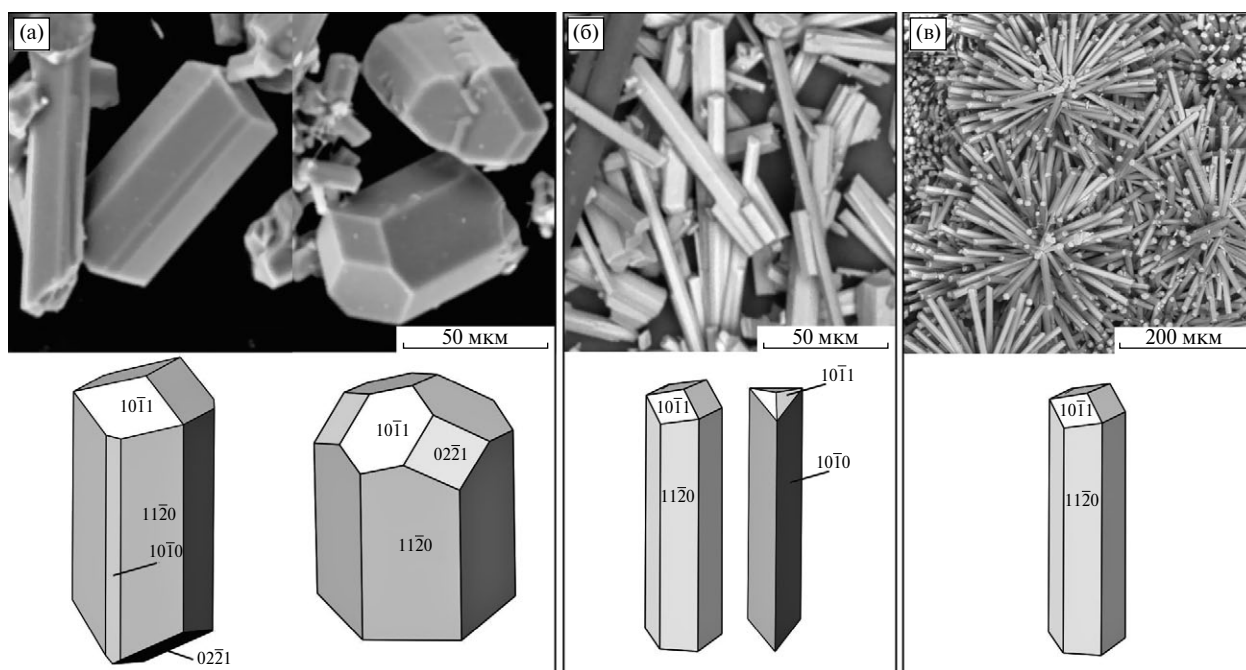


Рис. 6. СЭМ-изображения морфологии и идеализированный габитус тонкокристаллического турмалина, полученного в борных (а), бор-фторидных (б) и бор-хлоридных гидротермальных растворах ($T = 450\text{--}650^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа).

гидротермальной методики выращивания монокристаллов турмалина на затравку. Прежде всего, были проведены эксперименты по изучению устойчивости и особенностей кристаллизации турмалина в борных, бор-щелочных, фторидных, хлоридных, бор-фторидных, бор-хлор-фторидных и бор-хлоридных гидротермальных растворах в интервале температур $400\text{--}750^\circ\text{C}$ и давлений $100\text{--}150$ МПа. Полученные экспериментальные данные показали достаточно низкую растворимость турмалина в борных и бор-хлоридных гидротермальных растворах. В бор-щелочных, фторидных, бор-фторидных и бор-хлор-фторидных растворах интенсивность растворения турмалина заметно возрастает и сопровождается образованием алюмосиликатных и фторидных фаз. Отмечен затрудненный рост турмалина в указанных гидротермальных растворах на затравку при его перекристаллизации, с одной стороны, и с другой — интенсивное выпадение при тех же T - P -параметрах и составах растворов многочисленных кристаллов спонтанного зарождения при использовании в качестве шихты кварца и корунда как отдельных турмалинообразующих компонентов. Плотность кристаллизации возрастает с увеличением содержания борной кислоты в растворе. В результате были также существенно снижены параметры роста турмалина до 450°C и 100 МПа, и была показана возможность выращивания цветных Fe-, Mg-, Ni-, Co-, Cu-

(Ni,Fe)-, (Ni,Cr)- и (Co,Ni,Cr)-содержащих его разновидностей на затравку. Скорость роста кристаллов на затравку составляла 0.05 мм/сут гранями тригональной пирамиды в $(+0001)$ направлении, при этом максимальный нарост на затравку (2 мм) установлен у Co-содержащего турмалина, который был получен в борсодержащих растворах кристаллогидрата хлорида кобальта при температуре от 400 до 700°C .

