

И. Е. ВОСКРЕСЕНСКАЯ, Т. Н. ИВАНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТУРМАЛИНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СИНТЕЗА**

Известно, что в течение последних двух десятилетий в Советском Союзе и за рубежом неоднократно предпринимались попытки получить монокристаллы синтетического турмалина $\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4$, где R — Li, Al, Mg, Fe, Ni, Co, Cr, Mn и т. д., обладающие пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и другими ценными свойствами.

В этот же период проводилась интенсивная расшифровка структуры этой сложной и чрезвычайно интересной группы минеральных разновидностей и был предложен целый ряд структурных вариантов турмалина. К настоящему времени удалось также провести уточнение некоторых структурных особенностей турмалина.

Так, в результате проведенных совместно с И. И. Плюсниной (Плюснина, Гранадчикова, Воскресенская, 1969) исследований инфракрасных спектров поглощения синтетических и природных разновидностей турмалина удалось показать, что в турмалине, содержащем согласно уточненным структурным данным (Белов, 1962; Vuerger и др., 1962; Белов, 1968) весь алюминий в шестерной, а бор — в тройной координации кислорода, осуществляется также изоморфное замещение Si на Al. Признаки, характеризующие Al→Si замещение, наиболее ярко проявляются в спектрах алюмо-литиевых турмалинов-эльбаитах. Позже к аналогичным выводам приходит в своей работе и Т. А. Зиборова.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса, проведенные совместно с А. И. Новожиловым и М. И. Самойловичем (Новожилов, Воскресенская, Самойлович, 1969), выявили характерное в эльбаите замещение незначительной части кремния на бор.

Гамма-резонансные исследования природных и синтетических железистых турмалинов, выполненные совместно с В. Ф. Беловым и др. (Белов, Химич, Шипко, Воскресенская, Окулов, 1973), обнаружили наличие в них как одной, так и двух и даже трех октаэдрических неэквивалентных позиций ионов железа, хотя согласно структурным данным в турмалине допускается наличие двух неэквивалентных октаэдрических позиций. Эти гамма-резонансные исследования проводились на верделите, Zn-верделите — новой разновидности турмалина (Воскресенская, Окулов, 1974), железистом дравите и сильно железистых синтетических турмалинах.

В самое последнее время наличие в структуре турмалина нескольких неэквивалентных октаэдрических позиций было также подтверждено дальнейшими исследованиями его методом инфракрасной спектроскопии (Плюснина, Воскресенская, 1974).

Таким образом, несмотря на то, что благодаря последним структурным данным, мы все более уверенно относим турмалин к разделу силикатов, содержащих алюминий в шестерной координации (что хорошо согласуется с его физическими свойствами), некоторые аспекты кристаллохимической природы этой разнообразной группы минеральных разновидностей требуют дополнительных уточнений и поправок. При этом значительную ясность привносят исследования различных изоморфных разновидностей синтетического турмалина.

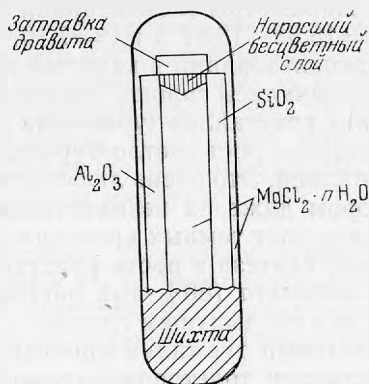
Синтез турмалина

В работе Тейлора и Терреля (Taylor, Terrel, 1967), предпринятой с целью выявления возможных изоморфных замещений в турмалине в структурных позициях Na и октаэдрической позиции наиболее активного изоморфизма — R, новые разновидности турмалина были получены путем гидротермального синтеза из окислов в температурном интервале 400—600° в виде сферолитов диаметром от 20 до 90 мкм.

В результате большой серии экспериментов, проведенных за последние годы в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР, выявлено, что из пространственно-разделённых труднорастворимых компонентов в высококонцентрированных хлоридных средах путём синтеза можно получить монокристаллы турмалина различного состава как бесцветные, так и окрашенные в самую разнообразную цветовую гамму, пригодные для исследования их физических свойств. Таким путём получены монокристаллы бесцветного магниевого, а также железистого и существенно кобальтового, никелевого, хромового и марганцевого турмалинов.

