

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Бронзова Юлия Михайловна

**Изоморфизм, структурные деформации и оптические аномалии
Li – содержащих турмалинов**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
геолого–минералогических наук

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых.

*Научный руководитель:
Доктор геолого-минералогических наук, профессор
О. В. Франк-Каменецкая*

Санкт-Петербург

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Кристаллическая структура и номенклатура турмалинов	10
2. F – содержащие эльбаиты из пегматитов Восточного Памира	13
2.1. Миароловые пегматиты Восточного Памира (геолого-минералогическое описание)	13
2.2. Химический состав турмалинов	14
2.3. Уточнение кристаллической структуры. Особенности изоморфизма	17
2.4. Заключительные замечания	21
3. Li – содержащие турмалины из редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува)	23
3.1. Сольбельдерское поле литиевых пегматитов (геолого-минералогическое описание) ..	23
3.2. Желтые турмалины	26
3.2.1. Химический состав	26
3.2.2. Уточнение кристаллической структуры	29
3.2.3. Изоморфизм и видовая принадлежность	33
3.3. Зональные турмалины: элементный и видовой состав	34
3.3.1. Вариации химического состава	34
3.3.2. Уточнения кристаллической структуры темно – зеленого турмалина	39
3.3.3. Изоморфизм и видовая принадлежность	41
3.4. Заключительные замечания	44
4. Особенности ближнего порядка в Li-Al – турмалинах с различным соотношением Na⁺/Ca²⁺	45
4.1. Стабильность координационных атомных группировок вокруг W - и V – позиций (расчет с использованием теории валентных усилий).....	47
4.2. Уточнение локального координационного окружения вокруг OH ⁻ – ионов (по данным ИК - спектроскопического исследования)	50
4.2.1. Характеристика ИК – спектров	50
4.2.2. Модели соотношения полос валентных колебаний гидроксил – иона	55
4.3. Типы кластеров вокруг OH ⁻ и F ⁻ – ионов, их соотношение и распределение	59
4.4. Заключительные замечания	60
5. Оптические аномалии и диссимметризация турмалинов из месторождений Восточного Памира и Центрального Забайкалья	61
5.1. Малханское пегматитовое поле (геолого-минералогическое описание)	61
5.2. Аномальная двуосность турмалинов и причины ее возникновения	64
5.3. Диссимметризация турмалинов из Малханского пегматитового поля	73

5.3.1. Анализ симметрии по дифракционной картине	73
5.3.2. Уточнения кристаллических структур	76
5.4. Заключительные замечания	81
6. Характеристика структурных деформаций Li-Al – турмалинов	83
6.1. Деформации октаэдров	83
6.2. Деформации тетраэдров	87
6.3. Изменения параметров элементарной ячейки	90
6.4. Заключительные замечания	93
Заключение	94
Список литературы	98
Приложение 1. Кристаллохимические характеристики Li-Al – турмалинов	107
Приложение 2. Характеристика объектов исследования	114
Приложение 3. Координаты, температурные факторы и заселенности позиций в структурах исследованных турмалинов	119
Приложение 4. Структурные характеристики исследованных турмалинов	130
Приложение 5. Характеристика структурных деформаций Li-Al-турмалинов	134

Введение

Актуальность темы. Минералы надгруппы турмалина являются сложными боратосиликатами, которые встречаются в разнообразных магматических, метаморфических и осадочных породах различного происхождения и состава (Henry et al. 1994; Загорский и др. 1999; Загорский 2010; Vďačný M, Vasík P 2015).

Присутствие в различных горных породах, стабильность в широком диапазоне термодинамических условий и существенная вариабельность элементного состава, позволяет использовать турмалины в качестве минералов-индикаторов эволюции состава вмещающих их горных пород (Кузмин и др. 1979; Henry et al. 1985; Federico et al. 1998; van Hinsberg et al. 2011; Kuznetsova et al. 2011; Vereshchagin et al. 2018).

Благодаря уникальному спектру кристаллофизических свойств (пиро- и пьезоэлектрическому эффекту, наличию «диодного» эффекта теплопроводности, прозрачности и яркой окраске турмалины находят применение во многих отраслях науки и техники, в том числе, в качестве рабочих тел теплоэлектрических преобразователей и управляющих элементов в схемах, «запускаемых» изменением температуры. Прозрачные, ярко окрашенные разновидности турмалинов находят применение в ювелирном деле.

Кристаллическая структура турмалина (пр. гр. $R3m$) хорошо изучена (Buerger et al. 1937; Hamburger, Buerger 1948; Белов, Белова 1949; Белов 1976; Hawthorne F.C., Henry 1999). В соответствии с многочисленными ионными замещениями общая формула турмалина имеет вид (Хенри): $X^{IX}Y_3^{VI}Z_6^{VI} [T_6^{IV}O_{18}][B^{III}O_3]_3V_3W$ (X - Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , □ (вакансия); Y - Li^+ , Al^{3+} и др.; Z - Al^{3+} и др.; T - Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} ; V - B^{3+} ; $V(O3)$ - OH^- , O^{2-} ; $W(O1)$ - OH^- , F^- , O^{2-}).

Закономерности сложных изоморфных замещений и связанных с ними деформаций структуры турмалина являются предметом постоянной научной дискуссии (Горская 1985; Афонина 1990; Ertl et al. 2002; Bosi et al. 2007; Bosi 2018). В настоящее время в структурной базе данных неорганических соединений ICSD находятся сведения о 200 определений кристаллической структуры турмалина, что позволяет проводить такие исследования для отдельных групп турмалинов, отличающихся по составу (Vereshchagin et al. 2014; Vereshchagin et al. 2018).

Li-содержащие турмалины (эльбаиты, фторэльбаиты, даррелгенрииты, фторлиддиокатиты, россманиты и др.), которым посвящена настоящая работа наиболее часто встречаются в эндогенных месторождениях. Их самые крупные месторождения связаны с субредкометалльными миароловыми пегматитами, которые являются эпигенетическими и широко представлены во многих регионах мира: в Забайкалье, на Урале, Памире, в США, Пакистане, Непале. К этому типу пегматитов относятся также некоторые турмалиновые месторождения Бразилии, Южной Африки и Центрального Мадагаскара (Загорский и др. 1999).

В настоящее время в международном банке данных по структурам неорганических соединений ICSD содержатся сведения по результатам 121 полных структурных определений Li-содержащих турмалинов. Их изоморфизм и структурные деформации изучены недостаточно. Особенности их ближнего порядка, который ранее изучали без учета стабильности координационных атомных группировок, также требовали уточнения. К моменту начала настоящей работы открытым оставался вопрос по природе аномальной двуосности турмалинов (Горская, Пунин 1992; Akizuki et al. 2001).

Цель работы. Расширить представления о минералогии, кристаллохимии и аномальным оптическим свойствам Li – содержащих турмалинов.

Основные задачи.

1. Изучить минеральный состав и изоморфизм Li-содержащих турмалинов из месторождений России и Таджикистана (Сангиленское нагорье, Центральное Забайкалье, Восточный Памир).
2. Изучить ближний порядок Li-Al – турмалинов с различным соотношением Na^+/Ca^{2+} .
3. Изучить аномальную двуосность Li-Al – турмалинов из различных месторождений и выявить ее структурную природу.
4. Проанализировать закономерности структурных деформаций Li-Al – турмалинов.

Объекты и методы исследования. Объекты исследования. Li-содержащие турмалины из месторождений России и Таджикистана (Восточный Памир, Сангиленское нагорье, Центральное Забайкалье). Образцы турмалинов были предоставлены Е.В. Баданиной, А.А. Золотаревым (СПбГУ, СПб) и Л.Г. Кузнецовой (Институт геохимии СО РАН, Иркутск).

Методы исследования:

1. Изучение элементного состава: а) *рентгеновский микроспектральный анализ.* Лестерский университет (Англия), JEOL SXA-8600S с волновыми спектрометрами; Институт геохимии СО РАН (Иркутск), JСХА-733, JEOL Ltd с волновыми спектрометрами; Минералогический институт Гейдельбергского университета (Германия), Cameca SX-51 с волновыми спектрометрами; Музей естественной истории (Лондон, Англия), Cameca SX-50 с волновыми спектрометрами; Институт геологии и геохронологии докембрия РАН (СПб), АТВ-55 с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром LINK AN 10000/85S; ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ (СПб), Cameca SX-50; б) *масс-спектрометрия вторичных ионов.* Минералогический институт Гейдельбергского университета (Германия), ионный микроанализатор CAMECA IMS 3f; в) *ICP метод с использованием системы лазерной абляции.* Лондонский Музей естественной истории (Англия), плазменный масс-спектрометр Thermo Elemental PQ3 + S, лазер New Wave UP213AI; г) *пламенно эмиссионный метод.* ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ (СПб), спектрометр AAS – 3; Институт геохимии СО РАН (Иркутск), спектрометр AAS – 3; д) *метод потенциометрического титрования.* Институт

химии силикатов РАН (СПб); ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ (СПб); е) *классический метод «мокрая химия»*. Институт геохимии СО РАН (Иркутск).

2. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ: рентгеновская лаборатория кафедры кристаллографии СПбГУ (СПб), монокристалльные дифрактометры SYNTEX P21, Nicolett R3; Институт Минералогии и Петрографии Боннского Университета (Германия), монокристалльный дифрактометр APEX II. Расчет структурных характеристик проводили с использованием комплексов программ CSD (Akselrud et al. 1989), SHELXL (Sheldrick 1997).

3. Изучение ближнего порядка методом ИК-спектроскопии (порошки и монокристаллические пластинки): Институт геологии и геохронологии докембрия РАН (СПб), двухлучевой решеточный спектрофотометр Specord M80.

4. Определение угла $2V$ методом Малляра: лаборатория роста кристаллов ИЗК ЛГУ.

Расчеты стабильности координационных атомных группировок проводили по методике Ф. Хоторна (Hawthorne 2002); искаженности полиэдров – по уравнениям Ertl et al. (2002) с использованием данных базы ICSD.

Научная новизна. Расширены представления о минералогии, кристаллохимии и аномальным оптическим свойствам Li-содержащих турмалинов. В редкометальной пегматитовой жиле со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува) обнаружены Li-содержащие турмалины с доминированием кальция в X -полиэдре, состав Y , Z , W и V – позиций которых не соответствует ни одному из известных минеральных видов. Выявлено стремление OH^- и F^- – ионов, совместно заселяющих в структуре турмалина $W(\text{O}1)$ позицию, к упорядоченному распределению. Показано, что вторая координационная сфера оказывает существенное влияние на ближний порядок в Li-Al – турмалинах вокруг W (OH^- , F^-) и V (OH^-) – позиций, который контролируется требованиями локального баланса валентностей и кристаллической структурой. Доказано, что появление оптических аномалий в турмалинах с $2V > 10^\circ$ связано, преимущественно, с понижением симметрии кристалла, что обусловлено частично упорядоченным распределением катионов Li^+ и Al^{3+} по YO_6 октаэдрам. Впервые проанализированы закономерности химических деформаций Li-Al – турмалинов. Показано, что увеличение содержания Al^{3+} в Y -позиции приводит к сближению размеров YO_6 и ZO_6 – октаэдров и влияет на искаженность ZO_6 – октаэдров и TO_4 - тетраэдров.

Практическая значимость. Результаты уточнения кристаллических структур турмалинов (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния) включены в базы структурных данных (ICSD, AMCSD) и могут быть использованы для совершенствования существующей номенклатуры минералов надгруппы турмалина, выявления связей "структура - состав - свойства", а также реконструкции условий минералообразования. Материалы

диссертации должны найти свое применение в учебных курсах по минералогии, неорганической кристаллохимии и структурной минералогии.

Защищаемые положения.

1. Общей особенностью турмалинов из эндоконтактовой части редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува) является доминирование кальция в X – позиции. Состав Y , Z , W и V – позиций исследованных кристаллов не соответствует ни одному из известных минеральных видов данной надгруппы. Эволюция элементного состава зональных кристаллов (от центра к периферии): значительное уменьшение содержания Mg^{2+} и увеличение Al^{3+} , Li^+ и Fe^{3+} в YO_6 – октаэдрах, указывает на изменение видового состава турмалинов в следствии смены химической обстановки в процессе минералообразования.
2. Ионы OH^- и F^- , совместно заселяющие в структуре турмалина W – позицию, стремятся к упорядоченному распределению, что приводит к расщеплению W – позиции и появлению в структуре неэквивалентных октаэдров $[YO_4(OH)_2]$ и $[YO_4(OH)F]$, которые объединены в триады, центры которых находится на оси третьего порядка или вблизи неё, соответственно.
3. Вторая координационная сфера оказывает существенное влияние на ближний порядок в Li-Al-турмалинах вокруг W (OH^- , F^-) и V (OH^-) – позиций. Элементный состав, соотношение и упорядоченность распределения присутствующих в структуре стабильных кластеров контролируется требованиями локального баланса валентностей и кристаллической структурой.
4. В турмалинах с $2V > 10^\circ$ появление оптических аномалий связано, преимущественно, с понижением симметрии кристалла: от тригональной (пр. гр. $R3m$) до моноклинной (пр. гр. Cm) или триклинной (псевдомоноклинной) (пр.гр. $R1$), что обусловлено частично упорядоченным распределением катионов Li^+ и Al^{3+} по YO_6 октаэдрам. Разница в заселенности Y -позиций увеличивается по мере возрастания углов $2V$ вдоль направления роста $[0001]$, что сопровождается замещением натрия на кальций в X -позиции.
5. Увеличение содержания Al^{3+} (уменьшение Li^+) в Y -позиции структуры Li-Al-турмалинов приводит к сближению размеров YO_6 и ZO_6 – октаэдров. Из-за смещения общих вершинных кислородов (O_6 и O_7) искаженность ZO_6 – октаэдров увеличивается, а TO_4 -тетраэдров – уменьшается. В целом, степень деформации структуры уменьшается вдоль ряда: фторлиддикоатит > эльбаит, фторэльбаит > дарреллгенриит, россманиит > Li-содержащий оленит. Значения ПЭЯ находятся в обратной зависимости от содержания Al^{3+} в YO_6 – октаэдрах и B^{3+} в TO_4 -тетраэдрах.

Личный вклад автора. Автором работы проанализированы литературные данные по кристаллической структуре и геологическим условиям нахождения Li-содержащих турмалинов; подготовлены пробы для всех экспериментальных исследований; проведено измерение угла оптических осей $2V$ для аномально двупреломляющих турмалинов; разложение ИК-спектров,

расчет по ним средних составов октаэдров и расчеты межатомных расстояний на основе теории валентных усилий при оценке стабильности координационных группировок вокруг *W* и *V*-позиций.

Рентгеновские исследования, уточнение кристаллических структур, съемка ИК-спектров и интерпретация полученных результатов выполнены при непосредственном участии автора; обсуждение результатов исследования и написание статей — совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на международных и российских конференциях: IV и V Международных Симпозиумах «Минералогические музеи» (Санкт-Петербург, 2002, 2005); XV Международном совещании по Рентгенографии и Кристаллохимии Минералов «Рентгенография минерального сырья» (Санкт-Петербург, 2003); Юбилейной международной научной конференции «Федоровская сессия-2003» (Санкт-Петербург, 2003); X Съезде Российского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2004); Международной научной конференции «Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов» (Казань, 2005); VII Международной конференции «Новые идеи в науках о земле» (Москва, 2005); IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006); Международной научной конференции «Федоровская сессия-2006» (Санкт-Петербург, 2006); IX Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2018); XIX INTERNATIONAL MEETING ON CRYSTAL CHEMISTRY, X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPY OF MINERALS (Apatity, 2019); Научная конференция «Минералогические музеи – 2019. Минералогия, вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2019); X Национальная кристаллохимическая конференция (Терскол, 2021).

По теме диссертации опубликовано 7 статей в журналах, входящих в список ВАК (5 из которых входят в международные системы цитирования Web of Science и Scopus). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 04-05-64298), а также стипендии Президента РФ (2006).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и 5 приложений. Общий объем диссертации 134 страниц текста, в том числе 32 рисунка, 42 таблицы и список библиографических ссылок из 115 наименований.

Благодарности. Работа выполнена под руководством д.г.-м.н., профессора кафедры кристаллографии О.В. Франк-Каменецкой, которую автор благодарит за предложенную стратегию исследования, всестороннюю помощь и безграничное терпение. Автор благодарит к.г.-м.н. А.А. Золотарева (кафедра минералогии СПбГУ), который заинтересовал её данной тематикой на 3 курсе обучения в Университете, был её первым научным руководителем и оказывал консультативную помощь на всех этапах работы. Автор также хотел бы выразить особую благодарность к.г.-м.н. И.В.

Рождественской, с помощью которой было выполнено уточнение структур турмалинов; к.г.-м.н. М.С. Бабушкину, с помощью которой были проведены ИК-спектроскопические исследования; д.г.-м.н. А.Г. Штукенберга, при участии которого были исследованы оптические аномалии турмалинов, а также к.г.-м.н. О.С. Верещагина, д.г.-м.н. А.Н. Зайцева, к.г.-м.н. Ю.Л. Крепера и других сотрудников кафедр Кристаллографии и Минералогии Института Наук о Земле, Лестерского университета за помощь на различных этапах исследования; к.г.-м.н., Л.Г. Кузнецову, к.г.-м.н. А.А. Золотарева и к.г.-м.н. Е.В. Баданину за предоставление образцов турмалинов из различных месторождений.

1. Кристаллическая структура и номенклатура турмалинов

Н. В. Белов нашел в кристаллической структуре турмалина (пр. гр. $R3m$) (Белов 1976) слоистый трёхэтажный антигоритовый фрагмент $XY_3T_6O_{18}$ (рисунок 1а). В первом этаже этого фрагмента находятся плотно упакованные триады октаэдров YO_6 . Над ними расположено островное шестерное кольцо из TO_4 (преимущественно кремниевых) тетраэдров, ориентированных так, что одна из граней перпендикулярна направлению $[001]$. В третьем этаже над центром кольца в позиции X помещается щелочной катион (или вакансия) в девятёрной координации. Тройки YO_6 -октаэдров окружены тремя пустыми октаэдрами, на одной из граней которых расположен атом бора в тройной координации. Каждый антигоритовый элемент окружён шестью ZO_6 -октаэдрами, которые связаны с октаэдрами YO_6 через рёбра $O3-O6$. Между собой находящиеся на одной высоте ZO_6 -октаэдры связаны BO_3 -треугольниками.

К наклонным ребрам $O7^l-O7$ каждого ZO_6 -октаэдра примыкают тетраэдрические кольца соседних антигоритовых фрагментов. Фрагменты $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)$ связаны винтовыми осями $3_1, 3_2$ и поэтому находятся на трёх уровнях. Таким образом, связь между антигоритовыми островками осуществляется через ZO_6 -октаэдры, которые рёбрами и вершинами объединены в трёхмерный каркас из витых колонок вдоль оси c (рисунок 1б).

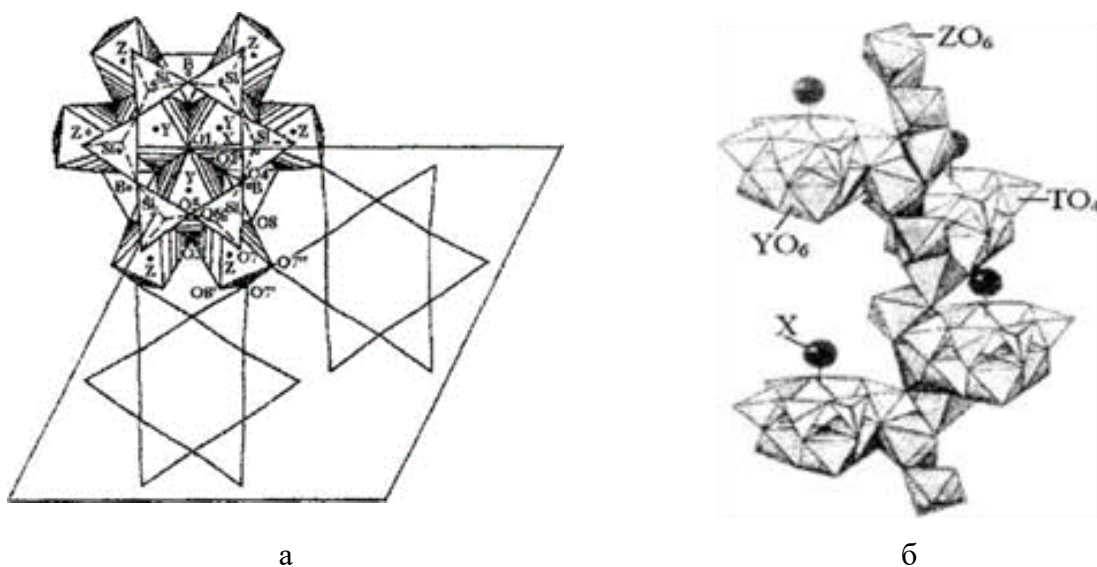


Рисунок 1. Кристаллическая структура турмалина (пр. гр. $R3m$): (а) - слоистые фрагменты $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)$; (б) - витая колонка из связанных рёбрами ZO_6 -октаэдров, содержащая «антигоритовые островки» (Белов 1976).

Первая классификация турмалинов предложена Ф. Хоторном в 1999 году (Hawthorne 1999). Согласно классификации, утвержденной Комиссией по Новым Минералам, Номенклатуре

и Классификации Международной Минералогической Ассоциации (КНМНК ММА), турмалины рассматриваются как надгруппа минералов, характеризующиеся общей кристаллохимической формулой (Henry et al. 2011): $X_{0-1}Y_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, где: $X = Ca^{2+}, Na^+, K^+$, вакансия; $Y = Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}$ и др.; $Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$ и др.; $T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$; $V = OH^-, O^{2-}$; $W = OH^-, F^{2-}, O^{2-}$.

Согласно заселенности X – позиции следует различать щелочные (Na^+, K^+) и кальциевые турмалины, а также турмалины, в которой X – позиция вакантна. Каждая из этих трех групп по доминирующему аниону в W – позиции подразделяется на три подгруппы (окси - (O), гидроксил - (OH) и фтор - (F) – турмалинов), которые затем делятся с учетом заселенности сначала Y , а потом Z – позиций.

На сегодняшний день Комиссией по Новым Минералам, Номенклатуре и Классификации Международной Минералогической Ассоциации в надгруппе турмалина утверждено 33 минеральных вида. Li-содержащие турмалины, которым посвящена настоящая работа (таблица П1.1, П1.2.) представлены пятью минеральными видами, в состав Y –позиции которых в качестве основного элемента входит литий (таблица 1). Минерал лиддикоатит, в котором в позиции W доминируют OH^- - ионы обнаружен в природе (Breaks et al. 2008), но пока является гипотетическим (таблица 2). Кроме лиддикоатита предложены еще два гипотетических минеральных вида, в состав которых может входить литий в качестве основного. В качестве примесного элемента литий обнаружен также в олените и фторувите, а также пока гипотетическом фторолените (Ertl et al. 2003).

Таблица 1. Утвержденные КНМНК ММА минеральные виды в надгруппе турмалина $X_{0-1}Y_3Z_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$, в состав которых может входить литий.

Название минерала	Y_3	Z_6	T_6	V_3	W	Источник
Щелочная группа (X - Na)						
ОН- подгруппа						
Эльбаит	$Li_{1.5}Al_{1.5}$	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	ОН	Ito, Sadagana 1951
О - подгруппа						
Дареллгенреит	Al_2Li	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	О	Novak et al. 2013
Ф-подгруппа						
Фторэльбаит	$Al_{1.5}Li_{1.5}$	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	F	Bosi et al. 2011
Кальциевая группа (X - Ca)						
Ф-подгруппа						
Фторлиддикоатит	Li_2Al	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	F	Dunn et al. 1977
Группа с вакантной X позицией (X-□)						
ОН- подгруппа						
Россманиит	Al_2Li	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	ОН	Selway et al. 1998

Таблица 2. Гипотетические минеральные виды в надгруппе турмалина $X_{0-1}Y_3Z_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$, в состав которых может входить литий.

Название	Y_3	Z_6	V_3	W	Источник
Щелочная группа (X - Na)					
<i>Фторолениит</i>	Al ₃	Al ₆	O ₃	F	Ertl et.al. 2003
Группа с вакантной X позицией (X-□)					
<i>Оксироссманит</i>	Al _{2.5} Li _{0.5}	Al ₆	(OH) ₃	O	Ertl et al. 2005
Кальциевая группа (X - Ca)					
<i>Лиддикоатит</i>	Li ₂ Al	Al ₆	(OH) ₃	OH	Breaks et al. 2008
<i>Оксилиддикоатит</i>	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	(OH) ₃	O	

Нами проведено кристаллохимическое исследование трех ювелирных турмалинов (эльбаитов) из миароловых пегматитов Восточного Памира с различным содержанием фтора (Рождественская и др. 2005): розового - рубеллита, синего - индиголита (обр. Т-17, Т-14 из жилы Мика) и зеленого - верделита (обр. Т-7 из жилы Студенческая) (таблица П2.1).

Пегматитовая жила Мика является самым высокогорным местом из известных месторождений турмалина в мире (обнаружена А. М. Скригителем на высоте ~5000 метров). Круто падающее на юго-восток резко секущее тело жилы залегает среди кварцитов и песчаников. Мощность жилы составляет от 5 до 25 метров и по простиранию прослеживается на 600 м (Россовский и др. 1991; Загорский, Перетяжко 1996). Ювелирные турмалины наблюдаются в пустотах (размер варьируется от нескольких см³ до 1.5- 2 м³; форма полостей изометричная или линзовидная), приуроченных к кварц - клевеландит - лепидолитовой зоне. Во многих из них часто встречается светло – розовый рубеллит в виде шестоватых кристаллов длиной 5-7 см, покрытых коркой тонкочешуйчатого агрегата мусковита (Золотарев 1996), а также полихромные турмалины (зональность: черная-розовая-темно-синяя-зеленая), которые ассоциируют с кварцем, слюдами, топазом и гамбергитом (Загорский и др. 1999)

Жила Студенческая расположена на южном склоне хребта Туракулома. Вмещающими породами являются мраморизованные известняки и мрамора. Турмалины представлены одноцветными верделитами, так же встречаются полихромные кристаллы, в которых наблюдаются зоны зелёно – жёлтого и тёмно – коричневого цветов (Скригитель 1989).

2.2. Химический состав турмалинов

Результаты химического анализа исследованных турмалинов, сделанные различными методами в разных лабораториях (таблица П2.3), представлены в таблице 3.

Из-за сложного изоморфизма турмалинов и возможных ошибок химических анализов химические формулы исследуемых образцов рассчитывали следующими способами: на 31 анион (O + F + OH), на 29 атомов кислорода, на 24.5 атома кислорода, на 19, 18, 16, 15 катионов и на 6 атомов кремния. Данные по количеству В₂О₃ в одних и тех же образцах, полученные методом потенциометрического титрования в разных лабораториях, существенно расходятся (таблица 3). Число атомов бора в формулах образцов Т-14 и Т-17, рассчитанных по этим данным различными способами, значимо отличается от трех (таблица 4 вариант а, б) и, следовательно, является структурно необоснованным. Расчет коэффициентов в формуле турмалинов с учетом определенного методом фотометрии пламени количества Li₂O (на 15 катионов или на 24.5 атома кислорода и на 6 атомов Si) требует появления вакансий в Y-

позиции (таблица 4 вариант в, г, д). Согласно структурным исследованиям, это также нетипично для турмалинов (таблица П1.1). Следовательно, полученные экспериментальным путем данные по содержанию бора и лития не являются достоверными и не могут быть использованы при расчете формул исследуемых турмалинов.

Поэтому предварительные кристаллохимические формулы исследуемых твердых растворов (вариант 1, таблица 5) были рассчитаны по данным микрозондового анализа (таблица 3) на шесть атомов кремния в предположении, что число атомов бора в формуле равно трем. Число атомов лития определяли расчетным путем в предположении полного заполнения Y-позиции. Распределение катионов, в том числе двух- и трехвалентного железа, по октаэдрическим позициям контролировали, привлекая значения параметров элементарной ячейки (таблица 6), по методике М.Г. Горской с соавторами (Горская, Франк-Каменецкая 1988). Для распределения катионов железа в структуре образца Т-14 был использован метод месбауэровской спектроскопии (Овчинников, Золотарев 1997). Анионы по V- и W- позициям не разделяли, количество OH-групп и анионов кислорода оценивали, добиваясь баланса зарядов.

Таблица 3. Химический состав исследованных турмалинов (мас. %).

Компонент	Образцы		
	Т-17	Т-14	Т-7
SiO ₂	37.16	35.86	37.11
TiO ₂	0.10	0.04	0.05
Al ₂ O ₃	40.17	36.16	36.81
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.03
FeO*	0.02	6.93	3.50
B ₂ O ₃ вар а** вар б***	11.61	14.52	не опр.
	9.43	9.09	не опр.
MnO	0.47	0.07	2.66
MgO	0.00	0.00	0.01
CaO	1.26	0.17	0.11
Na ₂ O	1.65	2.75	2.97
K ₂ O	0.00	0.03	0.02
Li ₂ O	1.63	0.96	не опр.
F	0.88	1.16	1.39
Сумма	94.95	98.51	84.66
-O=F ₂	0.37	0.49	0.58

Сумма	94.58	98.02	84.08
* - FeO – суммарное железо; ** - (а) сод. В ₂ O ₃ определяли в МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ; *** - (б) сод. В ₂ O ₃ определяли в Институте Химии Силикатов РАН.			

Таблица 4. Коэффициенты в кристаллохимических формулах исследованных турмалинов.

Метод расчета	X			Y					Z	T	B	V _{3+W}			
	Na	Ca	Σ	Al	Li	Mn	Ti	Σ	Al	Si	B	OH	F	O	
Образец Т – 17 (розовый)															
6Si	0.52	0.22	0.74	1.65	1.28	0.06	0.01	3.00	6.00	6.00	3.00	3.20	0.45	0.35	
18кат*	а	0.52	0.22	0.74	1.64	1.06	0.06	0.01	2.77	6.00	6.00	3.23	2.96	0.45	0.59
	б	0.53	0.23	0.76	1.90	1.09	0.07	0.01	3.07	6.00	6.20	2.72	3.06	0.46	1.40
29O*	а	0.51	0.21	0.72	1.54	1.04	0.06	0.01	2.65	6.00	5.91	3.19	3.55	0.45	no
	б	0.53	0.22	0.75	1.78	1.08	0.07	0.01	2.94	6.00	6.10	2.67	3.54	0.46	no
6Si	в	0.52	0.22	0.74	1.65	1.06	0.06	0.01	2.78	6.00	6.00	3.00	3.42	0.45	0.13
15кат	г	0.52	0.22	0.74	1.76	1.07	0.07	0.01	2.91	6.00	6.09	3.00	2.69	0.46	0.85
24.5O	д	0.52	0.22	0.74	1.63	1.06	0.06	0.01	2.76	6.00	5.98	3.00	3.55	0.45	no

Образец Т – 14 (синий)

Метод расчета	X				Y						Z	T	B	V _{3+W}				
	Na	Ca	K	Σ	Al	Li	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Σ	Al	Fe	Si	B	OH	F	O	
6Si	0.90	0.03	0.01	0.94	1.23	0.85	0.86	0.05	0.01	3.00	5.94	0.06	6.00	3.00	3.09	0.62	0.29	
18кат*	а	0.90	0.03	0.01	0.94	0.84	0.61	0.81	0.05	0.01	2.32	5.94	0.06	5.68	3.98	no	0.58	no
	б	0.93	0.03	0.01	0.97	1.46	0.67	0.89	0.05	0.01	3.08	5.94	0.06	6.19	2.72	2.60	0.64	0.76
29O*	а	0.84	0.03	0.01	0.88	0.79	0.61	0.81	0.05	0.01	2.27	5.94	0.06	5.63	3.95	3.42	0.58	no
	б	0.91	0.03	0.01	0.95	1.34	0.66	0.88	0.05	0.01	2.94	5.94	0.06	6.10	2.68	3.37	0.63	no
6Si	в	0.90	0.03	0.01	0.94	1.23	0.65	0.86	0.05	0.01	2.80	5.94	0.06	6.00	3.00	3.24	0.62	0.14
15кат	г	0.91	0.03	0.01	0.95	1.32	0.66	0.82	0.05	0.01	2.86	5.94	0.06	6.08	3.00	3.73	0.62	0.35
24.5O	д	0.89	0.03	0.01	0.93	1.20	0.65	0.86	0.05	0.01	2.77	5.94	0.06	5.98	3.00	3.39	0.61	no

Образец Т – 7 (зеленый)

Метод расчета	X			Y						Z	T	B	V _{3+W}		
	Na	Ca	Σ	Li	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Σ	Al	Si	B	OH	F	O
6Si	0.96	0.04	1.00	1.14	1.05	0.39	0.06	0.36	3.00	6.00	6.00	3.00	3.00	0.54	0.46

* - расчет с учетом данных химических анализов по содержанию лития и бора (а – сод. В₂O₃ определяли в МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ; б - сод. В₂O₃ определяли в Институте Химии Силикатов РАН; в, г, д – расчет с учетом данных химических анализов по содержанию лития (количество бора расчетное – теоретический коэффициент равный трем).

Таблица 5. Кристаллохимические формулы исследованных турмалинов
 $XY_3Z_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, пр. гр. $R3m$, $Z = 3$.

Образец	Вариант	Формула
Т-17	1	$(\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.22}\square_{0.26})(\text{Al}_{1.65}\text{Li}_{1.28}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.20}\text{F}_{0.45}\text{O}_{0.35})$
	2	$(\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\square_{0.10})(\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{1.44})(\text{Al}_{5.82}\text{Mn}^{3+}_{0.18})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.64}\text{F}_{0.36})$
Т-14	1	$(\text{Na}_{0.90}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Al}_{1.23}\text{Fe}^{2+}_{0.86}\text{Li}_{0.85}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.01})(\text{Al}_{5.94}\text{Fe}^{2+}_{0.06})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.04}\text{F}_{0.62}\text{O}_{0.34})$
	2	$(\text{Na}_{0.89}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.07})(\text{Al}_{1.09}\text{Li}_{1.05}\text{Fe}^{2+}_{0.82}\text{Fe}^{3+}_{0.04})(\text{Al}_{5.94}\text{Fe}^{2+}_{0.06})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.57}\text{OH}_{0.43})$
Т-7	1	$(\text{Na}_{0.93}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.02})(\text{Li}_{1.14}\text{Al}_{1.02}\text{Mn}^{2+}_{0.36}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.14}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.29}\text{F}_{0.71})$

2	$(\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Li}_{1.14}\text{Al}_{1.02}\text{Fe}^{2+}_{0.45}\text{Mn}^{2+}_{0.30}\text{Fe}^{3+}_{0.09})\text{Al}_{6.00}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.60}\text{OH}_{0.40})$
<p>Вариант 1 – предварительная кристаллохимическая формула; вариант 2 – структурно уточненная формула. Распределение катионов железа в образце Т-14 выполнено с использованием данных мессбауэровской спектроскопии (Овчинников, Золотарев 1997); в образце Т-7 — с привлечением значения параметров элементарной ячейки, по методике М.Г. Горской с соавторами (Горская, Франк-Каменецкая 1988).</p>	

Данные химических анализов (таблица 5, вариант 1) подтвердили, что все исследованные турмалины являются эльбаитами. В *X* – позиции доля катионов Na^+ варьирует от 0.52 до 0.93 ф. ед., Ca^{2+} – от 0.02 до 0.22 ф. ед., вакансии – от 0.02 до 0.26 ф. ед., т. е. основным катионом является натрий. В *Y* – позиции доля катионов Li^+ варьирует от 0.85 до 1.28 ф. ед., Al^{3+} от 1.02 до 1.65 ф. ед. Соотношение атомных количеств $\text{Li}^+ / \text{Al}^{3+}$ близко к единице (варьирует от 0.7 до 1.1). Кроме того, в образцах Т-14 и Т-7 присутствуют примеси Mn^{2+} (сод. 0.01-0.36 ф. ед.), Fe^{2+} (сод. 0.33-0.86 ф. ед.) и Fe^{3+} (сод. 0.05-0.14 ф. ед.), а в образцах Т-17 и Т-7 - микропримесь Ti^{4+} (сод. ~ 0.01 ф. ед.). *Z* – позиция преимущественно заполнена Al^{3+} , в образце Т-14 присутствует микропримесь Fe^{3+} (сод. 0.06 ф. ед.). В позициях *V* + *W* во всех образцах присутствуют ионы F. Содержание фтора максимально в образце Т-7 (0.71 ф. ед.), минимально – в образце Т-17 (0.45 ф. ед.).

2.3. Уточнение кристаллической структуры. Особенности изоморфизма

Результаты уточнения кристаллических структур эльбаитов Памира (обр. Т-17, Т-14, Т-7; таблица 6, П4.1, ПЗ.1) показали, что в *Y*-позиции соотношение катионов $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ близко к единице и при этом позиция заполнена этими катионами не менее, чем на 70%. Средние длины связей *Y-O* (2.022-2.053 Å) (таблица П4.1) увеличиваются с ростом содержания катионов Fe и Mn и близки к найденным в структурах исследованных ранее эльбаитов (Ito, Sadanaga 1951; Горская 1982; Горская 1985; Donnay, Barton 1972; Grice, Ercit 1993 и др.; таблица 7, П1.2). Полученные значения заселенностей *ZO*₆-октаэдров и средних длин связей *Z-O* (1.907-1.909 Å) (таблица П4.1) подтвердили, что во всех структурах эти октаэдры полностью (или почти полностью) заполнены алюминием. *X*-позиция во всех исследованных структурах преимущественно заселена натрием. Среднее значение длины связи *X-O* варьирует от 2.655 (образец Т- 17) до 2.670, 2.673 Å (образец Т-14, Т-7) (таблица П4.1). Таким образом, увеличение размеров девятивершинников *X* происходит по мере увеличения размеров *YO*₆-октаэдров, что хорошо объясняется особенностями химических деформаций структуры турмалинов (Франк-Каменецкая, Рождественская 2001). Результаты уточнения заселенностей тетраэдрических позиций подтвердили, что во всех случаях данная позиция практически полностью заселена катионами Si^{4+} . Средние тетраэдрические расстояния равны 1.618-1.620 Å, средний угол *O-Si-O* 109.44°.

Таблица 6. Характеристика исследованных образцов турмалинов из различных месторождений и рентгеноструктурного эксперимента (МоК).

Характеристика	Образцы				
	Восточный Памир			Сангиленское нагорье, Тува	
	T-17	T-14	T-7	ТС 297	ТС 697
Сод. фтора, масс. %	0.88	1.16	1.39	1.50	1.50
Размер образца	0.22×0.22×0.29мм ³	0.22×0.22×0.29мм ³	0.24×0.24×0.30мм ³	0.25×0.25×0.30мм ³	0.24×0.24×0.30мм ³
Дифрактометр	Nicolett R3	Nicolett R3	SYNTEX P21	Nicolett R3	Nicolett R3
<i>a</i> , Å	15.833(4)	15.905(6)	15.902(5)	15.925(2)	15.894 (4)
<i>c</i> , Å	7.101(1)	7.121(2)	7.127(2)	7.1539(8)	7.115 (2)
<i>V</i> , Å ³	1542(1)	1560(2)	1561(1)	1571.0(3)	
<i>D</i> _{выч.} , г/см ³	3.046(2)	3.104(2)	3.096(3)	3.069	
μ , см ⁻¹	10.73	15.21	14.57		
Весовая схема	1/($\sigma_F^2+0.001 F_{изм}^2$)	1/($\sigma_F^2+0.0018 F_{изм}^2$)	1/($\sigma_F^2+0.002 F_{изм}^2$)	1/($\sigma_F^2+0.0003 F_{изм}^2$)	1/($\sigma_F^2+0.0002 F_{изм}^2$)
2 Θ_{max} , °	80	80	80	80	80
Число изм. отр. ($I > 2\sigma_I$)	2162	2223	1746	2305	2308
Число независ. отр. ($F > 4\sigma_F$)	1148	1164	986	1132	1162
<i>R</i> (F)	0.0294	0.0308	0.0417	0.019	0.019
<i>R</i> _w	0.0302	0.0359	0.0405	0.020	0.022
<i>S</i>	1.13	1.11	1.12	1.11	1.47

Известно, что протон в структуре турмалина локализован на плоскости симметрии вблизи позиции O(3) (V) и на тройной оси вблизи позиции O(1) (W1) (Горская 1985; Tirpe, Hamilton 1971; Рождественская и др. 2005). Детальный анализ разностных Фурье-синтезов позволил найти в исследованных структурах атомы водорода только вблизи позиции O(3) (V) (таблица ПЗ.1). Характеристики водородной связи O(3)-H...O(5) между YO₆-октаэдром и тетраэдрическим кольцом соседнего по высоте антигоритового фрагмента (таблица 8) близки к найденным в структурах других эльбаитов (таблица П1.2). На присутствие протона вблизи существенно вакантной в исследованных структурах позиции O(1) (W1) указывают результаты анализа баланса валентностей (таблица 9), выполненного по Ю.А. Пятенко (Пятенко 1972) с учетом данных по заселенности катионных и анионных позиций (таблица ПЗ.1).

Таблица 7. Сравнение заселенностей (*apfu*) и средних длин связей (Å) в исследуемых структурах F-содержащих турмалинов (обр. T-17, T-14, T-7) и ранее изученных эльбаитов.

