

Спектроскопия комбинационного рассеяния синтетического Со-содержащего турмалина

Верченко П. А.^{ORCID}, Сеткова Т. В.^{ORCID}, Спивак А.В.^{ORCID}, Захарченко Е.С.^{ORCID}

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, Черноголовка, yapoletta@mail.ru

Аннотация. Синтез и исследования новых аналогов минералов, относящихся к надгруппе турмалина, направлены на изучение их кристаллохимических характеристик и разработку материалов с заданными физико-химическими свойствами. В рамках данной работы на природный затравочный кристалл эльбаита был осуществлен синтез Со-содержащего турмалина методом гидротермального роста в термоградиентных условиях при температуре 400/550 °С и давлении 100 МПа с использованием бор-хлоридных гидротермальных растворов. В результате эксперимента был получен нарост размером примерно 800 мкм. Розовато-бордовый наросший слой характеризуется зональным распределением элементов, при этом содержание кобальта варьирует от 12.37 до 16.86 мас. % СоО. Для синтезированного соединения были получены КР-спектры в диапазоне 100–1500 см⁻¹, и выполнен сравнительный анализ со спектром природного эльбаита. Установлено влияние вхождения Со в структуру турмалина на его спектроскопические характеристики. Обнаружены полосы со значениями волновых чисел ~ 268 см⁻¹ и ~ 446 см⁻¹ в диапазоне колебаний связей Y-O и Z-O октаэдров, не характерные для природной эльбаитовой затравки.

Ключевые слова: турмалин, КР-спектроскопия, гидротермальный синтез, кобальт, кристаллическая структура.

Raman spectroscopy of synthetic Co-bearing tourmaline

Verchenko P. A.^{ORCID}, Setkova T. V.^{ORCID}, Spivak A. V.^{ORCID}, Zakharchenko E. S.^{ORCID}

Institute of Experimental Mineralogy named after Academician D. S. Korzhinsky RAS, Chernogolovka, yapoletta@mail.ru

Abstract. Synthesis and research of new analogues of minerals belonging to the supergroup of tourmaline are aimed at studying their crystallochemical characteristics and development of materials with specified physical and chemical properties. In this work, Co-bearing tourmaline was synthesized in the hydrothermal settings at a temperature gradient of 400/550 °C and pressure 100 MPa with boron-chloride hydrothermal solutions. As a result of the experiments, the dark pink overgrown layer up to 800 μm in size was obtained on the seed of natural elbaite crystal. The overgrown layer is characterized by zonal distribution of elements, with cobalt content varying from 12.37 to 16.86 wt. % CoO. The Raman-spectra in the range of 100–1500 cm⁻¹ were obtained for the synthesized compound, and a comparative analysis with the spectrum of natural elbaite was performed. The influence of Co incorporation into the structure of tourmaline on its spectroscopic characteristics was determined. with wave number values ~ 268 cm⁻¹ and ~ 446 cm⁻¹ in the range Y-O and Z-O octahedral bonds, which are not representative of natural elbaite seed, were detected.

Keywords: Tourmaline, Raman-spectroscopy, hydrothermal synthesis, cobalt, crystal structure.

Введение

Турмалины – широко распространенные боросиликаты, обладающие сложной кристаллической структурой и вариативным химическим составом. Обобщенная структурная формула группы турмалина может быть представлена как $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где X – крупные пустоты, которые заполняют ионы Na⁺, Ca²⁺, K⁺, или остаются вакантными □; Y – октаэдрическая позиция, заселенная атомами Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Li⁺, Fe³⁺ и Cr³⁺; Z – искаженные октаэдры, центрируемые катионами Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, и Cr³⁺; T – тетраэдрическая позиция, может быть заселена атомами Si⁴⁺, Al³⁺ и B³⁺; V = OH¹⁻ и O²⁻, и W = OH¹⁻, F¹⁻, и O²⁻ (Henry et al., 2011). Наибольшая вариативность составов наблюдается на позициях X, Y, Z, W и V. При этом, турмалины рассматриваются как твердые растворы со множеством изоморфных замещений, которые приводят к появлению многочисленных конечных членов и делают кристаллохимию труднодоступной для полного описания (Bosi et al., 2005).

