

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Д.С. КОРЖИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

**ХII ВСЕРОССИЙСКАЯ
ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
МИНЕРАЛОГИЯ,
ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ»**

**посвященная 95-летию со дня рождения академика
В.А. Жарикова**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



26-27 октября 2021 г.

Черноголовка

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОР-КРИЗЕЛИТА $\text{Al}_2\text{GeO}_4\text{F}_2$

Квас П.С.^{1,2}, Кузьмин А.В.^{1,3}, Лазоренко В.А.⁴, Боровикова Е.Ю.², Сеткова Т.В.¹,
Спивак А.В.¹, Захарченко Е.С.¹, Дороватовский П.В.⁴

¹ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т., Москва, Россия

³ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

⁴НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: algiz116@mail.ru

Ge-замещённый аналог топаза $[\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{F},\text{OH})_2]$, известный в природе как кризелит, найден в виде агрегатов и сростков кристаллов длиной до 50 мкм в жилах Цумеб, Намибии [1]. Германиевый аналог орторомбического силиката алюминия (топаза) синтезирован при высоких термобарических параметрах (температура 650 °С, давление 2 ГПа) [2].

Химические деформации, которые могут возникнуть в структуре топаза при вхождении в неё более крупного катиона Ge, похожи на изменение структуры под воздействием высокого давления. В одной из работ, посвящённой изучению влияния давления на структуру топаза, описаны изменения при взаимном расположении главных структурных элементов топаза [3]. Задачи данной работы: (1) синтез кристаллов кризелита достаточного размера для физических методов исследования; (2) изучение структуры полученных кристаллов методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии.

Опыты по синтезу были выполнены гидротермальным методом в автоклавах при температуре 650 °С и давлении 100 МПа в Институте экспериментальной минералогии РАН. В результате воздействия кислых фторидных растворов с избытком GeO_2 на турмалин эльбаитового состава образовался кризелит в виде сростков и отдельных бесцветных кристаллов призматического габитуса размером до 100 мкм (рис.1).

Синтезированные кристаллы изучались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН.

КР-спектры образцов снимались на установке, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70 °С детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus с непрерывным твердотельным одномодовым лазером с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром ~3 мкм. Интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~0.7 мВт. Время накопления сигнала составляло 360 сек (3х120сек). На рисунке 2 представлены КР-спектры для кризелита и для топаза при нормальных условиях.

Основное отличие спектров кризелита и топаза связано с вхождением в структуру топаза германия, что приводит смещению (ν_2) полос (Таблица 1), связанных с колебаниями тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$, а также с симметричными деформационными колебаниями Ge-O и Si-O.