X - полиэдр		YO ₆ -октаэдр		ZO ₆ -октаэдр		Источник
Состав	X-O _{ср}	Состав	Y-O _{ср}	Состав	Z-O _{ср}	
Na _{0.68} Ca _{0.22} □ _{0.10}	2.655	Li _{0.52} Al _{0.48}	2.022	Al _{0.97} Mn _{0.03}	1.907	Обр. T-17

						Рождественская и др. 2005
$\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}$ $\text{K}_{0.01}\square_{0.10}$	2.670	$\text{Al}_{0.36}\text{Li}_{0.35}\text{Fe}_{0.29}$	2.033	$\text{Al}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$	1.909	Обр. Т-14 Рождественская и др. 2005
$\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}$	2.673	$\text{Li}_{0.38}\text{Al}_{0.34}(\text{Fe}+\text{Mn})_{0.28}$	2.053	$\text{Al}_{1.00}$	1.907	Обр. Т-7 Рождественская и др. 2005
$\text{Na}_{0.88}\text{Ca}_{0.13}$	2.712	$\text{Al}_{0.67}\text{Li}_{0.33}$	2.002	$\text{Al}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ $\text{Mn}_{0.01}$	1.972	Ito, Sadagana 1951
$\text{Na}_{0.37}\text{Ca}_{0.08}$ $\text{K}_{0.01}\square_{0.54}$	2.677	$\text{Li}_{0.38}\text{Al}_{0.34}(\text{Fe}+\text{Mn})_{0.28}$	1.969	$\text{Al}_{1.00}$	1.898	Горская и др. 1982
$\text{Na}_{0.82}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.17}$	2.680	$\text{Al}_{0.38}\text{Li}_{0.28}\text{Fe}^{2+}_{0.28}$ $\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{0.01}$	2.061	$\text{Al}_{1.00}$	1.907	Горская 1989
$\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.03}$ $\text{K}_{0.01}\square_{0.12}$	2.677	$\text{Al}_{0.48}\text{Mn}_{0.31}\text{Li}_{0.18}$ $\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}$	2.032	$\text{Al}_{1.00}$	1.907	Ertl et al. 2004
$\text{Na}_{0.67}\square_{0.33}$	2.670	$\text{Al}_{0.50}\text{Li}_{0.43}\text{Fe}_{0.06}\text{Mn}_{0.01}$	2.007	$\text{Al}_{1.00}$	1.907	Bosi et al. 2005
$\text{Na}_{0.78}\text{Ca}_{0.06}$ $\text{K}_{0.01}\square_{0.15}$	2.671	$\text{Al}_{0.38}\text{Li}_{0.34}\text{Fe}^{2+}_{0.15}$ $\text{Mn}_{0.09}\text{Zn}_{0.01}$	2.030	$\text{Al}_{1.00}$	1.908	Bosi et al. 2013
$\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.31}$	2.670	$\text{Al}_{0.50}\text{Li}_{0.34}\text{Mn}_{0.14}\text{Fe}^{2+}_{0.01}$	1.980	$\text{Al}_{1.00}$	1.895	Grice, Ercitis 1993

Таблица 8. Характеристики водородной связи $O(3)\text{-H}\dots O(5)$ в структуре эльбаитов.

Турмалин	Расстояние, А			Угол, °
	$\text{H-O}(3)$	$\text{H-O}(5)$	$\text{O}(3)\text{—O}(5)$	
Т-17 ³	0.81	2.32	3.125(4)	172
Т-14 ³	0.88	2.40	3.167(5)	145
Т-7 ³	0.83	2.51	3.184(6)	138
Al-эльбаит ¹	0.940(2)	2.070(2)	2.993(5)	170(1)
Fe-эльбаит ²	0.820(4)	2.340(3)	3.154(4)	169(3)

¹ – Горская и др. 1982; ² – Горская 1985; ³ – Рождественская и др. 2005.

Таблица 9. Результаты расчета валентных усилий на анионах в структурах исследованных турмалинов.

Образец	Вариант	Позиции анионов									
		O(1)	F	O(1) + F	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
Т-17 ¹	1	0.657	0.303	0.960	1.851	1.107	2.040	1.911	1.959	2.027	1.995

Т-14 ¹	2	1.179	0.303	1.482	1.851	1.998	2.040	2.010	1.959	2.027	1.995
	1	0.372	0.560	0.932	1.858	1.101	2.038	1.890	1.953	2.024	1.994
Т-7 ¹	2	0.704	0.560	1.264	1.858	1.982	2.038	2.008	1.953	2.024	1.994
	1	0.435	0.479	0.914	1.893	1.092	2.043	1.920	1.947	2.005	1.948
	2	0.755	0.479	1.234	1.893	1.994	2.043	2.018	1.947	2.005	1.948

Расчет проведен без учета (вариант 1) и с учетом (вариант 2) атомов водорода; ¹ – Рождественская и др. 2005.

Согласно литературным данным по кристаллическому строению Li-Al – турмалинов (таблица П1.2) длина связи $Y-O(1)$ (1.790-2.126 Å) меньше, чем $Y-O(3)$ (2.153-2.186 Å). В исследованных структурах длины связи $Y-O(1)$ (1.94-2.04 Å) также несколько меньше, чем $Y-O(3)$ (2.16-2.17 Å). Такое соотношение этих длин связей типично и для гидроксилсодержащих турмалинов и обусловлено наличием двух сильных связей между анионами O(3) и катионами в двух соседних Z-октаэдрах. В исследуемых кристаллических структурах эльбаитов Восточного Памира выявлено расщепление позиции W[O(1)] на две частично заселенные: трехкратную W1 и девятикратную W2 (таблица П3.1). Каждый атом/вакансия в позиции W1 (на оси симметрии третьего порядка) окружен тремя соответствующими структурными единицами в позиции W2 (рисунок 3). Суммарная заселенность такой группировки равна единице. Как следствие, в структурах появляются укороченные запрещенные расстояния: W1-W2 0.36(2), 0.38(2), 0.42(5) Å; W2-W2 0.52(3), 0.66(4), 0.57(2) Å - для образцов Т-17, Т-14 и Т-7, соответственно. Во всех структурах длина связи $Y-W2 \sim 1.8$ Å (таблица П4.1), что может рассматриваться как свидетельство того, что позиция W2 статистически заселена анионами фтора. В пользу этого предположения говорит и то, что данные химического анализа о содержании фтора в образцах Т-17, Т-14 и Т-7 (0.45, 0.62, 0.71 ат. ед. на формулу) близки к рассчитанным на основании заселенности этой позиции (0.36, 0.57, 0.60 ат. ед. на формулу). Анализ баланса валентностей в исследуемых структурах (таблица 9) показывает, что позиции O(1) (W1) и O(3) (V) заселены только одновалентными анионами, т.е., с учетом сказанного выше, OH-группами. Упорядоченное распределение анионов фтора и OH-групп, приводящее к позиционному беспорядку, характерно, например, для кристаллической структуры гидроксилфторапатита (Sudarsanan, Young 1978). Таким образом, есть все основания полагать, что расщепление W-позиции в исследованных структурах турмалинов вызвано стремлением к упорядочению анионов фтора и OH-групп.

Полученные в результате структурного исследования кристаллохимические формулы эльбаитов (таблица 5, вариант 2) в целом хорошо согласуются с пересчетом результатов микронзондовых анализов на формулу (таблица 5, вариант 1). Главное различие связано с уточнением заселенности W- и V – позиций. Кроме того, в структуре образца Т-17 выявлена меньшая (чем предполагалось ранее) доля вакансий в позиции X и присутствие примеси катионов

марганца в Z – позиции. Полученные результаты показали, что вхождение двухвалентных катионов железа и марганца в YO_6 октаэдры происходит в эльбаитах преимущественно по схеме $Li^+ + Al^{3+} \rightleftharpoons 2(Fe^{2+}, Mn^{2+})$ и не приводит к появлению дополнительных вакансий в X – позиции и двухвалентных анионов в V - или W – позициях.

Упорядоченное распределение ОН-групп и анионов фтора по позициям $W1$ и $W2$ указывает на присутствие в структурах исследованных турмалинов двух типов октаэдров: $[YO_4(OH)_2]$ и $[YO_4(OH)F]$ (рисунок 3). Их соотношение зависит от количества фтора и меняется от структуры к структуре. В образцах Т-17, Т-14 и Т-7 оно равно 1.78, 0.75 и 0.67 соответственно.

Октаэдры $[YO_4(OH)_2]$, находящиеся в центре антигоритового островка $XY_3T_6O_{18}$, объединены в триады через общую вершину $W1$, находящуюся на оси симметрии третьего порядка (рисунок 3а), и поэтому эквивалентны. Такие триады из эквивалентных YO_6 октаэдров встречены за редким исключением (Grice, Ercit 1993) во всех структурах турмалинов. Анионы фтора смещены с тройной оси симметрии. Поэтому октаэдры $[YO_4(OH)F]$ объединены в триады, статистически распределенные вокруг этой оси (рисунок 3б). В каждой из триад длина связи $Y-F$ в одном октаэдре (1.75-1.84 Å) существенно меньше, чем в двух других (2.20-2.25 Å). Аналогичное распределение триад из неэквивалентных YO_6 октаэдров обнаружено в структуре эльбаита из Бразилии с кристаллохимической формулой $(Na_{0.66}Ca_{0.3}□_{0.31})(Al_{1.53}Li_{1.03}Mn_{0.41}Fe_{0.03})Al_6(BO_3)_3(Si_{5.82}B_{0.18}O_{18})(OH)_3(F_{0.62}OH_{0.34}O_{0.04})$ (Grice, Ercit 1993). В этой структуре, в отличие от исследованных нами, расщепление W -позиции не обнаружено. Ее смещение с оси симметрии третьего порядка приводит к появлению в соотношении 1:2 YO_6 октаэдров с длиной связи $Y-W$, равной 1.790 и 2.126 Å соответственно. Можно предположить, что существенная анизотропия длин связей $Y-W$ в кристаллических структурах турмалинов, в которых W – позиция смещена с оси симметрии третьего порядка, может быть артефактом, возникающим из-за понижения симметрии, которое столь незначительно, что практически не сказывается на параметрах тригональной кристаллической решетки, измеренных при комнатной температуре. Такой эффект был обнаружен нами ранее в кристаллической структуре квасцов $K(Al_{0.95}Cr_{0.05})(SO_4)_2 \times 12H_2O$ (Рождественская и др. 2001).

2.4. Заключительные замечания

Результаты кристаллохимического исследования эльбаитов Восточного Памира показали, что взаимосвязанные изоморфные замещения в разных позициях структуры турмалинов определяют некоторую условность выделения среди них самостоятельных минеральных видов (Hawthorne, Henry 1999; Золотарев, Булах 1999). В 1999 году, уточняя номенклатуру

минералов этой группы Ф. Хаутон и Дж. Хенри предложили различать фтор, гидроксил и окситурмалины на основе различной заселенности соответствующими анионами *V*- и *W* – позиций. Приведенные выше результаты уточнения кристаллических структур подтвердили возможность практической реализации этой номенклатуры.

Выявленное в процессе исследования расщепление трехкратной анионной *W* – позиции на две позволило, уточнив их заселенность и проанализировав соответствующие длины связей, установить закономерное вхождение фтора в *W*-позицию. Можно полагать, что такое распределение анионов фтора является общей особенностью Li-Al – турмалинов и, следовательно, может быть использовано при написании их кристаллохимических формул по данным химических анализов. В структурах двух из исследованных турмалинов (образцы Т-14 и Т-7) доля фтора в этой позиции преобладает, что позволило нам в 2005 году предположить новый минеральный вид - фторэльбаит с идеальной формулой $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$. Позже в 2011 году Бози с соавторами на основании рентгеноструктурных исследований пяти образцов (Bosi et al. 2005, 2013, таблица П1.2) утвердил данный минеральный вид. Для эльбаитов с преобладанием OH-групп в *W* позиции (в том числе для исследованного образца Т-17), в 2005 году было предложено название гидроксил-эльбаит с идеальной формулой $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$. Однако, по новой номенклатуре (Henry et al. 2011) твёрдый раствор с такой идеальной формулой закреплен за минеральным видом – эльбаит, открытым в 1913 году и описанным в 1959. Из вышесказанного следует то, что название эльбаит является надвидовым, включающим не менее двух минеральных видов.

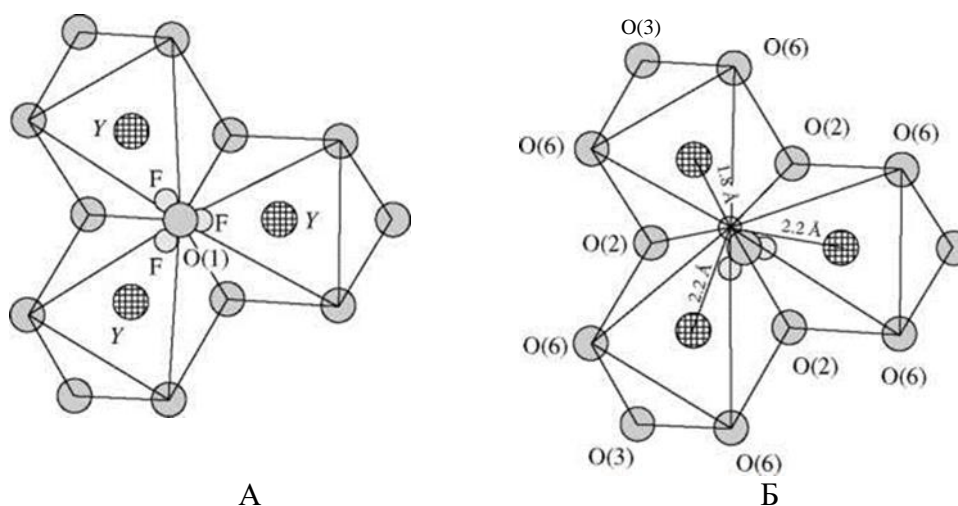


Рисунок 3. Триады из *Y*-октаэдров в структуре исследованных эльбаитов:
 А - $[\text{YO}_4(\text{OH})_2]$ и Б - $[\text{YO}_4(\text{OH})\text{F}]$.

3. Li – содержащие турмалины из редкометалльной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува)

3.1. Сольбельдерское поле литиевых пегматитов (геолого-минералогическое описание)

Сольбельдерское поле литиевых пегматитов было открыто в 1958 году геологом Тувинской комплексной экспедиции треста № 1 В. Н. Коноваловой (Кузнецова и др. 2011). Оно относится к северной ветви протяженного (более 120 км) субширотного пояса распространения редкометалльных пегматитов, расположенного в Сангиленском нагорье, являющемся частью Тувино-Монгольского микроконтинента в пределах каледонской складчатой области южного обрамления Сибирской платформы. Жилы редкометалльных пегматитов сосредоточены вблизи линейных зон глубинных разломов, здесь же располагаются небольшие массивы пегматитоносных лейкогранитов. Однако, кроме пространственной сопряженности, признаков прямой генетической связи с этими гранитами для редкометалльных пегматитов не установлено. Пегматиты литиевой и тантал-цезий-литиевой специализации сгруппированы в серии, состоящие из нескольких сближенных жильных тел.

Турмалин встречается в редкометалльных пегматитах трех рудных участков: на одном из них (участок Надежда) пегматиты локализованы в известняках, а на других (Шук-Бюль и Озерный) — в метатерригенных породах. Независимо от состава вмещающих пород в жилах редкометалльных пегматитов распространены в основном турмалины, относящиеся к изоморфному ряду шерл-эльбаит.

Нами исследованы турмалины (обр. 297_20, 297_4, Z-1, Z-2, ТС_496, ТС_297, ТС_697; таблица П2.3) из редкометалльной пегматитовой жилы, сложенной кварц-скаполитовой минеральной ассоциацией с калиевым полевым шпатом и сподуменом, находящиеся на участке Надежда (Кузнецова, Сизых 2004). Фрагменты жилы обнаружены на очень крутом горном склоне в небольшом коренном обнажении и делювии. Эта пегматитовая жила отделена разрывными нарушениями от жил обычных сподуменовых пегматитов. Вмещающие пегматитовую жилу известняки состоят из кальцита и содержат примесь углистого вещества, распределенного крайне неравномерно. Они перекристаллизованы на расстоянии до 0.2 м от жилы, но экзоконтактовая минерализация — кварц, турмалин, скаполит — локализована в виде маломощных инъекционных прожилков не далее 0.05 м от ее контактов. В коренном обнажении просматривается лишь небольшая часть жилы (2×1.5 мм) с ее лежащим контактом, остальная часть скрыта осыпью. Крупные глыбы пегматита наблюдаются в делювии ниже по

склону. По этим фрагментам видно, что жила со скаполитом, как и большинство обычных сподуменовых жил данного участка, имеет все признаки инъекционного образования: четкие и резкие контакты с вмещающими известняками, слабо выраженные околожилые изменения.

В более мощной (1.5-2 м) части жильное тело имеет неярко выраженное зональное строение (рисунок 4, врезка А). Приконтактовая зона (шириной 3-8 см) сложена тонко-мелкозернистым кварц-скаполитовым агрегатом со сподуменом и турмалином пойкилитовой структуры. Центральная зона (шириной около 1-1.5 м) сложена средне крупнозернистым агрегатом калиевого полевого шпата, кварца и скаполита идиоморфнозернистой, местами порфиробластовой, структуры; второстепенные минералы — сподумен и турмалин. Кроме того, в центральной зоне наблюдаются единичные небольшие (до 10-20 см в длину при ширине до 5 см) шпировые обособления, сложенные мелкозернистой сподумен-олигоклаз-кварцевой ассоциацией. Наиболее поздние по времени образования агрегаты мелкочешуйчатого светло-зеленого мусковита (размером 1-2 см в диаметре) изредка встречаются среди всех трех минеральных ассоциаций.

Маломощная (0.15-0.20 м) апофиза жилы характеризуется более четко выраженной зональностью (рисунок 4, врезка Б), что обусловлено кристаллизацией скаполита только в эндоконтактовой зоне и значительным обогащением сподуменом центральной зоны. У контактов имеется узкая (1-2 см) кайма мелкозернистого кварц-скаполитового минерального комплекса с калиевым полевым шпатом, сподуменом и турмалином. Затем следует промежуточная зона шириной 5-6 см сподумен-полевошпат-кварцевого состава, в которой на фоне мелко-среднезернистого олигоклаз-сподумен-кварцевого агрегата выделяются порфиробласты калиевого полевого шпата и олигоклаза. В центре апофизы наблюдается зона шириной 5 см мелко- и среднезернистого олигоклаз-кварц-сподуменового минерального комплекса. Также, как и в более мощной части жилы, во внутренних зонах апофизы наблюдаются небольшие гнезда мелкочешуйчатого серебристо-зеленого мусковита. Из аксессуарных минералов во всех минеральных комплексах, слагающих жилу, наиболее распространены касситерит и пироклор, реже встречаются циркон, пирит, флюорит, кальцит, графит (Кузнецова и др. 2011).

Отличительной особенностью данного пегматитового тела является кристаллизация на ранней магматической стадии скаполита вместо плагиоклаза. Скаполит имеет достаточно постоянный химический состав, количество мейонитового минала составляет 73-74 мол. %. В его зернах не проявлена зональность и лишь изредка присутствуют включения циркона, пироклора, турмалина. Согласно Кузнецовой с соавторами (Кузнецова, Сизых 2004; Кузнецова, Прокофьев 2008), ранние магматические минеральные ассоциации формировались

при более высоких значениях температуры и давления, чем в обычных сподуменовых пегматитах.

Химический состав наиболее распространенного в жиле скаполитсодержащего минерального комплекса по содержанию Si и Al соответствует лейкограниту, но крайне необычен по низкому содержанию щелочных элементов ($\sum K_2O + Na_2O < 2$ мас. %) и экстремально высокому - Ca (7 мас. % CaO) (Кузнецова, Сизых, 2004). Показатель глиноземистости данной породы A/CNK ($Al_2O_3/CaO + Na_2O + K_2O$) составляет 0.8, что значительно ниже обычного для сподуменовых пегматитов (1.3-1.4). Отмечаются повышенные валовые содержания CO_2 (2.2-2.4 %), H_2O (0.7 %), B (0.2-0.5 % B_2O_3), но очень низкие концентрации Cl (0.03-0.04 %), S (0.02 %) и F (0.02—0.04 мас. %). Порода характеризуется высокими концентрациями, с одной стороны, Li, Rb, Cs, Sn, Nb, Be - литофильных редких элементов, специфичных для сподуменовых пегматитов, с другой — обычно не свойственных им Sr, Zr, Hf, U, Th. Эти особенности могли быть вызваны контаминацией редкометалльного пегматитового расплава компонентами известняков и, возможно, других пород, произошедшей еще до его внедрения в жильную полость, так как на уровне эрозионного среза признаки его взаимодействия с вмещающими породами минимальны. Предполагается, что высокая активность CO_2 могла оказать большое влияние на степень контаминации расплава (Кузнецова, Прокофьев 2008). Некоторое обогащение пегматита в узкой эндоконтактной зоне жильного тела, по сравнению с центральной, щелочами (K, Na, Li, Rb, Cs) и Al при снижении содержаний Si, вероятно, обусловлено явлением отраженной щелочности в результате контакта расплава с известковыми вмещающими породами.

Турмалин в виде длиннопризматических (0.3-1.0 см) кристаллов в рассматриваемой жиле является второстепенным минералом, наиболее характерным для ранней минеральной ассоциации, сложенной калиевым полевым шпатом, кварцем и скаполитом. Он встречается в виде кристаллов медово-желтого цвета (обр. ТС-297, 297_20, Z-1; таблица П2.3) и образует вросстки в скаполите, кварце и калиевом полевом шпате. В эндоконтактной части жилы кристаллы турмалина имеют зональное строение (рисунок 5а). В них наблюдается поперечная цветовая зональность с четкой границей смены окраски: медово-желтая центральная часть и зеленая периферийная (обр. ТС-697, 297_4, Z-2; таблица П2.3).



Рисунок 4. Схема геологического строения пегматитовой жилы.

3.2. Желтые турмалины

3.2.1. Химический состав

Результаты химических анализов однородных по цвету желтых турмалинов из центральной части основного жильного тела (обр. ТС-297, 297_20, Z-1; таблица П2.1) по данным разных лабораторий несколько отличаются (таблица 10, 11), что можно объяснить различными видами анализа (таблица П2.3) и различным количеством материала, взятым для их проведения (Кузнецова и др. 2011). Наибольшие отличия наблюдаются в содержании главных компонентов состава — SiO_2 и Al_2O_3 . Отметим, что центральные участки зональных кристаллов турмалина желтого цвета из эндоконтактной части этой жилы (обр. 297_4, ТС-496, Z-2; таблица П2.1) имеют сходный химический состав с однородно окрашенными желтыми турмалинами. Обращает на себя внимание очень высокое содержание воды (3.92 мас. % H_2O , таблица 10) и низкое количество кремния ($\text{SiO}_2 = 36.40$ мас. %, таблица 10) в образце ТС-496 по данным лаборатории № 2. Вместе с тем для этого же образца по данным лаборатории № 4 получены максимальные содержания кремния ($\text{SiO}_2 = 39.61$ мас. %, таблица 10). Значительные вариации химического состава этого образца турмалина, по данным разных лабораторий, свидетельствуют о том, что установленные различия в составе во многом определяются особенностями проведения анализа в конкретной лаборатории (разные приборы и эталоны, разная квалификация аналитика и другие причины). Отметим также, что

количество воды в обр. ТС-496, по данным аналитической лаборатории № 2, существенно выше требуемого даже при полном заселении гидроксильными группами позиций $V + W$. Объяснить это можно либо ошибками анализа, либо предположив частичную замену кислорода гидроксильной группой в треугольниках (BO_3). Возможность такой замены в турмалинах никогда не обсуждалась, хотя в минералах класса боратов это замещение очень распространено (Бубнова, Филатов 2008).

Различия в результатах химического анализа находят свое отражение и в рассчитанных формулах изученных образцов желтых турмалинов; зависят они также и от выбранного способа их расчета (таблица 11).

Кроме различия в содержании главных компонентов состава - кремния и алюминия, рассчитанные формулы желтых турмалинов несколько различаются по соотношению между магнием и литием в Y -позиции. У некоторых кристаллов отмечаются небольшие вариации в насыщенности желтого цвета, при этом центральные части таких кристаллов являются несколько более темными. Микросондовые анализы таких кристаллов показали, что более темные участки отличаются чуть более высоким содержанием железа (таблица 10). Максимальное содержание железа обнаружено в желтых турмалинах из центральной части основного жильного тела (обр. ТС-297, 297_20), минимальное – в центральном участке желтого цвета одного из зональных кристаллов (обр. ТС-496).

В целом данные по химическому составу турмалинов желтого цвета позволяют отнести их к кальциевым разновидностям минералов этой группы. Коэффициенты в формулах у кальция варьируют от 0.67 до 0.79 (обр. 297_20 и ТС-297, ТС-496, соответственно), у натрия - от 0.14 до 0.25 (обр. ТС-496 и ТС-297, соответственно). В октаэдрической позиции Y доминирует магний (сод. Mg - от 2.28 до 2.63 ф. ед.; обр. ТС-496, таблица 11), в подчиненном количестве присутствует литий (сод. Li = 0.29-0.72 ф. ед.; обр. ТС-496, таблица 11). Октаэдрическая позиция Z занята преимущественно алюминием. В большинстве случаев для полного ее заселения требуется вхождение в эту позицию небольшого количества железа (обр. 297_4, ТС-496; таблица 11), реже титана (обр. 297_20, Z-1Z-2, ТС-496; таблица 11) и даже магния (обр. 297_20, 297_4, Z-2, ТС-496; таблица 11). Тетраэдрическая позиция заселена, кремнием, рассчитанный коэффициент, которого иногда превышает его теоретическое количество – 6 (обр. ТС-297, 297_20, Z-1, Z-2, ТС-496; таблица 11), а иногда предполагает вхождение в эту позицию других компонентов состава - титана, железа (обр. 297_4, ТС-496, таблица 11). Позиции $V + W$ заселены преимущественно гидроксильной группой и фтором, т. е. одновалентными анионами.

Таблица 10. Химический состав (мас. %) желтых турмалинов (таблица П2.1) по данным разных лабораторий (1-4***).

Компонент	Однородные по цвету кристаллы			Центральные части зональных кристаллов			
	1		3	1	2	3	4
	ТС-297**	297_20* (n=12)	Z-1* (n=10)	297_4	ТС-496	Z-2* (n=7)	ТС-496* (n=5)
SiO ₂	37.31	37.69	38.45	37.55	36.40	38.27	39.61
TiO ₂	0.18	0.20	0.20	0.15	0.20	0.19	0.22
Al ₂ O ₃	31.60	30.70	30.71	31.06	30.63	30.93	31.33
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
B ₂ O ₃	10.34	Не опр.	Не опр.	Не опр.	10.69	Не опр.	Не опр.
FeO	0.80	0.76	0.54	0.53	0.44	0.59	0.42
MnO	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.00
MgO	10.31	10.80	10.47	11.85	11.05	10.17	10.24
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
CaO	4.54	3.89	4.45	4.04	4.37	4.45	4.74
SrO	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.78	0.67	0.65	0.76	0.64	0.64	0.48
K ₂ O	0.09	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00
Li ₂ O	0.74	Не опр.	0.60	0.65	0.45	Не опр.	Не опр.
H ₂ O	2.46	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3.92	Не опр.	Не опр.
F	1.50	Не опр.	1.90	Не опр.	1.82	1.91	Не опр.
Сумма	100.68		87.39		100.70	87.21	
O=F ₂	0.63		0.80		0.77	0.81	
Сумма	100.05	84.71	86.59	85.94	99.93	86.40	87.04

* - данные, усредненные по *n* точкам анализа; ** - для образца проведены структурные исследования; *** - лаборатории: 1- Лестерский университет, Англия; 2- Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия; 3- Минералогический институт Гейдельбергского университета, Гейдельберг, Германия; 4- Музей естественной истории, Лондон, Великобритания. Используемые методы анализа и оборудование приведены в таблице П2.3.

Таблица 11. Коэффициенты в формуле желтых турмалинов при разных способах расчета (по данным, приведенным в таблице 10).

Позиция	Компонент	Однородные по цвету кристаллы			Центральные части зональных кристаллов			
		1*		3*	1*	2*	3*	4*
		ТС-297	297_20 (n=12)	Z-1 (n=10)	297_4	ТС-496	Z-2 (n=7)	ТС-496 (n=5)
		31 анион	15 катионов	15 катионов	15 катионов	31 анион	15 катионов	15 катионов
X	Ca	0.79	0.67	0.77	0.68	0.75	0.76	0.79
	Na	0.25	0.21	0.20	0.23	0.20	0.20	0.14
	K	0.02						

	Sr			0.02				
	Сумма	1.06	0.88	0.99	0.91	0.95	0.96	0.93
Y	Mg	2.49	2.54	2.51	2.59	2.63	2.34	2.28
	Li	0.48	0.46	0.39	0.41	0.29	0.66	0.72
	Fe ²⁺	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Al	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Сумма	3.14	3.00	2.90	3.00	2.92	3.00	3.00
Z	Al	6.00	5.80	5.82	5.78	5.77	5.78	5.71
	Fe ²⁺		0.10	0.07	0.02	0.06	0.08	0.05
	Ti		0.02	0.02			0.02	0.03
	Mg		0.04		0.20		0.06	0.08
	Сумма	6.00	5.96	5.91	6.00	5.83	5.94	5.87
T	Si	6.04	6.04	6.18	5.93	5.82	6.06	6.13
	Ti				0.02	0.02		
	Fe ²⁺				0.05			
	Сумма	6.04	6.04	6.18	6.00	5.84	6.06	6.13
B		2.89	2.9	3.00	3.00	2.95	2.95	3.00
O		27	27	27	27	27	27	27
V+W	OH	2.66	4.00	2.43	3.86	4.18	3.04	4.00
	F	0.77		0.98		0.92	0.96	
	O	0.57		0.59				
	Сумма	4.00	4.00	4.00	3.86	5.10	4.00	4.00

* - 1, 2, 3, 4 – лаборатории, охарактеризованные в примечании под таблицей 10.

3.2.2. Уточнение кристаллической структуры

Для уточнения кристаллической структуры был выбран желтый турмалин из центральной части основного жильного тела (обр. ТС-297, таблица 6), который по данным химических анализов (таблица 10, 11) был наиболее близок к фторувиту $\text{CaMg}_3(\text{MgAl}_5)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (Henry et al. 2011), но отличался от него значительным содержанием лития (вероятно в Y-позиции) и отсутствием Mg в Z-позиции (Рождественская и др. 2007).

Полученные относительные координаты атомов, их изотропные тепловые параметры, а также заселенности кристаллографических позиций приведены в таблице П3.2, длины связи и углы в основных полиэдрах структуры - в таблице П4.2.

Результаты уточнения заселенностей кристаллографических позиций в исследуемой структуре (таблица 12, П3.2) подтвердили данные химического анализа (таблица 11) по содержанию основных катионов (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Al^{3+}) в X -, Y - и Z - позициях. Кроме того, они показали, что в ZO_6 - октаэдрах и Si - тетраэдрах присутствуют примеси более тяжелых (по сравнению с алюминием и кремнием, соответственно) элементов. Исходя из данных химического

анализа, можно предположить, что это примеси катионов железа (в Z - позиции) и титана (в Si - позиции).

Таким образом, уникальность исследуемой структуры состоит в том, что в отличие от ранее исследованных структур увитов, октаэдры ZO_6 практически полностью заполнены алюминием, а в YO_6 - октаэдрах кроме двухвалентных катионов магния в существенном количестве присутствуют одновалентные катионы лития (соотношение $Li^+/Mg^{2+} \sim 0.2$) (таблица 12).

Таблица 12. Сравнение заселенности ($apfu$) и средних длин связей (Å) в исследуемой структуре желтого турмалина (обр. ТС-297) и ранее изученных увитов.

X - полиэдр		Y - октаэдр		Z - октаэдр		Источник	
Состав	X-О _{cp}	Состав	Y-О _{cp}	Состав	Z-О _{cp}		
1	Ca _{0.77} Na _{0.23}	2.629	Mg _{0.83} Li _{0.17}	2.061 2.049	Al _{0.99} Fe _{0.01}	1.914	Рождественская и др. 2007
2	Ca _{0.54} Na _{0.40}	2.651	Mg _{1.09} Fe _{0.07}	2.050	Al _{0.91} Mg _{0.08} Ti _{0.01}	1.929	Grice, Ercitis 1993
3	Ca _{0.81} Na _{0.18}	2.631	Mg _{0.97} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.02}	2.048	Al _{0.89} Mg _{0.11}	1.924	McDonald, Hawthorne 1995
4	Ca _{0.76} Na _{0.23}	2.634	Mg _{0.96} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.02}	2.045	Al _{0.92} Mg _{0.08}	1.921	McDonald, Hawthorne 1995
5	Ca _{0.70} Na _{0.29}	2.636	Mg _{0.95} Ti _{0.01} V _{0.02} Li _{0.03}	2.047	Al _{0.925} Mg _{0.075}	1.921	McDonald, Hawthorne 1995
6	Ca _{0.77} Na _{0.20}	2.631	Mg _{0.93} Ti _{0.01} V _{0.023} Li _{0.04}	2.043	Al _{0.95} Mg _{0.05}	1.919	McDonald, Hawthorne 1995
7	Ca _{0.67} Na _{0.33}	2.647	Mg _{1.0}	2.043	Al _{0.91} Mg _{0.09}	1.929	Camara et al. 2002
8	Ca _{0.43} Na _{0.40}	2.661	Mg _{0.57} Al _{0.43} Cr _{0.01}	2.003	Al _{0.86} Mg _{0.13} Cr _{0.01}	1.932	Taylor et al. 1995

Еще одна отличительная особенность исследуемой структуры – расщепление позиции W на две: $W1$ и $W2$, выявленное по картам Фурье-синтезов (таблица П3.2). Обе позиции расположены на оси третьего порядка на расстоянии 0.14 Å друг от друга. Длина связи $Y-W1$ (2.059 Å, таблица П4.2) существенно больше длины связи $Y-W2$ (1.986 Å, таблица П4.2), что с учетом результатов предыдущих исследований кристаллических структур увитов (таблица 13) позволяет предположить частичную заселенность позиции $W2$ анионами фтора, а $W1$ - кислорода.

Уточнение доли анионов фтора в позиции $W1$ показало, что она занята на 0.77 ф.ед., что полностью согласуется с данными химического анализа. Доля анионов кислорода в позиции $W11$ (по результатам уточнения) равна 0.23 ф.ед. Из чего следует, что суммарная заселенность позиций $W1$ и $W11$ равна единице, что подтверждает сделанное предположение о заселенности этих позиций анионами фтора и кислорода, соответственно (Рождественская и др. 2007).

Таблица 13. Сравнение составов позиции W ($apfu$) и расстояний $Y - W$, Å в исследуемой структуре желтого турмалина (обр. ТС-297) и ранее изученных увитах.

Характеристик	Увит (таблица 12)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав	$WI: F_{0.77}$ $WII: O_{0.23}$	$O_{0.69}$ $(OH)_{0.31}$	$(OH)_{0.03}$ $F_{0.97}$	$(OH)_{0.17}$ $F_{0.83}$	$(OH)_{0.17}$ $F_{0.83}$	$(OH)_{0.26}$ $F_{0.74}$	$O_{0.1}$ $(OH)_{0.9}$	$O_{0.17}$ $(OH)_{0.14}$ $F_{0.69}$
$Y - W$	$WI: 1.986(7)$ $WII: 2.059(3)$	1.950	2.042	2.035	2.036	2.027	2.025	2.036

Здесь и в таблицах 15, 16 номера структур соответствуют таблице 12.

Таким образом, уточненная в результате структурного исследования кристаллохимическая формула исследованного увита хорошо согласуется с рассчитанной по данным химического анализа (таблица 14).

Таблица 14. Кристаллохимические формулы исследованных турмалинов из редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува).

Образец	Кристаллохимическая формула	
Однородный по цвету желтый кристалл		
ТС-297	1	$(Ca_{0.79}Na_{0.25}K_{0.02})_{1.06}(Mg_{2.49}Li_{0.48}Fe^{2+}_{0.11}Al_{0.04}Ti_{0.02})_{3.14}Al_{6.00}Si_{6.02}O_{27}B_{2.88}(OH)_{3.23}F_{0.77}$
	2	$(Ca_{0.77}Na_{0.23})(Mg_{2.49}Li_{0.51})(Al_{5.93}Fe^{3+}_{0.04}Fe^{2+}_{0.03})[(Si_{5.94}Ti_{0.06})O_{18}](BO_3)_3(OH)_3(F_{0.77}O_{0.23})$
Периферийная часть темно-зеленого цвета зонального кристалла		
ТС-697	1	$(Ca_{0.60}Na_{0.31}\square_{0.09})(Al_{1.00}Fe^{2+}_{0.76}Li_{0.67}Mg_{0.21}Zn_{0.01})Al_6(Si_{5.60}Al_{0.36}Ti_{0.04})B_{2.98}O_{27}(OH)_{3.49}F_{0.74})_{4.23}$
	2	$(Ca_{0.62}Na_{0.32}\square_{0.06})(Al_{1.08}Li_{0.99}Fe_{0.66}Mg_{0.24}Ti_{0.03})Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_{2.28}O_{0.72}(F_{0.84}O_{0.16})$

1 – предварительная кристаллохимическая формула; 2 – структурно уточненная формула.

Таблица 15. Сравнение параметров элементарной ячейки в исследуемой структуре желтого турмалина (обр. ТС-297) и ранее изученных увитов.

Параметр	Увит (таблица 13)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
a , Å	15.925(2)	15.973(1)	15.949(1)	15.950(2)	15.940(1)	15.940(1)	15.967(1)	15.917(2)
c , Å	7.1539(8)	7.213(1)	7.188(1)	7.174(1)	7.177(1)	7.163(1)	7.213(1)	7.189(1)
V , Å ³	1571.0(3)	1593.7(2)	1583.4(3)	1574.6(4)	1579.1(3)	1575.1(3)	1592.5(2)	1577.3(4)

Отличительные особенности химического состава исследуемого турмалина хорошо проявляются и в длинах связей, соответствующих полиэдров (таблица 12, П4.2) и в значениях параметров кристаллической решетки (таблица 6, 15). Как известно, на значения параметров элементарной ячейки турмалинов сильно влияют размеры ZO_6 - октаэдров (Франк-Каменецкая, Рождественская 2001). Средние размеры ZO_6 - октаэдров в исследованной структуре ($Z-O_{cp} =$

1.914 Å) существенно меньше, чем в структурах других увитов ($Z-O_{cp} = 1.919-1.932$ Å, таблица 12), что объясняется практически полным их заполнением маленькими катионами алюминия. Параметры и объем элементарной ячейки исследованного турмалина ($a = 15.925(2)$ Å, $c = 7.1539(8)$ Å, $V = 1571.0(3)$ Å³) существенно меньше, чем у других увитов (таблица 15): $a = 15.940-15.973$ Å, $c = 7.163-7.213$ Å, $V = 1576-1594$ Å³. Так как на значения параметра a кристаллической решетки турмалина влияет также размер Y -октаэдров (Франк-Каменецкая, Рождественская 2001), то параметр a увита (№ 8 в таблице 12, 15), у которого Y - позиция почти наполовину заселена катионами алюминия, еще меньше (15.917 Å), чем у исследуемого кристалла.

Упорядоченное распределение анионов фтора и кислорода по позициям $W1$ и $W11$ указывает на присутствие в исследованной структуре двух типов статистически распределенных в соотношении $\sim 3:1$ октаэдров: $[YO_4(OH)F]$ и $[YO_4(OH)O]$, которые объединены в триады через общую вершину (позицию F^- или O^{2-} , соответственно), находящуюся на оси симметрии третьего порядка (см. раздел 2.3). Средние размеры октаэдров $[YO_4(OH)F]$ (2.061 Å), существенно больше, чем в структурах других увитов, где $Y-O_{cp}$ лежит в пределах 2.003-2.050 Å, (таблица 12), что хорошо объясняется присутствием значительного количества катионов лития в Y -позиции. Средние размеры октаэдров $[YO_4(OH)O]$ существенно меньше (2.049 Å), т.е. близки по размеру к магниевым октаэдрам увита, в котором W - позиция заселена преимущественно кислородом (№ 2 в таблице 12). Среднее значение длины связи $X-O$ (2.629 Å) аналогично найденному в структурах других увитов с близким соотношением Na^+/Ca^{2+} в X - позиции (№ 3, 4, 6; таблица 12) (Рождественская и др. 2007).

Детальный анализ разностных Фурье - синтезов позволил найти в исследованной структуре атом водорода вблизи позиции V ($O3$) (таблица ПЗ.2). Параметры водородной связи $O(3) - H...O(5)$ между YO_6 октаэдром и тетраэдрическим кольцом соседнего по высоте антигоритового фрагмента близки к найденным в структурах других увитов (№ 2, 8; таблица 16).

Таблица 16. Сравнение параметров водородной связи в исследуемой структуре желтого турмалина (обр. ТС-297) и ранее изученных увитов.