В связи с этим, актуальной задачей экспериментальной минералогии является получение новых лабораторных аналогов турмалина, с целью изучения их структурных характеристик и возможностей синтеза данного класса соединений для разработки новых материалов с заданными свойствами. В настоящее время получены синтетические аналоги турмалина с доминирующими катионами Pb, Ag, La, Co, Ga, Ge, Sn и др. (Воскресенская и др., 1973; London, 2011; Setkova et al., 2019, 2021; Vereshchagin et al., 2020, 2021), которые могут образовывать отдельные минеральные виды, но пока не встречаются в природе в достаточных количествах. Среди них значительный интерес представляет синтетический Со-содержащий турмалин, благодаря своей окраске, упрощенному составу и структурным характеристикам.

Спектроскопия комбинационного рассеяния – мощный инструмент для исследования дальних и ближних связей в кристаллических структурах, данный метод дает дополнительную информацию о связях между различными кристаллографическими позициями. В представленной работе изучены спектроскопические характеристики Со-содержащего турмалина.

Материалы и методы

Синтез исследуемых Со-содержащих турмалинов проводили в температурном диапазоне 400–550 °С и давлениях 100–150 МПа в условиях термоградиента с участием бор-хлоридных гидротермальных растворов (Сеткова и др., 2009). Для приготовления бор-хлоридных растворов использовали борную кислоту (H_3BO_3) концентрацией от 5 до 20 мас. %, хлорид натрия (NaCl) концентрацией от 5 до 15 мас. % и кристаллогидрат хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), с концентрацией до 30 мас. %. В качестве затравки использовали пластинки, вырезанные перпендикулярно оптической оси из кристаллов эльбаита Малханского месторождения (Забайкалье).

Химический состав образцов определяли на полированных поверхностях с углеродным напылением, с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450. КР-спектры получены на приборе Renishaw (RM1000), оснащенный микроскопом Leica, с использованием твердотельного лазера $\lambda = 532$ нм, спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 с, в диапазоне 100–1500 cm^{-1} .

Результаты и обсуждения

Для спектроскопического исследования был выбран розовато-бордовый образец Со-турмалина с толщиной наросшего слоя ~ 800 мкм (рис. 1 а). Наросший слой характеризуется зональным распределением элементов (рис. 1 б). Содержание кобальта в наросшем слое снижается по мере удаления от границы с затравкой к периферии, в то время как содержания алюминия и кремния – напротив – увеличиваются. По химическому составу можно выделить три зоны (точки T1, T2, T3) и затравка Tz (табл. 1).

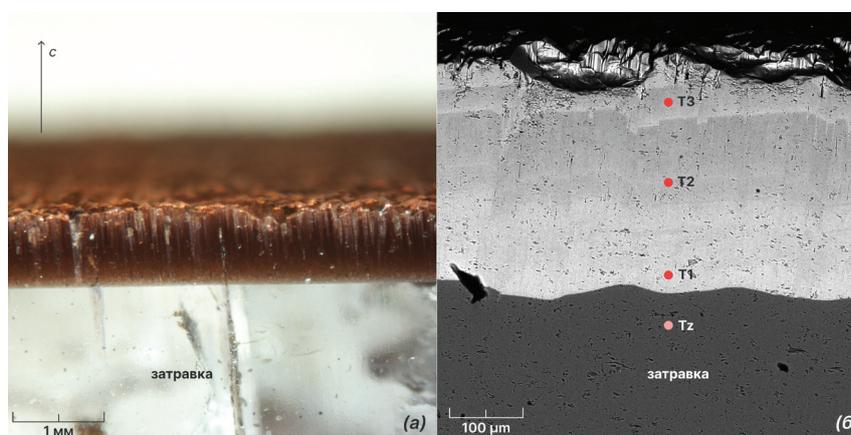


Рис 1. а – наросший слой Со-турмалина, сформированный на поверхности природной эльбаитовой затравки; б – SEM-изображение зонального кристалла, слой Со-турмалина

Fig. 1. a – an overgrown Co-tourmaline layer formed on the surface of natural elbaite seed; b – SEM-image of zonal crystal of Co-tourmaline layer

Согласно ранее опубликованным структурным данным для Со-содержащего турмалина (Рождественская и др., 2012) близкого состава с точкой (Т2), уточненная кристаллохимическая формула имеет вид: $\text{Na}_{0.35}(\text{Al}_{1.80}\text{Co}_{1.20})(\text{Al}_{5.28}\text{Co}_{0.66}\text{Ti}_{0.06})(\text{Si}_{5.64}\text{B}_{0.36})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.81}\text{O}_{0.19}$, при этом катионы кобальта занимают как Y-, так и Z-позицию, а в тетраэдрическую позицию Т установлено вхождение небольшого количества бора.