Все наши опыты по синтезу и росту кристаллов турмалина проводились в медных или платиновых ампулах, объемом до 10 мл, на установках конструкции А. А. Штернберга при $T=750-800^{\circ}\text{C}$ и $P=1000-2000\text{ атм}$ по общей схеме (рис. 1). Кварц и корунд вводились в ампулу

Рис. 1. Разрез ампулы с пространственно разделёнными стержнями Al_2O_3 и SiO_2



в виде разделенных в пространстве монокристаллических стержней, над которыми крепилась затравка природного турмалина, вырезанная по монокристулу. Внизу ампулы помещались остальные компоненты: борная кислота и хлористый натрий, и всё остальное пространство заполнялось средой — кристаллогидратами соответствующих хлоридов: Mg, Fe, Co, Ni, Cr или Mg. Кристаллогидраты частично подвергались вакуумированной просушке, так что концентрация соответствующих хлоридов достигала 70—80%.

Рассмотрим последовательно образование турмалинов в ряде хлоридных сред.

При использовании в качестве среды *хлористого магния* (состава 70% $MgCl_2$ — 30% H_2O) при температуре 750° и давлении 1000—2000 атм удалось получить рост бесцветного монокристаллического магниевого турмалина до 3 мм толщиной с одной стороны моноэдрической затравки природного дравита, а также кристаллизацию отдельных крупных паразитических кристаллов бесцветного турмалина размером до 2 мм. Затравки эльбаита в этих условиях разлагались, покрываясь чехлом тонкочешуйчатого бледно-голубого сапфира. В опытах с $P < 800$ атм затравки дравита также разлагались, покрываясь опаловидным аморфным чехлом.

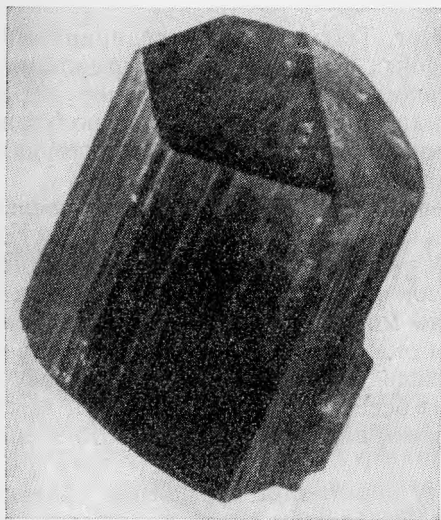


Рис. 2. Нарастание на природную затравку красно-малинового кобальтового турмалина. Увел. 10

Диагностика полученных разновидностей турмалина проводилась на основании дифрактограмм, снятых на дифрактометре УРС-50ИМ (CoK_{α}). Параметры элементарной ячейки полученных магниевых турмалинов $a = 15,83—15,87$ Å и $c = 7,10—7,18$ Å соответственно.

При использовании в качестве среды *хлористого железа* стержни корунда оказывались сплошь покрытыми чехлом светло-бурых тонкопризматических кристаллов турмалина размером до 1 мм. На затравках шерла наблюдался рост светло-бурого, почти бесцветного в отдельных опытах, турмалина. Это очень любопытный факт, так как турмалин является индикатором даже на незначительные количества железа, и следовало бы ожидать рост темных кристаллов.

Процесс синтеза и роста кристаллов кобальтового турмалина в среде *хлорида кобальта* (80%-ный раствор $CoCl_2$) оказался таким же активным, как и в предыдущем случае.

Кобальтовый турмалин кристаллизовался в виде хорошо образованных кристаллов толстопризматического облика, имеющих розово-малиновую цветовую гамму ($a = 15,82$ Å; $c = 7,07$ Å). Удалось также получить с одной стороны моноэдрической затравки природного турмалина нарастание со скоростью 0,2—0,3 мм/сутки однородного монокристаллического слоя Со-турмалина, окрашенного в красно-малиновый тон (рис. 2), причём окраска его настолько интенсивна, что в слоях до 3—4 мм толщиной кажется почти чёрной.

В опытах, где активность Al и Si снижалась искусственно для замедления реакции образования кобальтового турмалина, наряду с ним образовывались интенсивно окрашенные в темно-малиновый цвет, хорошо ограниченные, с блестящими гранями кристаллы Со—Сl борацита, размером до 1,5 мм.

В среде *хлористого никеля* образовывалось сравнительно небольшое количество короткопризматического облика мелких паразитических ярко-зелёного цвета кристаллов никелевого турмалина ($a=15,74 \text{ \AA}$; $c=7,035 \text{ \AA}$). В этих же условиях моноэдрическая затравка природного турмалина обростала с одной стороны слоем ярко-зелёного Ni-турмалина толщиной до 1 мм.