Параметр	Увит		
	1	2	8
H-O(3), Å	0.838	0.788	0.969
H...O(5), Å	2.564	2.511	2.252
O(3)-H-O(5), °	137.2	158.2	161.4
O(3)...O(5), Å	3.229(2)	3.256	3.185

3.2.3. Изоморфизм и видовая принадлежность

Как следует из приведенных кристаллохимических формул (таблица 14), видовая принадлежность желтого турмалина определяется характером заселенности трех структурных позиций: X, Y и W. Согласно рекомендованному Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации правилу доминирующей валентности (Natert, Burke 2008) в идеальной формуле этого турмалина в позиции X следует записать Ca^{2+} , а в Y – Mg^{2+} . Однако в позиции W доминирует F^- , и это нарушает общую электронейтральность формулы, требуя внесения каких-то изменений в запись идеальной формулы данного турмалина. Среди известных сегодня минеральных видов в группе турмалина изученный нами минерал ближе всего соответствует фторувиту - $\text{CaMg}_3(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$, где компенсация зарядов при изоморфном замещении натрия на кальций достигается заменой алюминия магнием в позиции Z: $\text{Na}^+_X + \text{Al}^{3+}_Z = \text{Ca}^{2+}_X + \text{Mg}^{2+}_Z$. В нашем случае такой вариант компенсации заряда не реализуется. По особенностям химического состава изученный нами турмалин принципиально отличается от увита меньшим количеством магния и наличием лития в позиции Y. Его химический состав может быть описан как трехкомпонентный твердый раствор в системе $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ и $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$. Формула натриевого минала соответствует фтордравиту. Формулы двух других миналов не соответствуют ни одному из известных сегодня в группе турмалина минеральных видов. Переход от фторувита к литий - содержащему увиту (минал № 1) осуществляется по схеме: $\text{Mg}^{2+}_Y + \text{Mg}^{2+}_Z = \text{Li}^+_Y + \text{Al}^{3+}_Z$. Переход от увита к кальциевому миналу № 2 — по схеме: $\text{Mg}^{2+}_Z + \text{OH}^- = \text{Al}^{3+}_Z + \text{O}^{2-}$ (Кузнецова и др. 2011).

Количество первого минала определяется содержанием лития и варьирует от 30 до 66 мол. %. Количество натриевого минала - фтордравита, определяется содержанием Na^+ и варьирует от 14 до 39 мол. %. Количество минала $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, которое можно оценить, например, по коэффициенту кислорода в позиции W, не превышает 59 мол. % (обычно около 25 мол. %). Доминирование в ряде образцов желтого турмалина компонента $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})\text{F}$ позволяет рассматривать его в качестве нового самостоятельного минерала с приведенной выше идеальной формулой (Рождественская и др. 2007).

3.3. Зональные турмалины: элементный и видовой состав

3.3.1. Вариации химического состава

В изученной пегматитовой жиле, кроме однородных по цвету турмалинов в эндоконтактной части жилы, встречаются зонально окрашенные кристаллы. Центральные части таких кристаллов имеют желтый цвет и по химическому составу, как показано выше (см. таблицы 10, 11), соответствуют желтому турмалину из центральной части пегматитовой жилы. Краевые части зональных кристаллов отличаются темно-зеленой окраской.

Как следует из данных химического анализа темно - зеленых турмалинов из краевых частей зональных кристаллов (обр. 297_4, ТС-697, Z-2; таблицы 17, 18) заселенность позиции X в исследованных образцах достаточно близка: к. ф. Ca^{2+} - 0.60-0.64, Na^{+} - 0.29-0.31. Высокое количество алюминия в темно-зеленом турмалине позволяет целиком заселить им октаэдрическую позицию Z и частично Y, которая отличается наибольшим разнообразием заселяющих ее катионов. В данной позиции преобладает алюминий, его коэффициент находится в пределах от 1.00 (обр. ТС-697) до 1.35 (обр. 297_4). Примерно в равных количествах присутствуют литий (0.67-0.90 *apfu*) и железо (0.58-0.76 *apfu*). Количество магния, доминирующего в позиции Y в желтых центральных частях кристаллов, в темно-зеленой краевой зоне резко подчиненное (0.13-0.21 *apfu*). Тетраэдрическая позиция заселена кремнием, но для образца ТС-697, химический состав которого изучен в лаборатории № 2, для полной ее заселенности требуется значимое вхождение алюминия.

В зональных кристаллах турмалина, кроме центральной - желтой и периферийной - темно-зеленой, можно выделить еще две промежуточные зоны - бледно-зеленого и зеленого цвета (рисунок 5).

Таблица 17. Химический состав (мас. %) темно-зеленых турмалинов (таблица П2.1) по данным разных лабораторий (1-4*).

Компонент	1	2	3	4
	297_4	ТС-697	Z-2 (n=3)	ТС-697 (n=5)**
SiO ₂	35.79	34.48	36.39	38.03
TiO ₂	0.15	0.35	0.41	0.47
Al ₂ O ₃	38.50	38.45	37.77	38.43
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00

B ₂ O ₃	He опр.	10.63	He опр.	He опр.
FeO	5.02	5.61	4.19	5.24
MnO	0.00	0.07	0.04	0.07
MgO	0.68	0.86	0.55	0.84
ZnO	0.00	0.11	0.00	0.00
CaO	3.45	3.47	3.55	3.80
Na ₂ O	0.95	0.99	0.98	0.94
K ₂ O	0.00	0.02	0.02	0.00
Li ₂ O	1.21	1.01	He опр.	He опр.
H ₂ O	1.97	3.22	He опр.	He опр.
F	1.45	1.44	1.50	He опр.
Сумма	89.17	100.72	85.40	
O=F ₂	0.61	0.61	0.63	
Сумма	88.56	100.11	84.77	87.82

* - 1, 2, 3, 4 – лаборатории, охарактеризованные в примечании под таблицей 10; ** - для образца проведено рентгеноструктурное исследование. И использованные методы анализа и оборудование приведены в таблице П2.3.

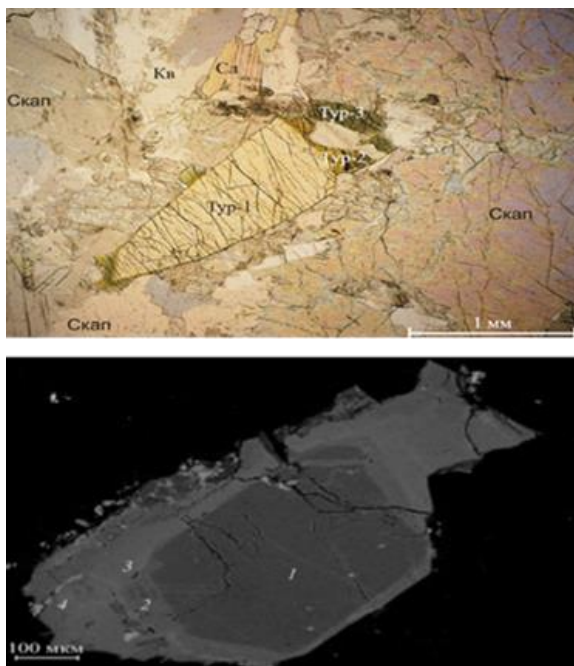


Рисунок 5. Зональные кристаллы турмалина: а – прозрачный шлиф (Ск – скаполит, Кв – кварц, Му – мусковит, Тур - турмалин); б – обр. Z-2 (таблицы 10, 11; таблицы 17, 18; таблицы 19, 20), изображение в обратно рассеянных электронах (РЭМ), зоны: 1 – желтая, 2 – бледно-зеленая, 3 – зеленая, 4 – темно-зеленая.

Таблица 18. Коэффициенты в формуле темно-зеленых турмалинов при разных способах расчета (по данным, приведенным в таблице 17).

Позиция	Компонент	1	2	3	4
		297_4	ТС-697	Z-2 (n=3)	ТС-697 (n=5)
		15 катионов	31 анион	6Si	6Si
X	Ca	0.61	0.60	0.63	0.64
	Na	0.30	0.31	0.31	0.29
	Сумма	0.91	0.91	0.94	0.93
Y	Mg	0.16	0.21	0.13	0.20
	Li	0.80	0.67	0.89	0.90
	Fe ²⁺	0.69	0.76	0.58	0.69
	Ti			0.05	0.05
	Al	1.35	1.00	1.34	1.15
	Mn			0.01	0.01
	Zn		0.01		
	Сумма	3.00	2.65	3.00	3.00
Z	Al	6.00	6.00	6.00	6.00
T	Si	5.88	5.60	6.00	6.00
	Ti	0.02	0.04		
	Al	0.10	0.36		
	Сумма	6.00	6.00	6.00	6.00
B		3.00	2.98	3.00	3.00
O		27	27	27	27
V+W	OH	3.03	3.49	2.10	3.08
	F		0.74	0.78	
	O	0.97		1.12	0.92
	Сумма	4.00	4.23	4.00	4.00
* - 1, 2, 3, 4 – лаборатории, охарактеризованные в примечании под таблицей 10.					

При переходе от центральной желтой зоны кристаллов турмалина к зонам бледно-зеленого и зеленого цвета фиксируются значительные вариации состава (таблицы 19, 20). Несколько увеличивается доля натрия в позиции X (0.24-0.39 *apfu*) при уменьшении количества кальция (0.51-0.69 *apfu*; обр. ТС-697). Преобладание кальция в этой позиции

позволяет отнести турмалины промежуточных зон также к кальциевым разновидностям. Так как позиция *Z* заселена полностью алюминием, видовая принадлежность этих турмалинов определяется характером заселенности позиции *Y*. Количество магния в этой позиции резко уменьшается (от 1.90 до 0.18 *apfu*; в обр. 297_4 и ТС-697, соответственно), что компенсируется вхождением железа и алюминия. Максимальных значений в зеленой зоне достигает содержание железа (0.93-1.12 *apfu*; в обр. Z-2 и ТС-697, соответственно) (Рождественская и др. 2008).

Таблица 19. Химический состав (мас. %) промежуточных зон в зональных кристаллах турмалина (таблица П2.1) по данным разных лабораторий (1-4*).

Компонент	1	4	3	4	3
	297_4	ТС-697 (n=2)	Z-2 (n=4)	ТС-697 (n=4)	Z-2 (n=8)
	Бледно-зеленый			Зеленый	
SiO ₂	37.29	39.73	36.13	39.18	34.69
TiO ₂	0.43	0.94	0.84	0.31	0.99
Al ₂ O ₃	32.48	35.93	34.39	37.97	36.29
FeO	2.77	4.07	4.89	8.75	6.41
MnO	0.00	0.06	0.06	0.06	0.19
MgO	7.95	4.16	3.33	0.79	0.92
CaO	4.00	4.12	3.63	3.08	3.27
Na ₂ O	0.84	0.81	0.93	1.31	1.07
K ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02
Li ₂ O	0.86	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
F	Не опр.	Не опр.	1.44	Не опр.	1.27
Сумма			85.64		85.13
O=F ₂			0.60		0.54
Сумма	85.76	89.82	85.04	91.45	84.59
* - 1, 2, 3, 4 – лаборатории, охарактеризованные в примечании под таблицей 10. Использованные методы анализа и оборудование приведены в таблице П2.3.					

Как изменяется количество лития в переходных зонах, точно сказать трудно, так как в большинстве формул его коэффициент получен расчетным способом. Существенные вариации в соотношении катионов в этой позиции, установленные в разных образцах турмалинов, не позволяют отнести их к определенному минеральному виду.

Таблица 20. Коэффициенты в формулах зональных кристаллов турмалина из промежуточных зон при расчете на 15 катионов (по данным, приведенным в таблице 19).

Позиция	Компонент	1	4	3	4	3	
		297_4	ТС-697 (n=2)	Z-2 (n=4)	ТС-697 (n=4)	Z-2 (n=8)	
		Бледно-зеленый			Зеленый		
		15 катионов					
X	Ca	0.69	0.67	0.65	0.51	0.61	
	Na	0.26	0.24	0.30	0.39	0.36	
	Сумма	0.95	0.91	0.95	0.90	0.97	
Y	Mg	1.90	0.94	0.82	0.18	0.24	
	Li	0.56	1.03	0.65	0.80	0.28	
	Fe ²⁺	0.37	0.51	0.68	1.12	0.93	
	Ti	0.05	0.11	0.10	0.04	0.13	
	Al	0.12	0.40	0.74	0.85	1.40	
	Mn		0.01	0.01	0.01	0.02	
	Сумма	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
Z	Al	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	
T	Si	5.98	6.00	6.00	6.00	6.00	
	Al	0.02					
	Сумма	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	
B		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
O		27	27	27	27	27	
V+W	OH	3.72	3.83	2.35	3.46	1.34	
	F	0.28	0.17	0.89	0.54	1.96	
	O			0.76		0.70	
	Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
* - 1, 2, 3, 4 – лаборатории, охарактеризованные в примечании под таблицей 10.							

Как показали результаты расчета кристаллохимических формул зонального кристалла турмалина, желтая часть (ТС-496) соответствует ранее изученному составу (ТС-297, таблица 11) и является «литий-содержащим» увитом; светло - зеленая зона (ТС-697) также может быть отнесена к «литий - содержащему» увиту (таблица 19).

По данным химического анализа темно - зеленый турмалин отличается сложным химическим составом. Расчет формулы на миналы позволяет предварительно отнести этот образец к оксилитдиккоатиту $\text{Ca}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, предложенному (Henry et al. 2011) в качестве гипотетического в группе турмалина (таблица 2), который отличается от также гипотетического литдиккоатита $\text{Ca}(\text{Li}^+_2\text{Al}^{3+})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ согласно схеме: $\text{Li}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Al}^{3+} + 2\text{O}^{2-}$ (Рождественская и др. 2008).

Исходя из расчетов, на долю оксилитдиккоатитового минала в изученном образце приходится 64.0 мол. %, на шерл - 23.0 мол. %, на дравит - 6.7 мол. % и на россманиит - 6.0 мол. %, нерассчитанный остаток составил 0.3 мол. %. Светло-зеленый турмалин, из промежуточной зоны, характеризуется следующим минальным составом: литиевый увит - 47.0 мол. %, шерл - 17.0 мол. %, оксилитдиккоатит - 11.0 мол. %, литдиккоатит - 9.0 мол. %, россманиит - 7.3 мол. %, гипотетический минал $\text{Na}(\text{Li}_2\text{Ti})\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ - 7 мол. %, нерассчитанный остаток составил 1.7 мол. %. По преобладающему миналу светло-зеленый турмалин должен быть отнесен к «литий-содержащему» увиту.

3.3.2. Уточнение кристаллической структуры темно-зеленого турмалина

Для уточнения кристаллической структуры (таблица 6, раздел 2.3) был выбран образец темно-зеленого турмалина, вырезанный из зонального кристалла, найденного в эндоконтактной части жилы (Рождественская и др. 2008).

Заключительные относительные координаты атомов, их изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в таблице ПЗ.3; длины связи - в таблице П4.3.

Результаты уточнения заселенностей кристаллографических позиций в исследуемой структуре (таблица ПЗ.3) подтвердили небольшую долю вакансий в X - позиции, преимущественно заполненной катионами Ca^{2+} . Кроме того, было подтверждено заполнение Z - октаэдров катионами Al^{3+} и присутствие в Y - октаэдрах практически в равных количествах катионов Al^{3+} , Li^+ и $(\text{Fe} + \text{Mg})$. Для того чтобы сделать заключение о валентности катионов железа, по результатам уточнения заселённости Y - позиции (таблица ПЗ.3) из соотношения:

$$(Y-O)_{\text{ср}} = \sum (Y-O)_i c_i, \quad (1)$$

где $(Y-O)_i$ - стандартное октаэдрическое расстояние i -го катиона, c_i - доля i -го катиона в Y - позиции, было рассчитано (в первом приближении) в двух вариантах среднее расстояние в Y - октаэдре. Сравнение рассчитанных значений (2.04 и 2.01 Å для Fe^{2+} и Fe^{3+} , соответственно) с экспериментально полученной величиной 2.040 Å (таблица П4.3) показало, что практически всё железо в исследованном турмалине находится в двухвалентном состоянии. Тогда, для того чтобы

скомпенсировать заряд, при расчете кристаллохимической формулы нашего образца необходимо принять следующий состав позиций O(1)(W) + O(3)(V): ((OH, F)^{-3.28} O^{2-0.72}).

Как и в литийсодержащем увите (таблица ПЗ.2), позиция W в исследованной структуре расщеплена на две: O(1) и O(11) (таблица ПЗ.3). Позиция O(1) расположена на оси симметрии третьего порядка, а O(11) - смещена с нее на плоскость симметрии. Расстояние O(1)-O(11) равно 0.46 Å. Длина связи Y-O(1) существенно больше длины связи Y-O(11) (~2.03 и 1.72 Å, соответственно, таблица П4.3). Уточнение заселенности позиции O(1) показало: если предположить (по аналогии с описанным выше желтым турмалином (Рождественская и др. 2007)) полное ее заселение анионами фтора, то их доля ~ 0.8 *apfu*, что хорошо согласуется с данными химических анализов (таблица 18). Доля анионов кислорода (или OH-групп) в позиции O(11) (по результатам уточнения) ~ 0.2 *apfu*. При этом суммарная заселенность позиций O(1) и O(11) (с учетом их кратностей) равна единице, что указывает на достоверность полученных значений.

Уточненная заселенность позиции O(11) не позволяет разместить в ней все двухвалентные анионы кислорода (0.72 *apfu* на уточненную формулу), что указывает на их вхождение также в позицию V, обычно заполненной преимущественно OH-группами.

Таким образом, уточненная в результате структурного исследования кристаллохимическая формула темно-зеленого турмалина (обр. ТС_697, вариант 2, таблица 14) очень хорошо согласуется с рассчитанной по данным химического анализа, выполненного в лаборатории № 4 (обр. ТС-697, вариант 1, таблица 14). Формула этого же образца, рассчитанная по химическому анализу, выполненному в лаборатории № 2 (таблица 18), отличается от уточненной по результатам структурного исследования, вхождением части ионов Al³⁺ (0.36 ф. ед.) в тетраэдрическую позицию.

Параметры элементарной ячейки исследованного турмалина (таблица 6, 21) и средние длины связи в основных полиэдрах его структуры (таблица 22, П4.3) близки к найденным в структурах лиддиокатитов. Практически одинаковый размер Y-октаэдров в исследованной структуре и структуре без железистого лиддиокатита (Nuber, Schmetzer 1981) ~ 2.04 Å обусловлен близкими размерами катионов Li⁺ и Fe²⁺ (средние расстояния катион-кислород в октаэдре ~ 2.16, 2.14 Å, соответственно (Франк-Каменецкая, Рождественская 2001)). Увеличение размеров Y-октаэдров в структуре лиддиокатитов из (Auricchio et al. 1999) до 2.06-2.07 Å связано с вхождением более крупных катионов Mn²⁺ (Mn-O_{ср.} = 2.24 Å).

В структурах исследованного турмалина и лиддиокатита, описанного в (Nuber, Schmetzer 1981), позиция W заселена преимущественно фтором, а V - гидроксил - ионами. В обоих структурах длины связи Y-O(1) и Y-O(3) существенно различны (2.03 и 2.19 Å соответственно, таблица 22). В структурах марганецсодержащих лиддиокатитов (Auricchio et al. 1999) анионов

фтора существенно меньше (всего на 0.3 *apfu*), и эти расстояния практически равны (~2.18 Å), что подтверждает вхождение фтора в O(1) позицию исследуемого турмалина.

Таблица 21. Параметры кристаллической решетки кальциевых Li-Al-турмалинов, пр. гр. *R3m*.

a, Å	c, Å	Литература
15.894(4)	7.115(2)	Рождественская и др. 2008
15.875(3)	7.126(2)	Nuber, Schmetzer 1981
15.880(1)	7.115(1)	Auricchio et al. 1999
15.882(1)	7.118(1)	Auricchio et al. 1999

Параметры водородной связи O(3)-H...O(5) в исследованной структуре темно-зеленого турмалина (H-O(3) = 0.720; H...O(5) = 2.463; O(3)...O(5) = 3.182 Å; угол O(3)-H...O(5) = 177.6°) близки к найденным в структуре желтого турмалина (таблица 16).

Таблица 22. Сравнение заселенности (*apfu*) и средних длин связей (Å) в исследуемой структуре темно-зеленого турмалина (обр. ТС-697) и ранее изученных кристаллических структур кальциевых Li-Al-турмалинов.

X-полиэдр		Y-октаэдр			Z-октаэдр		Источник
Состав	X-O _{ср}	Состав	Y-O _{ср}	Y-O(1) Y-O(3)	Состав	Z-O _{ср}	
Ca _{0.62} Na _{0.32} □ _{0.06}	2.634	Al _{0.36} Li _{0.33} Fe _{0.22} Mg _{0.08} Ti _{0.01}	2.040	2.027 2.195	Al _{1.00}	1.906	Обр. ТС-496 Рождественская и др. 2008
Ca _{0.65} Na _{0.35}	2.646	Al _{0.53} Li _{0.47}	2.044	2.027 2.186	Al _{1.00}	1.908	Nuber et al. 1981
Ca _{0.45} Na _{0.44} □ _{0.11}	2.645	Li _{0.41} Al _{0.40} Mn _{0.18} Mg _{0.01}	2.066	2.183 2.184	Al _{1.00}	1.907	Auricchio et al. 1999
Ca _{0.45} Na _{0.44} K _{0.04} □ _{0.07}	2.644	Li _{0.40} Al _{0.40} Mn _{0.18} Mg _{0.01}	2.063	2.178 2.185	Al _{1.00}	1.907	Auricchio et al. 1999
Ca _{0.57} Na _{0.29} □ _{0.14}	2.649	Al _{0.47} Li _{0.44} Mn _{0.03} □ _{0.06}	2.020	1.997 2.180	Al _{0.99} □ _{0.01}	1.904	Ertl et al. 2006
Ca _{0.64} Na _{0.29} Pb _{0.02} □ _{0.05}	2.632	Li _{0.54} Al _{0.42} Fe _{0.01} Mn _{0.03}	2.032	1.998 2.182	Al _{1.00}	1.904	Lussier et al. 2011

3.3.3. Изоморфизм и видовая принадлежность

Из рассчитанных кристаллохимических формул и результата уточнения кристаллической структуры следует, что видовая принадлежность темно-зеленого турмалина определяется характером заселенности позиций X и Y, а также V и W. Это кальциевый турмалин, в котором в позиции Y преобладают алюминий и литий. Состав темно-зеленого

турмалина можно представить как смесь следующих четырех компонентов:
 $\square(\text{Al}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$, $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$,
 $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$ и $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$.

Количество первого - россманитового минала - определяется по вакансии в позиции X и варьирует от 6 до 9 мол. %. Количество дравитового минала, оцененное по количеству магния (коэффициент Mg^{2+} надо разделить на 3 и умножить на 100), составляет 4-8 мол. %. По содержанию железа количество гипотетического фторшерлового минала составляет 19-26 мол. %. Количество минала $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_2\text{O})(\text{F})$ определяется коэффициентом кальция и в нашем случае составляет 60-64 мол. %. Таким образом, темно-зеленый турмалин по особенностям химического состава наиболее близок к фторлиддиокатиту с идеальной формулой $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (таблица 1), но отличается от него отношением $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ в Y октаэдрах и наличием кислорода в позиции V. От гипотетического оксиллиддиокатита с идеальной формулой $\text{Ca}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O})$ (таблица 2) исследованный турмалин отличается характером заселенности позиций V и W добавочными анионами, и главным образом преобладанием F^- в позиции W. Установленные отличия химического состава темно-зеленого турмалина из пегматитовой жилы Сангиленского нагорья, как от фторлиддиокатита, так и от гипотетического оксиллиддиокатита позволяют рассматривать его в качестве нового минерального вида в группе турмалина, идеальная формула которого, согласно правилу преобладающего минала (Золотарев, Булах 1999), имеет следующий вид - $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_2\text{O})(\text{F})$ и получается из лиддиокатита по схеме: $\text{Li}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Al}^{3+} + 2\text{O}^{2-}$.

Зональные турмалины из пегматитовой жилы Сангиленского нагорья являются уникальными по своему химическому составу. Вариации состава зональных кристаллов турмалина из эндоконтактной части пегматитовой жилы свидетельствуют о резком изменении химической обстановки в процессе их образования. Это сказывается в основном на уменьшении содержания магния в октаэдрической Y позиции: $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$, $2\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$ и $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{O}^{2-}$.

Промежуточная зона зеленого цвета в кристалле турмалина (обр. ТС-697, таблица 20) в соответствии с правилом доминирующей валентности должна рассматриваться как кальциевый аналог шерла. Исходя из формулы для образца Z-2 (таблица 20), зеленый турмалин, согласно этому правилу, может быть отнесен к кальциевому аналогу оленита. Зона бледно-зеленого цвета в этом же кристалле турмалина характеризуется примерно равным количеством Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} и Li^+ в Y позиции. Существующие правила не дают четких рекомендаций для определения видовой принадлежности турмалина в таких сложных случаях.

При переходе к краевой темно-зеленой зоне зональных кристаллов, в первую очередь, фиксируются вариации содержания железа и титана, а также кальция и натрия (рисунок 6), что указывает на резкую смену химической обстановки минералообразования и, видимо, на перерыв во времени образования (Кузнецова и др. 2011).

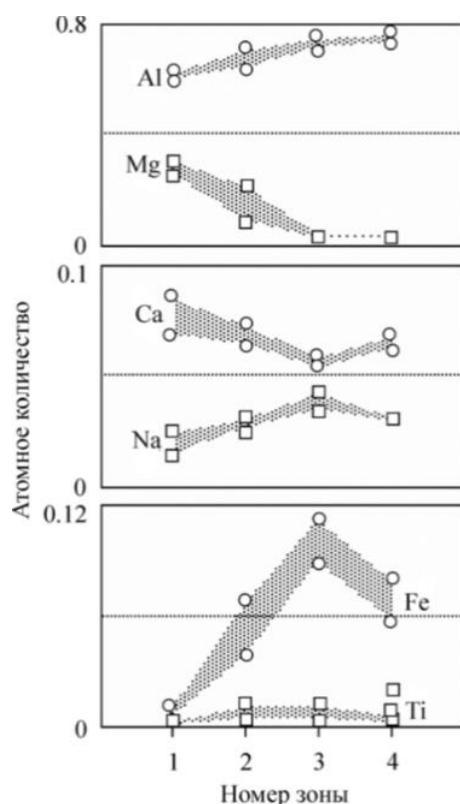


Рисунок 6. Вариации химического состава зональных кристаллов турмалина. Зоны: (1) – желтая; (2) – бледно-зеленая; (3) – зеленая; (4) – темно-зеленая.

В целом из вариаций состава зональных кристаллов турмалина в отношении Mg^{2+} , Al^{3+} , Li^+ и Fe^{2+} следует, что в процессе их роста достаточно резко менялась химическая обстановка. Соотношение же кальция и натрия остается достаточно близким на протяжении всего процесса минералообразования. Желтая зона постепенно сменяется бледно-зеленой и зеленой, при этом резко уменьшается количество магния, возрастает содержание железа и алюминия. Темно-зеленая краевая зона кристаллов турмалина характеризуется высокими количествами алюминия и лития. Эволюция химического состава зональных кристаллов турмалина из пегматитовой жилы существенным образом касается в основном заселенности октаэдрической позиции Y . Такое изменение состава определяется заменой части магния железом ($Mg^{2+} = Fe^{2+}$) и особенно замещением магния литием и алюминием ($2Mg^{2+} = Li^+ + Al^{3+}$ и $Mg^{2+} + OH^- = Al^{3+} + O^{2-}$).

3.4. Заключительные замечания

Установленные различия химического состава турмалинов из центральной и из эндоконтактной зон данной пегматитовой жилы отражают неодинаковые условия формирования соответствующих минеральных ассоциаций. Желтый турмалин, встречающийся в ассоциации с кварцем, скаполитом, калиевым полевым шпатом и сподуменом, распространенной в центральной части основного жильного тела, характеризуется достаточно постоянным химическим составом и отсутствием явной зональности. Он отличается пониженным содержанием Al и высоким содержанием Mg, Ca, Li, что соответствует основным особенностям химического состава данного минерального комплекса, кристаллизовавшегося на ранней магматической стадии при максимально высоких значениях температуры и давления.

Турмалин с поперечной цветовой и химической зональностью (медово-желтая центральная часть и одна или несколько периферийных зон различных оттенков зеленого цвета) - встречается только в маломощной эндоконтактной зоне основного жильного тела. Значимые вариации состава зональных кристаллов турмалина из эндоконтактной зоны свидетельствуют о резком и быстром изменении химического состава среды минералообразования в отношении магния, железа, лития и алюминия. В этой зоне - на границе внедрившегося расплава и вмещающей среды - на изменение состава кристаллизующегося турмалина могли оказать воздействие следующие факторы: а) более резкое снижение температуры кристаллизации, чем во внутренней части жилы; б) относительное обогащение пегматитового расплава в при контакте вой зоне щелочными элементами и Al в связи с явлением отраженной щелочности; в) взаимодействие магматогенного, обогащенного бором флюида с растворами, циркулирующими во вмещающих породах (Кузнецова и др. 2011).

Проведенное исследование турмалинов из пегматитовой жилы Сангиленского нагорья со скаполитом свидетельствует о необычности их химического и минерального состава. Полученные результаты указывают на специфические и резкие переменные условия минералообразования и позволяют считать данную жилу исключительно интересным минералогическим объектом.

4. Особенности ближнего порядка в Li-Al – турмалинах с различным соотношением $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$

Связь между дальним (кристаллическая структура) и ближним (атомные кластеры) порядками в турмалинах широко обсуждается (Bosi 2011; Scogby et al. 2012; Верещагин и др. 2014; Bosi et al. 2016; Bosi 2018).

Методы колебательной спектроскопии позволяют получить дополнительную информацию о локальном катионном окружении OH^- - ионов (рисунок 7), находящихся в позициях V и W в структуре турмалина (Gebert, Zemann 1965; Nikolskaya, Samoylovich 1977; Kuzmin et al. 1979; Henry, Guidotti 1985; Gonzalez - Carreno et al. 1988; Mashkovtsev, Lebedev 1991; Castaneda et al. 2000; Skogby et al. 2012; Fantini et al. 2013; Bosi et al. 2016; Watenphul et al. 2016; Bronzova et al. 2019).

К сожалению, в выполненных к настоящему времени ИК – исследованиях Li-Al – турмалинов (таблица 23) нет единого мнения по соотношению полос поглощения в области валентных колебаний OH^- - групп ($3800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$) с определенными катионными группировками. В большинстве публикаций, посвященных ИК - спектроскопическим исследованиям эльбаита, в том числе содержащего Ca^{2+} (Gonzalez-Carreno et al. 1988; Castaneda et al. 2000; Skogby et al. 2012; Fantini et al. 2013), полосы валентных колебаний иона гидроксила соотносены, как было предложено в работе (Gonzalez - Carreno et al. 1988), с тремя группировками (кластерами): ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$. Подобные соотношения нельзя считать окончательными, так как комбинация этих группировок в любых соотношениях не позволяет получить составы, соответствующие эльбиту (с соотношением $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ в Y октаэдре близким к единице). Машковцев и Лебедев (1991) попытались решить данную проблему сместив границу между высокочастотной и низкочастотной ИК - областями (таблица 23), что позволило учесть еще одну координационную группировку ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ вокруг OH^- - групп в W - позиции. Некоторыми авторами (Gonzalez-Carreno et al. 1988, Fantini et al. 2013, Bosi et al. 2016) была сделана попытка учесть влияние на ИК - спектры турмалинов (в том числе эльбаитов) не только октаэдрических катионов (OH^- - ионы первой координированной сферы), но и катионов и вакансий в X - позиции (OH^- - ионы второй координационной сферы).

Скогби с соавторами (2012) предложили учитывать стабильность координационных группировок вокруг позиций W и V (кластеров $3Y - W$ и $(Y + 2Z) - V$; рисунок 7), полученную расчетным путем с применением теории валентных усилий (Хоторном (1996, 2002) и Бози (2011, 2018)), для улучшения соотношения полос в ИК-спектрах турмалина. Предложенная Скогби модель соотношения предполагает локальный порядок в W - позиции, связанный с наличием

присутствующих в определенном соотношении двух кластеров ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$, ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$. Такой подход позволяет получить соотношение $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ в Y октаэдре близкое к единице, но противоречит теории валентных усилий, согласно которой устойчивость группировок ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ и ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ близка (Hawthorne 2002), что не позволяет отдать предпочтение одной из них. В целом, приходится констатировать, что достоверной модели соотношения полос поглощения в ИК-спектрах Li-Al – турмалинов ($\text{Li}^+/\text{Al}^{3+} \approx 1$) в области валентных колебаний OH^- - ионов в настоящее время не существует.

Основной целью проводимого исследования является изучение ближнего порядка в Li-Al-(OH, F) – турмалинах с соотношением ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}] \approx 1$, который не противоречит дальнему порядку и контролируется теорией валентных усилий. Конкретные задачи этого исследования включали: (1) уточнение стабильности атомного координационного окружения W - и V - позиций, заселенных ионами OH^- , F^- и O^{2-} ; (2) предложение единой модели соотношения полос поглощения в области валентных колебаний OH^- - иона в ИК - спектрах исследованных турмалинов с учетом как первой, так и второй координационных сфер; (3) определение типов кластерных группировок вокруг позиций W и V (ионы OH^- и F^-), их соотношение и особенности распределения в структуре исследуемых турмалинов (Bronzova et al. 2019).

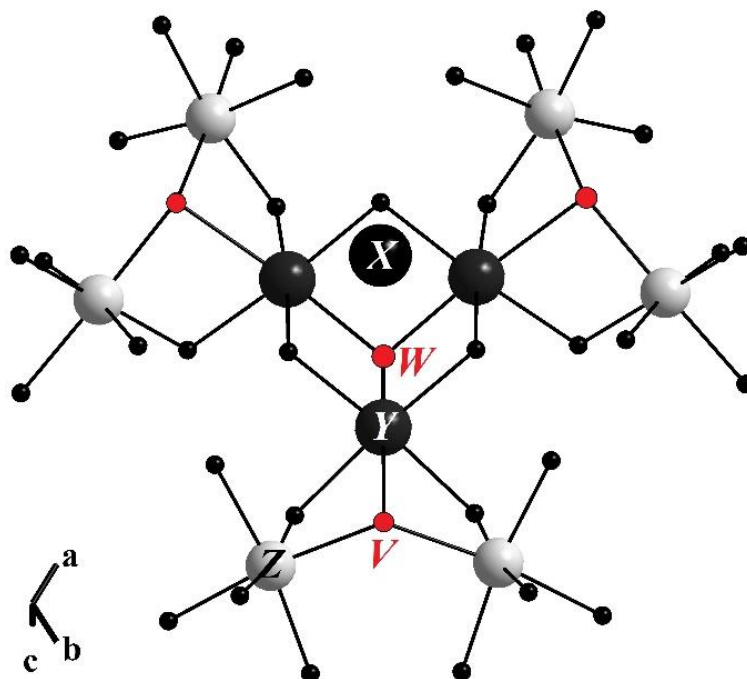


Рисунок 7. Координационное окружение позиций W и V в структуре турмалина.

Таблица 23. Варианты соотношения полос валентных колебаний OH^- - иона (см^{-1}) в ИК – спектрах Ca^{2+} - содержащих Li-Al - турмалинов с координационными октаэдрическими группировками (по литературным данным).

Интервалы валентных колебаний (см^{-1})	Порошок					Монокристалл	
	<i>Gonzalez et al. 1988</i>		<i>Mashkovtsev, Lebedev 1991</i>		<i>Castaneda et al. 2000 (5 обр.)</i>	<i>Skogby et al. 2012</i>	<i>Fantini et al. 2013</i>
3680-3641	${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3650) ¹	${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3680) ${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3651)	${}^y(\text{LiLiAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3652)	${}^y(\text{LiLiAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3652)	${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH}) / {}^y(\text{AlAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3647-3641)	${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3657)	${}^x_{\text{вак}} - {}^w(\text{OH})$ (3660)
3604-3580	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3583)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3604) ${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3586)	${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3580)	${}^y(\text{LiLiAl}) - {}^w(\text{OH}) / {}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3610) ${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$ (3584)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH}) / {}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3582-3580)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3586)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3593)
3566-3457	${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - (\text{OH})^v$ (3464)	${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3507) ${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3473)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3460)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH}) / {}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3506) ${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH}) / {}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3462)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH}) / {}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3460-3457)	${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3475)	${}^x_{\text{Na}} - {}^v(\text{OH})$ (3566) ${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$ (3481)
3380-3170	O3-H...O5 (3335)	O3-H...O5 (3340)	O3-H...O5 (3380)	O3-H...O5 (3380)	H ₂ O (3340-3170)	O3-H...O5 (~3380)	Не опр.
CaO, масс. %	0.28	3.37	1.21	2.68	0.05-0.41	~0.29	0.29

¹ - в скобках указано положение OH^- - иона в ИК-спектре.

4.1. Стабильность координационных атомных группировок вокруг W - и V – позиций (расчет с использованием теории валентных усилий)

Анализ устойчивости координационных атомных группировок (кластеров) в структуре Li - Al – турмалинов вокруг позиций W и V [$3Y - {}^w(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$ и $(Y + 2Z) - {}^v(\text{OH}^-)$] был выполнен на основе локального баланса валентностей по методике Хоторна (2002). Расчет расстояний катион-анион (D_{ij}) проводили по уравнению (Brown 1981, 2002):

$$D_{ij} = R_0 - 0.37 * \ln s_{ij}, \text{ где} \quad (2)$$

s_{ij} - локальные валентные усилия для каждого катиона в кластере;

R_0 - эмпирический параметр (Brown and Shannon 1973).

Величину s_{ij} рассчитывали исходя из доли в кластере катиона i (от 1/3 до 1), его валентности (1^+ (Li) или 3^+ (Al)) и валентности аниона j (1^- (OH, F) или 2^- (O)), соблюдая правило суммы валентностей (Pauling 1929; Hawthorne 2002). В случае OH^- - ионов, участвующих в водородных связях, согласно Хоторну (2002) принимали сумму валентных усилий равную 1.05 е и 1.15 е для позиций W и V , соответственно. Значение эмпирического параметра R_0 (таблица 24) для расстояний $\text{Al}^{3+} - (\text{O}^{2-}, \text{OH}^-)$ и $\text{Li}^+ - (\text{O}, \text{OH}^-)$ были взяты из статьи Брауна (Brown 1981), для расстояний $\text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ и $\text{Li}^+ - \text{F}^-$ из статьи Хоторна (2002).

Таблица 24. Значения параметров для расчета по уравнению (2) для интерпретации полученных результатов.

Связь	R_0	$\Gamma_{\text{кат}} + \Gamma_{\text{ан}}$ (Shannon 1976)
Li-O	1.29	2.16
Li-OH		2.13
Li-F	1.35	2.09
Al-O	1.64	1.94
Al-OH		1.91
Al-F	1.56	1.87

Ранжирование кластеров по устойчивости делали на основании разницы (Δ) между рассчитанным по уравнению (2) расстоянием катион-анион D_{ij} и эмпирическим расстоянием, равным сумме соответствующих эффективных ионных радиусов (Shannon 1976). При этом учитывали вариабельность экспериментальных межатомных расстояний и результаты предшествующих работ (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018).

В кристаллической структуре турмалина позиция W , заселенная анионами OH^- , F^- , O^{2-} , координирована тремя YO_6 октаэдрами, а позиция V , заселенная анионами OH^- и O^{2-} – двумя ZO_6 и одним YO_6 октаэдрами (рисунок 7). Соответственно, в Li-Al – турмалинах вокруг позиции W возможно двенадцать координационных кластеров: ${}^Y(\text{LiLiLi}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$. Согласно литературным данным (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018), из них стабильны только пять: ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$, ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ и ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$. Вокруг позиции V возможны четыре координационных кластера: ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-, \text{O}^{2-})$ и ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-, \text{O}^{2-})$, из которых стабильны три: ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-, \text{O}^{2-})$ (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018).

Результаты, выполненных нами расчетов по формуле (2) длин связей катион-анион (таблица 25), хорошо согласуются с литературными данными (Hawthorne 2002). Разница между соответствующими расстояниями не превышает 0.05 Å. Судя по разнице между D_{ij} и эмпирическими расстояниями, равными сумме соответствующих эффективных ионных радиусов

(Shannon 1976), анализируемые координационные кластеры ранжируются по степени стабильности следующим образом.

Вокруг позиции W: $Y(\text{LiAlAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-) \gg Y(\text{LiLiAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-) \approx Y(\text{AlAlAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-}) \gg Y(\text{LiLiLi}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-}), Y(\text{LiAlAl}) - W(\text{O}^{2-}), Y(\text{LiLiAl}) - W(\text{O}^{2-})$.

Вокруг позиции V: $Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - V(\text{OH}^-) > Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - V(\text{OH}^-) > Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - V(\text{O}^{2-}) \gg Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - V(\text{O}^{2-})$.

Таблица 25. Характеристика устойчивости триад октаэдров, координирующих W- и V- позиции в Li-Al – турмалинах.