Таблица 1. Химический состав затравки (Тz) и нарощего слоя Со-содержащего турмалина (Т1-Т3)
 Table 1. Chemical composition of the seed crystal (Tz) and the overgrown layer of Co-bearing tourmaline (T1-T3)

Компонент	Содержание в мас. %				Атомов на формулу, а.ф. Y + Z + T = 15 Kt.			
	Tz	T1	T2	T3		T1	T2	T3
SiO ₂	37.29	28.31	32.58	33.86	Si	5.18	5.71	5.79
Al ₂ O ₃	37.92	32.74	35.23	37.27	Al	7.06	7.28	7.51
CoO	–	16.86	14.24	12.37	Co	2.77	2.00	1.70
Na ₂ O	1.11	1.49	0.97	0.85	Na	0.53	0.33	0.28
CaO	1.97	–	–	–	Ca	–	–	–
B ₂ O ₃ расч.	–	9.51	9.92	10.17	B	3	3	3
H ₂ O расч.	–	2.74	2.60	2.96	OH	3.98	3.96	3.62
Сумма	78.29*	91.65	95.54	97.48	O	0.02	0.04	0.38

Примечание. *низкая сумма связана присутствием лития, бора и воды в составе затравки; теоретический расчет B₂O₃ и H₂O не представляется возможным т. к. литий не определяется рентгеноспектральным микрозондовым анализом.

Фактор групповой анализ турмалинов предсказывает 28 Ag и 49 Eg КР-активных мод. В данном исследовании на неполяризованных спектрах в диапазоне 100–1500 см⁻¹ были установлены 14 колебаний для эльбаита и 16 колебаний для Со-турмалина различной интенсивностью. КР-спектры, снятые с точек трех составов Со-содержащего турмалина и эльбаитовой затравки, представлены на рис. 2. Волновые числа наблюдаемых полос (см⁻¹) и их отнесение к соответствующим типам колебаний согласно ранее опубликованным работам (Gasharova et al., 1997; Watenphul et al., 2016; Spivak et al., 2021) приведены в табл. 2.

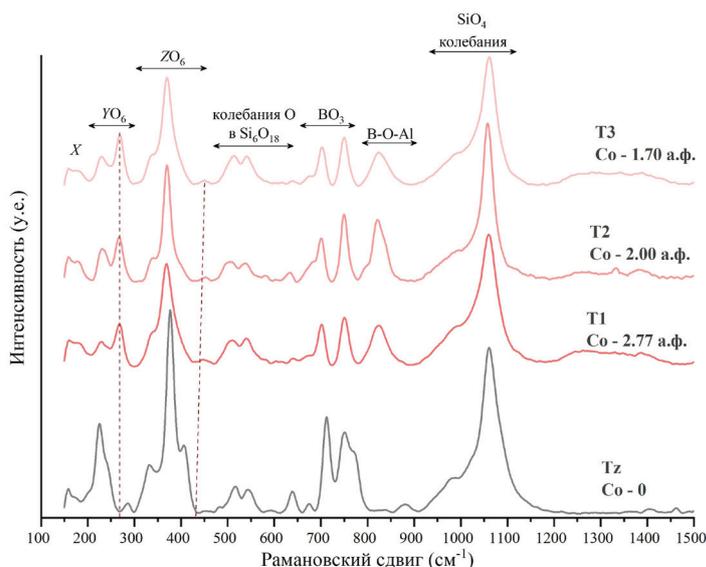


Рис. 2. Неполяризованные КР спектры затравочного кристалла (Тz) и нарощего Со-содержащего слоя в трех точках (Т1-Т3) – снятые по мере отдаления от затравки