В среде *хлористого хрома* моноэдрическая затравка эльбаита обростала с двух сторон слоями тёмно-зелёного хромового турмалина ($a=15,73 \text{ \AA}$, $c=7,04 \text{ \AA}$) со специфическим шелковистым блеском (со скоростью 0,1 мм/сутки). Хромовым турмалином обростали также боковые грани бесцветной затравки и залечивались трещины.

Следует подчеркнуть, что рост хромового турмалина на затравку не сопровождался образованием паразитических кристаллов и побочных фаз.

И, наконец, в среде *хлористого марганца* в присутствии MgO были получены сноповидные сростки бесцветного, иногда бледно-розового тона кристаллов ($a=15,81 \text{ \AA}$; $c=7,07 \text{ \AA}$) марганцевого турмалина, при этом затравка обесцветившегося рубеллита обростала с одной стороны монокристаллическим слоем бесцветного турмалина (со скоростью 0,2 мм/сутки). Любопытно, что при отсутствии окиси магния в наших условиях марганцевый турмалин практически не образовывался. Вместо него шла массовая кристаллизация борацита — $Mn_3V_7O_{13}Cl$. Введение окиси магния резко сдвигало процесс в сторону образования бесцветного марганцевого турмалина, который кристаллизовался уже практически без побочных фаз.

Таким образом, в наших условиях не удалось воспроизвести чрезвычайно привлекательную розово-красную цветовую гамму природных марганцевых турмалинов. В работе Тейлора и Терреля марганцевый турмалин образовывался в виде сферолитов также серого цвета.

Спектральные анализы полученных разновидностей турмалина, выполненные на кафедре Геологического факультета МГУ, показали, что, наряду с алюминием, кремнием и бором, магний, железо, кобальт, никель, хром и марганец являются его основными составными частями.

Ниже приводится исследование свойств разновидностей синтетического турмалина, при синтезе его в высококонцентрированных хлоридных средах — 3э. Для сравнения даны результаты исследований турмалинов, полученных в условиях 100%-го выхода турмалиновых фаз за счет синтеза его из окислов и гидроокислов соответствующего состава 2э (Воскресенская, Штернберг, 1973), а также синтеза турмалинов шерлит — эльбаитового состава за счет взаимодействия существенно водных смешанных растворов H_3BO_3-NaCl (F) ¹ с рядом минералов — 1э (Воскресенская, Барсукова, 1968).

Гониометрические исследования выполнены на третьем этапе работ студенткой Геологического факультета МГУ Н. А. Ковыженко. Измерения светопреломления и микротвердости синтетических турмалинов проведены на кафедре Минералогии МГУ Т. Н. Ивановой. Плотности кристаллов определены в ВИМС'е.

Гониометрические исследования

Огранка кристаллов синтетического турмалина изучалась на монокристаллах, выраженных на затравочных кристаллах из природного турмалина в виде шаров, а также спонтанно образованных кристаллах размером 0,5—1 мм.

¹ Концентрация хлоридов не превышала 2—3%.

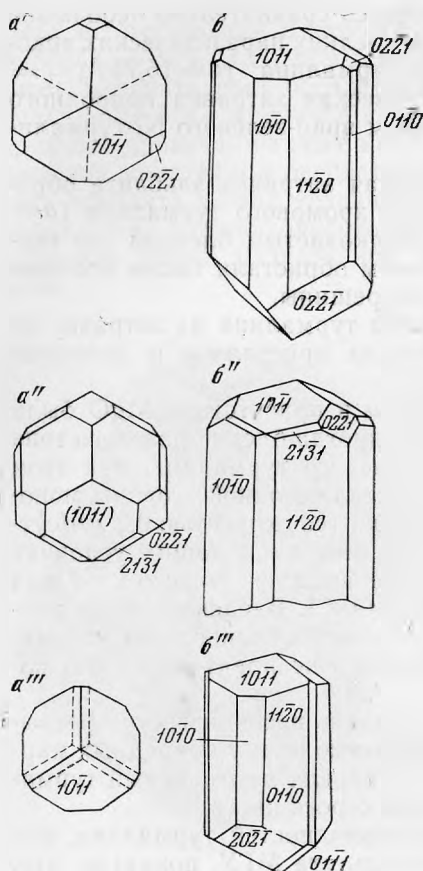


Рис. 3. Ортогональные (a' , a'' , a''') и аксонометрические (b' , b'' , b''') проекции кристаллов синтетического магниевого (1, 2) и кобальтового (3) турмалинов

Морфология синтетических турмалинов, полученных в результате взаимодействия высокотемпературных растворов с рядом минералов, описана достаточно подробно (Воскресенская, 1965; Воскресенская, Барсукова, 1968).