Состав триад октаэдров		$D_{ij}, \text{Å}^1$	$^w\Delta, \text{Å}^2$	$D_{ij}, \text{Å}$	$^w\Delta, \text{Å}$	$D_{ij}, \text{Å}$	$^w\Delta, \text{Å}$
		Анион в W- позиции					
		$\text{OH}^{1.05-}$		$\text{F}^{1.0-}$		O^{2-}	
1	3Li ⁺	1.85 (1.78) ³	-0.28 (0.38)	1.77 (1.71)	-0.32 (0.38)	1.61 (1.52)	-0.55 (0.64)
		1.95 (1.95)	0.04 (0.01)	1.86 (1.87)	-0.01 (0)	1.71 (1.71)	-0.23 (0.23)
2	2Al ³⁺	2.17 (2.20)	0.04 (0.07)	2.09 (2.13)	0 (0.04)	1.92 (1.73)	-0.24 (0.43)
	Li ⁺	1.82 (1.81)	-0.09 (0.13)	1.73 (1.73)	-0.14 (0.14)	1.58 (1.55)	-0.36 (0.39)
3	Al ³⁺	2.04 (2.02)	-0.09 (0.14)	1.96 (1.95)	-0.13 (0.14)	1.81 (1.73)	-0.35 (0.43)
	2Li ⁺	2.04 (2.07)	0.13 (0.16)	1.96 (1.98)	0.09 (0.11)	1.80 (1.78)	-0.14 (0.16)
4	3Al ³⁺	Анион в V- позиции					
Состав триад октаэдров		$D_{ij}, \text{Å}$	$^v\Delta, \text{Å}$	$D_{ij}, \text{Å}$	$^v\Delta, \text{Å}$		
		$\text{OH}^{1.15-}$		O^{2-}			
5	Li ⁺	2.14 (2.13)	0.01 (0)	1.92 (1.87)	-0.24 (0.29)		
	2Al ³⁺	1.91 (1.92)	0 (0.01)	1.71 (1.68)	-0.23 (0.23)		
6	Al ³⁺	2.01 (2.03)	0.10 (0.12)	1.80 (1.78)	-0.14 (0.13)		
	2Al ³⁺	2.01 (2.03)	0.10 (0.12)	1.80 (1.78)	-0.14 (0.13)		

¹ - D_{ij} расчётные расстояния катион-анион; ² - Δ разница между D_{ij} и эмпирическим расстоянием, равным сумме соответствующих эффективных ионных радиусов (таблица 24) (Shannon 1976); ³ - в скобках приведены расстояния, рассчитанные в работе (Hawthorne 2002) и соответствующие им Δ .

Таким образом, по результатам наших расчетов, степень стабильности кластеров $Y(\text{LiLiAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ и $Y(\text{AlAlAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$ близка и при этом существенно меньше, чем кластеров $Y(\text{LiAlAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ (Bronzova et al. 2019). Это не согласуется с данными предшественников (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018), которые считали, что кластеры $Y(\text{LiLiAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ и $Y(\text{AlAlAl}) - W(\text{O}^{2-})$ стабильными, а кластеры $Y(\text{AlAlAl}) - W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ — не стабильными. По

результатам выполненных расчетов, группировки, координирующие позицию W , следует разбить на три группы: стабильные ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$; находящиеся на границе стабильности ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$, ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$ и нестабильные ${}^Y(\text{LiLiLi}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$. Результаты оценки стабильности группировок вокруг позиции V хорошо согласуются с предшествующими (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018): кластеры ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{O}^{2-})$ – стабильны, кластер ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{O}^{2-})$ – не стабилен.

4.2. Уточнение локального координационного окружения вокруг OH^- – ионов (по данным ИК - спектроскопического исследования)

4.2.1. Характеристика ИК-спектров

Для анализа координационного окружения OH^- – ионов методом ИК - спектроскопии были выбраны два Li-Al – турмалина (таблица 26) с близким к единице соотношением ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}]$ (1.08 и 1.22 для образцов 1, 2, соответственно) и различным соотношением $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ в X - позиции (3.09 и 0.38 для образцов 1, 2, соответственно). Обогащенный Na^+ турмалин (образец 1) – эльбаит из миароловых пегматитов Восточного Памира (обр. Т-17, таблица П2.1). Обогащенный Ca^{2+} Li-Al-турмалин (образец 2) – это фрагмент кристалла ($2V = 0^\circ$) из пегматитов Центрального Забайкалья (обр. ЗБ/2Б, таблица П2.2). Результаты уточнения структур этих турмалинов представлены в таблицах П3.1, П3.4, П4.1, П4.4. В случае обогащенного Na^+ турмалина (образец 1) были локализованы атомы водорода вблизи позиции V (таблица 26) (Bronzova et al. 2019).

Таблица 26. Характеристика исследованных турмалинов по данным РСА.

Турмалин	Коэффициенты в кристаллохимических формулах $X_{0-1}Y_3Z_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3V_3W$					Θ° ²	Источник
	X	Y	Z	V	W		
Обогащ. Na (обр. 1) ¹	$\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\square_{0.10}$	$\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{1.44}$	$\text{Al}_{5.82}\text{Mn}^{3+}_{0.18}$	OH_3	$\text{OH}_{0.64}\text{F}_{0.36}$	14.9	Rozhdestvenskaya et al. 2005
Обогащ. Ca (обр. 2) ¹	$\text{Ca}_{0.65}\text{Na}_{0.25}\square_{0.10}$	$\text{Li}_{1.65}\text{Al}_{1.35}$	Al_6	$(\text{OH})_{2.75}\text{O}_{0.25}$	$\text{OH}_{0.40}\text{F}_{0.60}$	не опр.	Shtukenberg et al. 2007

¹ – образцы: 1 – обр. Т-17 (таблица П2.1), 2 – обр. ЗБ/2Б (таблица П2.2); ² - Θ° угол между вектором $\text{O}3\text{-H}$ и осью c . Составы позиций в структуре образца 2 уточнены по данным химических анализов с учетом локального баланса валентностей.

Обогащенный Na^+ турмалин ($\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} = 3.09$). В ИК-спектре порошковой пробы обогащенного Na^+ турмалина (обр. 1, таблица 26) в области валентных колебаний иона

гидроксила ($3800-3000\text{ см}^{-1}$), как и в работах (Gonzalez - Carreno et al. 1988; Mashkovtsev, Lebedev 1991; таблица 23), наблюдаются четыре полосы (рисунок 8а, таблица 27): одна – слабой интенсивности ($3652-3650\text{ см}^{-1}$) и две высокоинтенсивные асимметричные более широкие ($3587-3580$ и $3469-3460\text{ см}^{-1}$); четвертая мало интенсивная широкая полоса ($3380-3297\text{ см}^{-1}$) относится к области валентных колебаний гидроксил - ионов, участвующих в водородных связях. В спектре порошковой пробы в работе (Castaneda et al. 2000) также наблюдаются аналогичные 4 линии, но самая высокочастотная - смещена на $5-9\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область. Спектр, полученный от монокристаллической пластинки, вырезанной перпендикулярно оси c , в той же области при векторе поляризованного инфракрасного излучения E , параллельном оси c ($\gamma = 0^\circ$), практически аналогичен спектру от порошка. Единственное различие – появление двух слабых полос в высокочастотной области ($3728, 3676\text{ см}^{-1}$). Важно отметить, что в ИК - спектрах, полученных аналогичным путем в работах (Skogby et al. 2012; Fantini et al. 2013) эти полосы отсутствуют. В работе (Skogby et al. 2012) спектр полностью аналогичен порошковому, а в работе (Fantini et al. 2013) появляется дополнительная полоса 3566 см^{-1} .

В ИК – спектре, полученном от монокристаллической пластинки, обогащенного Na^+ турмалина, вырезанной параллельно c , в области колебаний гидроксил иона при угле γ от 0° до 30° проявилось от 10 до 12 полос (рисунок 8б, таблица 27). Четыре из них (I_2, I_4, I_6, I_8) присутствуют во всех спектрах, полученных без разложения на составляющие (в дальнейшем эти полосы будем называть основными). При этом положение самых высокочастотных полос $I_{\text{вак}}$ и I_1 близки к положению двух слабых, проявившихся в ИК - спектре, полученном от монокристаллической пластинки, вырезанной перпендикулярно оси c . В области валентных колебаний гидроксил - ионов, участвующих в водородных связях, число полос варьирует от 2 до 4.

Обогащенный Ca^{2+} турмалин ($\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} = 0.38$). ИК - спектры обогащенного Ca^{2+} турмалина (обр. 2, таблица 26) очень близки к спектрам образца 1 (рисунок 9, таблица 28 и рисунок 8 а, б, таблица 27, соответственно), что обусловлено близостью в Y - октаэдре соотношения $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ в исследованных минералах (таблица 26), то есть практически идентичным координационным окружением OH^- - ионов. В спектре порошка, обогащенного Ca^{2+} турмалина (обр. 2, рисунок 9а), как и в спектре обогащенного Na^+ турмалина, присутствуют полосы: $3657-3651, 3586-3584, 3475-3462$ (смещена в высокочастотную область), $3340-3268\text{ см}^{-1}$ (смещена в низкочастотную область). Как и в случае обогащенного Na^+ турмалина, полосы $3586-3584, 3475-3462\text{ см}^{-1}$ асимметричны. Дополнительно проявляются интенсивные полосы поглощения $3610-3604, 3509-3506$ и 3406 см^{-1} . Полосы $3610-3604, 3509-3506\text{ см}^{-1}$ ранее были зафиксированы на спектрах Ca^{2+} - содержащих эльбаитов (сод. $\text{CaO} \sim 3$ масс. %; (Gonzalez-Carreno et al. 1988;

Mashkovtsev, Lebedev 1991), таблица 23). ИК - спектр от монокристаллической пластинки, вырезанной перпендикулярно оси c ($\gamma = 0^\circ$), аналогичен спектру от порошка (таблица 28).

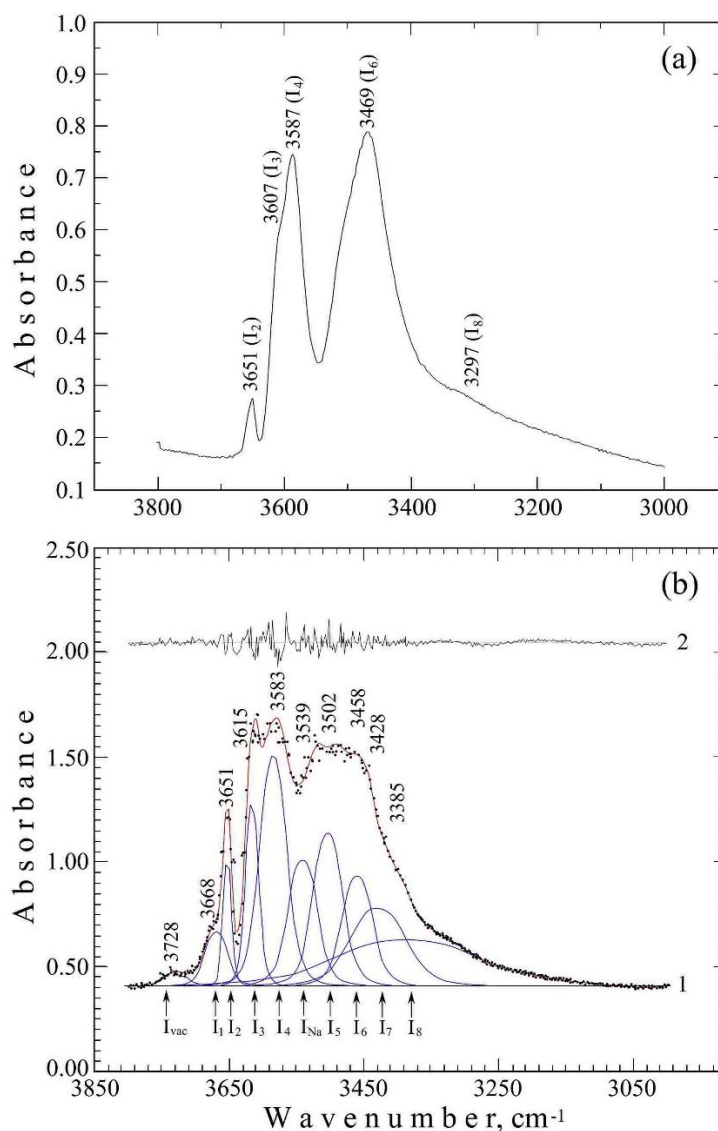


Рисунок 8. Примеры ИК - спектров обогащенного Na^+ турмалина (образец 1): (а) порошок; (б) монокристаллическая пластинка ($\gamma = 0^\circ$). Обозначения: 1 - экспериментальные данные; 2 – разностные кривые, характеризующие величину невязок между экспериментальным и аппроксимированным спектрами; Обозначения полос валентных колебаний иона гидроксила соответствуют таблице 27.

Единственное различие – появление, как и в образце 1, двух слабых полос в высокочастотной области ($3732, 3676 \text{ см}^{-1}$).

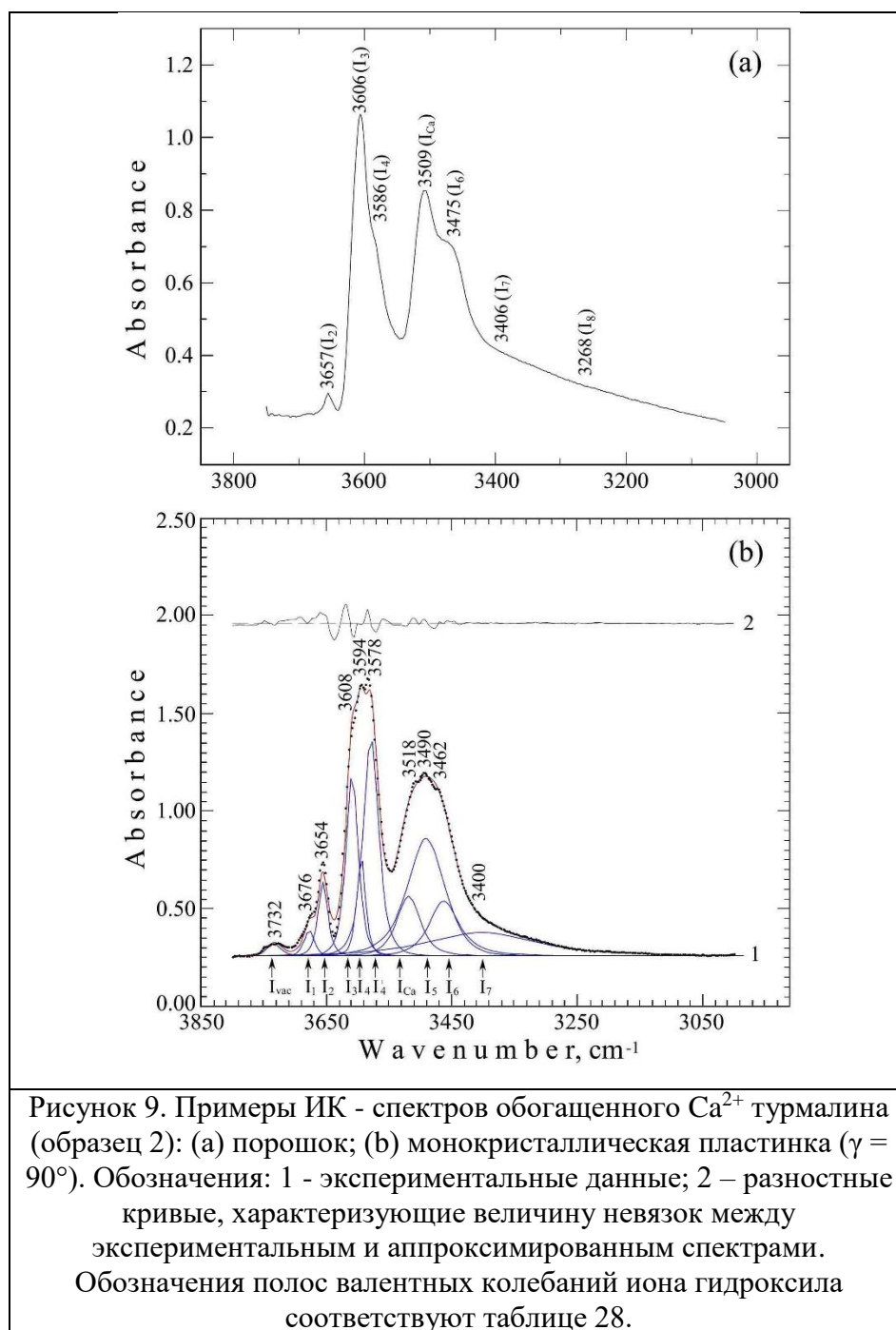
В ИК – спектре, полученном от монокристаллической пластинки, вырезанной параллельно оси c , в области валентных колебаний иона гидроксила при изменении угла γ от 0° до 30° , проявилось от 10 до 13 полос (рисунок 9б, таблица 28). Полосы $I_{\text{вак}}-I_4, I_5-I_{10}$ (таблица 28) аналогичны тем, что получены в спектрах от монокристаллической пластинки образца 1 при $\gamma = 0^\circ$.

Таблица 27. Положения (см^{-1}) и интегральные интенсивности полос валентных колебаний иона гидроксила в ИК - спектрах турмалина с высоким содержанием Na^+ (образец 1) и их отнесения с локальными координационными группировками.

Символ полосы (рисунок 8)	Порошок ²	Монокристаллическая пластинка					Локальное окружение (модель 6, таблица 29)
		$\perp c$				c	
		Угол $\gamma^{\circ 1}$					
		0^2	0	10	20	30	
I_{вак}	Не опр.	3728	3728 (5.0) ³	3734 (7.4)	3708 (10.8)	3708 (10.0)	${}^y(\text{LiLiAl}) - {}^w(\text{OH}) - {}^x_{\text{вак}}$
I₁	Не опр.	3676 ⁴	3668 (19.4)	3670 (28.2)	3676 (3.0)	3676 (2.1)	${}^y(\text{LiLiAl}) - {}^w(\text{OH})$
I₂ ⁵	3651	3650 ⁴	3651 (16.7)	3650 (31.3)	3656 (16.9)	3656 (19.3)	${}^y(\text{LiAlAl}) - {}^w(\text{OH})$
I₃	3607	по	3615 (37.9)	3614 (60.8)	3617 (10.2)	3616 (13.6)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$
I₄ ⁵	3587 ⁴	3586 ⁴	3583 (97.3)	3586 (84.8)	3590 (89.1)	3587 (102.3)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$
I_{Na}	Не опр.	Не опр.	3539 (58.1)	3537 (162.4)	3536 (41.9)	3540 (27.5)	${}^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH}) - {}^x_{\text{Na}}$
I₅	Не опр.	Не опр.	3502 (70.9)	3480 (79.9)	3495 (65.5)	3508 (55.3)	${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$
I₆ ⁵	3469	3492 ⁴	3458 (53.1)	3460 (81.6)	3450 (52.6)	3468 (39.7)	${}^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - {}^v(\text{OH})$
I₇	Не опр.	Не опр.	3428 (67.3)	3424 (79.2)	3406 (18.9)	3435 (67.9)	O3-H...O5
I₈ ⁵	3297	3350	3385 (104.3)	3357 (101.7)	3356 (47.8)	3350 (44.9)	O3-H...O5
I₉	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3203 (13.8)	3219 (12.3)	3215 (10.9)	O3-H...O5
I₁₀	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3081 (4.4)	3079 (3.4)	O3-H...O5

Здесь и в таблица 28: ¹ - γ — угол поляризации; ² - спектры представлены без разложения на компоненты; ³ - в скобках представлены интегральные интенсивности полос; ⁴ – ассиметричные полосы; ⁵ - основные полосы, присутствующие во всех ИК -спектрах Li-Al – турмалинов, в том числе полученные без разложения (таблица 23).

Отличие спектров образца 2 от спектров образца 1 заключается в отсутствии полос в диапазоне $3540\text{-}3536\text{ см}^{-1}$ (I_{Na} рисунок 8б, таблица 27) и появлении полосы в диапазоне $3518\text{-}3508\text{ см}^{-1}$ (I_{Ca} рисунок 9б, таблица 28). Кроме того, в области валентных колебаний гидроксил - ионов, участвующих в водородных связях, полосы в спектрах образца 2 смещены в более низкочастотную область.



Таким образом, в ИК - спектрах обогащенного Na^+ и обогащенного Ca^{2+} турмалинов положение полос валентных колебаний иона гидроксила (I_1 - I_4 , I_5 - I_{10}), координированных октаэдрическими катионами первой координационной сферы, близки. Участие в балансе зарядов катионов и вакансий второй координационной сферы, находящихся в X – позиции, приводит не только к сдвигу и расщеплению полос поглощения V_{OH^-} , соответствующих катионам первой координационной сферы, но и к появлению дополнительных полос: $I_{\text{vac}} = 3730\text{-}3710 \text{ см}^{-1}$ (в спектрах обр. 1, 2; рисунок 8б, 9б; таблица 27, 28), $I_{\text{Na}} = 3540\text{-}3536 \text{ см}^{-1}$ (в спектре обр. 1; рисунок 8б, таблица 27), $I_{\text{Ca}} = 3518\text{-}3508 \text{ см}^{-1}$ (в спектре обр. 2; рисунок 9б, таблица 28) (Bronzova et al. 2019).

Таблица 28. Положения (см^{-1}) и интегральные интенсивности полос валентных колебаний иона гидроксила в ИК - спектрах обогащенного Ca^{2+} турмалина (образец 2), и их соотношения с локальными координационными группировками.

Символ полосы (рисунок 9)	Порошок ²	Монокристаллическая пластинка					Локальное окружение (модель 6, таблица 29)
		$\perp c$	$\parallel c$				
		Угол γ ¹					
		0 ²	0	10	25	30	
I_{вак}	He опр.	3732	3732 (3.5) ³	3735 (5.2)	3724 (7.2)	3724 (9.1)	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}) - {}^X_{\text{вак}}$
I₁	He опр.	3676 ⁴	3676 (5.0)	3672 (6.0)	3670 (18.0)	3674 (15.0)	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$
I₂⁵	3657	3657	3654 (14.5)	3658 (7.0)	3654 (11.0)	3654 (16.0)	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$
I₃	3606	3597	3608 (44.0)	3608 (22.0)	3605 (76.0)	3609 (58.0)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH})$
I₄⁵	3586 ⁴	3582 ⁴	3594 (17.0)	3582 (68.0)	3579 (99.0)	3579 (98.0)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH})$
			3578 (67.0)				
I_{Ca}	3509	3511	3518 (28.0)	3510 (41.0)	3511 (75.0)	3510 (66.0)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}) - {}^X\text{Ca}$
I₅	He опр.	He опр.	3490 (88.0)	3480 (39.0)	3470 (60.0)	3482 (98.0)	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH})$
I₆⁵	3475 ⁴	3471	3462 (31.0)	3456 (29.0)	3466 (87.0)	3471 (54.0)	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH})$
I₇	3406 ⁴	3400	3400 (51.0)	3397 (6.7)	no	3398 (62.0)	O3-H...O5
I₈⁵	3268	3297	He опр.	3325 (14.0)	3324 (21.0)	3328 (6.0)	O3-H...O5
I₉	He опр.	3167	He опр.	3207 (1.9)	3190 (8.4)	3188 (9.1)	O3-H...O5
				3176 (3.0)			O3-H...O5
I₁₀	He опр.	He опр.	He опр.	3066 (3.6)	3058 (5.4)	3068 (8.0)	O3-H...O5

4.2.2. Модели соотношения полос валентных колебаний гидроксил – иона

Соотнесение полос поглощения валентных колебаний ионов гидроксила (ν_{OH^-}) с тройными группировками октаэдрических катионов, координирующими OH^- - ионы в W - и V - позициях, проводили с учетом стабильности $3Y - {}^W(\text{OH}^-)$ и $(Y + 2Z) - {}^V(\text{OH}^-)$ кластеров (таблица 25), а также результатов предшествующих ИК - спектроскопических исследований (таблица 23). При этом согласно предыдущим исследованиям (Бабушкина и др. 1997; Marti`nez-Alonso et al. 2002; Bosi et al. 2012), предполагали, что частота валентных колебаний полос поглощения OH^- - ионов обратно пропорциональна сумме зарядов катионов, координирующих OH^- - группы. Кроме того, принимали во внимание возможность сдвига и расщепления полос поглощения ν_{OH^-} в связи с участием в балансе зарядов катионов второй координационной сферы, заселяющих X - позицию, что может приводить к образованию кластеров $3Y - {}^W(\text{OH}^-) - X$ и $(Y+2Z) - {}^V(\text{OH}^-) - X$.

В результате были получены модели соотношения полос валентных колебаний гидроксил иона. Выбор между различными моделями соотношения был сделан после сравнения средних составов октаэдров вокруг *V*- и *W* – позиций, основываясь на данных ИК - спектроскопии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. При расчете заселенности октаэдрических позиций (по данным ИК - спектров) мы предполагали, что соотношение нормированных интегральных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний ν_{OH^-} равно соотношению соответствующих этим полосам кластеров $3Y - w(OH^-)$ или $(Y + 2Z) - \nu(OH^-)$. Угол между осью *c* и полосой валентных колебаний гидроксил иона (угол Θ) использовался как дополнительный критерий выбора модели. При определении ориентации OH^- - связи учитывали, что при направлении поляризованного инфракрасного излучения *E* параллельно направлению вектора OH^- - связи (если угол γ равен углу Θ), относительные интенсивности полос поглощения валентных колебаний в ИК - спектрах достигают максимума. Предпочтение отдавалось модели соотношения с углом, значение которого было близко к полученному по данным рентгеноструктурного исследования (Bronzova et al. 2019).

Нами было рассмотрено 6 моделей соотношения полос (таблица 29), разделенных на две группы: I группа (модели 1-3) – основные полосы соотношены согласно работе (Mashkovtsev, Lebedev 1991); II группа (модели 4-6) – основные полосы соотношены согласно работе (Gonzalez - Carreno et al. 1988). Внутри групп предложенные модели отличались по соотношению кластеров различной стабильности и расположением границы между высоко- и низкочастотными областями.

Таблица 29. Модели соотношения полос валентных колебаний иона гидроксила в Li-Al – турмалинах (образцы 1, 2) с координационными группировками вокруг OH^- - иона в *W* - и *V* – позициях.

Полоса (рисунок 8, 9)	Модели					
	<i>I группа</i>			<i>II группа</i>		
	1	2	3	4	5	6
$I_{\text{вак}}$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH}) - {}^X_{\text{вак}}$					
I_1	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$
I_2	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$
I_3	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$
I_4	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$
I_{Na}^1	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$			${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$
I_{Ca}^2	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$			${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$
I_5	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Al}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$	${}^Y(\text{Al}^2\text{Al}^2\text{Al}) - \nu(\text{OH})$

I ₆	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$
I ₇	O3-H...O5	O3-H...O5	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}-\nu(\text{OH})$	O3-H...O5		

¹ – полоса присутствует только на спектре обогащенного Na⁺ турмалина (обр. 1); ² – полоса присутствует на спектре обогащенного Ca²⁺ турмалина (обр. 2).

Полосы (I₁-I₄, I₅-I₁₀), присутствующие в спектрах обоих образцов, были соотнесены со стабильными октаэдрическими группировками первой координационной сферы и водородными связями. В высокочастотной области полосы были соотнесены с кластерами ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ и ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$; в низкочастотной области — с кластерами ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-)$ и ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-)$. Использование, как и в работе (Mashkovtsev, Lebedev 1991), кластера ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$, находящегося на границе между стабильными и нестабильными группировками, было вызвано необходимостью получить соотношение ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}] \approx 1$. Предположение Скогби с соавторами (2012) о том, что близкое к единице соотношение ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}]$ можно получить за счет упорядоченного распределения OH⁻ - групп в кластерах ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ и анионов фтора в кластерах ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ было бы оправдано только в том случае, если бы группировки ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ были стабильнее группировок ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$, что противоречит результатам наших расчетов (таблица 25).

Оставшиеся полосы валентных колебаний иона гидроксила I_{вак}, I_{Na}, I_{Ca} (таблица 27, 28; рисунок 8, 9), были соотнесены с катионами и вакансиями в X – позиции (таблица 29). Согласно Фантини с соавторами (2013), высокочастотная полоса I_{вак} = 3730-3710 см⁻¹, присутствующая на спектрах, как обогащённого Na⁺, так и обогащённого Ca²⁺ турмалинов, соотнесена со связью ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-) - {}^X\text{вак}$, а низкочастотная полоса I_{Na} = 3540-3536 см⁻¹, присутствующая только на спектре образца 1, со связью ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-) - {}^X\text{Na}^+$. По аналогии полосу I_{Ca} = 3518-3508 см⁻¹, присутствующую только на спектре образца 2, можно соотнести со связью ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-) - {}^X\text{Ca}^{2+}$. Так как в исследуемом образце обогащенного Na⁺ турмалина присутствует примесь кальция (таблица 26), а в образце обогащенного Ca²⁺ турмалина – натрия (таблица 26), можно предположить, что полосы I_{Na} и I_{Ca} соответствуют полосе ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-) - {}^X(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})$, положение которой зависит от соотношения Na⁺/Ca²⁺.

Сопоставления средних составов октаэдров, координирующих OH⁻ – ионы в V - и W – позициях, полученных по данным ИК - спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, позволили сразу отбросить три модели 1, 4, 5 ($0.05 \leq {}^W\Delta \leq 0.11$ и $0.03 \leq {}^V\Delta \leq 0.08$). Кроме того, учет значений углов наклона водородной связи O3-H...O5, определенных по данным РСА, позволил исключить модель 2, так как по данным РСА значения Θ в случае образца 2 варьируют от 1.51 до 8.08°, а по величинам ${}^V\Delta$ должны быть не менее 10° (таблица 30). Таким образом, на данном этапе в качестве единой модели для описания ближнего порядка в исследованных Li-Al – турмалинах можно рассматривать модели 3 и 6.

В низкочастотной области средние максимальные суммарные интенсивности полос валентных колебаний OH^- – ионов (I_3, I_4, I_5, I_6 ; таблица 27), которые ранее были соотнесены с группировками $(Y + 2Z) - \nu(\text{OH}^-)$, увеличиваются в диапазоне углов γ от 0° до 10° , а затем уменьшаются при углах $\gamma > 10^\circ$ (таблица 27). Следовательно, по данным ИК - спектроскопии, величина угла Θ оказалась близкой к 10° . Но в модели 3 средняя заселенность октаэдров, координирующих V – позицию, близка к значениям, полученным с помощью рентгеноструктурного анализа, но только при $\gamma = 20^\circ$ ($\nu\Delta \leq 0.01 \text{ apfu}$, таблица 30), что противоречит значению угла Θ , оцененному из средних максимальных значений интегральных интенсивностей полос на ИК - спектрах. В модели 6 заселенность октаэдров, координирующих V – позицию, близка к заселенности, полученной с помощью рентгеноструктурного анализа, при значениях γ от 0° до 30° ($\nu\Delta \leq 0.02 \text{ apfu}$, таблица 30), что не противоречит оценке угла Θ от средних максимальных значений интегральных интенсивностей полос на ИК - спектрах. Это делает модель 6 предпочтительной, так как угол между вектором O3-H и направлением оси c лежит в интервале $0^\circ < \Theta < 20^\circ$, что соответствует данным рентгеноструктурного анализа, полученным при уточнении структуры образца 1 ($\Theta = 14.9^\circ$, таблица 26).

Результаты хорошего согласования средних составов октаэдров, координирующих OH^- – ионы, полученных по данным ИКС (модель 6) и РСА в широком интервале углов γ (таблица 30), свидетельствуют о вероятности разупорядоченного распределения протонов, связанного с диссимметризацией кристаллических структур Li-Al – турмалинов (смотри главу 5, раздел 5.2).

Область валентных колебаний гидроксил - иона, участвующего в водородных связях (I_7 – I_{10} 3435-3058 cm^{-1}), достаточно сложна для интерпретации, так как в ней могут находиться обертоны и составные частоты других колебаний турмалина.

Таблица 30. Сравнение средних составов октаэдров, координирующих OH^- - ионы в позициях W и V , полученных с помощью основных моделей соотнесения (монокристаллическая пластинка) и метода рентгеноструктурного анализа.

γ° 1	Обогащенный Na^+ турмалин (образец 1)				Обогащенный Ca^{2+} турмалин (образец 2)			
	$3Y - w(\text{OH})$ 0.64	$w\Delta, \text{ \AA}^3$	$(Y + 2Z) - \nu(\text{OH})$ 1.00	$\nu\Delta, \text{ \AA}^3$	$3Y - w(\text{OH})$ 0.30	$w\Delta, \text{ \AA}^3$	$(Y + 2Z) - \nu(\text{OH})$ 0.92	$\nu\Delta, \text{ \AA}^3$
Модель 2								
0	$\text{Li}_{0.31}\text{Al}_{0.33}$	-0.02	$\text{Li}_{0.19}\text{Al}_{0.81}$	+0.02	$\text{Li}_{0.14}\text{Al}_{0.16}$	-0.03	$\text{Li}_{0.22}\text{Al}_{0.70}$	+0.05
10	$\text{Li}_{0.34}\text{Al}_{0.30}$	+0.01	$\text{Li}_{0.16}\text{Al}_{0.84}$	-0.01	$\text{Li}_{0.14}\text{Al}_{0.16}$	-0.04	$\text{Li}_{0.17}\text{Al}_{0.75}$	+0
20	$\text{Li}_{0.27}\text{Al}_{0.37}$	-0.06	$\text{Li}_{0.18}\text{Al}_{0.82}$	+0.01	$\text{Li}_{0.15}\text{Al}_{0.15}$	-0.02	$\text{Li}_{0.12}\text{Al}_{0.80}$	-0.05
30	$\text{Li}_{0.27}\text{Al}_{0.37}$	-0.06	$\text{Li}_{0.19}\text{Al}_{0.81}$	+0.02	$\text{Li}_{0.15}\text{Al}_{0.15}$	-0.02	$\text{Li}_{0.19}\text{Al}_{0.73}$	+0.02
Граница ²	I_4 - I_7 3590 - 3470 cm^{-1}							
Модель 3								
0	$\text{Li}_{0.31}\text{Al}_{0.33}$	-0.02	$\text{Li}_{0.12}\text{Al}_{0.88}$	-0.05	$\text{Li}_{0.14}\text{Al}_{0.16}$	-0.03	$\text{Li}_{0.16}\text{Al}_{0.76}$	-0.01
10	$\text{Li}_{0.34}\text{Al}_{0.30}$	+0.01	$\text{Li}_{0.11}\text{Al}_{0.89}$	-0.06	$\text{Li}_{0.13}\text{Al}_{0.17}$	-0.04	$\text{Li}_{0.16}\text{Al}_{0.76}$	-0.01
20	$\text{Li}_{0.27}\text{Al}_{0.37}$	-0.06	$\text{Li}_{0.16}\text{Al}_{0.84}$	-0.01	$\text{Li}_{0.15}\text{Al}_{0.15}$	-0.02	$\text{Li}_{0.11}\text{Al}_{0.81}$	-0.06
30	$\text{Li}_{0.27}\text{Al}_{0.37}$	-0.06	$\text{Li}_{0.11}\text{Al}_{0.89}$	-0.06	$\text{Li}_{0.15}\text{Al}_{0.15}$	-0.02	$\text{Li}_{0.14}\text{Al}_{0.78}$	-0.03
Граница	I_4 - I_7 3590 - 3470 cm^{-1}							
Модель 6								

0	Li _{0.33} Al _{0.31}	+0	Li _{0.17} Al _{0.83}	+0	Li _{0.13} Al _{0.17}	-0.04	Li _{0.16} Al _{0.76}	-0.01
10	Li _{0.31} Al _{0.33}	-0.02	Li _{0.16} Al _{0.84}	-0.01	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.17} Al _{0.75}	+0
20	Li _{0.24} Al _{0.40}	-0.09	Li _{0.15} Al _{0.85}	-0.02	Li _{0.16} Al _{0.14}	-0.01	Li _{0.17} Al _{0.75}	+0
30	Li _{0.23} Al _{0.41}	-0.10	Li _{0.18} Al _{0.82}	+0.01	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.15} Al _{0.77}	-0.02
Граница	I ₂ -I ₃ 3658 - 3605 см ⁻¹							
Данные РСА	Li _{0.33} Al _{0.31}		Li _{0.17} Al _{0.83}		Li _{0.17} Al _{0.13}		Li _{0.17} Al _{0.75}	
¹ - γ - угол поляризации; ² – граница между высоко- и низкочастотными областями на ИК-спектре; ^c - $^W\Delta$, $^V\Delta$ - разница между содержанием ионов Li ⁺ в Y – позиции, согласно данным ИКС и РСА.								

4.3. Типы кластеров вокруг OH⁻ и F⁻ - ионов, их соотношение и распределение

Результаты комплексного исследования позволили описать ближний порядок в Li-Al-(OH⁻, F⁻) – турмалинах, который контролируется теорией валентных усилий и не противоречит заселенности кристаллографических позиций, определенной методом рентгеноструктурного анализа (Bronzova et al. 2019).

Как следует из выбранной модели соотношения (таблица 27, 28, 30), OH⁻ - ионы, окружающие W – позицию в изученных Li-Al – турмалинах (образец 1, 2), представлены следующими 3Y – $^W(\text{OH}^-)$ кластерами: $^Y(\text{LiAlAl}) - ^W(\text{OH}^-)$, $^Y(\text{LiLiAl}) - ^W(\text{OH}^-)$. Ионы OH⁻, окружающие V – позицию, представлены кластерами (Y + 2Z) – $^V(\text{OH}^-)$: $^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - ^V(\text{OH}^-)$ и $^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - ^V(\text{OH}^-)$. В обогащенном Ca²⁺ турмалине (образец 2), кроме кластеров (Y + 2Z) – $^V(\text{OH}^-)$, в незначительном количестве (в соотношении 1:11) присутствуют кластеры (Y+2Z) – $^V(\text{O}^{2-})$.

Согласно проделанным расчетам, стабильность кластеров $^Y(\text{LiAlAl}) - ^W(\text{OH}^-)$, $^Y(\text{LiAlAl}) - ^W(\text{F}^-)$ и $^Y(\text{LiLiAl}) - ^W(\text{OH}^-)$, $^Y(\text{LiLiAl}) - ^W(\text{F}^-)$ близка (таблица 25). Это позволяет предположить, что ионы F⁻, окружающие W–позицию в изученных Li-Al – турмалинах, представлены кластерами 3Y – $^W(\text{F}^-)$: $^Y(\text{LiAlAl}) - ^W(\text{F}^-)$, $^Y(\text{LiLiAl}) - ^W(\text{F}^-)$. Поскольку W –позиция в исследованных турмалинах расщеплена из-за упорядочения анионов OH⁻ и F⁻ (см. главу 2, раздел 2.3), кластеры 3Y – $^W(\text{OH}^-)$ распределены относительно кластеров 3Y – $^W(\text{F}^-)$ упорядоченно. В соответствии с заселенностью W–позиций исследованных турмалинов (таблица 26) соотношение кластеров 3Y – $^W(\text{OH}^-)$ и 3Y – $^W(\text{F}^-)$ составляет 1.8 и 0.67 для обогащенного Na⁺ (обр. 1) и обогащенного Ca²⁺ (обр. 2), соответственно. Согласно заселенностям Y–позиции (таблица 26), соотношение между статистически распределенными кластерами $^Y(\text{LiLiAl}) - W$, $^Y(\text{LiAlAl}) - W$ и ($^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - ^V(\text{OH}^-)$, ($^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - ^V(\text{OH}^-)$ равно 1.06 и 1.31 для обогащенного Na⁺ (обр. 1) и обогащенного Ca²⁺ (обр. 2) турмалинов, соответственно.

На основе предложенной единой модели соотношения (таблица 27, 28) можно предположить наличие более крупных кластеров 3Y – W – X и (Y+2Z) – V – X в изученных Li-Al – турмалинах: $^Y(\text{LiLiAl}) - ^W(\text{OH}^-) - X_{\text{вак}}$ (так же возможен $^Y(\text{LiLiAl}) - ^W(\text{F}^-) - X_{\text{вак}}$), ($^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) -$

$V(\text{OH}^-) - {}^X\text{Na}^+$, $({}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - V(\text{OH}^-) - {}^X\text{Ca}^{2+}$. В соответствии с занятостью X -позиции (таблица 26) соотношение между кластерами ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-) - {}^X\text{вак}$, $({}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - V(\text{OH}^-) - {}^X\text{Na}^+$ и $({}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - V(\text{OH}^-) - {}^X\text{Ca}^{2+}$ равны: 1: 6.8: 2.2 и 1: 2.5: 6.5 для обогащенного Na^+ (обр. 1) и обогащенного Ca^{2+} (обр. 2) турмалинов, соответственно. В обогащенном Na^+ турмалине доминирует кластер $({}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - V(\text{OH}^-) - {}^X\text{Na}^+$, в обогащенном $\text{Ca}^{2+} - {}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - V(\text{OH}^-) - {}^X\text{Ca}^{2+}$.

4.4. Заключительные замечания

С применением теории валентных усилий и экспериментальных данных, полученных методом ИКС и РСА, изучен ближний порядок в $\text{Li-Al} - (\text{OH}^-, \text{F}^-)$ турмалинах с соотношением ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}]$ близким к единице и различным содержанием $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$.

На основе теории валентных усилий уточнена стабильность координационных группировок вокруг W - и V -позиций, заселенных ионами OH^- , F^- и O^{2-} . Впервые предложена единая модель соотношения полос поглощения в области валентных колебаний иона OH^- в ИК-спектрах Li-Al – турмалинов, контролируемая теорией валентных усилий, и не противоречащая дальнему порядку в структуре турмалина. Примененный комплексный подход позволил определить типы координационных атомных группировок вокруг позиций W и V (OH^- и F^- ионов) в структуре исследуемых турмалинов и проанализировать их соотношение и распределение. Показано, что наблюдаемый в исследованных Li-Al – турмалинах ближний порядок, контролируется не только теорией валентных усилий, но и дальним порядком (заселенностью кристаллографических позиций).

Для описания ближнего порядка в структуре турмалина были предложены также кластеры большего размера: $WY_3V_3Z_6$ (Bosi 2011) и $(W) - (YYY) - [(V)(V)(V)] - (ZZZZZZ)$ (Watenphul et al. 2016; Bosi et al. 2016).