Показана возможность эпитаксиального роста Ga- и Ga,Ge-содержащего турмалина на эльбаитовой затравке при температуре 650°C и давлении 100 МПа. Максимальное содержание галлия в полученных кристаллах достигает ~ 24.5 мас.%. Установлено влияние состава шихты и состава раствора на кристаллизацию тонкокристаллического турмалина и определены оптимальные составы растворов (от 20 мас.% $H_3BO_3 + 4$ мас.% NH_4F) для получения чистой фазы тонкокристаллического турмалина при температуре 550°C и давлении 100 МПа. Изучена морфология макрокристаллов и тонкокристаллической фазы турмалина всех разновидностей, полученных в опытах.

Несмотря на проведенные исследования, проблема выращивания турмалина на затравку до конца не решена. Основные трудности, возникающие при росте кристаллов турмалина, обусловленные в первую очередь его сложным химическим составом и широким проявлением

изо- и гетеровалентного изоморфизма, а также ростовыми факторами, которые включают в себя низкие скорости роста, однонаправленный рост, высокие P – T -параметры синтеза и высококонцентрированные растворы, заключаются в использовании дорогостоящих оборудования и материалов.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность за эффективную помощь Л.В. Балицкой, Т.М. Бубликовой, В.Т. Кадиеву, А.А. Марьину, А.Н. Некрасову, А.А. Вирюс, О.Л. Самохваловой, Г.В. Бондаренко, Д.А. Варламову, А.Ф. Редькину, Г.П. Зарайскому, А.Р. Котельникову (ИЭМ РАН), за сотрудничество — О.С. Верещагину, И.В. Рождественской, О.В. Франк-Каменецкой (СПбГУ). Авторы благодарны В.Е. Загорскому и В.Е. Кушнारेву за предоставленные для опытов образцы турмалина.