Остановимся подробнее на морфологии кристаллов, полученных на протяжении третьего этапа, т. е. в высококонцентрированных хлоридных средах.

Следует отметить, что во всех случаях проявлялась наиболее характерная морфологическая особенность кристаллов турмалина — их полярность в направлении тройной оси. Рост искусственного монокристаллического турмалина различного состава на затравочных кристаллах в виде шаров осуществлялся также в направлении одного из концов тройной оси — L_3 . Этим объяснялась ориентировка затравочных кристаллов из природного турмалина по (0001).

Монокристаллы магниевого, железистого, кобальтового, никелевого и марганцевого турмалинов также нарастали лишь с одной стороны монокристаллической затравки, некоторые исключения представляли зеленые хромовые турмалины, обнаружившие тенденцию роста и на противоположной стороне затравки, а также призмы.

Гониометрические исследования проводились для кристаллов двух разновидностей синтетических турмалинов: бесцветного магниевого и темно-розового кобальтового.

Измерения проводились на двухкружном отражательном гониометре системы ГД-1. В качестве единичной грани выбиралась грань r — (1011) ($\varphi = 60^\circ$ и $\rho = 27^\circ 37'$).

Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Кристаллы магниевого турмалина из опыта VIII — 1 — бесцветные, прозрачные с блестящими гранями размером до 0,8 мм. Грани призм несут вертикальную штриховку. На головке аналогичного полюса кристаллов главенствующее положение занимает тригональная пирамида r (1011), меньше — пирамида o (0221) и дитригональная пирамида t (2131) — в виде узких полосок. Основная форма вертикального пояса — гексагональная призма a (1120), обнаружена простая форма m (1010). Антилогичный полюс этих кристаллов образован очень слабо.

Кристаллы магниевого турмалина из опыта С91 более удлиненного габитуса размером около 0,5 мм. Грани призм также несут вертикальную штриховку, и на головке аналогичного полюса преимущественно развита пирамида r (1011), тригональная пирамида o (0221) занимает подчиненное положение. Вертикальный пояс представлен гексагональной призмой a (1120) и тригональной призмой m (1010), наряду с этим

Таблица 1

Гониометрические измерения кристаллов синтетического турмалина

| Номер эта- па работ | Индекс грани (бук- венные обозначения по Дана) | Ранее известные * | | Измеренные | | Вычисленные ** | |
|------------------------|--|-------------------|--------|------------|--------|----------------|--------|
| | | φ | ρ | φ | ρ | φ | ρ |
| VIII-1 3э | $a(11\bar{2}0)$ | 30°00' | 90°00' | 29°54' | 90°00' | 30°00' | 90°00' |
| | $m(10\bar{1}0)$ | 60 00 | 90 00 | 60 12 | 90 00 | 60 00 | 90 00 |
| | $o(02\bar{2}1)$ | 0 00 | 45 57 | 0 06 | 46 17 | 0 00 | 46 09 |
| | $n(10\bar{1}1)$ | 60 00 | 27 33 | 60 06 | 27 44 | 60 00 | 27 32 |
| | $t(21\bar{3}1)$ | 40 53 | 54 04 | 40 35 | 53 40 | 40 56 | 53 59 |
| C91 3э | $a(11\bar{2}0)$ | 30 00 | 90 00 | 30 00 | 90 00 | 30 00 | 90 00 |
| | $m(10\bar{1}0)$ | 60 00 | 90 00 | 60 08 | 90 00 | 60 00 | 90 00 |
| | $m(01\bar{1}0)$ | 0 00 | 90 00 | 0 04 | 90 00 | 0 00 | 90 00 |
| | $r(10\bar{1}1)$ | 60 00 | 27 33 | 59 59 | 27 38 | 60 00 | 27 37 |
| | $o(02\bar{2}1)$ | 0 00 | 45 57 | 0 04 | 46 16 | 0 00 | 46 13 |
| | $o(02\bar{2}1)$ | 0 00 | 45 57 | 3 44 | 46 09 | 0 00 | 46 13 |
| C10 3э | $a(11\bar{2}0)$ | 30 00 | 90 00 | 29 56 | 90 00 | 30 00 | 90 00 |
| | $m(10\bar{1}0)$ | 60 00 | 90 00 | 59 38 | 90 00 | 60 00 | 90 00 |
| | $m(01\bar{1}0)$ | 0 00 | 90 00 | 0 29 | 90 00 | 0 00 | 90 00 |
| | $n(10\bar{1}1)$ | 60 00 | 27 33 | 59 41 | 27 26 | 60 00 | 27 27 |
| | $o(20\bar{2}1)$ | 60 00 | 45 57 | 60 21 | 46 17 | 60°00' | 46 05 |
| | $r(01\bar{1}1)$ | 0 00' | 27°33' | 359°55' | 27°18' | 0 00 | 27°27 |