5. Оптические аномалии и диссимметризация турмалинов из месторождений Восточного Памира¹ и Центрального Забайкалья

5.1. Малханское пегматитовое поле (геолого-минералогическое описание)

Центральное Забайкалье является крупнейшим источником ювелирных турмалинов в России. Малханское пегматитовое поле, расположенное в Красно – Чикойском районе Читинской области, в бассейне реки Чикой (рисунок 10), является уникальным геологическим объектом по насыщенности миароловыми пегматитами, содержащими турмалины (Загорский, Перетяжко 1992).

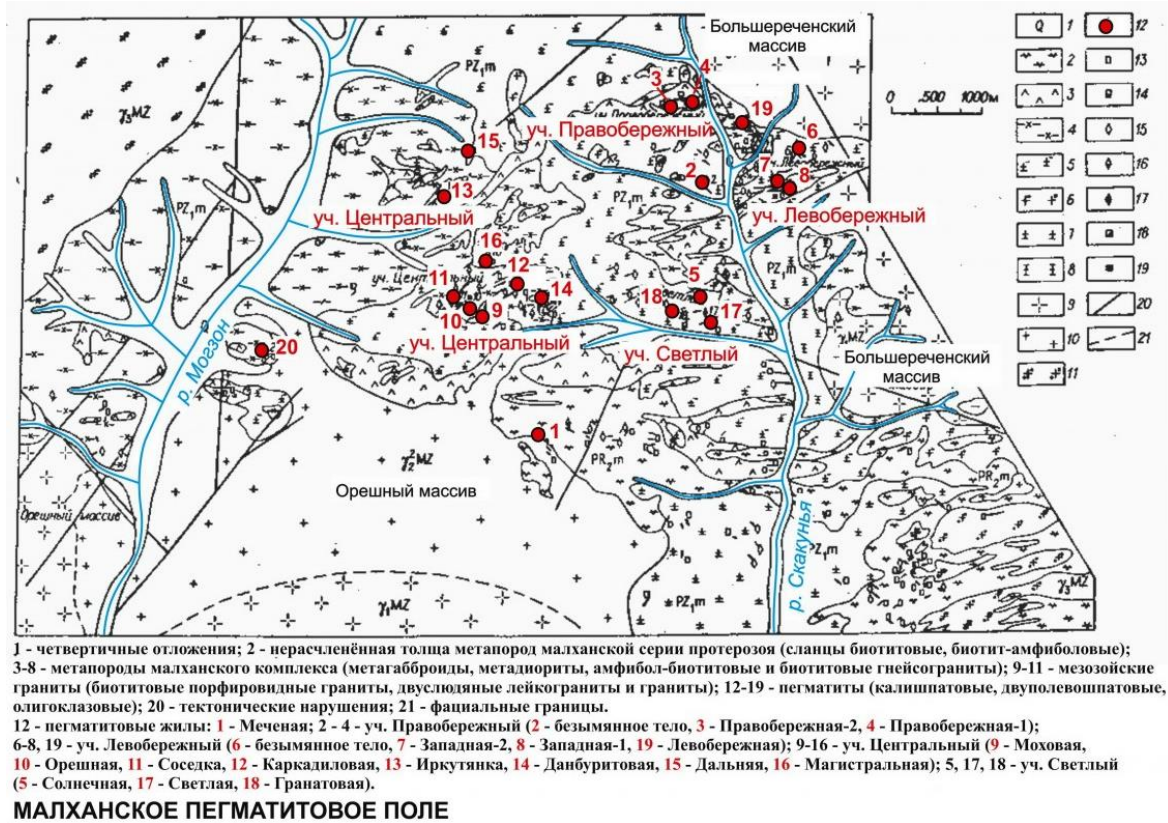


Рисунок 10. Геологическая схема Малханского пегматитового поля. На схеме показано расположение некоторых известных пегматитовых жил (Загорский, Перетяжко 1992).

Малханское поле миароловых пегматитов занимает площадь около 60 км² на южном склоне Малханского хребта. Пегматиты известны в регионе более 60 лет, но камнесамоцветная минерализация в них не отмечалась и не прогнозировалась. Однако, в 1980 году экспедицией «Сосновгеология» была открыта богатая полихромным турмалином. *жила Орешная* на вершине одноимённой горы, на водоразделе рек Могзон и Скакунья. В 1983 году экспедиция «Байкалкварцсамоцветы» начала поисковые работы по цветному турмалину и обнаружила *жилу*

¹ Миароловые пегматиты Восточного Памира описаны в разделе 2.1.

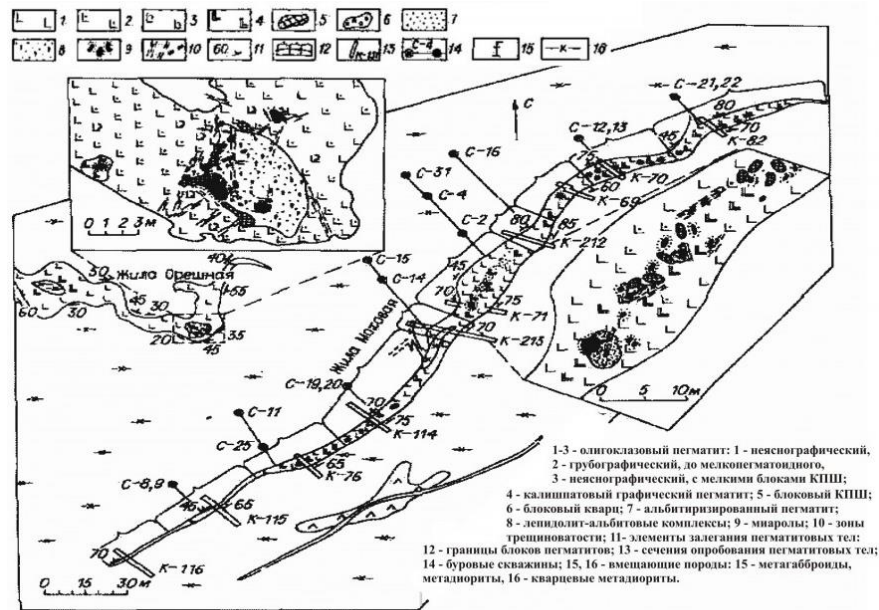
Моховая. Поле приурочено к провесу кровли порфирированных биотитовых гранитов и двуслюдяных лейкогранитов, залегающих в метаморфических породах амфиболитовой фации. Выделены три типа пегматитов: калишпатовый, двупалевошпатовый и олигоклазовый. Подавляющее большинство высокопродуктивных жил относится к двуполевошпатовому типу пегматитов; к олигоклазовому типу отнесены только три жилы, но все они продуктивны на турмалин; в калишпатовых пегматитах турмалин встречается лишь в единичных телах в небольших количествах (Загорский, Перетяжко 1992). В строении пегматитов преобладают графическая, неяснографическая и мелкопегматоидная структурные разновидности кварц – калишпатового и кварц – олигоклазового состава. В центральных частях продуктивных тел выделяются обогащённые блоковым калиевым полевым шпатом внутренние зоны с миаролами, которые окружены комплексами турмалин – лепидолит – альбитового состава. Форма миарол изменяется от шарообразной до трубчатой с «карманами» (Загорский и др. 1999). Совместно с турмалином в друзовых комплексах присутствуют кварц, топаз, воробьевит, полевые шпаты, лепидолит, данбурит, гамбергит, цеолиты. Турмалин – главный самоцвет в пегматитах Малханского поля. По обилию цветовых оттенков, совершенству и многообразию форм кристаллов, по разнообразию зональности турмалины Малханского поля могут успешно конкурировать с турмалинами из широко известных месторождений мира.

Нами исследована аномальная двусность турмалинов из жил Орешная и Моховая (раздел 5.2). Для трех сечений образца ЗБ/2Б из жилы Моховая проведено детальное рентгеноструктурное исследование (раздел 5.3).

Жила Орешная (рисунок 11) представляет собой сложноветвящееся тело с многочисленными изгибами и резко меняющимися углами падения контактов с вмещающими метагбброидами и метадiorитами. В центральной части тело имеет в плане округлую, а в разрезе – линзовидную форму. От центральной части отходят два ответвления (длина 90 и 40 м), каждое из которых осложнено дополнительными апофизами. Строение центральной части тела зональное. Внешняя кольцевая зона сложена грубо графическим олигоклазовым пегматитом с многочисленными кристаллами шерла (до 5-7 см в длину) и мелкими блоками калиевого полевого шпата, размеры и количество которых возрастают по направлению к центральной зоне. Внутренняя зона представлена комплексом минералов (кварц, турмалин, лепидолит, альбит и др.), присутствующих в различных соотношениях. В рубеллит – лепидолит – альбитовом мелкозернистом агрегате нередко присутствуют более крупные кристаллы рубеллита (до 5 – 7 см), либо полихромного турмалина. В протолочках комплекса установлены поллуцит, данбурит, микролит, танталит, колумбит. Во внутренней зоне расположено большинство миарол (размер = 1.7 × 0.8 м). Обычно они заполнены глинисто – полевошпатовым материалом с большим количеством полихромного турмалина. Особенно распространён рубеллит в тонкой тёмно –

зелёной «рубашке». Наиболее ценный камнесамоцветный материал приурочен к миаролам со свободным объёмом. На стенках полостей развиваются друзовые комплексы с полихромным турмалином, клевеландитом, кварцем и данбурином (Загорский и др. 1999).

Жила Моховая (рисунок 11) – крутопадающее (40 – 85°) пластинообразное тело длиной 350 м. Мощность жилы снижается от 15 м на поверхности до 7 м на глубине 100 м. Внутреннее строение жилы зональное, мощность зон в разных сечениях тела неодинакова. Максимальное количество калиевого полевого шпата характерно для центральной продуктивной части тела. Длина её составляет около 45 м, а мощность продуктивной центральной зоны в ней снижается от 6 м на поверхности до 1 м на глубине 100 м. В целом в продуктивной части жилы преобладает олигоклазовый пегматит неравномернозернистой, графической и мелкографической структур с мелкими выделениями (2-5 см) калиевого полевого шпата. В этой зоне широко развит поздний турмалин – лепидолит – альбитовый комплекс. Для данного комплекса характерны неравнозернистые разновидности, в которых присутствует мелкочешуйчатый (более светлый) и крупночешуйчатый (интенсивно окрашенный в фиолетовые тона) лепидолит в ассоциации с рубеллитом, полихромным турмалином, голубовато – зеленоватым клевеландитом, голубовато – серым или светло – розовым воробьевитом и мелким бесцветным поллуцитом (Загорский и др. 1999). В продуктивной зоне вскрыто большое количество миарол, окаймляемых поздними минеральными комплексами, блоковым калиевым полевым шпатом и кварцем. Обычно на стенках миарол нарастают щётки клевеландита, лепидолита, кристаллы дымчатого кварца и рубеллита, иногда калиевого полевого шпата. Часто миаролы заполнены глинисто – слюдяным материалом с большим количеством хорошо образованных кристаллов рубеллита, в том числе ювелирного качества. Преобладают изометричные миаролы - полости размером в поперечном сечении 1-1.5 м.



Схематический геологический план жил Моховая и Орешная.
Составители В.И. Беляевский и А.В. Минаков

Рисунок 11. Схематический геологический план жил Моховая и Орешная (Загорский, Перетяжко 1992).

5.2. Аномальная двуосность турмалинов и причины ее возникновения

Определения величин углов $2V$ и положения п.о.о. в Li-Al – турмалинах из различных месторождений (таблица П2.2) проводили методом Малляра (точность $\pm 0.5^\circ$) с использованием соотношения (Татарский 1965):

$$2V_{\text{турм}} = 2 \arcsin [D_{\text{турм}} \times n_{\text{флог}} \times \sin 8^\circ / (n_{\text{турм}} \times D_{\text{флог}})], \text{ где} \quad (3)$$

$D_{\text{турм}}$ – максимальное расхождение гипербол (деления окуляра с линейкой);

$n_{\text{флог}} = 1.584$, $n_{\text{турм}} = 1.635$ - показатели преломления (Флейшер и др. 1987);

$D_{\text{флог}} = 19$ – максимальное расхождение гипербол в кристалле фторфлогопита.

Для пересчёта полученных расстояний в углы $2V$ использовался эталон – кристалл фторфлогопита с известным углом $2V = 16^\circ$.

Результаты проведенного исследования показали, что в пределах сечений одного кристалла ориентировка плоскостей оптических осей (п.о.о.) и величина углов $2V$ сильно меняется (рисунок 14, таблица 31). Из-за дефектности некоторых образцов плохо была видна коноскопия и расхождение «креста» наблюдалось только в нескольких участках кристалла (Бронзова 2005).

В большинстве кристаллов угол $2V$ не превышает 10° . В 42 % кристаллов (№ 1, 3 - 6, 8, 10 - 13, 14, 21, 23 таблица 31) значение угла $2V$ не более 5° ; в 48 % кристаллов (№ 2, 7, 9, 15-20, 22, 24-28) $5^\circ \leq 2V \leq 10^\circ$. Максимальное значение $2V \sim 26^\circ$ наблюдалось в кристалле обогащенного Ca^{2+} Li-Al - турмалина из Центрального Забайкалья Малханского пегматитового поля (№ 14 (обр.

ЗБ/2Б), таблица 31). Согласно литературным данным (Shtukenberg et al. 2006; 2007), можно предположить, что аномальная двуосность исследованных турмалинов с углом $2V \leq 10^\circ$ связана преимущественно с напряжениями, а турмалина из Центрального Забайкалья, в котором угол $2V$ достигает 26° (№ 14, таблица 31) – с ростовой диссимметризацией.

Ниже приведены результаты детального изучения природы оптических аномалий турмалина, в котором угол оптических осей не превышал 8° (№ 9 (М-2), таблица 31) и турмалина, в котором угол оптических осей достигал 26° (№ 14 (ЗБ/2Б), таблица 31).

Кристалл турмалина с Восточного Памира (№ 9, таблица 31) является оптически неоднородным (рисунок 12). В нём наблюдаются сектора роста пирамид $\{02\bar{2}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$ (розового цвета), а также призмы $\{01\bar{1}0\}$ (темно-синего цвета) (рисунок 14). В кристалле очень много разнообразных включений и трещин. В сечении, перпендикулярном $[0001]$, наблюдаются прозрачные, мутные, одноосные и двуосные участки. Во внешней зоне кристалла, в секторе роста призмы $\{01\bar{1}0\}$ измерить углы $2V$ было практически невозможно из-за ее непрозрачности. Частота встречаемости недвупреломляющих участков $\sim 12\%$. Наиболее часто (в 25 % наблюдений из 122) встречается угол $2V$, равный 6° (рисунок 13, 14). Достаточно часто (с частотой 7 - 16 %) встречаются значения $2V$ от 4.0° до 6.6° . Углы $2V = 7.0^\circ$ - 8.0° встречаются в единичных случаях. В секторах роста пирамиды $\{10\bar{1}1\}$ в углы $2V$ варьируют от 5.9° до 6.6° , а в секторах роста пирамиды $\{02\bar{2}1\}$ – от 3.7° до 8.0° (рисунок 14).

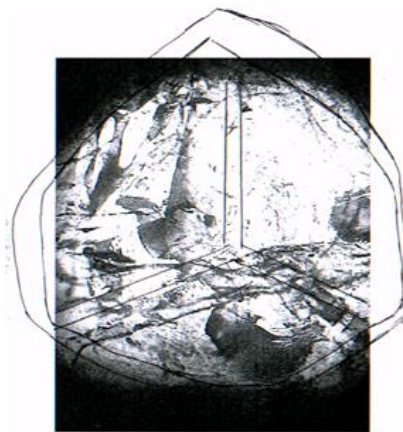


Рисунок 12. Сечение кристалла полихромного турмалина из Восточного Памира (обр. 9, таблица 31) \perp оси c $[0001]$.

Цветовое различие граней призмы и пирамиды подразумевает и неоднородность состава в различных секторах роста, а, следовательно, и межсекториальную гетерометрию, которая должна проявляться в различиях параметров элементарной ячейки, то есть, как мы и предполагали, аномальная двуосность исследованного турмалина связана преимущественно с напряжениями.

Таблица 31. Вариация величин углов $2V$ в исследуемых турмалинах.

Образец ¹		Диапазон углов $2V^\circ$	Образец ¹		Диапазон углов $2V^\circ$
Восточный Памир			Центральное Забайкалье		
1	Пр – П 52/1	0-2	15	ЗБ/1А	0-8
2	П – 7/1	5-7	16	ЗБ-3	4-6.5
3	Пр – П 10/1	0-1	17	ЗБ-5	5-8
4	П – 9	1-3	18	ЗБ-7	3-6.5
5	МШ – П6/1	2-3	19	ЗБ-9	2-6
6	МП 2/1	1-5	20	ЗБ-10	4-7
7	МП 2/2	5-6	21	ЗБ-12	1-4
8	М – 1	1-3	22	ЗБ-14	2-7
9	М – 2	0-8	23	ЗБ-15	1-3
10	СТ-П5/1	1-4	24	ЗБ-16	5-8
Бразилия			25	ЗБ-17	4-7
11	Бр – П1/1	1-2	26	ЗБ-19	2-6.5
Центральное Забайкалье			27	ЗБ-22	4-8
12	ОР – Б5/1	0-2	28	ЗБ-23	3-7
13	Б – 1	2-5			
14	ЗБ/2Б ²	0-26			

Примечания. ¹ – Номера образцов совпадают с таблицей П2.2; ² – измерения проводились в шести сечениях, выпиленных из одного кристалла (шаг ~ 0.5 мм).

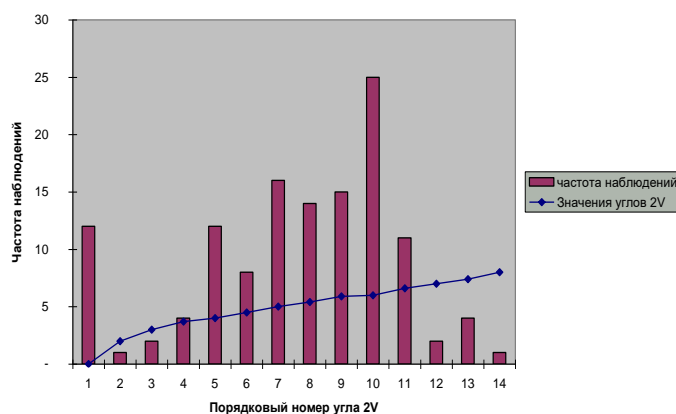


Рисунок 13. Гистограмма распределения углов 2V в обр. № 9, таблица 31.

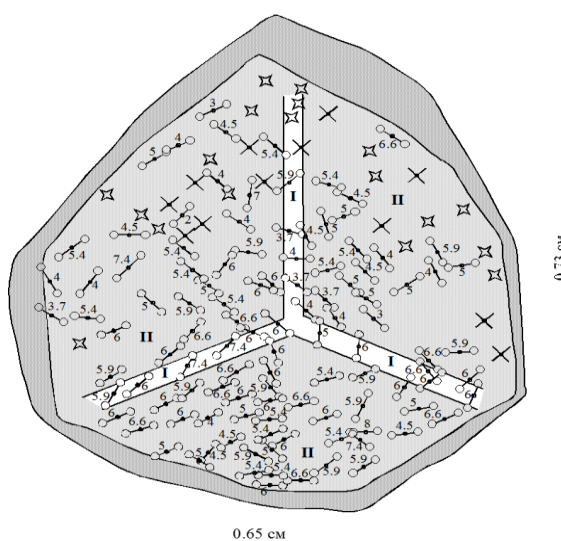


Рисунок 14. Типичная картина распределения оптических аномалий в сечениях по плоскости (0001). ПОО обозначены гантельками; цифры - величины угла оптических осей по поверхности кристалла; крестики - одноосные участки кристалла; звездочки - сильно дефектные участки, где измерение оптических характеристик затруднено; I - сектор роста $\{10\bar{1}1\}$, II - сектор роста $\{02\bar{2}1\}$.

Кристалл из Центрального Забайкалья (№ 14, таблица 31) сложен главным образом секторами роста пирамиды $\{02\bar{2}1\}$, менее развиты сектора роста призмы $\{01\bar{1}0\}$ и пирамиды $\{10\bar{1}1\}$. Образец обладает очень чётко выраженной секториальностью в распределении оптических аномалий. Кристалл был распилен на 6 частей перпендикулярно оси третьего порядка, что позволило оценить значение угла оптических осей в сечениях, находящихся на разной высоте (от основания к вершине) (рисунок 15а).

Согласно рентгеноспектральному микроанализу (таблицы 32-35) исследуемый образец представляет собой твердый раствор эльбайта $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ и фторлидикватита $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$ с небольшим количеством россманита $(\square)(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (Henry et al. 2011). Важно отметить широкую вариацию

химического состава кристалла. От основания кристалла к вершине вдоль направления роста [0001] (от сечения S3 к S5) содержание Ca увеличивается, а Na уменьшается (рисунок 15б, в). Таким образом, наиболее глубокие зоны роста преимущественно сложены эльбаитом, а ближайšie к вершине – преимущественно лиддикоатитом (рисунок 15б). На любой высоте призма {01-10} по сравнению с пирамидой {02 $\bar{2}$ 1}, незначительно обогащена эльбаитовой компонентой (рисунок 15в), что уже сообщалось (Akizuki et al. 2001).

Значение углов 2V в исследуемом кристалле варьирует от 0° до 26° (таблица 36, рисунок 16, 17). Оптические аномалии распределены неоднородно. Самые высокие значения углов 2V проявлены в преобладающем по величине секторе роста пирамиды {02 $\bar{2}$ 1}. Сектора пирамиды {10 $\bar{1}$ 1} и призмы {01 $\bar{1}$ 0} характеризуются более низкими значениями угла 2V. Наиболее четко эта закономерность проявлена в верхних сечениях S6 и S5 (рисунок 17).

В каждом сечении в пределах одного сектора роста плоскости оптических осей имеют близкую ориентацию, изменяющуюся не более чем на 10° (рисунок 16). По сравнению с данными, представленными Akizuki et al. (2001), корреляция между ориентацией плоскостей оптических осей и направлением фронта роста проявлена не так четко, но присутствуют. Значение угла 2V значимо увеличивается вдоль направления роста [0001] от сечения S3 к S5 (рисунок 17), т.е. по мере увеличения содержания Ca и уменьшения содержания Na в кристалле.

Таким образом, в исследуемом кристалле, характеристики оптических аномалий связаны с химическим составом. Величина углов 2V увеличивается от основания к вершине кристалла. Связь между трещиноватостью кристалла и распределением оптических аномалий отсутствует. Сечение S5, содержащее наибольшее количество трещин, характеризуется наибольшей двуосностью (рисунок 16г). В целом, полученные данные свидетельствуют в пользу гипотезы ростовой диссимметаризации, но и не исключают категорично влияние внутренних напряжений на аномальную двуосность в наиболее глубоких сечениях (S3, S2, S4) с углами 2V от 0° до 8°.

Таблица 32. Химический состав кристалла турмалина (обр. ЗБ/2Б, таблица П2.2) в различных сечениях сектора роста призмы {01 $\bar{1}$ 0}.

Обр. (рисунок 15а)	h, мм	Компонент (масс. %)						
		Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	F
S1	11.5	1.48	2.93	38.96	41.78	0.12	0.08	1.96
S6	14.5	1.30	2.79	40.10	43.60	0.09	0.04	1.28
		1.12	3.27	39.54	43.46	0.09	0.02	1.40
S5	16.5	1.06	3.23	37.78	41.27	0.03	0.03	1.36
		1.05	3.44	38.81	41.98	0.08	0.04	1.23

Таблица 33. Коэффициенты в формуле (ф.ед.) кристалла турмалина $X_{0-1}Y_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ (обр. ЗБ/2Б, таблица 31) в различных сечениях сектора роста призмы $\{01\bar{1}0\}$.

Обр.	h, мм	Компонент (apfu)										
		Na	Ca	□	Al	Li	Fe	Ti	O _v	OH _v	F _w	OH _w
S1	11.5	0.44	0.48	0.08	1.60	1.37	0.02	0.01	1.59	1.41	0.95	0.05
S6	14.5	0.38	0.45	0.17	1.69	1.29	0.01	0.01	1.31	1.69	0.61	0.39
		0.33	0.53	0.14	1.79	1.18	0.02	0.01	1.68	1.32	0.67	0.33
S6 _{ср.*}		0.36	0.49	0.15	1.74	1.24	0.02	0.01	1.50	1.51	0.64	0.36
S5	16.5	0.33	0.55	0.12	1.74	1.24	0.01	0.01	1.63	1.37	0.68	0.32
		0.32	0.57	0.11	1.65	1.33	0.01	0.01	1.40	1.60	0.60	0.40
S5 _{ср.*}		0.33	0.56	0.11	1.70	1.29	0.01	0.01	1.52	1.49	0.64	0.36

* - среднее содержание элементов в исследуемых образцах; формулы рассчитывали на 6Si, соотношение двух- и одновалентных анионов рассчитывали из баланса зарядов.

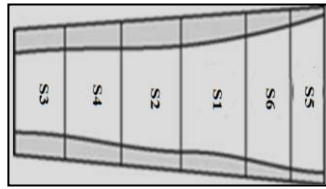
Таблица 34. Химический состав (масс. %) кристалла турмалина (обр. ЗБ/2Б, таблица П2.2) в различных сечениях сектора роста пирамиды $\{02\bar{2}1\}$.

Обр. (рисунок 15а)	h, мм	Компонент (apfu)						
		Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	F
S3	1.5	1.56	1.87	38.92	43.04	0.49	0.07	1.19
		1.39	2.10	38.68	43.44	0.26	0.06	1.36
S4	4.6	1.41	2.16	38.97	43.25	0.27	0.04	1.35
		1.49	1.90	39.36	43.49	0.47	0.08	1.16
S2	7.5	1.23	2.62	38.98	42.14	0.21	0.07	1.34
		1.00	3.39	38.65	41.90	0.16	0.10	1.48
S1	11.5	0.78	4.03	38.24	42.33	0.13	0.08	1.74
		0.99	3.54	39.10	41.94	0.18	0.06	1.61
		0.86	4.02	38.84	42.13	0.13	0.08	1.44
S6	14.5	0.72	4.28	38.81	41.56	0.09	0.07	1.93
		0.79	4.17	39.15	41.71	0.12	0.06	1.57
		0.83	3.98	38.68	41.97	0.10	0.05	1.54
S5	16.5	0.75	4.15	38.01	42.05	0.08	0.04	1.80
		0.82	4.08	38.72	42.02	0.09	0.07	1.22
		0.79	3.98	38.07	41.80	0.07	0.05	1.20

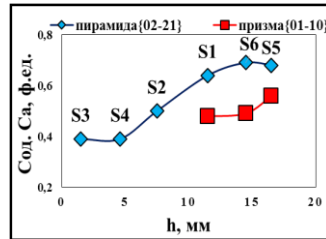
Таблица 35. Коэффициенты в формуле (ф.ед.) кристалла турмалина $X_{0-1}Y_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ (обр. ЗБ/2Б, таблица П2.2) в различных сечениях сектора роста пирамиды $\{02\bar{2}1\}$.

Обр.	h, мм	Компонент										
		Na	Ca	□	Al	Li	Fe	Ti	O _v	OH _v	F _w	OH _w
S3	1.5	0.47	0.31	0.22	1.82	1.10	0.06	0.01	1.42	1.58	0.58	0.42
		0.42	0.35	0.23	1.94	1.02	0.03	0.01	1.73	1.27	0.67	0.33
S3_{ср.*}		0.45	0.33	0.23	1.88	1.06	0.05	0.01	1.58	1.43	0.63	0.38
S4	4.6	0.42	0.36	0.22	1.85	1.10	0.04	0.01	1.57	1.43	0.66	0.34
		0.44	0.31	0.25	1.82	1.11	0.06	0.01	0.35	1.65	0.56	0.44
S4_{ср.*}		0.43	0.34	0.35	1.84	1.11	0.05	0.01	0.96	1.54	0.61	0.39
S2	7.5	0.37	0.43	0.20	1.65	1.30	0.03	0.01	1.25	1.75	0.65	0.35
		0.30	0.56	0.14	1.67	1.30	0.02	0.01	1.54	1.46	0.73	0.27
S2_{ср.*}		0.34	0.50	0.17	1.66	1.30	0.03	0.01	1.40	1.76	0.69	0.31
S1	11.5	0.24	0.68	0.08	1.83	1.14	0.02	0.01	2.17	0.83	0.86	0.14
		0.30	0.58	0.12	1.59	1.36	0.03	0.01	1.49	1.51	0.78	0.22
		0.26	0.67	0.07	1.67	1.30	0.02	0.01	1.69	1.31	0.70	0.30
S1_{ср.*}		0.27	0.64	0.09	1.70	1.27	0.02	0.01	1.78	1.22	0.78	0.22
S6	14.5	0.22	0.71	0.07	1.57	1.40	0.01	0.01	1.77	1.23	0.94	0.06
		0.24	0.69	0.07	1.54	1.42	0.02	0.01	1.52	1.48	0.76	0.24
		0.25	0.66	0.09	1.68	1.30	0.01	0.01	1.73	1.27	0.76	0.24
S6_{ср.*}		0.24	0.69	0.08	1.60	1.37	0.01	0.01	1.67	1.33	0.82	0.18
S5	16.5	0.23	0.70	0.07	1.83	1.15	0.01	0.01	2.23	0.77	0.90	0.10
		0.25	0.68	0.07	1.68	1.29	0.01	0.01	1.62	1.38	0.60	0.40
		0.24	0.67	0.09	1.77	1.20	0.01	0.01	1.77	1.23	0.60	0.40
S5_{ср.*}		0.24	0.68	0.08	1.76	1.21	0.01	0.01	1.87	1.13	0.70	0.30

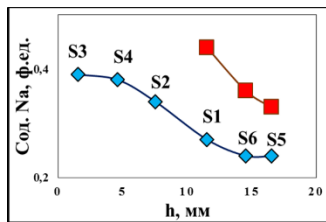
* - среднее содержание элементов в исследуемых образцах; формулы рассчитывали на бSi, соотношение двух- и одновалентных анионов рассчитывали из баланса зарядов.



а



б



в

Рисунок 15. Изменения состава кристалла турмалина эльбаит - лиддикоатитового ряда из Центрального Забайкалья (обр. ЗБ/2Б, таблица П2.2) вдоль направления роста [0001]: а - зарисовка исследуемого кристалла. Серая и белая зоны соответствуют секторам роста призм и пирамид, соответственно; б – изменение содержания Са; в – изменение содержания Na .

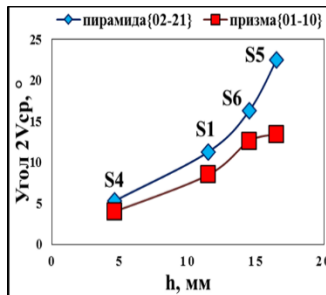


Рисунок 17. Изменения оптических углов 2V в кристалле турмалина эльбаит – лиддикоатитового ряда из Центрального Забайкалья (обр. ЗБ/2Б, таблица П2.2) вдоль направления роста [0001].

Таблица 36. Изменения величин углов $2V$ в кристалле турмалина эльбаит – лиддиокатитового ряда из Центрального Забайкалья (обр. ЗБ/ЗБ, таблица П2.2) вдоль направления роста $[0001]$.

№ сечения (рисунок 15а)	h, мм	Угол оптических осей $2V$, °		
		Диапазон	Среднее значение	
			Пирамида $\{02\bar{2}0\}$	Призма $\{01\bar{1}0\}$
S3	1.5	0 - 1.0	0.5	
S4	4.6	2.0 - 7.0	5.3	4.0
S2	7.5	4.0 - 7.0	5.5	
S1	11.5	6.5 - 14.0	11.3	8.5
S6	14.5	6.5 - 18.0	16.3	12.6
S5	16.5	3.0 – 26.0	22.5	13.4

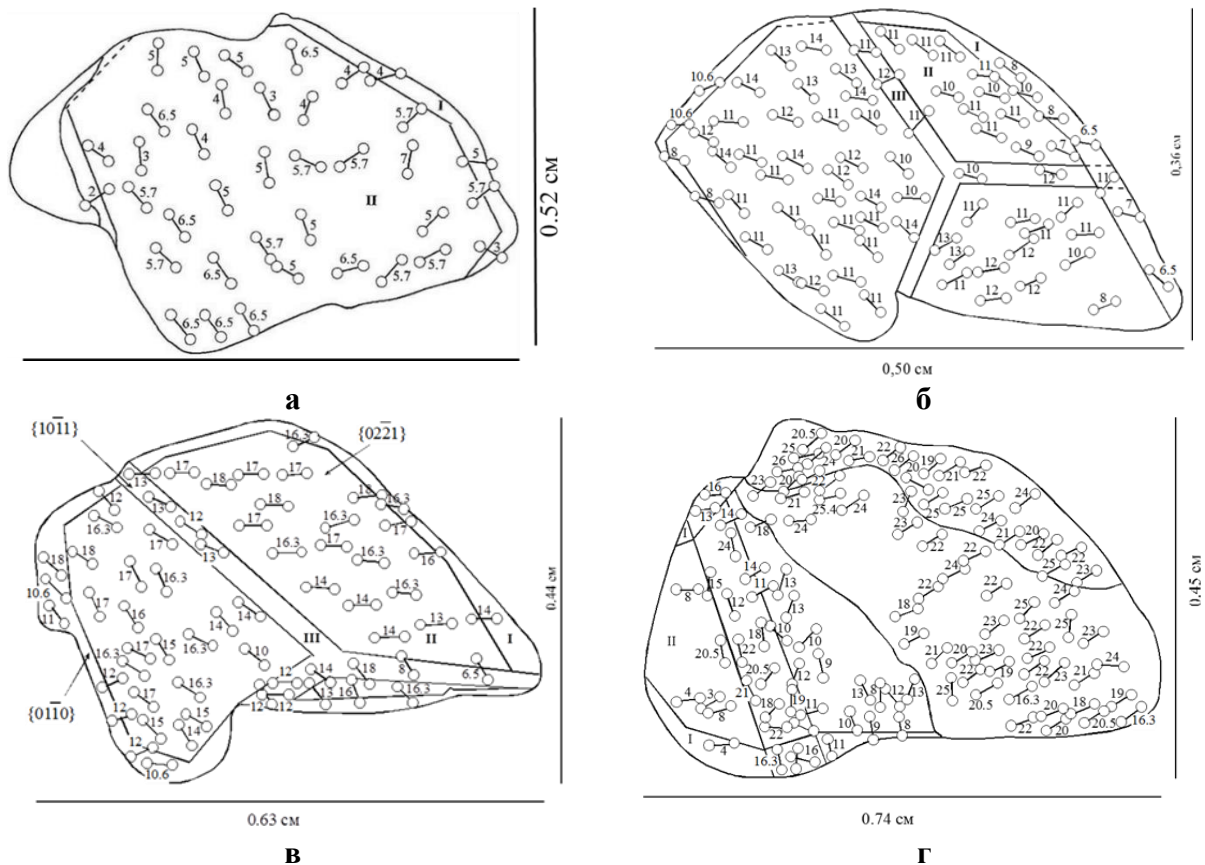


Рисунок 16. Изменение картины оптических аномалий в кристалле турмалина эльбаит – лиддиокатитового ряда из Центрального Забайкалья (обр. ЗБ/ЗБ, таблица П2.2) вдоль направления роста $[0001]$: а – сечение S4 ($h=4.5$ мм); б – сечение S1 ($h=11.5$ мм); в – сечение S6 ($h=14.5$ мм); г – сечение S5 ($h=16.5$ мм). Цифры соответствуют значениям углов $2V$ в градусах; гантели показывают ориентацию плоскостей оптических осей.

Черные кружки – места отбора образцов S1, S6, S5 для PCA.

5.3. Диссимметризация турмалинов из Малханского пегматитового поля

Для подтверждения ростовой диссимметаризации кристалла, в котором угол $2V$ достигает 26° (обр. ЗБ/2Б, таблица 31, 36) были проведены анализ симметрии и уточнение кристаллической структуры (в пр. гр. симметрии $R3m$, Cm и $R1$) образцов из сечений S1 ($2V_{\max} = 11^\circ$), S6 ($2V_{\max} = 16^\circ$), S5 ($2V_{\max} = 23^\circ$) (Shtukenberg et al. 2007).

5.3.1. Анализ симметрии по дифракционной картине

Анализ симметрии исследованных образцов начинали с сравнения их параметров элементарной ячейки (таблица 37), полученных в высшей пр. гр. $R3m$ и её подгруппах $R1$ и Cm . Хотя параметры элементарной ячейки исследуемых образцов близки к тригональным, существуют значительные различия между константами a и b (до 6 ст. ош.), а также менее выраженные отклонения углов α , β и γ от 90° и 120° , соответственно (до 4 ст. ош. таблица 37). Эти данные предполагают понижение симметрии до триклинной или, по крайней мере, моноклинной. Выявленные искажения решетки близки к тем, о которых сообщал Akizuki et al. (2001) для фрагмента двуосного сектора роста $\{02\bar{2}1\}$ кристалла турмалина ($2V_{\max} = 30^\circ$), в котором отклонения углов от идеальных величин были еще более проявлены (таблица 37).

Таблица 37. Вариации параметров элементарной ячейки образцов, соответствующих различным сечениям турмалина из Центрального Забайкалья (обр. ЗБ/2Б).

Образец	S1	S6	S5	Akizuki et al. (2001)
h, мм (см. рисунок 15а)	11.6	14.5	16.5	Нет данных
$2V, ^\circ$	11(1)	16(1)	23(1)	30
Параметры элементарной ячейки				
Тригональная сингония (пр. гр. $R3m$)				
$a_{\text{триг}}, \text{Å}$	15.845(1)	15.840(1)	15.833(1)	
$c_{\text{триг}}, \text{Å}$	7.110(1)	7.109(1)	7.103(1)	
Триклинная (псевдотригональная) сингония (пр. гр. $R1$ и $P1$)				
$a_{\text{трикл}}, \text{Å}$	15.854(3)	15.853(3)	15.845(4)	15.863(2)
$b_{\text{трикл}}, \text{Å}$	15.843(3)	15.834(3)	15.822(4)	15.851(2)

$(a-b)/\sigma$	3.7	6.3	5.75	6.0
$c_{\text{трикл}}, \text{Å}$	7.108(1)	7.109(1)	7.103(2)	7.107(1)
$\alpha, ^\circ$	89.944(14)	89.989(14)	89.97(3)	90.12(1)
$ \alpha - 90^\circ /\sigma$	4.0	0.8	1.0	12.0
$\beta, ^\circ$	90.045(15)	90.043(14)	90.07(3)	89.88(1)
$ \beta - 90^\circ /\sigma$	3.0	3.1	2.3	12.0
$\gamma, ^\circ$	119.975(12)	119.949(12)	119.92(2)	120.22(1)
$ \gamma - 90^\circ /\sigma$	2.1	4.3	4.0	22.0
Моноклинная сингония* (пр. гр. Cm)				
$a_{\text{мон}}, \text{Å}$	27.467(10)	27.472(10)	27.466(16)	Нет данных
$b_{\text{мон}}, \text{Å}$	15.843(3)	15.834(3)	15.822(4)	
$[(a^2_{\text{мон}} + b^2_{\text{мон}})^{1/2} - b_{\text{мон}}]/\sigma$	3.4	2.02	1.7	
$c_{\text{мон}}, \text{Å}$	7.108(1)	7.109(1)	7.103(2)	
$\beta, ^\circ$	90.045(15)	90.043(14)	90.07(3)	
$(\beta - 90)/\sigma$	3.0	3.1	2.3	
* - $a_{\text{мон}} = 2a_{\text{трикл}} + b_{\text{трикл}}$, $b_{\text{мон}} = b_{\text{трикл}}$, $c_{\text{мон}} = c_{\text{трикл}}$, см. рисунок 19.				

Следующим этапом был анализ интенсивностей рефлексов на дифракционной картине, которые являются эквивалентными в пр. гр. $R3m$. Такие рефлексы были собраны в группы, соответствующие элементам симметрии в дифракционном классе $-3m$ ($3, m_x, m_y, m_z$), и каждая группа анализировалась отдельно. Если разница интенсивностей ($F^2_{\text{max}} - F^2_{\text{min}}$) внутри группы в 4 раза превышала определенное пороговое значение, считалось, что рассматриваемая группа нарушает операцию симметрии. Мы оценивали это пороговое значение в двух вариантах, используя максимальную величину стандартного отклонения (ст. ош. σ) интенсивности рефлексов в группе ($F^2_{\text{max}} - F^2_{\text{min}} > 4\sigma_{\text{max}}$) и наибольшую разницу в ней интенсивностей Фриделевских пар рефлексов (hkl и $-\bar{h}\bar{k}\bar{l}$): $F^2_{\text{max}} - F^2_{\text{min}} > 4|F^2_{hkl} - F^2_{-\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$.

Результаты сравнения интенсивностей отражений, эквивалентных в лауэвском классе $-3m$, показали нарушения оси третьего порядка и двух из трех плоскостей зеркальной симметрии (m_x и m_i) (рисунок 18). Число групп рефлексов, нарушающих эти элементы симметрии не менее 20%. При этом число групп рефлексов, нарушающих тригональную симметрию обр. S5 с максимальным углом $2V$, существенно больше, чем обр. S1 и S6, что указывает на максимальную

степень его диссимметризации. Процент групп рефлексов, нарушавших плоскость перпендикулярную оси Y (m_y), не превышал $\sim 3\%$. Следовательно, симметрия исследованных кристаллов не выше моноклинной.