Источник финансирования

Работа на разных этапах была поддержана РФФИ (гранты № 06-05-64900-а, 09-05-00769-а, 12-05-31030 мол-а, 14-05-31369 мол_а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. Мероприятие 1.3.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортников Н.С., Гореликова Н.В., Коростелев П.Г., Гоневчук В.Г. (2008) Редкоземельные элементы в турмалине и хлорите оловяносных ассоциаций: факторы, контролируемые фракционирование РЗЭ в гидротермальных системах. *Геология рудных месторождений* **50** (6), 507–525.
- Воскресенская И.Е. (1976) Фазаобразование в опытах по синтезу турмалина. *Минералогический сборник* **30** (1), 14–17.
- Воскресенская И.Е., Барсукова М.А. (1968) Синтез и свойства некоторых железистых и безжелезистых турмалинов. В сб. *Гидротермальный синтез минералов*. М.: Наука, 175–192.
- Воскресенская И.Е., Штернберг Л.А. (1973) Синтез турмалина в хлоридных средах. *Кристаллография* **19** (4), 888–890.
- Воскресенская И.Е., Иванова Т.Н. (1975) Исследование турмалинов, полученных методом синтеза. *Труды минералогического музея им. А.Е. Ферсмана* **24**, 20–30.
- Емельянова Е.Н., Зигарева Т.А. (1960) Рост турмалина в гидротермальных условиях. *Кристаллография* **5**, 955–957.
- Загорский В.Е. (2015) Пегматитовое тело Соседка Малханского месторождения цветного турмалина в Забайкалье: состав, внутренне строение, петрогенезис. *Петрология* **23** (1), 75–100.
- Зарайский Г.П. (1989) Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 340 с.
- Каргальцев С.В. (1984) Изучение особенностей роста кристаллов искусственного турмалина. В сб. *Физико-химические исследования сульфидных и силикатных систем*. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 73–79.
- Кузьмин А.М. (1958) Массовая кристаллизация. *Известия ТПИ* **95**, 378–383.
- Ларичев Т.А., Сотникова Л.В., Сечкарев Б.А., Бреслав Ю.А., Утехин А.Н. (2006) Массовая кристаллизация в неорганических системах. ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». Кемерово: Кузбассвузиздат, 176 с.
- Лебедев А.С., Каргальцев С.В., Павлюченко В.С. (1988) Синтез и свойства турмалинов ряда Al–Mg–(Na) и Al–Fe–(Na). В сб. *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов*. Новосибирск: Наука, 58–75.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 240 с.
- Рождественская И.В., Бронзова Ю.М., Франк-Каменецкая О.В., Золотарев А.А., Кузнецова Л.Г., Баннова И.И. (2008) Уточнение кристаллической структуры кальций-литий-алюминиевого турмалина из пегматитовой жилы Сангиленского нагорья (Тува). *Кристаллография* **53** (2), 250–254.
- Рождественская И.В., Сеткова Т.В., Верещагин О.С., Штукенберг А.Г., Шаповалов Ю.Б. (2012) Уточнение кристаллических структур синтетических никель- и кобальт-содержащих турмалинов. *Кристаллография* **57** (1), 63–69.
- Сеткова Т.В., Шаповалов Ю.Б., Маракушев А.А., Балицкий В.С. (2009а) Экспериментальное изучение устойчивости и особенностей кристаллизации турмалина в гидротермальных растворах. *ДАН* **425** (6), 800–804.
- Сеткова Т.В., Шаповалов Ю.Б., Балицкий В.С. (2009б) Выращивание и структурно-морфологические характеристики Со-турмалина. *ДАН* **424** (1), 94–97.
- Сеткова Т.В., Балицкий В.С., Верещагин О.С., Шаповалов Ю.Б. (2017) Гидротермальный синтез и морфология Ga-содержащего турмалина. *ДАН* **473** (4), 468–471.
- Bakshiev I.A., Prokof'ev V.Y.U., Yapaskurt V.O., Viganina M.F., Zorina L.D., Solov'ev V.N. (2011) Ferric-iron-rich tourmaline from the Darasun gold deposit, Transbaikalia, Russia. *Can. Miner.* **49** (1), 263–276.
- Berryman E., Wunder B., Rhede D. (2014) Synthesis of K-dominant tourmaline. *Amer. Miner.* **99**, 539–542.
- Berryman E.J., Wunder B., Ertl A., Koch-Müller M., Rhede D., Scheidl K., Giester G., Heinrich W. (2016) Influence of the X-site composition on tourmaline's crystal structure: investigation of synthetic K-dravite, dravite, oxy-uvite, and magnesio-foitite using SREF and Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals* **43**, 83–102.