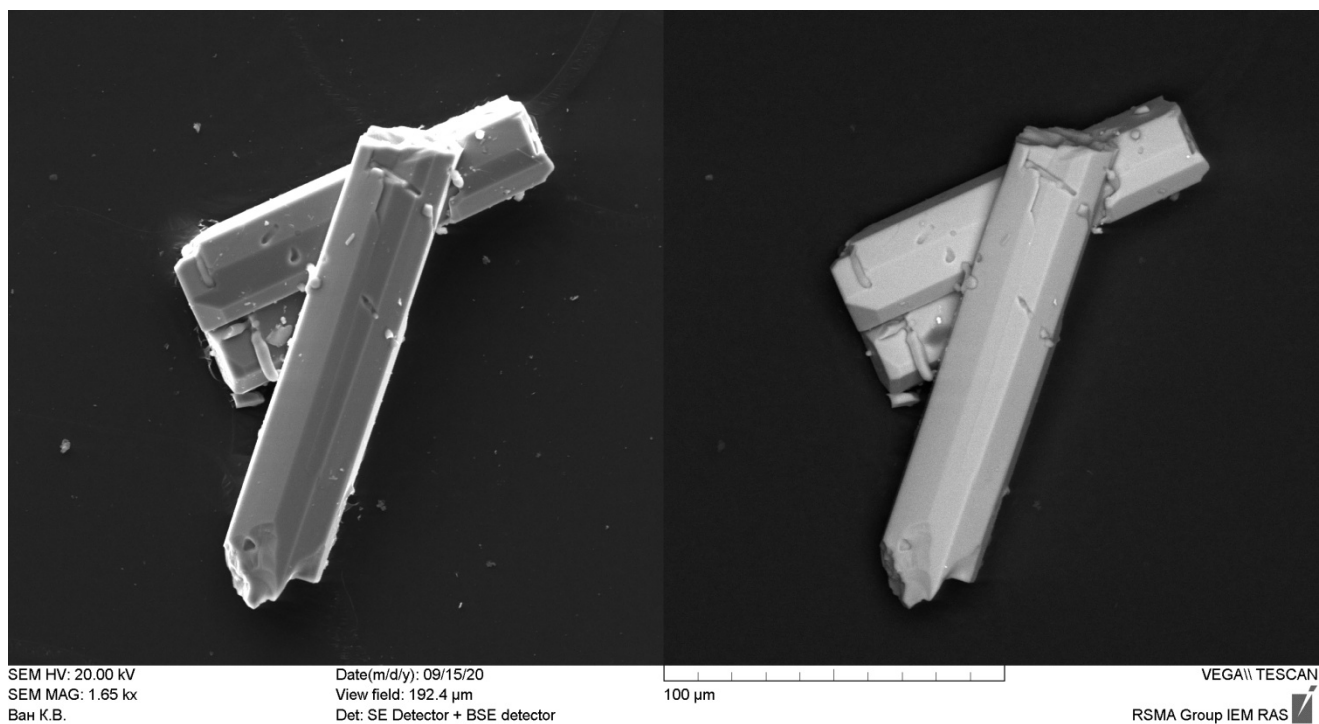


Рис. 1. (А) SEM изображение кристалла синтетического кризелита

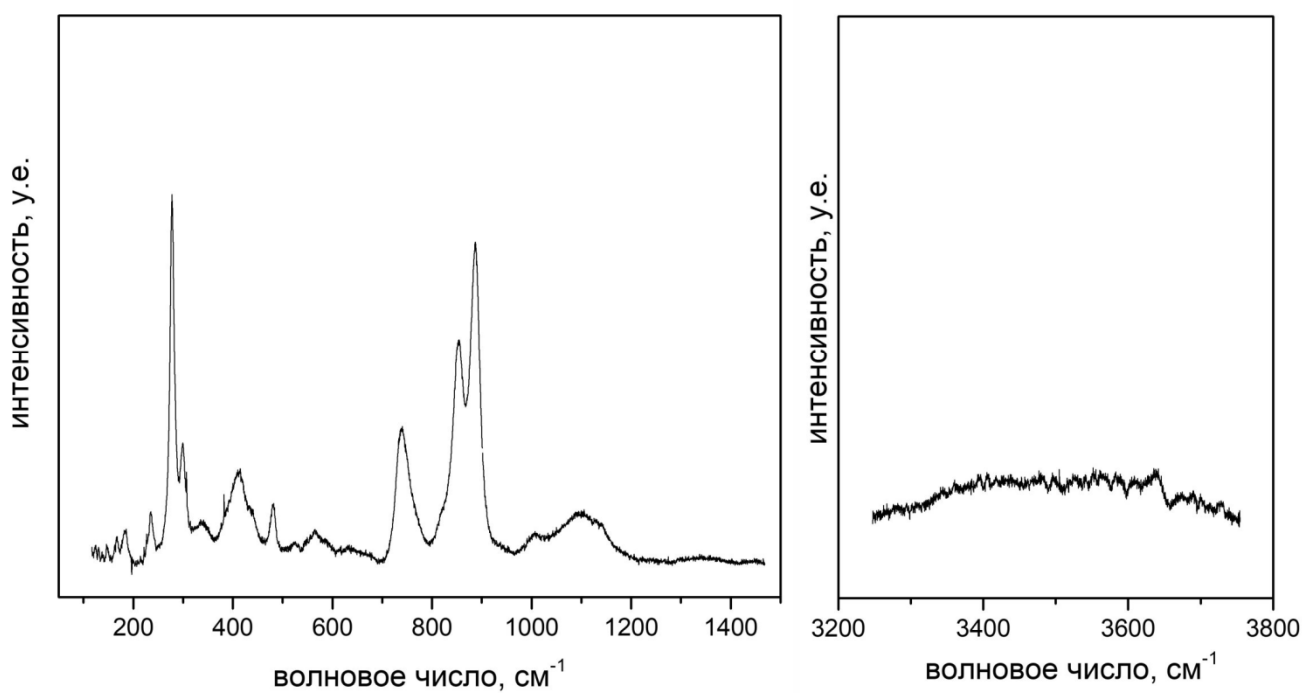


Рис. 2. КР-спектр синтетического кризелита $\text{Al}_2(\text{Ge}_{0.77}, \text{Si}_{0.23})\text{O}_4\text{F}_2$ при нормальных условиях.

Таблица 1. Положение основных полос (см⁻¹) КР-спектров кризелита и топаза

	Фаза	
	Al ₂ SiO ₄ (F,OH) ₂ Топаз [4]	Al ₂ GeO ₄ (F,OH) ₂ Кризелит
ν_1	239,8	182,3
ν_2	268,1	226,4
ν_2	286,3	277,7
ν_3	332,5	299,4
ν_4	403,5	412,3
ν_5	457,2	481,7
ν_2	852,9	738,8
ν_2	924,6	853,5
ν_2	991,7	887,2

Данные рентгеновской дифракции были получены на станции «Белок / XSA» ($\lambda = 0,7927 \text{ \AA}$) на Курчатовском источнике синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва) [5,6]. Кристаллическая структура синтетического кризелита определена на монокристалле размером $0.015 \times 0.015 \times 0.05 \text{ мм}$. Набор дифракционных отражений получен при температуре 100 К в прямой геометрии ($\theta = \theta^*$). Всего было собрано ~ 250 кадров в режиме ϕ сканирования с диапазоном в 1° . В результате эксперимента было накоплено 1039 рефлексов, из которых 369 – независимы. Структура была решена прямыми методами и уточнена в программном комплексе SHELX-2018/3 [7] до R-фактора = 5,4% с GooF = 1.042. Основные структурные параметры приведены в таблицах 2, 3 и 4.