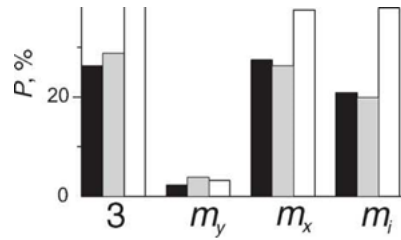


Рисунок 18. Процентное содержание групп отражений (P), нарушающих операции симметрии лауэвского класса $-3m$ (ось третьего порядка и зеркальные плоскости, рисунок 19). Черные, серые и белые колонки соответствуют образцам S1, S6 и S5, соответственно.

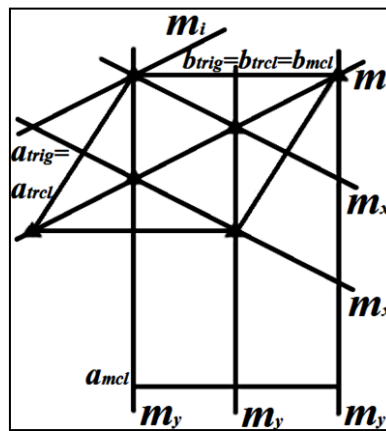


Рисунок 19. Соотношения между тригональной (пр. гр. $R3m$), псевдотригональной (триклинной, пр. гр. $P1$ и $R1$) и моноклинной элементарными ячейками (пр. гр. Cm) исследуемых образцов.

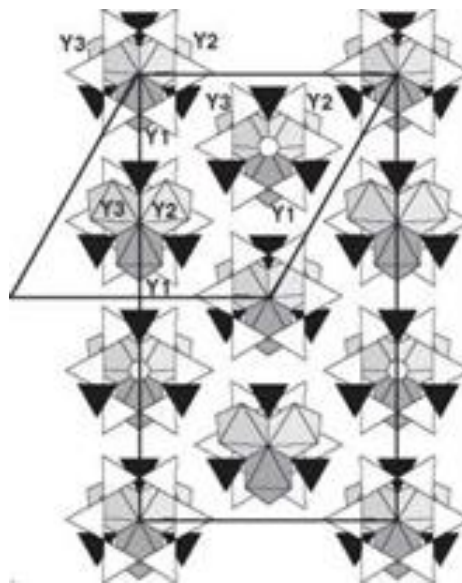


Рисунок 20. Схематическая проекция структуры турмалина на плоскость (0001) . Различные оттенки серого цвета соответствуют различному содержанию Al и Li в YO_6 – октаэдрах (уточнение в пр. гр. $R1$). Белые и черные треугольники представляют SiO_4 -тетраэдры и BO_3 -группы, соответственно.

Законы погасания. Третьим этапом анализа диссимметризации было выявление рефлексов, запрещенных в пр. гр. $R3m$.

Анализ дифракционных отражений, полученных от образцов S1, S6 и S5 выявил 74, 34 и 52 слабых рефлекса с $F^2_{\text{набл.}} > 4\sigma (F^2_{\text{набл.}})$, соответственно, которые нарушали пространственную группу $R3m$ (закон погасания $h-k+l=3n$). Однако более тщательная проверка интенсивности этих рефлексов с помощью ψ -сканирования, проведенного для образца S5, позволила оставить только 3-5 запрещенных отражений, практически не нарушающих R -решетку. Оказалось, что происхождение основной части наблюдаемых запрещенных отражений связано с явлением многократного рассеяния, а также с вкладом $\lambda/2$, который является сильным для данных, полученных с помощью дифрактометра Брукера.

Таким образом, анализ дифракционных картин, полученных от обр. S1, S6 и S5, показал понижение симметрии до моноклинной (пр. гр. Cm), или псевдотригональной триклинной (пр. гр. $R1$ или $P1$): $a_{\text{мон}} = 2a_{\text{трик}} + b_{\text{трик}}$, $b_{\text{мон}} = b_{\text{трик}}$, $c_{\text{мон}} = c_{\text{трик}}$ (см. рисунок 19). Выбор пр. гр. $R1$ среди триклинных групп кажется наиболее вероятным, так как согласно анализу законов погасания, R -решетка в структурах исследованных турмалинов практически не нарушена.

5.3.2. Уточнения кристаллических структур

Уточнение симметрии двупреломляющих кристаллов и выявление причин диссимметризации (Shtukenberg et al. 2007) проводили на основе уточнения их кристаллических структур в пространственной группе $R3m$, а также в трех ее подгруппах: моноклинной Cm (с соответствующей ориентацией зеркальной плоскости, для которой наблюдалось наименьшее количество нарушений интенсивности эквивалентных рефлексов; рисунок 19) и триклинных $R1$ и $P1$ (таблица 38). Нестандартная пространственная группа $R1$ была сконструирована с учетом псевдогексагональной триклинной ячейки и добавочных трансляций $(1/3, 2/3, 2/3)$ и $(2/3, 1/3, 1/3)$, которые были добавлены ко всем атомам в асимметричной части ячейки, то есть добавлялись два эквивалентных атома, как будто это была собственно ромбоэдрическая решетка в гексагональной установке. То есть $R1$ означало, что, хотя ячейка триклинная, каждый атом имеет трансляционные эквиваленты: $(x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3)$ и $(x + 2/3, y + 1/3, z + 1/3)$. Введение этой пространственной группы оказалось очень полезным для описания диссимметризации кристаллической структуры турмалина и её сравнения с исходной тригональной структурой ($R3m$).

Таблица 38. Характеристика рентгеноструктурного эксперимента двупреломляющих кристаллов (обр. S1, S6, S5) в различных пространственных группах.

Обр. (таблица 36)	Число независ. отр. ($I > 2\sigma_I$)	Число независ. отр. ($F > 4\sigma_F$)	$R(F > 4\sigma_F)$	R_w	S	K_1, K_2 (весов. схема)*	Размер обр. (г, мм)	Дифрактометр
Пр. гр. $R3m$								
S1	1579	1570	0.0220	0.0872	1.119	0.0640 2.7360	0.16	APEX II
S6	1307	1301	0.0205	0.0785	1.070	0.0571 3.9506	0.16	APEX II
S5	1654	1644	0.0270	0.0686	1.211	0.0272 0.5702	0.125	Nicolet-P3/R3
Пр. гр. Cm								
S1	11922	4004	0.0211	0.0760	1.038	0.0260 8.0217	0.16	APEX II
S6	10258	3404	0.0193	0.0905	0.946	0.0400 11.0217	0.16	APEX II
S5	13470	5293	0.0388	0.1032	1.088	0.0260 18.0217	0.125	Nicolet-P3/R3
Пр. гр. $P1$								
S1	22000	7337	0.0211	0.0777	1.139	0.0200 8.0000	0.16	APEX II
S6	18760	6206	0.0186	0.0749	1.093	0.0200 8.0000	0.16	APEX II
S5	16505	6525	0.0315	0.0903	1.300	0.0066 8.0217	0.125	Nicolet-P3/R3
Пр. гр. $R1$ (\dagger)								
S1	7246	7230	0.0214	0.0629	1.126	0.0240 6.3787	0.16	APEX II
S6	6161	6152	0.0197	0.0621	1.131	0.0280 5.5295	0.16	APEX II
S5	5653	5615	0.0281	0.0748	1.067	0.0452 5.9190	0.125	Nicolet-P3/R3
*Весовая схема: $1/\{\sigma(F^2)\}^2 + (K_1P)^2 + K_2P\}$, где $P = [\max(F^2, 0) + 2F^2]/3$; \dagger - Пр. гр. $R1$ создавалась с применением псевдогексагональной триклинной ячейки, с добавлением трансляций $(1/3, 2/3, 2/3)$ и $(2/3, 1/3, 1/3)$ к каждому атому в ассиметричной ячейке.								

Значения координат атомов, параметров смещения и заселенностей позиций для пр. гр. $R3m$, Cm и $R1$ приведены в таблицах ПЗ.4, ПЗ.5, ПЗ.6, соответственно; длины связей – в таблицах П4.4, П4.5, П4.6).

Полученные результаты подтвердили понижение симметрии двуосных Li-Al – турмалинов ниже тригональной. Показано, что общая топология тригональной кристаллической структуры в них сохраняется (рисунок 20). Понижение симметрии обусловлено, главным образом, частичным упорядочением катионов в Y – позициях.

В моноклинной пр. гр. Cm , Y – позиция расщепляется на шесть независимых позиций (таблица ПЗ.5). При этом заселенности этих шести позиций могут быть сгруппированы в две группы с значительно различающейся заселенностью, которую можно охарактеризовать параметром $x_{Al} = Al/(Al + Li)$. Различия значений x_{Al} в этих группах для образцов S1, S6 и S5

равны 0.14, 0.14 и 0.29, соответственно. Различия внутри этих групп малы (для образцов S1 и S6 менее $0.004 = 2$ ст. ош.; для образца S5 они доходят до $0.034 = 17$ ст. ош.). Положения, принадлежащие к одной и той же группе, связаны друг с другом псевдо R - трансляцией. Таким образом, R - симметрия по-прежнему присутствует в кристаллической структуре. Наиболее значительные нарушения « R - трансляции» обнаружены в образце S5. Однако, эти отклонения не были подтверждены последующим уточнением в менее симметричной триклинной пространственной группе $P1$. По-видимому, они являются следствием ошибок, допущенных в процессе уточнения кристаллической структуры.

В пр. гр. $P1$ каждая Y - позиция разбивается на девять неэквивалентных позиций. Однако, заселенности позиций, связанные R - симметрией, отличаются не более чем на 0.016 apfu , что соответствует 3 ст. ош., и также подтверждает сохранение R - трансляции. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден длинами связей $Y-O$ для всех трех образцов (таблица П4.4, П4.5, П4.6), для которых в пр. гр. $P1$ максимальное различие между размерами YO_6 - октаэдров, связанных R - трансляцией, не превышает 0.005 \AA (т.е. меньше, чем 1 ст. ош.). По этой причине, описание кристаллической структуры исследованных турмалинов следует рассматриваться в пр. гр. $R1$.

В триклинной пространственной группе $R1$ Y - позиция расщепляется на три независимые позиции, так что три Y - позиции в одном и том же антигориловом фрагменте могут характеризоваться различными заселенностями (рисунок 20). Наблюдаемые заселенности Y - позиции (X_{Al}) хорошо коррелируют со средними октаэдрическими расстояниями катион - кислород $\langle Y-O \rangle$ (таблица П4.6, П3.6; рисунок 21; рисунок 15). Позиция $Y1$ содержит значительно больше Al, чем - $Y2$ и $Y3$, в которых содержания Al очень близко друг к другу (таблица П3.4, П3.5 и рисунок 22; рисунок 15). Разница в заселенности Y - позиций, характеризуемая величиной $\Delta Al = x_{Y3} - (x_{Y1} + x_{Y2})/2$, увеличивается с возрастанием значений углов $2V$, достигая 0.32 для образца S5 (рисунок 22; рисунок 16)

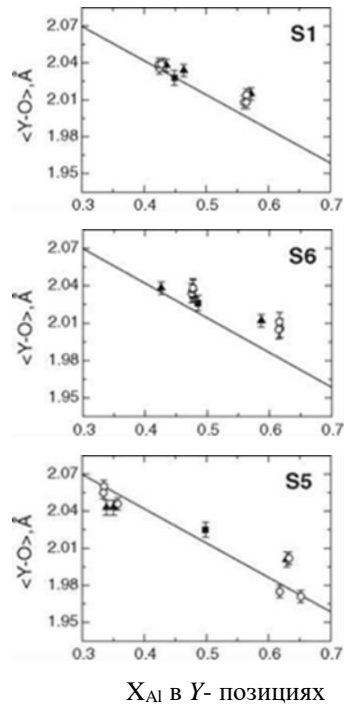


Рисунок 21. Зависимость длин связей $Y-O_{cp}$ от доли Al в Y -позициях (X_{Al}) в обр. S1, S6, S5. Квадраты – результаты уточнения структуры в пр. гр. $R3m$, круги – в Cm , треугольники – в $R1$. Сплошные линии представляют усредненные литературные данные для четырех образцов Li-Al-турмалинов с незначительным (в сумме менее 0.08 ф.ед.) содержанием примесей Mn, Mg, Fe и других элементов, занимающих Y -позиции (Nuber & Schmetzer 1981; Burns et al. 1994; MacDonald & Hawthorne 1995).

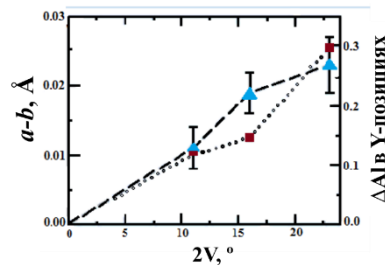


Рисунок 22. Зависимость между оптическим углом $2V$, величиной $(a - b)$, где a, b – п.э.я. (треугольники) и различием в содержании Al в Y октаэдрах (моноклинная аппроксимация) $\Delta Al = X_{Y3} - (X_{Y1} + X_{Y2}) / 2$ (квадраты). Линии проведены на глаз.

Таким образом, незначительная разница в заселенностях $Y2$ и $Y3$ - позиций, позволяет в определенном приближении рассматривать исследуемые структуры, как моноклинные. Такая моноклинная аппроксимация хорошо согласуется с результатами анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов (рисунок 18) и выглядит достаточно достоверной. Однако более детальный анализ показывает, что позиция $Y2$ всегда содержит меньше Al, чем $Y3$ (таблица П3.4, П3.5; рисунок 20). Для образцов S1, S6 и S5 различия равны 0.028, 0.052 и 0.011, что соответствует 5, 9 и 2 ст. ош., соответственно. Различия в заселенностях также коррелируют со средними длинами связей $Y-O$ (таблица П3.5, П3.6; рисунок 20). Таким образом, для образцов S1

и S6 наилучшая модель соответствует триклинной симметрии. Однако для образца S5 различия в заселенности октаэдров Y2 и Y3 слишком малы, для того чтобы подтвердить понижение симметрии до триклинной. Следовательно, симметрия этого образца формально может быть рассмотрена как моноклиная. Тем не менее мы полагаем, что симметрия этого образца, триклинная, но с очень малым отклонением от моноклиной.

В целом, кристаллическую симметрию исследуемого кристалла следует рассматривать как близкую к моноклиной с некоторой степенью триклинных искажений. Чтобы охарактеризовать степень этих искажений, вводим параметр $\xi = (x_{Y3} - x_{Y2}) / (x_{Y1} - x_{Y2})$, который близок к 0 для моноклиной симметрии и 1 для триклинной структуры без псевдомоноклинности. Это значение равно 0.20, 0.37 и 0.04 для образцов S1, S6 и S5 соответственно, что указывает на значимые триклинные нарушения в образцах S1 и S6 и очень незначительные нарушения для образца S5. Аналогичная изменчивость симметрии наблюдалась для изоморфных серий уграндитовых гранатов (Wildner and Andrut 2001; Shtukenberg et al. 2005) и натрия хлорат-бромата (Shtukenberg et al. 2004).

В уточненных структурах Z-позиции полностью заполнены Al^{3+} , а средняя длина связей катион-кислород $\langle Z-O \rangle$ для трех образцов колеблется в пределах погрешности от 1.903 до 1.906 Å (таблица 39). Полученные результаты хорошо согласуются со средней длиной связей $\langle Z-O \rangle$ в структуре других Li-Al - турмалинов с Z-полиэдрами, полностью занятыми Al и Y позициями, почти полностью заполненными Al и Li (таблица 7, 22, П1.2). То же самое относится к длинам связей $\langle T-O \rangle$ и $\langle B-O \rangle$: 1.615-1.620 и 1.372-1.380 Å, соответственно, в сравнении с 1.616-1.621 и 1.370-1.379 Å в структурах других Li-Al-турмалинов.

Таблица 39. Средние длины связей (Å) полиэдров в структурах двусных турмалинов (пр. гр. *R3m*, *Cm*, *R1*).

Полиэдр	Пр.гр.	Образец		
		S1	S6	S5
$\langle X-O \rangle$	<i>R3m</i>	2.628(123)	2.624(127)	2.623(128)
	<i>Cm</i>	2.629(63)-2.630(63)	1.629(63)	2.624(61)-2.633(65)
	<i>R1</i>	2.629(63)	2.629(63)	2.627(63)
$\langle Z-O \rangle$	<i>R3m</i>	1.906(17)	1.903(17)	1.904(17)
	<i>Cm</i>	1.905(18)	1.905(16)-1.906(18)	1.904(16)-1.907(19)
	<i>R1</i>	1.906(18)-1.907(17)	1.905(16)-1.907(18)	1.904(18)-1.905(19)

<B-O>	<i>R3m</i>	1.375(6)	1.376(7)	1.377(4)
	<i>Cm</i>	1.375(6)-1.377(10)	1.376(5)-1.377(9)	1.372(3)-1.380(6)
	<i>R1</i>	1.376(6)-1.377(10)	1.376(6)-1.376(12)	1.374(7)-1.377(11)
<T-O>	<i>R3m</i>	1.620(11)	1.618(11)	1.617(11)
	<i>Cm</i>	1.617(10)-1.619(12)	1.617(10)-1.619(12)	1.615(9)-1.620(15)
	<i>R1</i>	1.618(12)-1.620(10)	1.618(12)-1.620(10)	1.617(13)-1.618(12)
Стандартные ошибки определения длин связей вычислены из разброса индивидуальных длин связей, уточненных в пр. гр. <i>R3m</i> , <i>Cm</i> и <i>R1</i> , соответственно.				

Из значений диапазонов средних длин связей $\langle Z-O \rangle$, $\langle B-O \rangle$ и $\langle T-O \rangle$ в пр. гр. *R1*, следует, что отдельные координатные полиэдры ZO_6 , BO_3 и TO_4 не подвержены влиянию уменьшения симметрии. Только значения $\langle X-O \rangle$, варьирующие между 2.623-2.633 Å (таблица 39) несколько короче, чем те, о которых сообщалось ранее 2.645-2.675 Å (таблица 7, 22, П1.2). Это предполагает меньшее количество вакансий в позициях *X* в исследованных образцах (0.07-0.13 *apfu* (таблица 33, 35; раздел 5.2)) по сравнению с 0.26-0.44 *apfu* в большинстве кристаллических структур исследованных Li-Al-турмалинов. Наблюдаемые связи $\langle T-O \rangle$ несколько короче, чем типичные длины связи *Si-O*. Возможным объяснением является частичное заполнение *T*-позиций бором, которое было установлено в нескольких работах (Hughes et al. 2000; Schreyer et al. 2002; Marshall et al. 2004; Bosi et al. 2005; Ertl et al. 2005, 2006; Ertl et al. 2008; Lussier et al. 2008). Действительно, уточнение соответствующих заселенностей (таблица 39) указывает на возможность наличия минимальной (до 0.06 ф. ед.) примеси В в *T*-позициях во всех исследованных структурах.

5.4. Заключительные замечания

Согласно полученным данным, аномальная двуосность исследованных Li-Al-турмалинов из различных месторождений ($2V \leq 10^\circ$) связана, преимущественно, с напряжениями гетерометрии. В аномально двупреломляющем кристалле турмалина из Центрального Забайкалья значения угла $2V$ значительно увеличиваются вдоль направления роста [0001] по мере увеличения содержания Са и уменьшения содержания Na, аномальная двуосность связана с понижением симметрии кристалла: от тригональной (пр. гр. *R3m*) до моноклинной (пр. гр. *Cm*) или триклинной (псевдомоноклинной) (пр. гр. *R1*), обусловленным частично упорядоченным распределением катионов Li и Al по YO_6 октаэдрам.

Штукенбергом с соавторами (2007) было показано, гипотеза ростовой диссимметризации корректно предсказывает симметрию кристалла и распределение Y -октаэдров с различной заселенностью друг относительно друга. На проекции кристаллической структуры турмалина на грань $(20\bar{2}1)$ (рисунок 23) видно, что относительно этой ростовой грани $Y2$ и $Y3$ октаэдры имеют одинаковую ориентацию и окружение. Ориентация и окружение третьего октаэдра $Y1$ отличается. Такая ситуация создает основу для упорядоченного распределения катионов по двум типам Y -позиций. Относительно любой ростовой ступени на гранях $(20\bar{2}1)$ (которые не параллельны $[\bar{1}2\bar{1}0]$ направлению), все три октаэдра $Y1$, $Y2$ и $Y3$ различны и могут иметь различные заселенности.

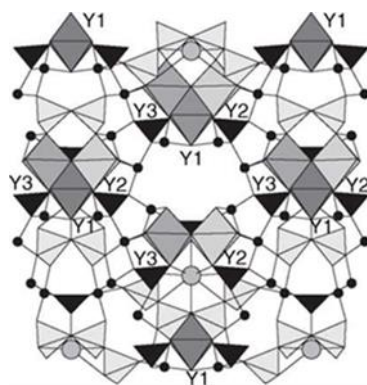


Рисунок 23. Проекция кристаллической структуры турмалина на ростовую грань $(20\bar{2}1)$, (направление $[\bar{1}2\bar{1}0]$ расположено горизонтально). Светло-серые тетраэдры обозначают группы SiO_4 , черные треугольники - группы BO_3 , серые круги - X (Na, Ca) - позиции, черные круги - Z (Al) - позиции. Вариации заселенностей Y -октаэдров показаны различными оттенками серого.

Как было показано выше, разница в параметрах элементарной ячейки $a - b$, а также различия в заполнении Y -позиций ($\Delta Al = x_{Y1} - (x_{Y2} + x_{Y3}) / 2$), коррелируют с углом оптических осей $2V$ (рисунок 22). На основании этого можно предположить, что упорядочение катионов является главной причиной аномальной двуосности кристаллов с углом $2V > 10^\circ$. Внутренние напряжения могут также влиять на наблюдаемую оптическую картину, однако их влияние менее значительно. При этом, внутренние напряжения, возникающие из-за зональных и секторных композиционных неоднородностей, могут быть причиной вариации ориентации плоскости оптических осей в пределах секторов роста (рисунок 17а-г).

Обнаружение ростового упорядочения, также подтверждается сильным увеличением угла оптических осей в различных сечениях одного кристалла по мере увеличения угла $2V$ (рисунок 16). Поскольку общий химический состав различных сечений почти одинаков, значимые изменения угла оптических осей, а также степени упорядочения Al/Li можно объяснить изменениями условий роста, например, снижением температуры или скорости роста на поздних стадиях роста кристаллов.

6. Характеристика структурных деформаций Li-Al – турмалинов

Структурные деформации были проанализированы на основе 11 структурных определений Li-Al – турмалинов с содержанием примесей не более 0.05 *apfu* (таблица П5.1). Таким требованиям удовлетворял исследованный нами эльбаит с Восточного Памира (обр. Т-17, таблица П2.1) и 10 Li-Al – турмалинов из базы данных ICSD (№ 3, 15, 36, 39, 46-48, 65, 79, 89 в таблица П1.1). При анализе структурных деформаций турмалинов рассматривали влияние изменения их химического состава (содержание Al^Y , B^T , F^{O1}) на длины связей, искаженности полиэдров, рассчитанные по уравнениям, предложенным Ertl et al. 2002 (таблица 40), а также на параметры элементарной ячейки. Значения анализируемых параметров приведены в таблице П5.2., а рассчитанных по ним квадратов парных коэффициентов корреляций (r^2) – в таблице 41, 42.

Таблица 40. Уравнения, описывающие искаженность полиэдров в структуре турмалина (Ertl et al. 2002).

Параметр	Уравнение*
Линейная искаженность октаэдра	$\Delta_{oct} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{((N-O)_i - \langle N-O \rangle)^2}{\langle N-O \rangle} \right]$
Линейная искаженность тетраэдра	$\Delta_{tet} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \left[\frac{((T-O)_i - \langle T-O \rangle)^2}{\langle T-O \rangle} \right]$
* N = Y, Z.	

Содержание алюминия (Al^Y) в YO_6 – октаэдре анализируемых турмалинов варьирует - от 2.43 до 1.30 *apfu*; лития (Li^Y) – от 0.33 до 1.56 *apfu* (таблица П5.1, П5.2); величина соотношения $[Li/Al]^Y$ – от 0.14 до 1.20 *apfu*. Содержание фтора (F^{O1}) в $O1$ позиции изменяется от 0 до 0.74 *apfu*, а бора в кремниевом тетраэдре (B^T) – от 0 (в большинстве турмалинов) до 1.23. В ряде турмалинов в следовых количествах (менее 0.05 *apfu*) содержатся примеси катионов Mn^{2+} , Fe^{2+} и Ti^{4+} .

6.1. Деформации октаэдров

Корреляционный анализ показал, что увеличение содержания алюминия в YO_6 - октаэдре находится в обратной зависимости от содержания лития ($r^2 = 0.89$). Значимые обратные связи обнаружены между содержанием алюминия и длинами связей $\langle Y-O \rangle$, $Y-O1$ (ОН), $O3-O6$, $Y-O6$ ($r^2 = 0.67, 0.74, 0.92, 0.85$, соответственно; таблица 41, рисунок 24), что хорошо объясняется

соотношением ионных радиусов катионов Li^+ и Al^{3+} ($R_{\text{Li}^+} = 0.76$, $R_{\text{Al}^{3+}} = 0.54 \text{ \AA}$, Shannon 1976). Наиболее сильные корреляции выявлены с длиной общего ребра между YO_6 и ZO_6 – октаэдрами ОЗ-Об (рисунок 24 в), а также с длиной связи Y-O_6 (рисунок 24 б), т.е. с кислородом, который является общей вершиной Y , Z и T – полиэдров. Кроме того, выявлены прямые связи между расстоянием ОЗ-Об и следующими характеристиками: $\langle \text{Y-O} \rangle$, Y-O_6 , Z-O_6 ($r^2 = 0.74$, 0.85 , 0.81 , 0.92 , соответственно). Благодаря наличию общего ребра ОЗ-Об и общей вершины Об, увеличение содержания алюминия в YO_6 -октаэдре существенно влияет и на характеристики ZO_6 -октаэдра. Его средний размер $\langle \text{Z-O} \rangle$ уменьшается ($r^2 = 0.53$), а длина связи Z-O_6 и угловая искаженность ($\sigma^2\text{Z}$) увеличиваются ($r^2 = 0.88$, 0.62 , соответственно).

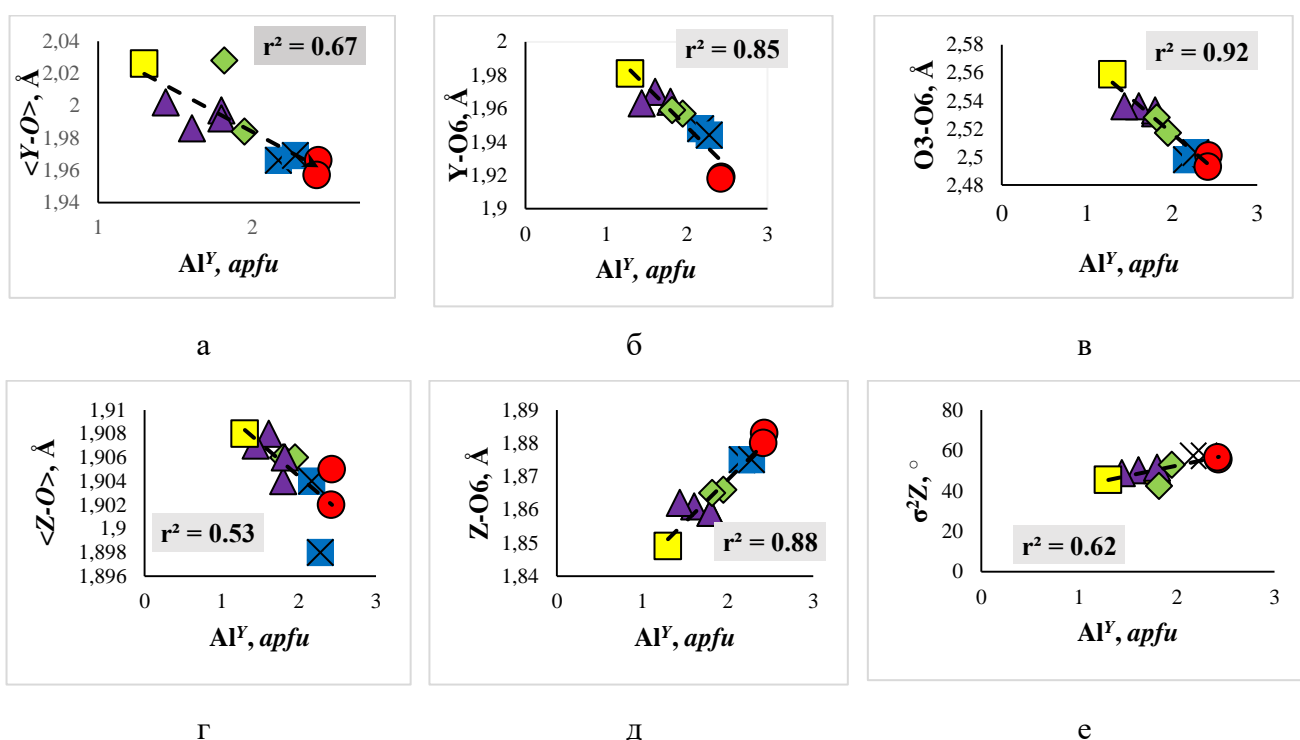


Рисунок 24. Связи между содержанием алюминия в YO_6 -октаэдре (Al^{Y}) и геометрическими характеристиками YO_6 - и ZO_6 -октаэдров: а – средние длины связей в Y -позиции; б – длина связи Y-O_6 ; в – длина ребра ОЗ-Об; г – средние длины связей в Z -позиции; д – длина связи Z-O_6 ; е – угловая искаженность в ZO_6 -октаэдре. Здесь и далее обозначения составов турмалинов совпадают: ● - олениты; ■ - россманыты; ◆ - дареллгенрииты; ▲ - эльбаиты; ■ - фторлиддикватиты; r^2 – коэффициенты корреляции.

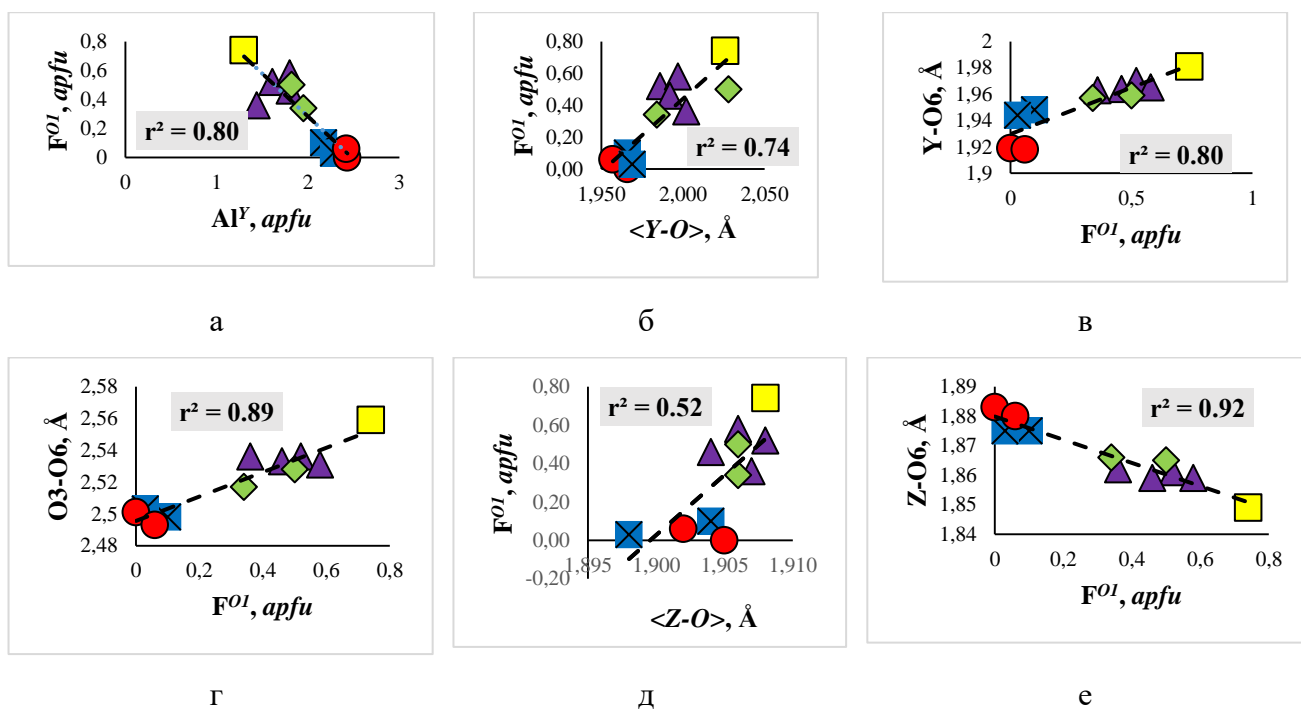


Рисунок 25. Связи между содержанием фтора в O1 позиции и характеристиками YO_6 и ZO_6 -октаэдров: а – содержание Al^Y ; б – средние длины связей в YO_6 -октаэдре; в – длина связи Y-O6; г – длина ребра O3-O6; д – средние длины связей в ZO_6 -октаэдре, е – длина связи Z-O6.

Таблица 41. Квадраты коэффициентов корреляции (r^2) между кристаллохимическими характеристиками Li-Al – турмалинов.

Al^Y	F^{O1}	$\langle Y-O \rangle$	Y-	Y-O6	$\langle Z-O \rangle$	Z-O6	Y/Z	O3-O6	
									O1(OH)
1.00	-0.80	-0.67	-0.74	-0.85	-0.53	0.88	-0.62	-0.92	Al^Y
	1.00	0.74	0.70	0.80	0.52	0.92	0.69	0.89	F^{O1}
		1.00	0.58	0.60	0.38	-0.67	0.99	0.74	$\langle Y-O \rangle$
			1.00	0.60	0.63	-0.67	0.52	0.85	Y-O1(OH)
				1.00	0.60	-0.91	0.57	0.81	Y-O6
					1.00	0.39	0.29	0.39	$\langle Z-O \rangle$
						1.00	-0.63	0.92	Z-O6
							1.00	0.70	Y/Z
								1.00	O3-O6

С вероятностью $P \geq 0.90$ Связи являются значимыми при $r^2 \geq 0.52$.

Между содержанием алюминия в YO_6 -октаэдре и содержанием фтора в O1 позиции прослеживается сильная обратная корреляция ($r^2=0.80$, рисунок 25 а), что, вероятно, обусловлено условиями формирования редкометальных пегматитов. Позиция O1, в следствии стремления фтора к упорядоченному распределению, расщеплена (см. раздел 2.3). Расстояние Y-F⁻ (1.836-1.897 Å) существенно меньше, чем Y-OH⁻ (1.920-1.976 Å), что предполагает также обратную

корреляцию между содержанием фтора и геометрическими характеристиками YO_6 -октаэдров. Действительно, в четырех из одиннадцати структур, в которых была произведена локализация фтора, на уровне тенденции прослеживается обратная связь между расстоянием Y-F и содержанием фтора. На то, что такая связь реально присутствует, указывает прямая корреляция между связью Y-O1(OH) и геометрическими характеристиками YO_6 -октаэдра ($\langle Y-O \rangle$, Y-O6, O3-O6 ($r^2 = 0.58, 0.60, 0.85$, соответственно, рисунок 25 б, в, г). Сильная прямая корреляция между содержанием фтора и расстоянием O3-O6 приводит к значимым связям между содержанием фтора средним размером ZO_6 -октаэдра ($\langle Z-O \rangle$) и длиной связи Z-O6 ($r^2 = 0.52, 0.92$; рисунок 25 д, е).

Соотношение размеров YO_6 и ZO_6 -октаэдров ($\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$) находится в обратной зависимости от содержания алюминия и в прямой от содержания фтора ($r^2 = 0.62, 0.69$, рисунок 26 а, б), т.е. увеличение содержания алюминия приводит к сближению размеров октаэдров, а фтора – наоборот. Угловая искаженность ZO_6 -октаэдра при увеличении их соразмерности возрастает ($r^2 = 0.91$, рисунок 26 в).

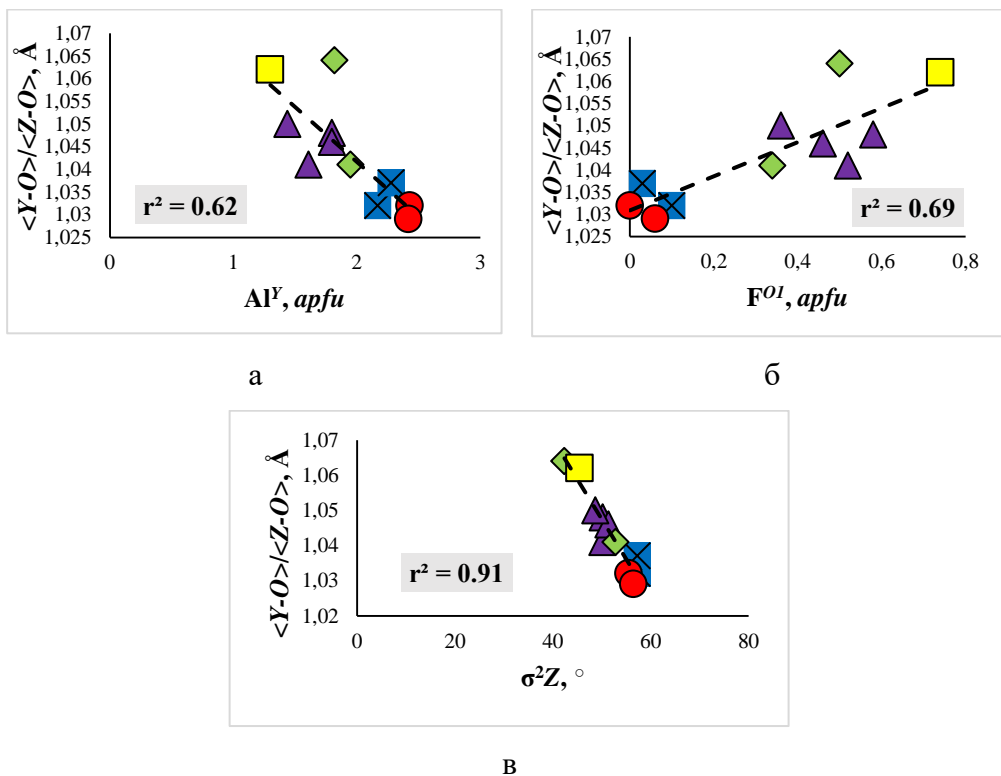


Рисунок 26. Связи между соотношением $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$ и характеристиками октаэдров Li-Al – турмалинов: а– Al^Y , б– F^{O1} , в– σ^2Z .

6.2. Деформации тетраэдров

Среднее тетраэдрическое расстояние $\langle T-O \rangle$ находится в обратной зависимости от содержания бора ($r^2 = 0.75$, рисунок 27), что можно объяснить тем, что радиус трехвалентного бора в тетраэдрической координации (0.11 Å, Shannon 1976) существенно меньше радиуса Si^{4+} (0.26 Å, Shannon 1976). Влияние содержания алюминия в YO_6 -октаэдре на геометрические характеристики тетраэдра проявляется в наличии слабых прямых корреляций между Al^Y и связью T-O6 ($r^2 = 0.53$, таблица П5.3), а также между Y-O6 и средним размером тетраэдра $\langle T-O \rangle$ ($r^2=0.63$). Обратные корреляции наблюдаются между $\langle Y-O \rangle$ и T-O6, и O3-O6 – T-O6 ($r^2 = 0.73$, 0.61, соответственно).

Угловая и линейная искаженности тетраэдров зависят от расстояния T-O6 (рисунок 28), а также от заселенности и геометрических характеристик YO_6 и ZO_6 -октаэдров, в первую очередь их несоразмерности (таблица 42; рисунок 29). По мере сближения размеров YO_6 и ZO_6 -октаэдров искаженность тетраэдров уменьшается (рисунок 29 ж, з). Между линейной и угловой искаженностью тетраэдра наблюдается прямая зависимость (рисунок 30 а), а между искаженностями тетраэдра и ZO_6 -октаэдра – обратная (рисунок 30 б, в).

Таблица 42. Коэффициенты корреляции между кристаллохимическими характеристиками в Li-Al – турмалинах (тетраэдры и параметры элементарных ячеек).

B^T	Al^Y	F^{O1}	$\langle T-O \rangle$	T-O6	$\langle Y-O \rangle$	Y-O6	Z-O6	Y/Z	O3-O6	<i>a</i>	<i>c</i>	
1.00	0.40	0.23	-0.75	0.009	0.15	0.56	0.41	0.15	0.26	-0.63	-0.69	B^T
	1.00	-0.80	0.42	0.53	0.67	0.85	0.88	0.62	0.92	-0.73	-0.79	Al^Y
		1.00	0.29	-0.57	0.74	0.80	0.92	0.69	0.69	0.66	0.67	F^{O1}
			1.00	0.000	0.14	0.63	0.43	0.14	0.36	0.85	-0.76	$\langle T-O \rangle$
				1.00	-0.73	0.31	0.52	-0.70	-0.61	0.13	0.17	T-O6
					1.00	0.002	0.67	0.99	0.74	0.58	0.52	$\langle Y-O \rangle$
						1.00	0.91	0.57	0.81	0.88	0.92	Y-O6
							1.00	-0.63	0.92	0.75	0.75	Z-O6
								1.00	0.70	0.58	0.48	Y/Z
									1.00	0.58	0.48	O3-O6
										1.00	0.95	<i>a</i>
											1.00	<i>c</i>

Связи являются значимыми при $r^2 \geq 0.52$ (P=0.90).