- Dutrow B.L., Henry D.J. (2011) Tourmaline: A geologic DVD. *Elements* **7** (5), 301–306.
- Ekambaram V. (1985) Synthesis and characterization of Na–Al tourmaline. *Indian Mineralogy* **26**, 1–5.
- Ertl A., Giester G., Ludwig T., Meyer H.-P., Rossman G.R. (2012) Synthetic B-rich olenite: Correlations of single-crystal structural data. *Amer. Miner.* **97**, 1591–1597.
- Ertl A., Henry D.J., Tillmanns E. (2018) Tetrahedral substitutions in tourmaline: a review. *Eur. J. Mineral.* **30** (3), 465–470.
- Fron del C., Hurlbut C.S., Collette R.C. (1947) Synthesis of tourmaline. *Amer. Miner.* **32** (11), 680–683.
- Fron del C., Collette R.L. (1957) Synthesis of tourmaline by reaction of mineral grains with NaCl–H₃BO₃ solution, and its implications in rock metamorphism. *Amer. Miner.* **42**, 754–758.
- Fuchs Y., Lagache M., Linares J. (1998) Fe-tourmaline synthesis under different T and f O₂ conditions. *Amer. Miner.* **83**, 525–534.
- Goerne G., Franz G., Wirth R. (1999) Hydrothermal synthesis of large dravite crystals by the chamber method. *Eur. J. Mineral.* **11**, 1061–1077.
- Goerne V.G., Franz G. (2000) Synthesis of Ca-tourmaline in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃–H₂O–HCl. *Mineral. Petrol.* **69**, 161–182.
- Goerne V.G., Franz G., Heinrich W. (2001) Synthesis of tourmaline solid solutions in the system Na₂O–MgO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃–H₂O–HCl and distribution of Na between tourmaline and fluid at 300 to 700°C and 200 MPa. *Contrib Mineral Petrol.* **144**, 160–173.
- Henry D.J., Novak M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B., Uher P., Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline supergroup minerals. *Amer. Mineral.* **96**, 895–913.
- Henry D.J., Dutrow B.L. (2018) Tourmaline studies through time: contributions to scientific advancements. *Journal of Geosciences* **63**, 77–98.
- Jiang S.Y., Palmer M.R., Slack J.F., Shaw D.R. (1998) Paragenesis and chemistry of multistage tourmaline formation in the Sullivan Pb–Zn–Ag deposit, British Columbia. *Economic Geology* **93** (1), 47–67.
- Kahlenberg V., Velickov B. (2000) Structural investigations on a synthetic alkali-free hydrogen-deficient Fe-tourmaline (foitite). *Eur. J. Mineral.* **12**, 947–953.
- Kutzschbach M., Wunder B., Krstulovic M., Ertl A., Trumbull R., Rocholl A., Giester G. (2017) First high-pressure synthesis of rossmanitic tourmaline and evidence for the incorporation of Li at the X site. *Phys. Chem. Minerals* **44**, 353–363.
- Leonard D.T., Yu M.H., Kim C.H., Lee Y.C., Lee D.H., Kim D.W., Kim C.S. (2011) Mitigation of scaling in heat exchangers by physical water treatment using zinc and tourmaline. *Applied Thermal Engineering* **31**, 2025–2031.
- London D., Ertl A., Hughes J. M., Morgan VI G.B., Fritz E.A., Harms B.S. (2006) Synthetic Ag-rich tourmaline: Structure and chemistry. *Amer. Miner.* **91**, 680–684.
- London D. (2011) Experimental synthesis of tourmaline: a historical overview. *Can. Miner.* **49**, 117–136.
- Lynch G. (1997) Hydrothermal alteration and tourmaline-albite equilibria at the coxheath porphyry Cu–Mo–Au deposit Nova Scotia. *Can. Miner.* **35**, 79–94.
- Marler B., Borowski M., Wodara U., Schreyer W. (2002) Synthetic tourmaline (olenite) with excess boron replacing silicon in the tetrahedral site. *Eur. J. Mineral.* **14** (4), 763–771.
- McArdle P., Fitzell M., Oosterom M.G., O’Conner P.J., Kennan P.S. (1989) Tourmaline as a potential host rock for gold in the Caledonides of southeast Ireland. *Mineralium Deposita* **24**, 154–159.
- Michel-Levy M.C. (1953) Artificial reproduction of minerals and comparison of their occurrence in metamorphic rocks. *Bull. soc. min.* **76**, 237.
- Morgan G.V., London D. (1989) Experimental reaction of amphibolite with boron-bearing aqueous fluid at 200 MPa: implication for tourmaline stability and partial melting in mafic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102** (3), 281–297.
- Robbins C.R., Yoder H.S., Jr. (1962) Stability relations of dravite, a tourmaline. *Carnegie Institute Washington, Yearbook*, 61.
- Rosenberg P.E., Foit F.F., Ekambaram V. (1986) Synthesis and characterization of tourmaline in the system Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃–H₂O. *Amer. Miner.* **71**, 971–976.
- Schreyer W., Hughes J.M., Bernhardt H.-J., Kalt A., Prowatke S., Ertl A. (2002) Reexamination of olenite from the type locality: detection of boron in tetrahedral coordination. *Eur. J. Mineral.* **14**, 935–942.
- Setkova T., Shapovalov Yu., Balitsky V. (2011) Growth of tourmaline single crystals containing transition metal elements in hydrothermal solutions. *J. Crystal Growth* **318**, 904–907.
- Smith F.G. (1948) Transport and deposition of the non-sulfide vein minerals. IV. Tourmaline. *Econ. Geol.* **44**, 186–192.
- Taran M.N., Lebedev A.S., Platonov A.N. (1993) Optical absorption of synthetic tourmalines. *Phys. Chem. Minerals* **20** (3), 209–220.
- Taylor A.M., Terrell B.C. (1967) Synthetic tourmalines containing elements of the first transition series. *J. Crystal Growth* **1**, 238–244.
- Taylor B.E., Slack J.F. (1984) Tourmalines from Appalachian–Caledonian massive sulfide deposits: textural, chemical and isotopic relationships. *Econ. Geol.* **79**, 1703–1726.
- Tomisaka T. (1968) Syntheses of some end-member of the tourmaline group. *Mineral. J.* **5** (5), 355–364.
- Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V. (2015) Crystal structure and stability of Ni-rich synthetic tourmaline. Distribution of divalent transition-metal cations over octahedral positions. *Miner. Magazine* **79** (4), 997–1006.
- Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Zolotarev A.A. (2018) Incorporation of 3d elements in tourmalines: structural adjustments and stability. *Eur. J. Mineral.* **30**, 917–928.