* Тарновский, 1961. ** По-Булаху (Булах, 1971). *** Каждое измерение проводилось на трех мелких, спонтанно образованных кристаллах, размером 0,5—1 мм. Для граней вертикального пояса чрезвычайно характерна штриховка — сигналы размыты.

встречена форма $m(0110)$. На антилогичном полюсе обнаружена тригональная пирамида $o(02\bar{2}1)$. c/a кристаллов из опыта 91—0,4523 (рентгеновские данные 0,453); c/a кристаллов из опыта VIII-1 — 0,4510.

Кристаллы кобальтового турмалина из опыта C10 темно-розового цвета, толстопризматического облика, размером до 0,8 м. В отличие от бесцветных кристаллов магниевого турмалина кобальтовый турмалин довольно часто образуется в виде двуконечных кристаллов. Грани призм несут чрезвычайно характерную для турмалина штриховку. Вертикальный пояс представлен гексагональной $a(11\bar{2}0)$ и тригональной $m(10\bar{1}0)$ призмами, причем последняя развита несколько больше, чем на кристаллах магниевого турмалина, а также узкими гранями тригональной призмы $m(01\bar{1}0)$.

На головке аналогичного полюса развита пирамида $r(10\bar{1}1)$; на антилогичном полюсе — главенствующее положение занимает тригональная пирамида $o(20\bar{2}1)$, притуплённая узкими гранями пирамиды $r(01\bar{1}1)$.

Таким образом, на бесцветных кристаллах магниевого турмалина обнаружено семь простых форм, из которых наиболее развиты $r(10\bar{1}1)$, $o(02\bar{2}1)$ и $a(11\bar{2}0)$; на кристаллах кобальтового турмалина обнаружено шесть форм, главными из которых являются $r(10\bar{1}1)$, $o(20\bar{2}1)$, $m(10\bar{1}0)$ и $a(11\bar{2}0)$. Настоящие результаты подтверждают вывод, полученный ранее, а именно: кристаллы синтетических турмалинов беднее природных простыми формами, причем на них развиваются преимущественно формы, определяющие облик кристаллов, которыми для природных являются формы — *romta* (Донней Дж. Д. Г., 1966).

Таблица 2

Оптическая характеристика синтетических турмалинов

| Номер опытов, этап работ | Содержание характерных элементов | Цвет | Светопреломление | | | Плеохроизм | | Примечание |
|-----------------------------|--|------------------|------------------|-------|-------------|----------------------------------|--|--|
| | | | n_o | n_e | $n_o - n_e$ | N_o | N_e | |
| C12 3э | Cr | Темно-зеленый | 1,698 | 1,651 | 0,047 | Темно-сине-зеленый | Светло-желтовато-розовый | Монокристаллический материал Мелкие кристаллы образуют солнцеобразные сростки, чистые |
| 152 1э | Fe | Черный | 1,674 | 1,640 | 0,034 | Густосине-зеленый | Коричневато-бурый | |
| 153 1э | Fe | Черный | 1,672 | 1,640 | 0,032 | Густосине-зеленый | Буровато-коричневый | |
| 194 1э | Fe | Темно-зеленый | 1,668 | 1,636 | 0,032 | Грязно-зелено-синий | Светло-розовато-коричневый | |
| C5VI 2э | Fe—Li | Синий | 1,662 | 1,631 | 0,031 | Густосине-серый | Светло-голубовато-розовый | Мелкие кристаллические сростки |
| C5I 2э | Fe | Коричневый | 1,658 | 1,628 | 0,030 | Сине-коричневый | Светло-розово-коричневый | |
| C1VI 2э | Fe | Коричневый | 1,660 | 1,630 | 0,030 | Сине-серо-коричневый | Светло-розовато-голубой | Крупные чистые кристаллы |
| C10 3э | Co | Красно-малиновый | 1,663 | 1,630 | 0,033 | Темно-коричневато-красный | Коричневато-розовый | |
| C11 3э | Ni | Ярко-зеленый | 1,658 | 1,624 | 0,034 | Голубовато-зеленый | Светло-желтовато-розовый, почти бесцветный | Мелкие чистые кристаллы |
| Рост на затравку | Li, Al с примесью Fe | Сине-голубой | 1,648 | 1,616 | 0,032 | Голубовато-синий | Бледно-голубой | |
| C1VIII 2э | Mg | Бесцветный | 1,632 | 1,608 | 0,024 | Не плеохроирует | | Крупные чистые кристаллы с твердыми включениями по трещинам |
| C16IV 3э | Mg | То же | 1,631 | 1,607 | 0,024 | То же | | |
| C9I 3э | Mg | » | 1,631 | 1,607 | 0,024 | » | | Солнцеобразные сростки |
| C8I 3э | Mg | » | 1,630 | 1,608 | 0,022 | » | | |
| C7I 3э | Mg | » | 1,629 | 1,608 | 0,021 | » | | Чистые мелкие кристаллические сростки |
| C7III 3э | Mg | » | 1,629 | 1,609 | 0,020 | » | | |
| C13 3э | Mn | » | 1,628 | 1,605 | 0,023 | Бледно-розовый, почти бесцветный | Бесцветный | Мелкие чистые кристаллы Мелкие солнцеобразные сростки |
| | | | | | | | | Сростки тонкопризматических кристаллов, иногда бледно-розового тона |