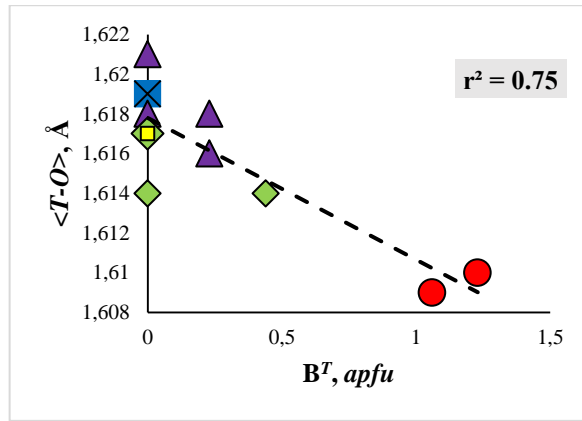
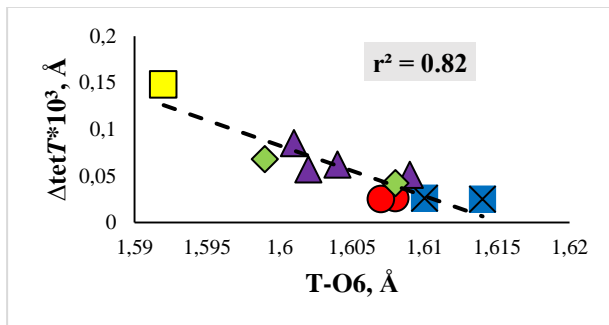
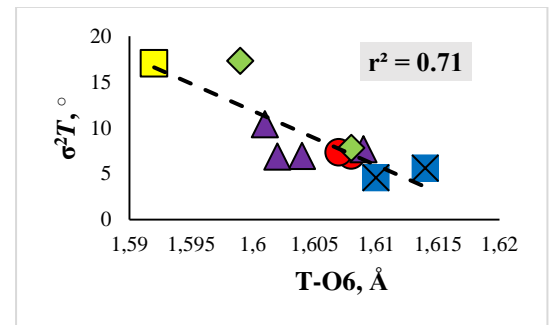


Рисунок 27. Связи между содержанием бора и средним размером тетраэдра.

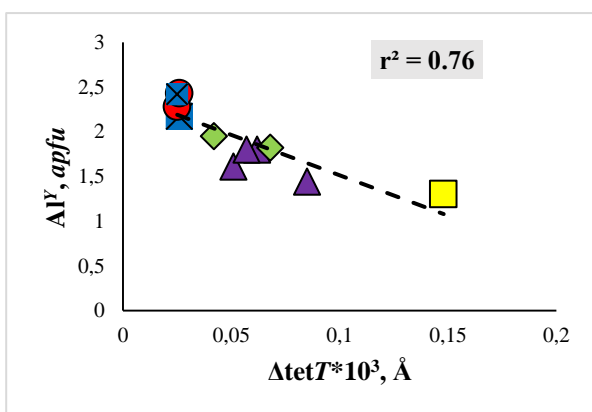


а

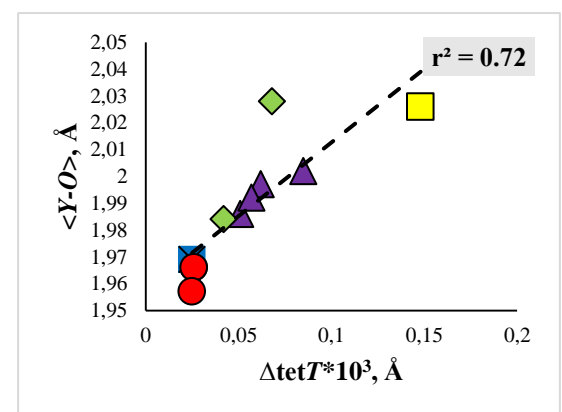


б

Рисунок 28. Зависимость длины связи Т-Об от искаженностей тетраэдра: а – линейной искаженности ($\Delta tet T * 10^3$) тетраэдра; б – угловой искаженности ($\sigma^2 T$) тетраэдра.



а



б

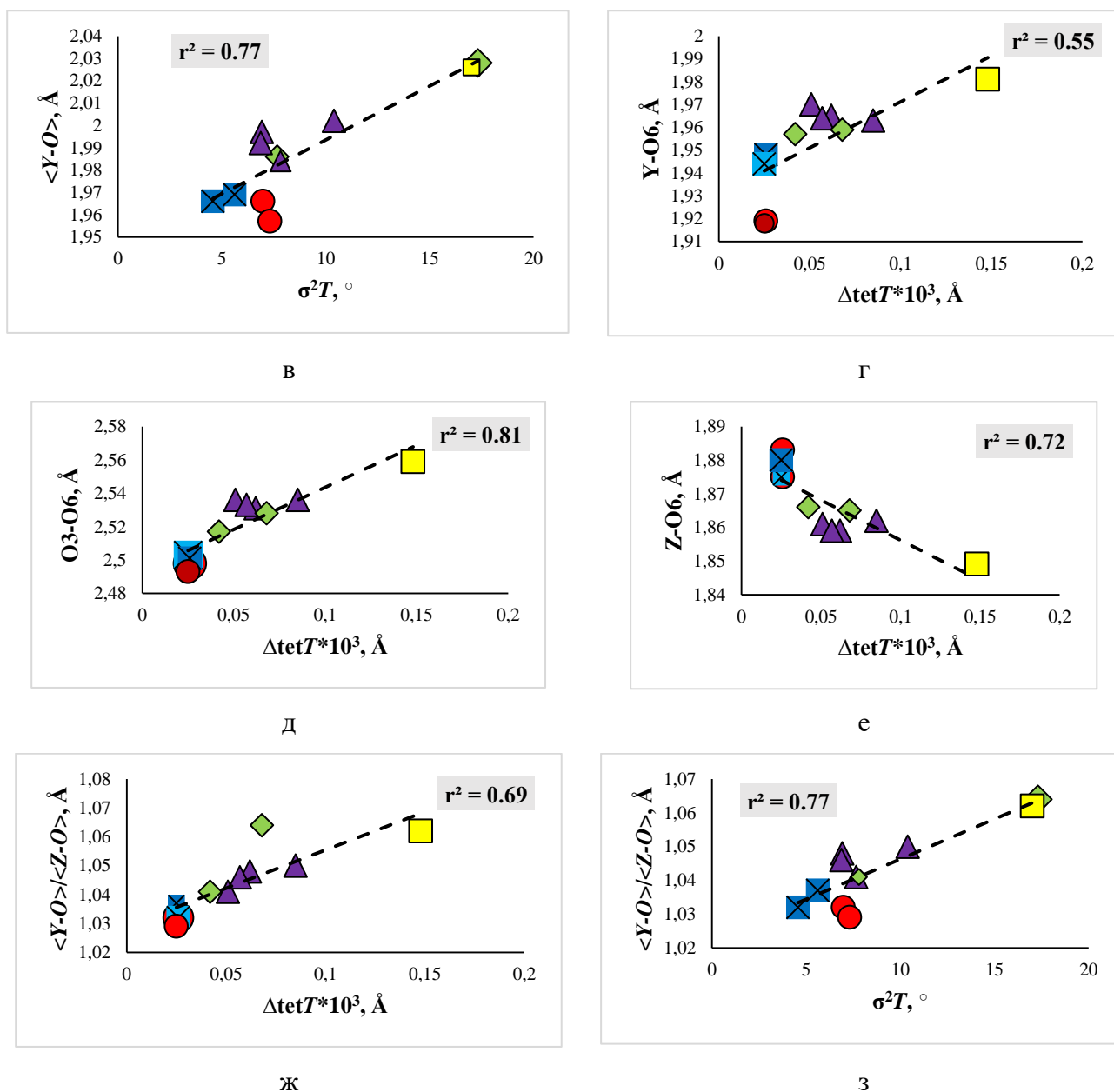


Рисунок 29. Зависимость искаженностей тетраэдра от геометрических характеристик YO_6 и ZO_6 -октаэдров: а - угловая ($\sigma^2 T$) искаженность тетраэдра от содержания алюминия в YO_6 -октаэдре; б - линейная ($\Delta tet T * 10^3$) искаженность тетраэдра от размера YO_6 -октаэдра; в - угловая ($\sigma^2 T$) искаженность тетраэдра от размера YO_6 -октаэдра; г - $\Delta tet T * 10^3$ от длины связи Y-O6; д - $\Delta tet T * 10^3$ от длины ребра O3-O6; е - $\Delta tet T * 10^3$ от длины связи Z-O6; ж - $\Delta tet T * 10^3$ от соотношения $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$; з - $\sigma^2 T$ от соотношения $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$.

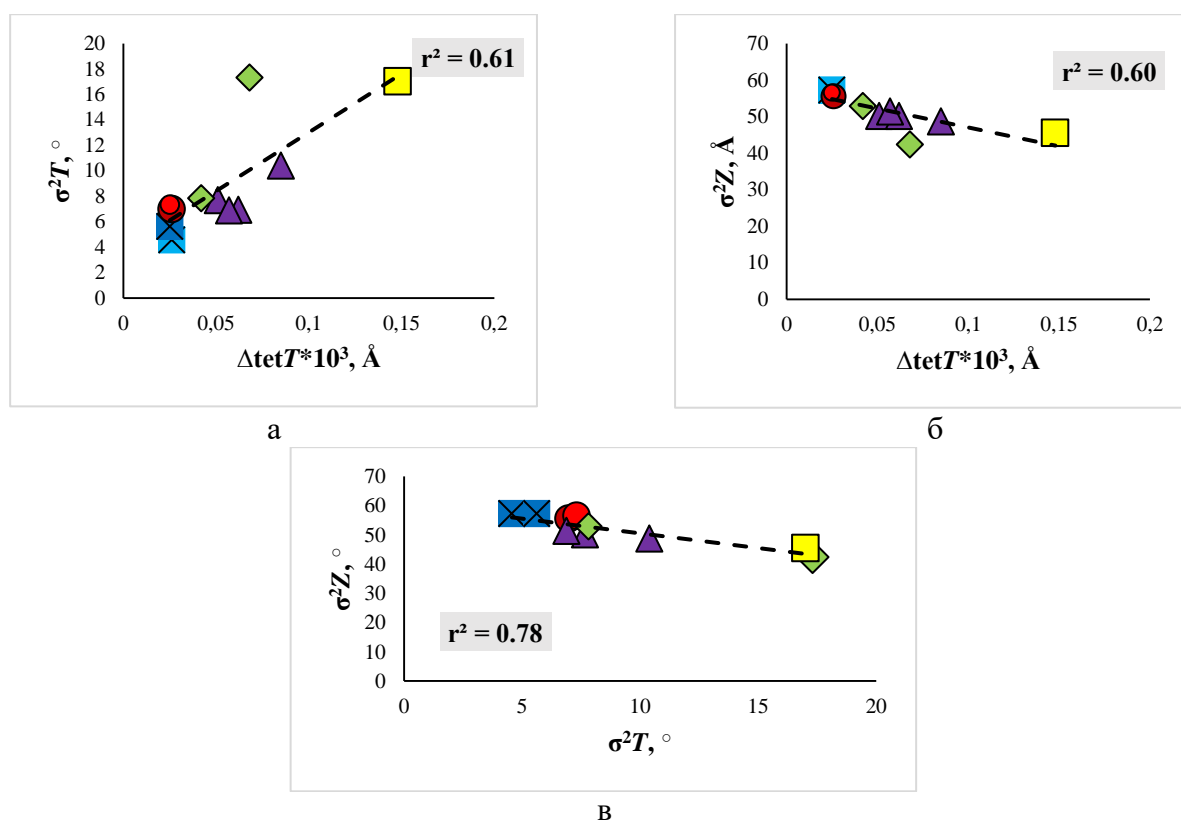
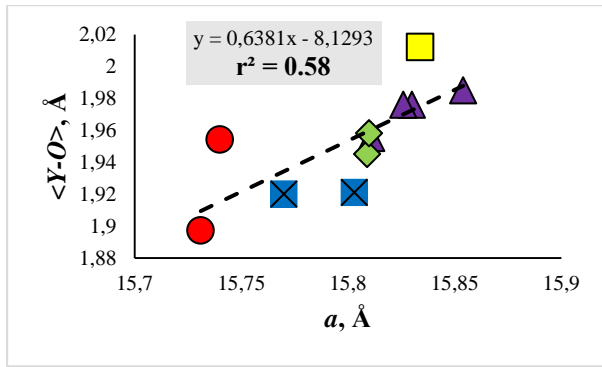


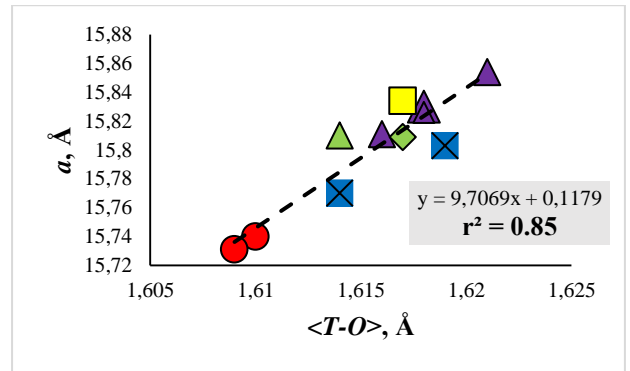
Рисунок 30. Связи между линейными и угловыми искаженностями полиэдров в структуре турмалина: а – линейная ($\Delta tet T * 10^3$) и угловая ($\sigma^2 T$) искаженности тетраэдра, б – линейная искаженность тетраэдра ($\Delta tet T * 10^3$) от угловой искаженности ZO_6 -октаэдра ($\sigma^2 Z$), в – угловая искаженность тетраэдра ($\sigma^2 T$) от угловой искаженности ZO_6 -октаэдра ($\sigma^2 Z$).

6.3. Изменения параметров элементарной ячейки

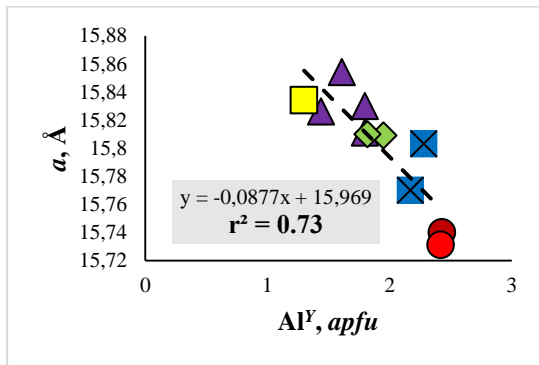
Известно, что параметры элементарной ячейки турмалинов существенно зависят от размеров YO_6 и ZO_6 – октаэдров (Франк-Каменецкая, Рождественская 2001, Ertl et al. 2002). В исследованных турмалинах наблюдаются прямые связи между значениями параметра a и средними размерами YO_6 – октаэдра $\langle Y-O \rangle$ и тетраэдра $\langle T-O \rangle$ ($r^2 = 0.58, 0.85$, соответственно; рисунок 31 а, б) и, соответственно, обратные связи между величиной параметра a и содержанием алюминия в YO_6 -октаэдре и бора в TO_4 -тетраэдре ($r^2 = 0.73, 0.63$, соответственно; рисунок 31 в, г). Значения угловых коэффициентов в регрессионных уравнениях указывают на то, что влияние размеров тетраэдра $\langle T-O \rangle$ на параметр a больше, чем влияние октаэдра $\langle Y-O \rangle$. Также наблюдаются зависимости параметра a от других геометрических характеристик, влияющих на $\langle Y-O \rangle$ и $\langle T-O \rangle$.



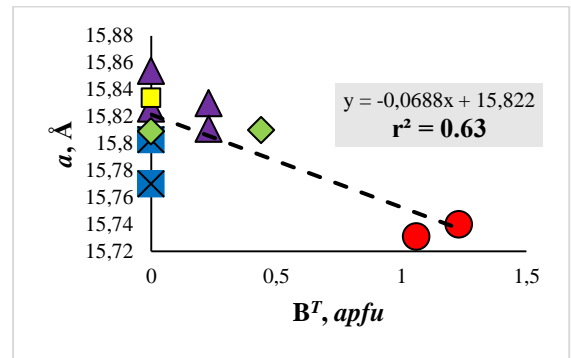
а



б

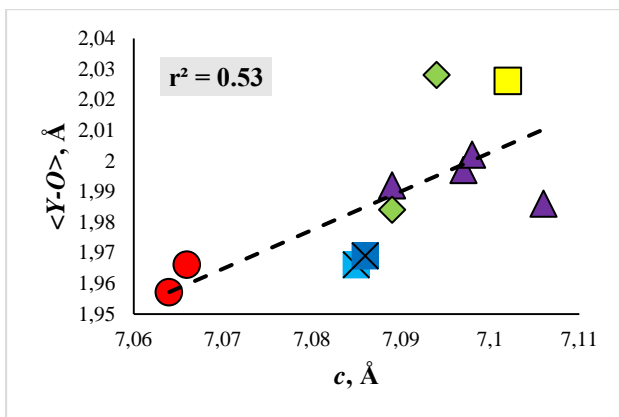


в

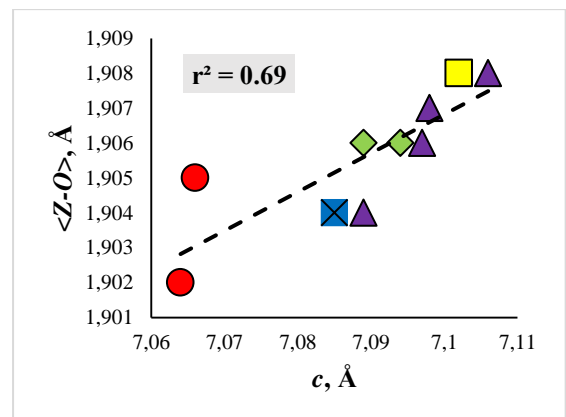


г

Рисунок 31. Зависимость параметра a от заселенностей и размеров полиэдров в структуре Li-Al-турмалинов: а - размер YO_6 -октаэдра; б - размер TO_4 – тетраэдра; в - содержание алюминия в YO_6 -октаэдре; г - содержание бора в TO_4 -тетраэдре.



а



б

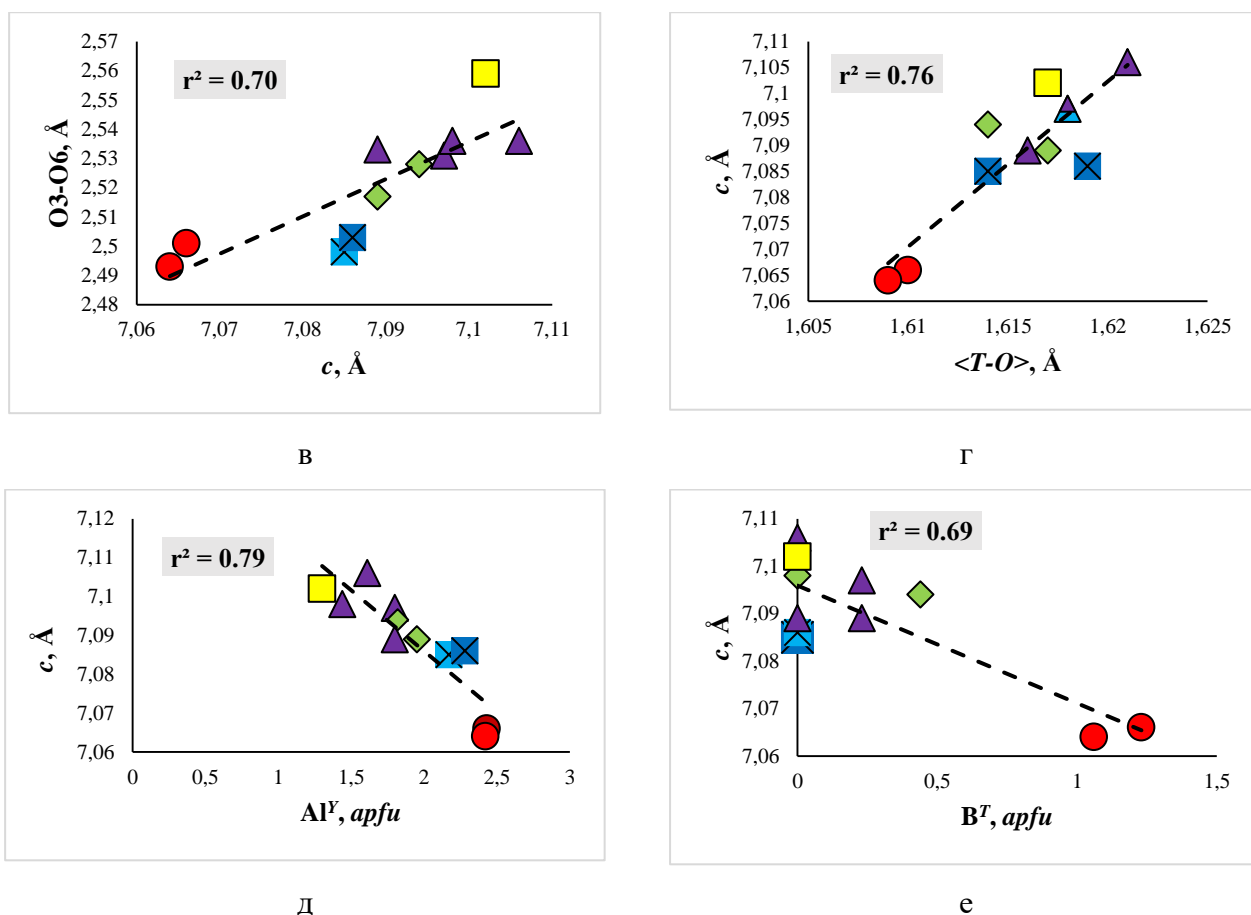


Рисунок 32. Зависимость параметра c от заселенностей и размеров полиэдров в структуре Li-Al-турмалинов: а – размер YO_6 -октаэдра; б – размер ZO_6 -октаэдра; в – длина общего ребра O3-O6; г – размер TO_4 -тетраэдра; д – содержание алюминия в YO_6 -октаэдре; е – содержание бора в TO_4 -тетраэдре.

Параметр c исследованных турмалинов зависит от размеров YO_6 , ZO_6 – октаэдров и тетраэдров ($r^2 = 0.52$, 0.69 , 0.76 , соответственно; рисунок 32 а, б, г). Значения соответствующих угловых коэффициентов в регрессионных уравнениях указывают на то, что зависимость параметра c от $\langle T-O \rangle$ больше, чем от $\langle Z-O \rangle$ и еще больше, чем от $\langle Y-O \rangle$. Соответственно, наблюдаются обратные связи между параметром c и содержанием алюминия в YO_6 – октаэдре ($r^2 = 0.79$; рисунок 32 д) и между параметром c и содержанием бора ($r^2 = 0.69$; рисунок 32 е). Зависимость параметра c от размера ZO_6 – октаэдра, практически во всех случаях заселенного алюминием, можно объяснить сильной обратной корреляцией между содержанием Al^Y и длиной общего ребра между YO_6 и ZO_6 – октаэдрами O3-O6 ($r^2 = 0.92$). Как следствие, выявлена сильная прямая корреляция параметра c с этим расстоянием ($r^2 = 0.70$, рисунок 32 в).

Между параметрами a и c исследованных турмалинов существует сильная прямая корреляция ($r^2 = 0.95$), что, по-видимому, является следствием их зависимости, в большинстве случаев, от одних и тех же кристаллохимических характеристик. Отличительной особенностью

анализируемых турмалинов является существенное влияние на их параметры элементарной ячейки геометрических характеристик и заселенностей тетраэдров.

6.4. Заключительные замечания

В результате исследования структурных деформаций в Li-Al – турмалинах было выявлено, что увеличение содержания катионов алюминия в YO_6 – октаэдре приводит к уменьшению его размера, а также уменьшению размера ZO_6 – октаэдра (как следствие уменьшения длины общего у YO_6 и ZO_6 – октаэдров ребра O3-O6). Размеры YO_6 и ZO_6 – октаэдров сближаются. Искаженность ZO_6 – октаэдров увеличивается, что связано, в первую очередь, со смещением кислородов O3 и O6, координирующих, как YO_6 , так и ZO_6 – октаэдры. На это указывают значимые разнонаправленные корреляции между угловой искаженностью ZO_6 – октаэдров и расстояниями O3-O6 и Z-O6.

Увеличение содержания алюминия в YO_6 – октаэдре также влияет на геометрические характеристики TO_4 – тетраэдра, что связано со смещением атома кислорода O6, координирующего тетраэдр. Длина связи T-O6 существенно зависит от геометрических характеристик YO_6 и ZO_6 – октаэдров. Её увеличение по мере увеличения содержания алюминия в YO_6 – октаэдре приводит к уменьшению их искаженности. Таким образом, между степенью искаженности ZO_6 – октаэдров и TO_4 – тетраэдров прослеживается обратная зависимость. При этом деформации ZO_6 – октаэдров существенно меньше, чем тетраэдров (максимальная искаженность угловая тетраэдров – $17,02^\circ$; минимальная искаженность – $4,57^\circ$).

ПЭЯ Li-Al – турмалинов уменьшаются по мере увеличения содержания алюминия в YO_6 – октаэдре и бора в TO_4 – тетраэдре. Параметр a находится в прямой зависимости от средних размеров YO_6 – октаэдров и TO_4 – тетраэдров, а параметр c – от размеров YO_6 и ZO_6 – октаэдров и TO_4 – тетраэдров. Отличительной особенностью рассматриваемых Li-Al – турмалинов является существенное влияние на их параметры заселенности и размеров тетраэдров.

Полученные результаты позволяют рассмотреть изменения характеристик деформаций Li-Al – турмалинов по мере увеличения в них алюминия вдоль ряда: фторлиддикоатит < эльбаит, фторэльбаит < дарреллгенриит, россманит < Li- содержащий оленит. Согласно полученным данным максимальная несоразмерность октаэдров характерна для фторлиддикоатитов, минимальная – для оленитов; максимальная искаженность ZO_6 – октаэдров характерна для оленитов, минимальная – для фторлиддикоатитов; максимальная искаженность тетраэдра характерна для фторлиддикоатитов, минимальная – для оленитов. В целом, по мере увеличения содержания алюминия, степень структурных деформаций уменьшается.

Заключение

Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Изучен минеральный состав и изоморфизм Li-содержащих турмалинов из месторождений России и Таджикистана (Сангиленское нагорье, Центральное Забайкалье, Восточный Памир).

1.1. Определен элементный состав и уточнены кристаллические структуры трех фторсодержащих эльбаитов из пегматитов Восточного Памира. Показано, что название эльбаит является надвидовым, включающим не менее двух минеральных видов: новый минеральный вид - фторэльбаит (предложение сделано нами в 2005 г.) с идеальной формулой $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (утвержден КНМНК ММА в 2013 г.) и гидроксил-эльбаит с идеальной формулой $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$ (утвержден КНМНК ММА в 1951 г.). По новой номенклатуре, утвержденной в 2011 году, твёрдый раствор с такой идеальной формулой закреплен за минеральным видом – эльбаит, открытым в 1913 году и описанным в 1951.

1.2. Исследованы закономерности изоморфных замещений и видовая принадлежность Li – содержащих преимущественно кальциевых турмалинов из редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува).

1.2.1. Изучен элементный состав и уточнена кристаллическая структура однородного по цвету желтого турмалина из центральной части основного жильного тела. Показано, что изученный твердый раствор близок по составу к фторувиту - $\text{CaMg}_3(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$, но отличается от него меньшим количеством магния и наличием лития в Y-позиции. Этот твердый раствор можно описать, как состоящий из трех компонент: $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (обогащенный литием фторувит), $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ (гипотетический окси-увит) и $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (фтордравит). Переход от фторувита к обогащенному литием фторувиту осуществляется по схеме: $\text{Mg}^{2+}_Y + \text{Mg}^{2+}_Z = \text{Li}^+_Y + \text{Al}^{3+}_Z$. Переход от фторувита к гипотетическому оксиувиту — по схеме: $\text{Mg}^{2+}_Z + \text{F}^-_W = \text{Al}^{3+}_Z + \text{O}^{2-}_W$. Содержание минала $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ может достигать 66 мол. %, что позволяет рассматривать обогащенный литием увит в качестве нового минерального вида.

1.2.2. Выявлены закономерности изменения химического состава (от периферии к центру) зональных кристаллов турмалинов из эндоконтактной части жилы.

Уточнение кристаллической структуры темно-зеленого турмалина (кайма) показало, что его состав можно представить как смесь следующих четырех компонентов: $\square(\text{Al}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (россманиит), $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (дравит), $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$ (гипотетический фторшерл) и $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_2\text{O})(\text{F})$ (неизвестный минеральный вид). Кальциевая

компонента, исследуемого твердого раствора, по составу наиболее близка к фторлиддикоатиту с идеальной формулой $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, и получается из него по схеме: $\text{Li}^+_{\text{Y}} + 2\text{OH}^-_{\text{V}} = \text{Al}^{3+}_{\text{Y}} + 2\text{O}^{2-}_{\text{V}}$. Содержание минала $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_2\text{O})(\text{F})$ составляет 60-64 мол. %, что позволяет рассматривать этот турмалин, как новый минеральный вид. Видовой состав центральной (желтый) части зонального кристалла близок к обогащенному литием фторувиту $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ из центральной части основного жильного тела. Таким образом, эволюция химического состава турмалинов от периферии к центру (от темно-зеленого до желтого) связана, в основном, с заселенностью октаэдрической позиции Y, а также анионной в V-позиции: $\text{Li}^+_{\text{Y}} + \text{Al}^{3+}_{\text{Y}} = 2\text{Mg}^{2+}_{\text{Y}}$; $\text{Al}^{3+}_{\text{Y}} + (\text{O}^{2-})_{\text{V}} = \text{Mg}^{2+} + (\text{OH}^-)_{\text{V}}$; $\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$.

1.3. Проанализированы особенности распределения OH^- и F^- – ионов, совместно заселяющих $\text{W}(\text{O}1)$ позицию в структуре турмалина.

Уточнение пяти кристаллических структур F-содержащих литиевых турмалинов (трех эльбаитов и двух неизвестных кальциевых турмалинов, близких по составу к фторувиту и фторлиддикоатиту) выявило расщепление кристаллографической $\text{W}(\text{O}1)$ позиции на две ($\text{W}1$ и $\text{W}2$, статистически заселенные анионами OH^- и F^- , соответственно), что указывает на стремление OH^- и F^- — ионов к упорядоченному распределению. OH^- - ионы локализованы на оси третьего порядка, а F^- - ионы смещены с неё. Соответственно, в структуре появляются два типа октаэдров: $[\text{YO}_4(\text{OH})_2]$ – объединены в триады через общую вершину $\text{W}1$, находящуюся на оси симметрии третьего порядка; $[\text{YO}_4(\text{OH})\text{F}]$ – объединены в триады через общую вершину $\text{W}2$ и статистически распределены вокруг этой оси.

2. Изучен ближний порядок в Li-Al – турмалинах ($[\text{Li}/\text{Al}]^{\text{Y}} \approx 1$) с различным соотношением Na/Ca в X-позиции.

Путем расчетов, выполненных с использованием теории валентных усилий, уточнена стабильность атомных группировок $3\text{Y}-\text{W}$, $(\text{Y}+2\text{Z})-\text{V}$, координирующих позиции W и V , заселенные OH^- , F^- и O^{2-} ионами. На основе экспериментальных исследований методом ИК-спектроскопии предложена единая модель соотношения полос поглощения в ИК - спектрах турмалинов с локальными группировками, координирующими OH^- - ионы, находящуюся в согласии с теорией валентных усилий и данными рентгеноструктурного анализа.

Показано, что вторая координационная сфера оказывает существенное влияние на ближний порядок в Li-Al-турмалинах вокруг W (OH^- , F^-) и V (OH^-) – позиций. Окружение W -позиции представляют стабильные кластеры: $(\text{LiLiAl})^{\text{Y}}-\text{W}$ и $(\text{LiAlAl})^{\text{Y}}-\text{W}$. Окружение V -позиции – кластеры: $\text{Li}^{\text{Y}}\text{Al}^{\text{Z}}\text{Al}^{\text{Z}} - (\text{OH})^{\text{V}}$, $\text{Al}^{\text{Y}}\text{Al}^{\text{Z}}\text{Al}^{\text{Z}} - (\text{OH})^{\text{V}}$ и (благодаря влиянию второй координационной сферы): $(\text{LiLiAl})^{\text{Y}} - (\text{OH})^{\text{W}} - \square$, $(\text{Li}^{\text{Y}}\text{Al}^{\text{Z}}\text{Al}^{\text{Z}}) - (\text{OH})^{\text{V}} - \text{Na}^+$, $(\text{Li}^{\text{Y}}\text{Al}^{\text{Z}}\text{Al}^{\text{Z}}) - (\text{OH})^{\text{V}} - \text{Ca}^{2+}$.

Взаимодействие W и V – анионов через катионы в YO_6 – октаэдрах приводит к образованию крупных кластеров: $[(OH)^W Y_3(OH)_3^V Al_6]$ и $[(F)^W Y_3(OH)_3^V Al_6]$. Элементный состав, соотношение и упорядоченность распределения кластерных группировок контролируется требованиями локального баланса валентностей и кристаллической структурой.

3. Изучена аномальная двуосность Li-Al – турмалинов из различных месторождений и причины ее возникновения.

Определены величины углов оптических осей ($2V$) в 28 Li-Al – турмалинах (эльбаит, фторлиддикоатит). Показано, что в пределах одного кристалла углы $2V$ могут сильно варьировать (от 0 до 26°); ориентировка оптических осей – сильно меняться. Максимальное значение $2V \sim 26^\circ$ было обнаружено в зональном кристалле турмалина из Малханского пегматитового поля (Центральное Забайкалье), химический состав которого можно представить как смесь трех компонент: $Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(OH)$ (эльбаит), $Ca(Li_2Al)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(F)$ (фторлиддикоатит) и $(\square)(LiAl_2)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(OH)$ (россманиит). Глубокие зоны роста этого кристалла преимущественно сложены эльбаитом, а ближайшие к вершине – преимущественно фторлиддикоатитом.

Согласно полученным данным, аномальная двуосность исследованных Li-Al – турмалинов ($2V \leq 10^\circ$) связана, преимущественно, с напряжениями гетерометрии. В аномально двупреломляющем кристалле турмалина из Центрального Забайкалья, значения угла $2V$ в котором достигают 26° и значимо увеличиваются вдоль направления роста $[0001]$ по мере увеличения содержания Ca и уменьшения содержания Na, аномальная двуосность связана, преимущественно, с понижением симметрии кристалла: от тригональной (пр. гр. $R3m$) до моноклинной (пр. гр. Cm) или триклинной (псевдомоноклинной) (пр. гр. $R1$), что обусловлено частично упорядоченным распределением катионов Li и Al по YO_6 октаэдрам. Разница в заселенности Y -позиций увеличивается с возрастанием значений углов $2V$. Присутствующие в этом кристалле внутренние напряжения, возникающие из-за небольших зональных и секторных композиционных неоднородностей, могут быть причиной вариации ориентации плоскости оптических осей в пределах секторов роста.

4. Проанализированы закономерности структурных деформаций Li-Al – турмалинов.

На основании оригинальных и литературных структурных данных (11 Li-Al – турмалинов с содержанием примесей не более 0.05 apfu) с использованием корреляционного анализа изучены закономерности структурных деформаций Li-Al – турмалинов (оленинов, россманитов, эльбаитов, даррелгенриитов и фторлиддикоатитов).

Выявлено, что увеличение содержания катионов алюминия в YO_6 – октаэдре приводит сближению размеров YO_6 и ZO_6 – октаэдров. Искаженность ZO_6 – октаэдров увеличивается, TO_4 – тетраэдров - уменьшается. Так как деформации ZO_6 – октаэдров существенно меньше, чем тетраэдров, степень деформации структуры уменьшается вдоль ряда: фторлиддикоатит > эльбаит, фторэльбаит > дарреллгенриит, росманит > Li - сод. оленит. Отличительной особенностью рассматриваемых Li-Al – турмалинов является существенное влияние на их параметры заселенности и размеров тетраэдров.

Список литературы

1. Афолина Г.Г., Макагон В.М., Богданова Л.А. Турмалин. Рентгенография и типоморфизм // Новосибирск: Наука. 1990. 130 с.
2. Бабушкина М.С., Никитина Л.П., Овчинников Н.О. Состав и структурная характеристика флогопитовых лампроитов Костомукши // ЗВМО. 1997. № 2. С. 71-84.
3. Белов Н.В, Белова Е.Н. // Доклады АН СССР. 1949. Т. 69. С. 185.
4. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии // М.: Недра. 1976. 344 с.
5. Белоконева Е.Л., Цирельсон В.Г. Распределение электронной плотности и особенности химической связи в турмалине-эльбаите по прецизионным рентгенодифракционным данным // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38 (№ 8). С. 1351-1358.
6. *Бронзова Ю.М.* Оптические аномалии в природных кристаллах турмалина // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 7. Геология. География. 2005. № 2. С. 98-99.
7. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов // СПб.: Наука. 2008. 760 с.
8. Горская М.Г. Влияние изоморфных замещений на структуру турмалина: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.05 // Ленинград. 1985. 210 с.
9. Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В. Методические указания по рентгеновскому исследованию турмалинов методом порошка // Л.: Изд-во ЛГУ. 1988. 37 с.
10. Горская М.Г., Пунин Ю.О., Соколов П.Б, Крецер Ю.А. Композиционная неоднородность и гетерометрия в кристаллах полихромных турмалинов // Минералогический журнал. 1992. Т. 14(№ 3). С. 8–20.
11. Дюфур М.С., Попова В.А., Кривец Т.Н. Альпийский метаморфический комплекс Восточной части Центрального Памира // Л.: Изд-во ЛГУ. 1985. 268 с.
12. Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья // Новосибирск: Наука. 1992. 224 с.
13. Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Месторождения турмалина России и Таджикистана // Геология и геофизика. Иркутск. 1996. Т. 37. № 10. С. 36-50.
14. Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. Гранитные пегматиты, Том 3. Миароловые пегматиты. Новосибирск: Наука. 1999. 488 с.
15. Загорский В.Е. Малханское месторождение турмалина: типы и природа миарол // Доклад АН. 2010. № 1. С. 81-84.
16. Золотарев А.А. Ювелирный и коллекционный турмалин с Памира (кристалломорфология, окраска, кристаллохимия) // Записки ВМО. 1996. № 4. С. 32-46.

17. Золотарёв А.А., Булах А.Г. Россманиит, оленит, эльбаит и правило 50% при выборе границ между минеральными видами среди Li-Al - турмалинов // ЗВМО. 1999. № 2. с. 32-38.
18. Кузнецова Л.Г., Сизых Ю.И. К вопросу о природе скаполита в редкометальных пегматитах Сангилена // Доклады РАН. 2004. Т.395. № 5. С. 655-660.
19. Кузнецова Л.Г., Прокофьев В.Ю. Роль флюидов в формировании богатых литием аплитов и пегматитов, залегающих в известняках // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. М.: ИГЕМ РАН. 2008. Т. 1. С. 102-105.
20. Кузнецова Л.Г., Золотарев А.А., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., *Бронзова Ю.М.*, Spratte J., Ertl A. Химический состав и видовая принадлежность турмалинов из редкометальной пегматитовой жилы со скаполитом (Сангиленское нагорье, Тува) // ЗРМО. 2011. Т. 140 (№ 1). С. 102-116. [Переводная версия: *Kuznetsova L.G., Zolotarev A.A., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Bronzova Y.M., Spratte J., Ertl A. Chemical composition and species attribution of tourmalines from a rare-metal pegmatite vein with scapolite, Sangilen upland, Tuva // Geology of Ore deposits. 2011. Vol. 53 (№ 8). P. 806-817*].
21. Кузьмин В.И., Добровольская И.В., Солнцева Л.С. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах // М.: Недра. 1979. 286 с.
22. Никольская Л.В., Самойлович М.И. Оптические спектры турмалина в ближней инфракрасной области (1000-2500 нм) // Доклад Академии Наук СССР. 1977. Т. 232 (№ 5). С. 1185-1188.
23. Овчинников Н.О., Золотарёв А.А. Особенности расчёта кристаллохимических формул железосодержащих турмалинов // ЗВМО. 1997. № 4. с.66-70.
24. Пятенко Ю.А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах // Кристаллография. 1974. Том 17. № 4. с.773-779.
25. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Штукенберг А.Г., Баннова И.И. Триклинная структура двупреломляющего кристалла квасцов // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42. № 4. С. 754-766.
26. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Золотарев А.А., *Бронзова Ю.М.*, Баннова И.И. Уточнение кристаллических структур трех фторсодержащих эльбаитов // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 981-988. [Переводная версия: *Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Bronzova Yu.M., Bannova I.I. Refinement of the crystal structures of three fluorine-bearing elbaites // Crystallography Reports. 2005. T. 50. № 6. С. 907-913*].
27. Рождественская И.В., Франк-Каменецкая О.В., Кузнецова Л.Г., Баннова И.И., *Бронзова Ю.М.* Уточнение кристаллической структуры литийсодержащего увита // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 227-231. [Переводная версия: *Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V.,*

Bannova I.I., Bronzova Yu.M., Kuznetsova L.G. Refinement of the crystal structure of Lithium-bearing Uvite // Crystallography Reports. 2007. T. 52. № 2. С. 203-207].

28. Рождественская И.В., Бронзова Ю.М., Франк-Каменецкая О.В., Золотарев А.А., Кузнецова Л.Г., Баннова И.И. Уточнение кристаллической структуры кальций-литий-алюминиевого турмалина из пегматитовой жилы Сангиленского нагорья (Тува) // Кристаллография. 2008. Т. 53 (№ 2). С. 250-254. [Переводная версия: Rozhdestvenskaya I.V., Bronzova Yu.M., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Bannova I.I., Kuznetsova L.G. Refinement of the crystal structure of Calcium-Lithium-Aluminum tourmaline from the pegmatite vein in the Sangilen upland (Tuva republic) // Crystallography Reports. 2008. T. 53. № 2. С. 223-227].