- Vorbach A. (1989) Experimental examination on the stability of synthetic tourmalines in temperatures from 250°C to 750°C and pressures to 4 kb. *Neues Jahrb. Mineral.* **161**, 69–83.
- Wagner W., Pruss A. (2002) The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31** (2), 387–535.
- Wang C.P., Wang B.L., Liu J.T. (2012) Adsorption of Cd(II) from acidic aqueous solutions by tourmaline as a novel material. *Chin. Sci. Bull.* **57**, 3218–3225.
- Wang Ch., Wang P., Li Y., Zhao Y. (2015) Laboratory investigation of dynamic rheological properties of tourmaline modified bitumen. *Construction and Building Materials* **80**, 195–199.
- Wodara U., Schreyer W. (2001) X-site vacant Al-tourmaline: a new synthetic end-member. *Eur. J. Mineral.* **13**, 521–532.
- Wunder B., Berryman E., Plessen B., Rhede D., Koch-Müller M., Heinrich W. (2015) Synthetic and natural ammonium-bearing tourmaline. *Amer. Miner.* **100**, 250–256.
- Yavuz F., Iskenderoğlu A., Jiang S.Y. (1999) Tourmaline compositions from the Salikvan porphyry Cu–Mo deposit and vicinity, northeastern Turkey. *Can. Miner.* **37** (4), 1007–1023.
- Zagorsky V.Y., Peretyazhko I.S., Dmitrieva A.S. (2016) Axinite-(Mn) from miarolitic granitic pegmatites of the Malkhan gem-tourmaline deposit (Transbaikalia, Russia): composition, paragenesis and condition of formation. *Eur. J. Mineral.* **28** (4), 811–824.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE STABILITY AND SYNTHESIS OF THE TOURMALINE SUPERGROUP MINERALS

© 2019 T. V. Setkova^{a,*}, V. S. Balitsky^{a,**}, Yu. B. Shapovalov^{a,***}

^a D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of Russian Academy of Sciences
Russia, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Acad. Osip'yan str., 4
e-mail: *setkova@iem.ac.ru; **balvlad@iem.ac.ru; ***shap@iem.ac.ru

Received: 28.02.2019

Received version received: 28.02.2019

Accepted: 05.03.2019

Tourmaline is one of the most widespread minerals in nature and one of the most popular gems and promising piezoelectric material. The growth of large crystals is today a topical task. With the growth of tourmaline single crystals appears problems associated with its complex chemical composition, high chemical stability in hydrothermal solutions and a low growth rate. The paper reviews of recent work on the tourmaline synthesis and the results obtained in IEM RAS.

Keywords: tourmaline, hydrothermal synthesis, stability, experiment, phase formation

(For citation: Setkova T.V., Balitsky V.S., Shapovalov Yu.B. Experimental Study of the Stability and Synthesis of the Tourmaline Supergroup Minerals. *Geokhimiya*. 2019;64(10):1064–1078. DOI: 10.31857/S0016-752564101064-1078)