Оптические исследования

Цветовая гамма синтетических турмалинов очень разнообразна: от бесцветных, голубых, зелено-голубых, темно- и ярко-зеленых, коричневых до черных (зелено-бурых и синих в шлифах) и, наконец, красно-малиновых и розовых тонов.

Благодаря кривым спектрального поглощения было обнаружено ранее, что основной причиной окраски синтетических железистых турмалинов буровато-зелёной и зелёно-голубой гаммы следует считать присутствие двухвалентного железа в шестерной координации (Воскресенская, Грум-Гржимайло, 1967).

Интенсивный ярко-зелёный цвет имеют кристаллы существенно никелевого турмалина. Кристаллы хромового турмалина также имеют свой зелёный тон: от салатого до тёмно-зелёного со специфическим шелковистым блеском.

Кристаллы турмалина, выросшие в условиях насыщения среды железом¹, обычно черного цвета, с антрацитовым блеском, и содержат от 15 до 31% $\Sigma\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Как уже упоминалось выше, любопытное исключение представляют кристаллы светло-бурого, почти бесцветного в отдельных опытах, турмалина, выросшие в высококонцентрированной среде хлористого железа. Бесцветными оказались в наших опытах кристаллы алюмолитиевого, магниевое и существенно марганцевого состава; также постоянно обесцвечивалась затравка природного розового рубеллита. Монокристаллы бесцветного турмалина обладают ценными пьезо- и пьезоэлектрическими свойствами, и получение их обычно сопряжено с особыми трудностями.

И, наконец, очень привлекательна с ювелирной точки зрения розово-красная цветовая гамма синтетических кобальтовых турмалинов.

Светопреломление синтетических турмалинов измерялось на приборе ППМ-1 с точностью $\pm 0,002$.

В табл. 2 приведены результаты измерения показателей преломления, двупреломления и плеохроизм синтетических турмалинов в зависимости от условий опытов.

Известно на примере природных турмалинов, что показатели преломления повышаются при вхождении в их состав Cr^{+3} . Резко сказывается влияние Cr_2O_3 и на увеличение двупреломления. Наиболее высокие показатели преломления $n_o = 1,698$, $n_e = 1,651$ и двупреломление $n_o - n_e = 0,047$ у синтетических хромовых турмалинов превышают самый большой показатель преломления, известный для природного хромового турмалина ($n_o = 1,687$ и $n_e = 1,641$).

Высокие показатели преломления также у сильно железистых синтетических турмалинов: $n_o = 1,674 - 1,672$ и $n_e = 1,640$.

Наименьшие показатели преломления по аналогии с природными оказались у бесцветных магниевых турмалинов $n_o = 1,629$ и $n_e = 1,609$. Меньшие показатели преломления для дравита по Г. П. Барсанову и М. Е. Яковлевой равны $n_o = 1,6274$ и $n_e = 1,6075$ соответственно (Барсанов, Яковлева, 1965; 1966). Близкими к ним оказались также показатели преломления марганцевого турмалина $n_o = 1,628$ и $n_e = 1,605$.