Fig. 2. Unpolarized Raman spectra of the seed crystal (Tz) and the overgrow Co-bearing layer at three points (T1-T3) – filmed as they are distant from the elbaite seed

Таблица 2. Волновые числа наблюдаемых полос (cm^{-1}) в КР-спектрах для затравки (Tz) и Со-турмалина (T1-T3)
 Table 2. Wave numbers of the observed bands (cm^{-1}) in the Raman spectroscopy for seed crystal (Tz) and Co-bearing tourmaline (T1-T3)

Tz	T1	T2	T3	Точка спектра
0	2.77	2.00	1.70	Содержание кобальта, а, ф,
156	158	155	158	внутренние колебания X-позиций
168	176	180	176	внутренние колебания октаэдров YO_6
225	228	232	235	
269	268	267	267	
285				колебания связей O-Al-O
334	333	335	336	деформационные колебания связей Si-O немоستيковых кислородов
377	370	374	370	внутренние колебания октаэдров ZO_6
	448	446	451	колебания связей Z-O (Co-O)
513	510	507	504	колебания кислородных связей в Si_6O_{18}
544	544	542	538	
639	639	640	632	колебания мостиковых кислородов связи Si-O
674	678	676	685	валентные колебания B-O и колебания изгиба B-O-Al
712	703	702	702	деформационные колебания BO_3
750	750	751	750	валентные колебания B-O B-O-Al связи
	827	825	825	колебания связей B-O-Al
979	1024	1045	1031	немоستيковые внутренние колебания тетраэдров SiO_4
1059	1061	1061	1058	асимметричные колебания связи Si-O-Si, колебания немоستيковых кислородов в SiO_4 тетраэдрах

В диапазоне $150\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ выделяются регионы с соответствующими колебаниями: $< 160\text{ cm}^{-1}$ – колебания атомов в X-позиции (Spivak et al., 2021), $160\text{--}280\text{ cm}^{-1}$ – колебания связанные с октаэдрами YO_6 (Gasharova et al., 1997; Watenphul et al., 2016), $280\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ – колебания связанные с октаэдрами ZO_6 (Gasharova et al., 1997; Watenphul et al., 2016), $460\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ – колебания кислородных связей в кольцах Si_6O_{18} (Spivak et al., 2021), $670\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ – колебания связанные с группировками BO_3 (Gasharova et al., 1997), $750\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ – колебания связей B-O-Al (Gasharova et al., 1997), $840\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ – внутренние колебания тетраэдров SiO_4 (Watenphul et al., 2016) (рис. 2).

В сравнении с природной эльбаитовой затравкой в регионе колебаний YO_6 октаэдров для Со-содержащего турмалина наблюдается дополнительная полоса при $\sim 267\text{--}269\text{ cm}^{-1}$. Её положение сдвигается на $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ в сторону более высоких значений волновых чисел с увеличением содержания кобальта в составе турмалина (табл. 2). Соответственно эту полосу можно отнести к колебаниям связей Co-O в октаэдрах. В регионе колебаний ZO_6 октаэдров также наблюдается дополнительная полоса при $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ низкой интенсивности (табл. 2), что может свидетельствовать о вхождении кобальта также и в Z-позицию. Диапазон значений длин волн от ~ 670 до $\sim 840\text{ cm}^{-1}$ принадлежит внутренним колебаниям BO_3 группировок и колебаниям связей B-O, O-B-O и B-O-Al. В данном регионе в Со-содержащем турмалине наблюдается дополнительная полоса при $\sim 825\text{ cm}^{-1}$, появление которой может быть связано с вхождением атомов бора и/или алюминия в тетраэдрическую позицию и свидетельствовать о колебаниях типа B-O-Al. В нашем случае присутствие бора и/или алюминия в Со-содержащем турмалине в T-позиции подтверждается пониженным содержанием

кремния в составе (табл. 1). Интенсивный пик в регионе от 950 до 1060 см⁻¹ присутствует как в эльбаитовой затравке, так и в нарощем слове, и отвечает колебаниям связей Si–O в SiO₄ тетраэдрах.