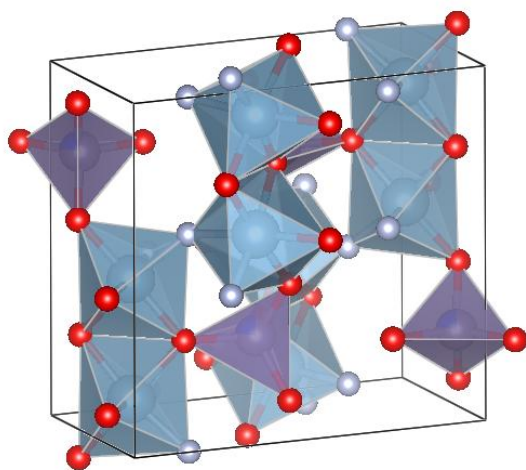


Рис. 3. Структура кризелита

Таблица 2. Основные параметры съёмки и уточнения структуры	
Формула	Al ₂ (Ge _{0.77} , Si _{0.23})O ₄ F ₂
Пр.Группа	<i>Pnma</i>
a [Å]	8.9732(8)
b [Å]	8.4823(7)
c [Å]	4.7379(5)
2 θ range [°]	от 10.08 до 55.51
R _{int}	0.0804
R ₁	0.0490
R _{all}	0.0540
GooF	1.042

Таблица 3. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты в уточнённой структуре

Атом	Wyckoff	s.o.f.	x	Y	z	U _{экв} , Å ²
Ge	4c	Ge _{0.77} Si _{0.23}	0.4400(1)	0.2500	0.5983(2)	0.0139(6)
Al	8d	Al	0.3685(2)	0.5811(2)	0.9072(3)	0.0155(7)
O1	4c	O	0.5327(6)	0.2500	0.2826(1)	0.0150(1)
O2	4c	O	0.2479(6)	0.2500	0.5485(1)	0.0174(9)
O3	8d	O	0.4916(4)	0.4146(4)	0.7916(7)	0.0174(12)
F	8d	F	0.2517(4)	0.4438(4)	0.1020(6)	0.0193(9)

Таблица 4. Средние межатомные расстояния, [Å]

Тетраэдр		Октаэдр	
T-O1	1.712(5)	Al-O1	1.910(4)
T-O2	1.740(5)	Al-O2	1.895(4)
T-O3x2	1.732(3)	Al-O3_1	1.875(4)
<T-O>	1.729	Al-O3_2	1.901(4)
		Al-F_1	1.819(3)
		Al-F_2	1.816(4)
		<Al-O>	1.895
		<Al-F>	1.817

Работа выполнена в рамках государственных заданий АААА-А18-118020590140-7 и АААА-А18-118020590140-5 Института экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schlüter J., Geisler T., Pohl D., Krieselite S.T., Al₂GeO₄(F,OH)₂: A new mineral from the Tsumeb mine, Namibia, representing the Ge analogue of topaz N. Jb. Miner. Abh. – 2010. 187/1. p. 33–40.
2. Wunder B. Ge-analogues of aluminium silicates: High-pressure synthesis and properties of orthorhombic Al₂GeO₄(OH)₂. Eur. J. Mineral. – 1997. 9. p. 1147–1158.
3. Gatta G. D., Morgenroth W., Dera P., Petitgirard S., Liermann H.-P. Elastic behavior and pressure-induced structure evolution of topaz up to 45 GPa. Phys. Chem. Minerals – 2014. 41(8), p. 569–577.
4. Huang S., Xu J., Chen Ch., Li Bo, Ye Zh., Chen W., Kuang Yu., Fan D., Zhou W., Ma M., Topaz, a Potential Volatile-Carrier in Cold Subduction Zone: Constraint from Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy at High Temperature and High Pressure. Minerals – 2020. 10, 780.
5. Lazarenko, V. A., Dorovatovskii, P. V., Zubavichus, Y. V., Burlov, A. S., Koshchienko, Y. V., Vlasenko, V. G., & Khrustalev, V. N., High-throughput small-molecule crystallography at the ‘Belok’ beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: Transition metal complexes with azomethine ligands as a case study. Crystals – 2017. 7(11), 325.
6. Svetogorov, R. D., Dorovatovskii, P. V., & Lazarenko, V. A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source. Crystal Research and Technology – 2020. 55(5), 1900184.
7. Sheldrick, G. M. Acta Cryst. – 2015. A71, 3–8.