Плотность

Резюмируя анализ зависимости удельного веса и светопреломления природных турмалинов от их химического состава, подчеркивая «чрезвычайную сложность этой зависимости», М. М. Сливко (Сливко, 1955)

¹ То есть в опытах, проводимых в железных вкладышах на первом этапе работ.

определяет, что в целом характер зависимости удельного веса и светопре-ломления турмалинов от их состава примерно одинаков.

Это наглядно подтверждается и настоящими исследованиями синтетических турмалинов.

Плотности кристаллов синтетических турмалинов определялись мето-дом микроплавка на единичных кристаллах в тяжелых жидкостях (типа Клеричи) с точностью $\pm 0,02$. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3
Плотность синтетических турмалинов

| Номер опыта, этап работы | | Содержание характерных элементов | Микро-плотность, г/см ³ | Номер, опыта этап работы | Содержание характерных элементов | Микро-плотность, г/см ³ | |
|--------------------------|----|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------|
| C12 | 3э | Cr | 3,13 | 194 | 1э (*) | Fe | 3,05 |
| 153 | 1э | Fe | 3,12 | C91 | 3э (**) | Mg | 3,03 |
| C51 | 2э | Fe | 3,12 | C11 | 3э (***) | Ni | 3,02 |
| C10 | 3э | Co | 3,11 | Рост на затравку | | Mg | 3,01 |
| Рост на затравку | | Li, Al | 3,07 | VIII-1 (***) | | | |
| | 1э | с примесью железа | | C13 | 3э (***) | Mn | 2,68 |

* Бесцветные кристаллы. ** Спонтанно образовавшиеся ярко-зеленые кристаллы. *** Спонтанно образовавшиеся зеленые кристаллы.

Так же, как и в случае светопреломления, наиболее высокой плотностью обладают хромовые синтетические турмалины. При замене Al^{+3} на Cr^{+3} происходит резкое повышение удельного веса, так как при почти равных радиусах катионов атомный вес увеличивается в два раза. Однако на природных хромтурмалинах этого не наблюдается (Сливко, 1955).

Достаточно высокие плотности железистых синтетических турмалинов (3, 12), несколько меньше у кобальтовых (3, 11) турмалинов.

Малыми плотностями обладают бесцветные магниевые турмалины — до 3,01, наименьшей (как и в случае светопреломления) оказалась плотность бесцветных марганцевых синтетических турмалинов — 2,68. Это гораздо ниже известной минимальной плотности природных турмалинов.

Таким образом, в целом плотности синтетических турмалинов оказываются несколько заниженными по сравнению с природными.

Микротвердость

Микротвердость синтетических турмалинов измерялась на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамидки (с точностью ± 5 — 10 кг/мм²). Время давления нагруженной алмазной пирамидки на образец составляло — 5 сек. Нагрузка 100—150 г (в основном пользовались нагрузкой 100 г).

Расчет микротвердости производился по формуле и графикам, приведенным в работе Ивановой, Теремецкой (1971); микротвердость пересчитывалась по шкале Мооса.

Измерения проводились на естественных гранях монокристаллов синтетического турмалина. На гранях каждой простой формы было сделано 10—20 отпечатков, по результатам которых вычислялась средняя арифметическая величина микротвердости, значения которой для разных граней приведены в табл. 4.

Таблица 4
Микротвердость (H , $кг/мм^2$) синтетических турмалинов

| Номер опыта, этап работ | Содержание характерных элементов | Грань, на которой производилось измерение | $H_{ср.}$, $кг/мм^2$ | H по шкале Мооса | Цвет |
|-------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------|--------------------|--|
| С12 3э Рост на затравку | Cr | Призма | 1340 | 7,8 | Темно-зеленый |
| 194 1э Рост на затравку | Fe | Призма | 1307 | 7,7 | Черный (темно-зеленый в тонких сколах) |
| С10 3э Рост на затравку | Co | Призма | 1300 | 7,6 | |
| С10/II 3э Рост на затравку | Fe—Li | Призма | 1033 | 6,8 | Темно-голубой |
| С10/II 3э Рост на затравку | Co | Призма | 1240 | 7,3 | Темно-розовато-красный |
| Рост на затравку | Li, Al (с примесью Fe) | Призма | 1176 | 7,2 | Голубой |
| | | Призма II | 1016 | 6,7 | |
| | | Призма I | 998 | 6,7 | |
| С11 3э Рост на затравку | Ni | Призма | 1148 | 7,1 | Ярко-зеленый |
| С91 3э Рост на затравку | Mg | Призма 1120 | 1231 | 7,4 | Бесцветный |
| | | Призма 1010 | 1129 | 7,0 | |
| | | Призма 0221 | 1115 | 7,0 | |
| | | Призма 1011 | 986 | 6,6 | |
| | | Призма 1011 | 986 | 6,6 | |
| С3II 3э Рост на затравку | Al, Li | Призма | 1126 | 7,0 | Бесцветный |
| | | Призма | 1099 | 6,9 | |
| | | Призма | 966 | 6,5 | |