Заключение

Таким образом, гидротермальным методом, при T = 500/550 °C и P = 100 МПа был получен синтетический кобальтовый турмалин (с содержанием кобальта до 16.86 %) в виде нарощего слоя на эльбаитовую затравку. КР-спектры сняты с точек трех составов Со-содержащего турмалина и эльбаитовой затравки в диапазоне 150–1500 см⁻¹. Наиболее интенсивные полосы отнесены к соответствующим типам колебаний решетки.

На спектрах Со-содержащего турмалина установлены дополнительные полосы при ~ 268 см⁻¹ и ~ 450 см⁻¹, которые могут быть связаны колебаниями связей Со – О в октаэдрах.

Спектроскопические характеристики подтверждают ранее полученные структурные данные (Рождественская и др., 2012), согласно которым катионы кобальта заселяют не только Y-позицию, но и Z-октаэдры, а ионы бора, помимо треугольной координации, частично заселяют тетраэдрическую позицию.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 25-27-00194 <https://rscf.ru/project/25-27-00194/>

Литература

1. Воскресенская И. Е., Штернберг Л. А. Синтез турмалина в хлоридных средах // Кристаллография. 1973. Т. 19, № 4. С. 888–890.
2. Рождественская И. В., Сеткова Т. В., Верещагин О. С., Штукенберг А. Г., Шаповалов Ю. Б. Уточнение кристаллических структур синтетических никель-и кобальтсодержащих турмалинов // Кристаллография. 2012. Т. 57, № 1. С. 63–63.
3. Сеткова Т. В., Шаповалов Ю. Б., Балицкий В. С. Выращивание и структурно-морфологические характеристики Со-турмалина // Доклады РАН. 2009. Т. 424, № 1. С. 94–97.
4. Bosi F., Andreozzi G. B., Federico M., Graziani G., Lucchesi S. Crystal chemistry of the elbaite-schorl series // American Mineralogist. 2005. V. 90, No. 11–12. P. 1784–1792. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1827>.
5. Gasharova B., Mihailova B., Konstantinov L. Raman spectra of various types of tourmaline // European Journal of Mineralogy. 1997. V. 9, No. 5. P. 935–940. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/5/0935>.
6. Henry D. J., Novak M., Hawthorne F. C., Ertl A., Dutrow B. L., Uher P., & Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergruop minerals // American Mineralogist. 2011. V. 96, No. 5–6. P. 895–913. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3636>.
7. London D. Experimental synthesis and stability of tourmaline: a historical overview // The Canadian Mineralogist. 2011. V. 49, No. 1. P. 117–136. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.1.117>.
8. Setkova T., Balitsky V., Shapovalov Y. Experimental study of the stability and synthesis of the tourmaline supergruop minerals // Geochemistry International. 2019. V. 57, No. 10. P. 1082–1094. <https://doi.org/10.31857/s0016-752564101064-1078>.
9. Setkova T., Borovikova E., Spivak A., Balitsky V. Crystal growth and Raman spectroscopy of Ga, Ge-rich tourmaline // Grafica editoriale. 2021. P. 97.
10. Spivak A., Borovikova E., Setkova T. Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic Ga, Ge-rich tourmaline // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. V. 248. P. 119171. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119171>.
11. Vereshchagin O., Wunder B., Britvin S., Frank-Kamenetskaya O., Wilke F.D.H., Vlasenko N., Shilovskikh V. Synthesis and crystal structure of Pb-dominant tourmaline // American Mineralogist. 2020. V. 105, No. 10. P. 1589–1592. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7457>.
12. Vereshchagin O., Britvin S., Wunder B., Frank-Kamenetskaya O., Wilke F. D. H., Vlasenko N., Shilovskikh V., Bocharov V., Danilov D. Ln³⁺ (Ln³⁺ = La, Nd, Eu, Yb) incorporation in synthetic tourmaline analogues: Towards tourmaline REE pattern explanation // Chemical Geology. 2021. V. 584. P. 120526. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120526>.
13. Watenphul A., Schlüter J., Bosi F., Skogby H., Malcherek T., Mihailova B. Influence of the octahedral cationic-site occupancies on the framework vibrations of Li-free tourmalines, with implications for estimating temperature and oxygen fugacity in host rocks // American Mineralogist. 2016. V. 101, No. 11. P. 2554–2563. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5820>.