Проведенные исследования показали, что микротвердость монокристаллов синтетического турмалина, измеренная на гранях призмы, значительно выше, чем на гранях пирамиды.

Известно, что микротвердость природных турмалинов соответственно колеблется от 1070 до 1186 $кг/мм^2$ (Лебедева, 1963).

* * *

Основным результатом проведенных экспериментов следует считать то, что на примере такого сложного объекта как турмалин была продемонстрирована возможность за счёт синтеза в высококонцентрированных хлоридных средах при пространственно разделённых труднорастворимых компонентах получать как бесцветные, так и окрашенные в различную цветовую гамму монокристаллы, позволившие провести сравнительные исследования ряда физических свойств синтетических турмалинов.

Авторы выражают свою искреннюю признательность студентке геологического факультета МГУ Н. А. Ковыженко за помощь при диагностике полученных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* О турмалине шерлового состава. Новые данные о минералах СССР, вып. 16. «Наука», 1965.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* Эльбаит и некоторые редкие разновидности турмалина.— «Новые данные о минералах СССР». Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 17. «Наука», 1966.
- Белов Н. В.* Структурные очерки.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 16, 1962.
- Белов Н. В.* Структурные очерки.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 22, вып. 1, 1968.
- Белов В. Ф., Химич Т. А., Шипко М. Н., Воскресенская И. Е., Окулов Е. Н.* Гамма-резонансные исследования железистых турмалинов.— Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 1.
- Булах А. Г.* Графика кристаллов. «Недра», 1971.
- Воскресенская И. Е.* О некоторых свойствах искусственного турмалина.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 19, вып. 2, 1965.
- Воскресенская И. Е., Грум-Гржимайло С. В.* Окраска синтетических железистых турмалинов.— Кристаллография, 1967, вып. 2, т. 12, вып. 2.
- Воскресенская И. Е., Барсукова М. Л.* Синтез и свойства железистых и безжелезистых турмалинов.— Сб. «Гидротермальный синтез кристаллов». «Наука», 1968.
- Воскресенская И. Е., Штернберг А. А.* Синтез турмалина в хлоридных средах.— Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 4.
- Воскресенская И. Е., Окулов Е. Н.* Редкая разновидность турмалинов из клеветандитовых пегматитов.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 28, вып. 1, 1974.
- Донней Дж. Д. Г.* Морфология кристаллов с ромбоэдрическими пространственными группами.— Тезисы докладов VII Международного конгресса и симпозиума по росту кристаллов. «Наука», 1966.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г.* Графики для вычисления величины микротвердости при массовых измерениях на приборе ПМТ-3. Методические минералог. исследования. «Наука», 1971.
- Лебедева С. И.* Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Новожилов А. И., Воскресенская И. Е., Самойлович М. И.* Исследование турмалинов методом электронного парамагнитного резонанса.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3.
- Плюснина И. И., Гранадчикова Б. Г., Воскресенская И. Е.* Исследование турмалинов методом инфракрасной спектроскопии.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3.
- Плюснина И. И., Воскресенская И. Е.* К вопросу об уточнении некоторых позиций кристаллической структуры турмалина методом ИК-спектроскопии.— Труды МГУ, 1974.
- Сливко М. М.* Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во ЛГУ, 1955.
- Сливко М. М., Воскресенская И. Е.* О росте кристаллов турмалина (по природным наблюдениям и экспериментальным данным).— Минерал. сб. Львовского геол. об-ва, вып. 3, 1966.
- Тарновский Г. Н.* Кристаллографическое исследование турмалинов из пегматитовых жил Сибири.— Труды Минерал. музея. АН СССР, вып. 12. Изд-во «Наука», 1961.
- Buerger M. I., Charles W. Burnham, Peacor D. R.* Assessment of the general structures proposed for tourmaline.— Acta crystallogr., 15, 583, 1962.
- Taylor A. M., Terrel B. C.* Synthesis tourmalines, containing elements of the first transition series.— J. Crystal Growth, 1, N 4, 1967.