29. Россковский Л.Н., Морозов С.А., Скригитель А.М. Особенности формирования миароловых пегматитов Восточного Памира // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1991. № 5. С. 92-103.

30. Скригитель А.М. Геологические критерии оценки миароловых пегматитов с драгоценными камнями в Музкол-Рангкульском районе Центрального Памира // Тезисы докладов Второго Всесоюзного геммологического совещания. Черноголовка. 1989. С. 47-48.

31. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод // М.: Недра. 1965. 308 с.

32. Флейшер М., Уилкоккс Р.Е., Матцко Дж. Микроскопическое определение прозрачных минералов // Л.: Недра. 1987. 647 с.

33. Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В. Атомарные дефекты и кристаллическая структура минералов // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М.: Космосинформ. 2001. Т. 33. 240 с.

34. Akizuki M., Kuribayashi T., Kitakaze A. Triclinic liddicoatite and elbaite in growth sectors of tourmaline from Madagascar // American Mineralogist. 2001. Vol. 86. P. 364-369.

35. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD - Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment // 12-th European crystallographic meeting. Abstract of papers. 1989. Vol. 3. P. 155.

36. Aurisicchio C., Demartin F., Ottolini L., Pezzotta F. Homogeneous liddicoatite from Madagascar: a possible reference material, first EMPA, SIMS and SREF data // European Journal of Mineralogy. 1999. Vol. 11. P. 237-242.

37. Bosi F., Areozzi G. B., Federico M., Graziani G., Lucchesi S. Crystal chemistry of the elbaite-schorl series // American Mineralogist. 2005a. V. 90. P. 1784-1792.

38. Bosi F., Agrosi G., Lucchesi S., Melchiorre G., Scandale E. Mn-tourmaline from island of Elba (Italy): Crystal chemistry // American Mineralogist. 2005b. Vol. 90. P. 1661-1668.

39. Bosi F., Lucchesi S. Crystal chemical relationships in the tourmaline group: Structural constraints on chemical variability // *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. P. 1054-1063.
40. Bosi F. Stereochemical constraints in tourmaline: from a short-range to a long-range structure // *Canadian Mineralogist*. 2011. V. 49. P. 17-27.
41. Bosi F., Andreozzi G.B., Skogby H., Lussier A.J., Abdu Y., Hawthorne F.C. Fluor-elbaite, $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup // *American Mineralogist*. 2013. Vol. 98. P. 297–303.
42. Bosi F., Skogby H., Balicr-Žunicr T. Thermal stability of extended clusters in dravite: a combined EMP, SREF and FTIR study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2016. Vol. 43. P. 395–407.
43. Bosi F. Tourmaline crystal chemistry // *American Mineralogist*. 2018. Vol. 103. P. 298–306.
44. Breaks F.W., Tindle A.G., Selway J.B. Electron microprobe and bulk rock and mineral compositions from rare-element pegmatites and peraluminous, S-type granitic rocks from the Fort Hope pegmatite field, north-central Superior Province of Ontario // *Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release Data*. 2008. Vol. 235.
45. Bronzova Y., Babushkina M., Frank-Kamenetskaya O., Vereshchagin O., Rozhdestvenskaya I., Zolotarev A. Short-range order in Li–Al - tourmalines: IR - spectroscopy, X-ray single crystal diffraction analysis and a bond - valence theory approach // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2019. Vol. 46 (№ 9). P. 815-825.
46. Brown I.D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding // *Structure and Bonding in Crystals II* (M. O’Keeffe and A. Navrotsky, eds.). 1981. - NY: Academic Press. P. 1-30.
47. Brown I.D. *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model* // Oxford University Press, Oxford, U.K. 2002. 372 p.
48. Brown I.D., Shannon R.D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // *Acta Crystallographica*. 1973. A 29. P. 266–282.
49. Buerger M.J., Parrish W. The unit cell and space group of tourmaline // *American Mineralogist*. 1937. V. 22. P. 1139-1150.
50. Burns P.C., MacDonald J., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite // *Canadian Mineralogist*. 1994. Vol. 32. P. 31-41.
51. Cámara F., Ottolini L., Hawthorne F.C. Crystal chemistry of three tourmalines by SREF, EMPA, SIMS // *American Mineralogist*. 2002. Vol. 87. P. 1437-1442.
52. Castaneda C., Oliveira E. F., Gomes N., Soares A.C.P. Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite-schorl series // *American Mineralogist*. 2000. Vol. 85. P. 1503-1507.

53. Cempirek J., Novak M., Ertl A., Hughes J.M., Rossman G.R., Dyar M.D. Fe-bearing olenite with tetrahedrally coordinated Al from an abyssal pegmatite at Kutna Hora, Czech Republic: structure, crystal chemistry, optical и XANES spectra // *Canadian Mineralogist*. 2006. Vol. 44. P. 23-30.
54. Donnay G., Barton R. Jr. Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution // *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1972. Vol. 18. P. 273-286.
55. Dunn P.J., Appleman D.E., Nelen J.E. Liddicoatite, a new calcium end-member of the tourmaline group // *American Mineralogist*. 1977. Vol. 62. P. 1121-1124.
56. Ertl A., Pertlik F., Bernhardt H.-J. Investigations on olenite with excess boron from the Koralpe, Styria, Austria // *Österreichische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse Abt. I, Anzeiger*. 1997. Vol. 134. P. 3-10.
57. Ertl A., Hughes J.M., Pertlik F., Foit F.F. Jr., Wright S.E., Brandstätter F., Marler B. Polyhedron distortions in tourmaline // *The Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 153–162.
58. Ertl A., Hughes J.M., Brandstaetter F., Dyar M.D., Prasad P.S.R. Disordered Mg – bearing olenite from a granitic pegmatite at Goslarn, Austria: a chemical, structural and infrared spectroscopic study // *The Canadian Mineralogist*. **2003a**. Vol. 41. P. 1363-1370.
59. Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S., Rossman G.R., London D., Fritz E.A. Mn – rich tourmaline from Austria: structure, chemistry, optical spectra and relations to synthetic solid solutions // *American Mineralogist*. **2003b**. Vol. 88. P. 1369-1376.
60. Ertl A., Schuster R., Prowatke S., Brandstätter F., Ludwig T., Bernhardt H.J., Koller F., Hughes J.M. Mn-rich tourmaline and fluorapatite in a Variscan pegmatite from Eibenstein an der Thaya, Bohemian massif, Lower Austria // *European Journal of Mineralogy*. 2004a. Vol. 16. P. 551–560.
61. Ertl A., Pertlik F., Dyar M.D., Prowatke S., Hughes J.M., Ludwig T., Bernhardt H.J. Fe – rich olenite with tetrahedrally coordinated Fe³⁺ from Eibenstein, Austria: structural, chemical and Moessbauer data // *The Canadian Mineralogist*. 2004b. Vol. 42. P. 1057-1063.
62. Ertl A., Rossman G.R., Hughes J.M., Prowatke S., Ludwig, T. Mn-bearing «oxy-rossmanite» with tetrahedrally-coordinated Al and B from Austria: structure, chemistry, and infrared and optical spectroscopic study // *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90. P. 481-487.
63. Ertl A., Hughes G.M., Prowatke S., Ludwig T., Prasad P.S.R., Brandstätter F., Körner W., Schuster R., Pertlik F., Marschall H. // Tetrahedrally coordinated boron in tourmalines from the liddicoatite-elbaite series from Madagascar: Structure, chemistry, and infrared spectroscopic studies. *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 1847-1856.
64. Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S., Ludwig T., Brandstätter F., Körner W., Dyar M.D. Tetrahedrally coordinated boron in Li-bearing olenite from “mushroom” tourmaline from Momeik, Myanmar // *The Canadian Mineralogist*. 2007. Vol. 45 (4). P. 891-899.

65. Ertl A., Tillmanns E., Ntaflos T., Francis C., Giester G., Korner W., Hughes J.M., Lengauer C., and Prem M.. Tetrahedrally coordinated boron in Al-rich tourmaline and its relationship to the pressure-temperature conditions of formation. *European Journal of Mineralogy*. 2008. Vol. 20. P. 881–888.
66. Ertl A., Rossman G.R., Hughes J.M., London D., Wang Ying, O'Leary J.A., Dyar M.D., Prowatke S., Ludwig T., Tillmanns E. Tourmaline of the elbaite-schorl series from the Himalaya mine, Mesa Grande, California: a detailed investigation // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 24-40.
67. Ertl A., Tillmanns E. The [9]-coordinated X site in the crystal structure of tourmaline-group minerals // *Z. Krist.* 2012a. Vol. 227. P. 456-459.
68. Ertl A., Schuster R., Hughes J.M., Ludwig T., Meyer H.P., Finger F., Dyar M.D., Ruschel K., Rossman G.R., Klötzi U., Brandstätter F., Lengauer C.L., and Tillmans E. Li-bearing tourmalines in Variscan granitic pegmatites from the Moldanubian nappes, Lower Austria // *European Journal of Mineralogy*. 2012b. Vol. 24. P. 695–715.
69. Fantini C., Tavares M.C., · Krambrock K., · Moreira R.L., · Righi A. Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, fluor-uvite, magnesio-foitite, dravite and elbaite tourmalines // *Phy Chem Miner.* 2013. Vol. 21. P. 811–816.
70. Federico M., Andreozzi G.B., Lucchesi S., Graziani G., Cesar-Mendes J. Compositional variation of tourmaline in the granitic pegmatite dykes of the Cruzeiro Mine, Minas Gerais, Brazil // *Canadian Mineralogist*. 1998. Vol. 36. P. 415–431.
71. Gatta G.D., Danisi R.M., Adamo I., Meven M., Diella V. A singlecrystal neutron and X-ray diffraction study of elbaite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. Vol. 39. P. 577–588.
72. Gebert W., Zemann J. Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen II. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Turmalin // *Neues Jahrb Mineral Monatsh.* 1965. Vol. 8. P. 232–235.
73. Gonzalez-Carrenño T., Fernandez M., Sanz J. Infrared and electron microprobe analysis of tourmalines // *Phy Chem Miner.* 1988. Vol. 15. P. 452–460.
74. Gorskaya M.G., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskii V.A. Refinement of the crystal structure of Al-rich elbaite and some aspects of the crystal chemistry of tourmalines. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1982. Vol. 27. P. 63-66.
75. Grice J. D. & Robinson G. W. Feruvite, a new member of the tourmaline group, and its crystal structure // *Canadian Mineralogist*. 1989. V. 27. P. 199-203.
76. Grice J.D., Ercit T.S. Ordering of Fe и Mg in the tourmaline crystal structure: The correct formula // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhulungen*. 1993. Vol. 165. P. 245–266.
77. Hamburger G.E, Buerger M.J. The structure of tourmaline // *American Mineralogist*. 1948. Vol. 33. P. 532-540.
78. Hatert F. and Burke E.A.J. The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended // *Canadian Mineralogist*. 2008. Vol. 46. P. 717–728.

79. Hawthorne F.C. Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline // *Canadian Mineralogist*. 1996. Vol. 34. P. 123–132.
80. Hawthorne F.C. & Henry D.J. Classification of the minerals of tourmaline group // *European Journal of Mineralogy*. 1999. Vol. 11. P. 201–215.
81. Hawthorne F.C. Bond valence constraints on the chemical composition of tourmaline // *The Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 789-797.
82. Henry D.J., Guidotti C.V. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine // *American Mineralogist*. 1985. Vol. 70. P. 1-15.
83. Henry D.J., Lu G., McCabe C. Epigenetic tourmaline in sedimentary red-beds: An example from the Silurian Rose Hill Formation, Virginia // *Canadian Mineralogist*. 1994. Vol. 32. P. 599-605.
84. Henry D.J., Novak M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // *American Mineralogist*. 2011. V. 96. P. 895–913.
85. Hughes J.M., Ertl A., Dyar M.D., Grew E.S., Shearer C.K., Yates M.G., Guidotti C.V. Tetrahedrally coordinated boron in a tourmaline: boron – rich olenite from Stoffhuetten, Koralpe, Austria // *The Canadian Mineralogist*. 2000. Vol. 38. P. 861-868.
86. Ito T. & Sadanaga R. A Fourier analysis of the structure of tourmaline // *Acta Crystallographic*. 1951. Vol. 4. P. 385-390.
87. Lussier A.J., Aguiar P.M., Michaelis V.K., Kroeker S., Herwig S., Abdu Y., Hawthorne F.C. Mushroom elbaite from the Kat Chay mine, Momeik, near Mogok, Myanmar: I. Crystal chemistry by SREF, EMPA, MAS NMR and Moessbauer spectroscopy // *Mineralogical Magazine*. 2008. Vol. 72. P. 747-761.
88. Lussier A.J., Abdu Y., Hawthorne F.C., Michaelis V.K., Aguiar P.M., Kroeker S. Oscillatory zoned liddicoatite from Anjanabonoina, central Madagascar. I. Crystal chemistry and structure by SREF and ^{11}B and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy // *Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. P. 63-88.
89. MacDonald D.J., Hawthorne F.C. Cu-bearing tourmaline from Paraiba, Brazil // *Acta Crystallographica*. 1995a. Vol. 51. P. 555-557.
90. MacDonald D.J., Hawthorne F.C., The crystal chemistry of Si-Al substitution in tourmaline // *Canadian Mineralogist*. 1995b. Vol. 33. P. 849-858.
91. Marshall H.R., Ertl A., Hughes J.M., McCammon C. Metamorphic Na- and OH-rich disordered dravite with tetrahedral boron, associated with omphacite from Syros, Greece; chemistry and structure // *European Journal of Mineralogy*. 2004. Vol. 16. P. 817–823.
92. Martı́nez-Alonso S., Rustad J.R., Goetz A.F.H. Ab initio quantum mechanical modeling of infrared vibrational frequencies of the OH group in dioctahedral phyllosilicates. Part II: main physical factors governing the OH vibrations // *American Mineralogist*. 2002. Vol. 87. P. 1224–1234.

93. Mashkovtsev R.I., Lebedev A.S. IR-spectroscopy of OH-groups in tourmaline // *Soviet Geol Geophys.* 1991. Vol. 32. P. 80–84.
94. Novák M., Ertl A., Povondra P., Galiová M.V., Rossman G.R., Pristacz H., Prem M., Giester G., Gadas P., Škoda R. Darrellhenryite, $\text{Na}(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral from the tourmaline supergroup // *American Mineralogist.* 2013. Vol. 98. P. 1886–1892.
95. Nuber B. & Schmetzer K. Structural refinement of liddicoatite // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte.* 1981. H5, P. 215-219.
96. Nuber B., Schmetzer K. Structural refinement of tsilaisite (manganese tourmaline) // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte.* 1984. P. 301–304.
97. Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals // *J Am Chem Soc.* 1929. Vol. 51. P. 1010–1026.
98. Sadarsanan K., Young R. Structural interactions of F, Cl and OH in apatites // *Acta Crystallographica. B.* 1978. Vol. 34. P. 1401-1407.
99. Schreyer W., Hughes J.M., Bernhardt H.-J., Kalt A., Prowatke S., Ertl A. Reexamination of olenite from the type locality: detection of boron in tetrahedral coordination // *European Journal of Mineralogy.* 2002. Vol. 14. P. 935-942.
100. Selway J.B., Novák M., Hawthorne F.C., Černý P., Ottolini L., Kyser T.K. Rossmanite, $\square[\text{LiAl}_2]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline: description and crystal structure // *American Mineralogist.* 1998. Vol. 83. P. 896-900.
101. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* **1976. Vol. 32.** P. 751-767.
102. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Solutions and Refinement of Crystal Structures // University of Göttingen, Germany. 1997.
103. Shtukenberg A.G., Rozhdestvenskaya I.V., Popov D.Yu., Punin Yu.O. Kinetic ordering of atoms in sodium chlorate-bromate solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry.* 2004. Vol. 177. P. 4732–4742.
104. Shtukenberg A.G., Popov D.Yu., Punin, Yu.O. Growth ordering and anomalous birefringence in ugrandite garnets // *Mineralogical Magazine.* 2005. Vol. 69. P. 537–550.
105. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-Kamenetskaya O.V. Kinetic ordering and the growth dissymmetrisation in crystalline solid solutions // *Russian Chemical Reviews.* 2006. Vol. 75. P. 1212–1236.
106. Shtukenberg A.G., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Bronzova J.M., Euler H., Kirfel A., Bannova I.I., and Zolotarev A.A. Symmetry and crystal structure of biaxial elbaite-liddicoatite tourmaline from the Transbaikalia region, Russia // *American Mineralogist.* 2007. Vol. 92. P. 675–686.

107. Skogby H., Bosi F., Lazor P. Short-range order in tourmaline: a vibrational spectroscopic approach to elbaite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. Vol. 39. P.811–816.
108. Taylor M.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C. Local charge-compensation in hydroxyl-deficient uvite // *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 1215-1221.
109. Tippe A., Hamilton W.C. A neutron – diffraction study of the ferric tourmaline buergerite // *American Mineralogist*. 1971. Vol. 50. P. 101-113.
110. van Hinsberg V.J., Henry D.J., Marschall H.R. Tourmaline: an ideal indicator of its host environment // *Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. P. 1–16.
111. Vereshchagin O.S., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A. Ion substitutions and structural adjustment in Cr-bearing tourmalines // *European Journal of Mineralogy*. 2014. Vol. 26 (№ 2). P. 309-321.
112. Vereshchagin O.S., Khudoley A.K., Ershova V.B., Prokopiev A.V., Schneider G.V. Provenance of Jurassic-Cretaceous siliciclastic rocks from the northern Siberian Craton: an integrated heavy mineral study // *Journal of Geosciences*. 2018. Vol. 63. P. 199–213.
113. Vďačný M., Bacik P. Provenance of the Permian Malužiná Formation sandstones (Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians): evidence of garnet and tourmaline mineral chemistry // *Geologica Carpathica*. 2015. Vol. 66 (2). P. 83-97.
114. Watenphul A., Schleiter 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. Vol. 101. P. 970–985.
115. Wildner M., Andrut, M. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part II. Single-crystal X-ray structures // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86. P. 1231–1251.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Кристаллохимические характеристики Li-Al – турмалинов

Таблица П1.1. Кристаллохимические формулы структурно исследованных

Li-Al – турмалинов

Название минерала	Кристаллохимическая формула	[Li/Al] ^Y	R	Источник
1	Эльбаит (Na _{0.88} Ca _{0.13})(Al _{2.01} Li _{0.99})(Al _{5.76} Fe _{0.06} Mn _{0.06})(Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{1.83} O _{1.17})(O _{0.68} OH _{0.32})	0.49	0.032	Ito & Sadagana 1951
2	Эльбаит (Na _{0.69} Mn _{0.15} Ca _{0.14} K _{0.02} □ _{0.13})(Al _{1.59} Li _{1.26} Mn _{0.12} Fe ²⁺ _{0.03}) Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{2.49} O _{0.51})(F _{0.60} OH _{0.40})	0.79	0.042	Donnay et al. 1972
3	Обог. Al-эльбаит (Na _{0.37} Ca _{0.08} K _{0.01} □ _{0.54})(Al _{2.28} Li _{0.69} Mn _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{1.86} O _{1.14})(OH _{0.97} F _{0.03})	0.30	0.028	Горская и др. 1982
4	Эльбаит (Na _{0.85} Ca _{0.04} □ _{0.11})(Al _{1.53} Mn _{0.93} Li _{0.42})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{2.9} O _{0.1})(O)	0.27	0.030	Nuber & Schmetzer 1984
5	Эльбаит (Na _{0.82} Ca _{0.01} □ _{0.17})(Al _{1.14} Li _{0.84} Fe ²⁺ _{0.84} Mn _{0.15} Fe ³⁺ _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.83} O _{0.17})	0.74	0.025	Горская 1989
6	Эльбаит (Na _{0.66} Ca _{0.03} □ _{0.31})(Al _{1.50} Li _{1.02} Mn _{0.42} Fe ²⁺ _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{2.82} O _{0.18})(F _{0.62} OH _{0.34} O _{0.04})	0.68	0.023	Grice & Ercitis 1993
7	Эльбаит (Na _{0.85} Ca _{0.05} □ _{0.10})(Al _{1.50} Li _{1.14} Fe ²⁺ _{0.42} Mn _{0.21} Mg _{0.12})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{2.82} O _{0.18})(OH _{0.92} O _{0.08})	0.76	0.024	Белоконева и др. 1993
8	Мн-сод. эльбаит (Na _{0.68} Ca _{0.20} □ _{0.12})(Al _{1.07} Li _{1.05} Mn ²⁺ _{0.84} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.83} Al _{0.17})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.66} OH _{0.34})	0.98	0.022	Burns et al. 1994
9	(Na _{0.74} Ca _{0.16} □ _{0.10})(Al _{1.02} Li _{1.04} Mn ²⁺ _{0.74} Fe _{0.16} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.88} Al _{0.12})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.64} OH _{0.36})	1.02	0.023	
10	(Na _{0.70} Ca _{0.15} □ _{0.15})(Al _{0.84} Li _{0.9} Fe _{0.66} Mn ²⁺ _{0.49} Ti ⁴⁺ _{0.11})Al ₆ (Si _{5.86} Al _{0.14})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.56} OH _{0.44})	1.07	0.024	
11	(Na _{0.78} Ca _{0.06} □ _{0.16})(Al _{1.11} Li _{1.04} Mn ²⁺ _{0.89} Ti ⁴⁺ _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.65} OH _{0.35})	0.94	0.025	
12	(Na _{0.75} Ca _{0.05} □ _{0.20})(Al _{1.07} Li _{0.99} Mn ²⁺ _{0.83} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.94} Al _{0.06})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.56} OH _{0.44})	0.93	0.023	
13	(Na _{0.78} Ca _{0.04} □ _{0.18})(Al _{1.05} Li _{1.00} Mn ²⁺ _{0.86} Fe _{0.05} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.99} Al _{0.01})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.68} OH _{0.32})	0.95	0.023	
14	(Na _{0.70} Ca _{0.08} □ _{0.22})(Al _{1.33} Li _{1.22} Fe _{0.30} Mn ²⁺ _{0.15})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.67} OH _{0.33})	0.92	0.020	
15	(Na _{0.49} Ca _{0.17} □ _{0.34})(Al _{1.61} Li _{1.34} Mn ²⁺ _{0.05})Al ₆ (Si _{5.90} Al _{0.10})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.52} OH _{0.48})	0.83	0.018	
16	Мн-сод. эльбаит (Na _{0.57} □ _{0.43})(Al _{1.66} Li _{1.20} Mn _{0.14})Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	0.72	0.022	McDonald et al. 1995
17	(Na _{0.57} □ _{0.43})(Al _{1.71} Li _{1.20} Mn _{0.10})Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	0.70	0.023	
18	Фторэльбаит (Na _{0.81} K _{0.01} Ca _{0.01})(Fe ²⁺ _{0.90} Al _{0.80} Li _{0.70} Mg _{0.61} Mn _{0.03} Ti _{0.06})Al ₆ (Si _{5.97} Al _{0.03})O ₁₈ (BO ₃) _{2.93} (OH) ₃ (OH) _{0.42} F _{0.55} O _{0.03})	0.88	0.014	Camara et al. 2002
19	Эльбаит (Na _{0.84} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.12})(Al _{1.44} Mn _{0.93} Li _{0.54} Fe _{0.06} Ti _{0.03})Al ₆ (Si _{5.76} Al _{0.24})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.54} O _{0.46})	0.38	0.021	Ertl et al. 2004
20	Мн-сод. эльбаит (Na _{0.56} Ca _{0.13} □ _{0.32})(Al _{1.67} Li _{1.25} Fe ²⁺ _{0.04} Mn _{0.05})Al ₆ (Si _{5.91} B _{0.09})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH _{2.85} O _{0.15})(F _{0.51} OH _{0.49})	0.75	0.025	Bosi et al. 2005
21	(Na _{0.79} Ca _{0.02} K _{0.01} □ _{0.19})(Al _{1.27} Li _{0.85} Mn _{0.84} Ti _{0.04}) (Al _{5.95} Mn _{0.05})(Si _{5.97} Al _{0.02} B _{0.01})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.65} OH _{0.35})	0.69	0.024	
22	(Na _{0.78} Ca _{0.03} □ _{0.20})(Al _{1.26} Li _{0.78} Mn _{0.92} Ti _{0.03})(Al _{5.94} Mn _{0.06}) (Si _{5.92} Al _{0.05} B _{0.03})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.53} OH _{0.39} O _{0.08})	0.62	0.022	
23	(Na _{0.76} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.20})(Al _{1.24} Mn _{1.01} Li _{0.71} Ti _{0.04}) (Al _{5.93} Mn _{0.07})(Si _{5.95} Al _{0.05})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.54} OH _{0.39} O _{0.07})	0.56	0.025	
24	(Na _{0.74} Ca _{0.02} □ _{0.22})(Al _{1.30} Mn _{1.08} Li _{0.57} Ti _{0.04})(Al _{5.92} Mn _{0.08})	0.44	0.021	

		$(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.08})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.43}\text{OH}_{0.38}\text{O}_{0.19})$			
25		$(\text{Na}_{0.69}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.28})(\text{Al}_{1.32}\text{Mn}_{1.20}\text{Li}_{0.45}\text{Ti}_{0.04})(\text{Al}_{5.90}\text{Mn}_{0.10})$ $(\text{Si}_{5.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.39}\text{O}_{0.36}\text{OH}_{0.25})$	0.36	0.022	
26		$(\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.02}\text{K}_{0.01}\square_{0.30})(\text{Al}_{1.30}\text{Mn}_{1.21}\text{Li}_{0.45}\text{Ti}_{0.04})$ $(\text{Al}_{5.90}\text{Mn}_{0.10})(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.08})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ $(\text{F}_{0.41}\text{OH}_{0.39}\text{O}_{0.20})$	0.35	0.022	
27	Фторэльбаит	$(\text{Na}_{0.67}\square_{0.33})(\text{Al}_{1.51}\text{Li}_{1.25}\text{Fe}^{2+}_{0.19}\text{Mn}_{0.04})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.96}\text{B}_{0.04})\text{O}_{18}$ $(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.63}\text{O}_{0.37})$	0.83	0.024	Bosi et al. 2005
28		$(\text{Na}_{0.63}\square_{0.37})(\text{Al}_{1.46}\text{Li}_{1.28}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Mn}_{0.10}\text{Mg}_{0.04})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.97}\text{B}_{0.03})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.51}\text{O}_{0.49})$	0.88	0.022	
29		$(\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.30})(\text{Al}_{1.37}\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.11})$ $(\text{Al}_{5.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.52}\text{O}_{0.48})$	0.82	0.026	
30	Эльбаит	$(\text{Na}_{0.53}\text{Ca}_{0.09}\square_{0.38})(\text{Al}_{2.00}\text{Li}_{0.90}\text{Mn}^{2+}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.01})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3$ $(\text{Si}_{5.61}\text{B}_{0.39})\text{O}_{18}(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.60}\text{O}_{0.40})$	0.45	0.017	Ertl et al. 2008
31	Эльбаит	$(\text{Na}_{0.63}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.34})(\text{Al}_{1.67}\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.13}\text{Fe}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.81}\text{B}_{0.19})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.79}\text{F}_{0.21})$	0.70	0.019	Lussier et al. 2008
32		$(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.07}\square_{0.28})(\text{Al}_{1.42}\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.43}\text{Ti}_{0.08}\text{Fe}_{0.07})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.62}\text{B}_{0.38})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.90}\text{F}_{0.10})$	0.70	0.032	
33		$(\text{Na}_{0.64}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.33})(\text{Al}_{1.48}\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.06}\text{Ti}_{0.04})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.72}\text{B}_{0.28})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$	0.68	0.033	
34	Фторэльбаит	$(\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.07}\text{K}_{0.01}\square_{0.16})(\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.50}\text{Li}_{0.49}\text{Fe}^{2+}_{0.45}$ $\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Zn}_{0.09}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.21})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.77}\text{Al}_{0.20}\text{B}_{0.03})\text{O}_{18}$ $(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.26}\text{O}_{0.05})$	0.43	0.015	Ertl et al. 2010
35		$(\text{Na}_{0.74}\text{Ca}_{0.12}\square_{0.14})(\text{Al}_{1.30}\text{Mn}_{0.80}\text{Li}_{0.67}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Fe}^{2+}_{0.01}$ $\text{Ti}_{0.01}\square_{0.19})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.78}\text{Al}_{0.17}\text{B}_{0.05})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ $(\text{F}_{0.77}\text{OH}_{0.19}\text{O}_{0.04})$	0.52	0.017	
36		$(\text{Na}_{0.51}\text{Ca}_{0.16}\square_{0.33})(\text{Al}_{1.80}\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{0.01}\square_{0.11})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.77}\text{B}_{0.23})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.58}\text{OH}_{0.32}\text{O}_{0.10})$	0.60	0.015	
37		$(\text{Na}_{0.51}\text{Ca}_{0.19}\square_{0.30})(\text{Al}_{1.62}\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\square_{0.15})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.89}\text{B}_{0.11})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.66}\text{OH}_{0.34})$	0.70	0.013	
38		$(\text{Na}_{0.59}\text{Ca}_{0.28}\square_{0.13})(\text{Al}_{1.38}\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}^{2+}_{0.21}\text{Ti}_{0.02}\square_{0.21})$ $(\text{Al}_{5.92}\text{Mg}_{0.08})(\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.08}\text{B}_{0.07})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ $(\text{F}_{0.79}\text{OH}_{0.21})$	0.66	0.018	
39		$(\text{Na}_{0.53}\text{Ca}_{0.1}\square_{0.37})(\text{Al}_{1.80}\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.02}\square_{0.13})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.77}\text{B}_{0.23})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.54}\text{F}_{0.46})$	0.58	0.013	
40	Эльбаит	$(\text{Na}_{0.73}\text{Ca}_{0.06}\square_{0.21})(\text{Al}_{1.24}\text{Li}_{1.02}\text{Fe}_{0.41}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.07})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.54}\text{O}_{0.46})$	0.82	0.025	Gatta et al. 2012
41	Фторэльбаит	$(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.14})(\text{Al}_{1.35}\text{Li}_{0.78}\text{Mn}_{0.65}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.21})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.04})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.81}\text{OH}_{0.19})$	0.58	0.017	Ertl et al. 2012
42		$(\text{Na}_{0.89}\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.01}\square_{0.05})(\text{Al}_{1.15}\text{Li}_{0.59}\text{Fe}^{2+}_{0.56}\text{Mn}_{0.48}\text{Ti}_{0.04})$ $\text{Al}_6(\text{Si}_{5.87}\text{Al}_{0.07}\text{B}_{0.06})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.79}\text{O}_{0.18}\text{OH}_{0.03})$	0.51	0.018	
43		$(\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.12}\square_{0.12})(\text{Al}_{1.52}\text{Li}_{0.69}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}^{2+}_{0.09}\square_{0.27})$ $(\text{Al}_{5.98}\text{Ti}_{0.02})(\text{Si}_{5.71}\text{B}_{0.29})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	0.45	0.018	
44	Фторэльбаит	$(\text{Na}_{0.78}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.01}\square_{0.15})(\text{Al}_{1.15}\text{Li}_{1.02}\text{Fe}^{2+}_{0.46}\text{Mn}^{2+}_{0.28}\text{Zn}_{0.03})$ $\text{Al}_6(\text{Si}_{6.02}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.76}\text{OH}_{0.24})$	0.89	0.015	Bosi et al. 2013
45		$(\text{Na}_{0.83}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.15})(\text{Al}_{1.20}\text{Fe}^{2+}_{0.91}\text{Li}_{0.74}\text{Mn}^{2+}_{0.09}\text{Zn}_{0.06})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.94}\square_{0.06}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.70}\text{OH}_{0.19}\text{O}_{0.11})$	0.62	0.018	
46	Дарреллгенриит	$(\text{Na}_{0.58}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.41})(\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{1.95})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3$ $(\text{OH})_3(\text{O}_{0.66}\text{F}_{0.34})$	0.54	0.021	Novak et al. 2013
47	Обог. бором - оленит	$(\text{Na}_{0.43}\text{Ca}_{0.24}\square_{0.33})(\text{Al}_{2.43}\text{Li}_{0.33}\square_{0.28})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{4.87}\text{B}_{1.23})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.64}\text{OH}_{0.36})$	0.14	0.018	Ertl et al. 1997
48	Обог. бором - оленит	$(\text{Na}_{0.40}\text{Ca}_{0.29}\square_{0.31})(\text{Al}_{2.42}\text{Li}_{0.36}\square_{0.22})(\text{Al}_{5.92}\square_{0.08})$ $(\text{Si}_{4.85}\text{B}_{1.06}\text{Al}_{0.08})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.63}\text{OH}_{0.31}\text{F}_{0.06})$	0.15	0.014	Hughes et al. 2000
49	Оленит	$(\text{Na}_{0.54}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.44})(\text{Al}_{2.07}\text{Li}_{0.63}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{0.04}\square_{0.17})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.45}\text{B}_{0.40}\text{Al}_{0.14})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.83}\text{F}_{0.16}\text{O}_{0.01})$	0.30	0.014	Schreyer et al. 2002
50	Обог. Mn - оленит	$(\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.19})(\text{Al}_{1.28}\text{Mn}^{2+}_{1.21}\text{Li}_{0.37}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\square_{0.12})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.80}\text{Al}_{0.20})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.43}\text{O}_{0.32}\text{OH}_{0.25})$	0.30	0.036	Ertl et al. 2003
51		$(\text{Na}_{0.77}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.20})(\text{Al}_{1.23}\text{Mn}^{2+}_{1.14}\text{Li}_{0.48}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.12})$ $\text{Al}_6(\text{Si}_{5.83}\text{Al}_{0.17})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.48}\text{OH}_{0.33}\text{O}_{0.19})$	0.40	0.025	
52	Mg - сод. оленит	$(\text{Na}_{0.64}\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.02}\square_{0.23})(\text{Al}_{1.58}\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}^{2+}_{0.41}\text{Ti}_{0.10})$ $(\text{Al}_{4.90}\text{Mg}_{1.10})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.90}\text{OH}_{0.07}\text{F}_{0.03})$	no	0.014	Ertl et al. 2003

53		$(\text{Na}_{0.71}\text{Ca}_{0.10}\text{K}_{0.01}\square_{0.18})(\text{Al}_{1.42}\text{Mg}_{1.10}\text{Fe}^{2+}_{0.39}\text{Ti}_{0.09})(\text{Al}_{4.94}\text{Mg}_{1.06})(\text{Si}_{5.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.92}\text{OH}_{0.05}\text{F}_{0.03})$		0.014	
54	Обог. Fe - оленит	$(\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.47})(\text{Al}_{1.62}\text{Fe}^{2+}_{0.83}\text{Mn}^{2+}_{0.42}\text{Li}_{0.05}\text{Ti}^{4+}_{0.03}\square_{0.05})(\text{Al}_{5.87}\text{Mg}_{0.13})(\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.17}\text{Fe}^{3+}_{0.10})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.54}\text{OH}_{0.32}\text{F}_{0.14})$		0.03	0.031 Ertl et al. 2004
55	Обог. Mn - оленит	$(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.12})(\text{Al}_{1.33}\text{Mn}^{2+}_{0.86}\text{Li}_{0.51}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.02}\square_{0.22})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_{5.74}\text{Al}_{0.26})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.54}\text{OH}_{0.37}\text{O}_{0.09})$		0.38	0.021 Ertl et al. 2004
56	Fe - сод. оленит	$(\text{Na}_{0.54}\text{Ca}_{0.14}\text{K}_{0.01}\square_{0.31})(\text{Al}_{2.15}\text{Fe}^{2+}_{0.78}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Ti}^{4+}_{0.01})(\text{Al}_{5.90}\text{Mg}_{0.10})(\text{Si}_{5.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{2.49}\text{O}_{0.51})(\text{O}_{0.99}\text{F}_{0.01})$	no	0.017	Cempirek et al. 2006
57	Li - сод. оленит	$(\text{Na}_{0.55}\text{Ca}_{0.08}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.36})(\text{Al}_{2.13}\text{Li}_{0.75}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\square_{0.11})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.34}\text{B}_{0.66})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.50}\text{O}_{0.26}\text{F}_{0.24})$		0.35	0.017 Ertl et al. 2007
58	«Лиддикоатит»	$(\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.27})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.13}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.03})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{6.02}\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{F}_{0.87}\text{OH}_{0.86}\text{O}_{0.27})$		1.40	0.025 Dunn et al. 1977
59	«Лиддикоатит»	$(\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.27})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.13}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.03})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{6.02}\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{F}_{0.87}\text{OH}_{0.86}\text{O}_{0.27})$		1.41	0.033 Nuber & Schmetzer 1981
60	«Лиддикоатит»	$(\text{Ca}_{0.48}\text{Na}_{0.41}\square_{0.11})(\text{Li}_{1.20}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}_{0.61})(\text{Al}_{5.94}\square_{0.06})(\text{Si}_{5.88}\square_{0.12}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.63}\square_{0.37})$		1.01	0.021 Aurisicchio et al. 1999
61		$(\text{Ca}_{0.48}\text{Na}_{0.41}\square_{0.11})(\text{Li}_{1.23}\text{Al}_{1.21}\text{Mn}_{0.61})(\text{Al}_{5.88}\square_{0.12})(\text{Si}_{5.88}\square_{0.12}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.60}\square_{0.40})$		1.02	0.025
62	Фторлиддикоатит	$(\text{Ca}_{0.57}\text{Na}_{0.29}\square_{0.14})(\text{Al}_{1.41}\text{Li}_{1.33}\text{Mn}^{2+}_{0.07}\square_{0.19})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.86}\text{B}_{0.14})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.76}\text{OH}_{0.24})$		0.94	0.017 Ertl et al. 2006
63		$(\text{Ca}_{0.50}\text{Na}_{0.34}\square_{0.16})(\text{Al}_{1.55}\text{Li}_{1.15}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.02}\square_{0.23})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.73}\text{B}_{0.27})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.56}\text{OH}_{0.44})$		0.74	0.015
64		$(\text{Ca}_{0.41}\text{Na}_{0.10}\square_{0.18})(\text{Al}_{1.62}\text{Li}_{1.09}\text{Mn}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\square_{0.23})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.69}\text{B}_{0.31})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.51}\text{OH}_{0.49})$		0.67	0.013
65		$(\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.30}\square_{0.24})(\text{Al}_{1.82}\text{Li}_{0.89}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\square_{0.27})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.56}\text{B}_{0.44})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.50}\text{F}_{0.50})$		0.49	0.013
66	Фторлиддикоатит	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Na}_{0.44}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.29}\text{Al}_{1.24}\text{Mn}^{2+}_{0.36}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$		1.04	0.018 Lussier et al. 2011
67		$(\text{Ca}_{0.56}\text{Na}_{0.35}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.46}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.11})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$		1.22	0.017
68		$(\text{Ca}_{0.52}\text{Na}_{0.39}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.07})(\text{Li}_{1.40}\text{Al}_{1.17}\text{Mn}^{2+}_{0.23}\text{Mg}_{0.10}\text{Fe}^{2+}_{0.10})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.59}\text{OH}_{0.41})$		1.19	0.018
69		$(\text{Ca}_{0.63}\text{Na}_{0.30}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.58}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.21}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.70}\text{OH}_{0.30})$		1.33	0.017
70		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.29}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.61}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.18}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.70}\text{OH}_{0.30})$		1.34	0.017
71		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.22}\text{Mn}^{2+}_{0.14}\text{Fe}^{2+}_{0.05})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$		1.30	0.016
72		$(\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.29}\text{Al}_{1.17}\text{Mn}^{2+}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.68}\text{OH}_{0.32})$		1.10	0.017
73		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.22}\text{Mn}^{2+}_{0.14}\text{Fe}^{2+}_{0.05})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$		1.14	0.017
74		$(\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.28}\text{Al}_{1.17}\text{Mn}^{2+}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.68}\text{OH}_{0.32})$		1.23	0.020
75		$(\text{Ca}_{0.51}\text{Na}_{0.41}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.36}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.75}\text{OH}_{0.25})$		1.34	0.022
76		$(\text{Ca}_{0.58}\text{Na}_{0.35}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.49}\text{Al}_{1.21}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.65}\text{OH}_{0.35})$		1.26	0.014
77		$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.23}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.68}\text{Al}_{1.26}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.67}\text{OH}_{0.33})$		1.20	0.016
78		$(\text{Ca}_{0.69}\text{Na}_{0.25}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.62}\text{Al}_{1.29}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.04})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$		1.20	0.016
79		$(\text{Ca}_{0.65}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{1.34}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$		1.25	0.017
80		$(\text{Ca}_{0.69}\text{Na}_{0.24}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.60}\text{Al}_{1.34}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mn}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.73}\text{OH}_{0.27})$		1.23	0.017

81		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.57}\text{Al}_{1.25}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.13}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.67}\text{OH}_{0.33})$	1.25	0.016	
82		$(\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.25}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.63}\text{Al}_{1.24}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.64}\text{OH}_{0.36})$	1.32	0.030	
83		$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.24}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.57}\text{Al}_{1.32}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.68}\text{OH}_{0.32})$	1.19	0.015	
84		$(\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.24}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.07})(\text{Li}_{1.62}\text{Al}_{1.29}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{2+}_{0.04})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$	1.25	0.016	
85		$(\text{Ca}_{0.61}\text{Na}_{0.32}\text{Pb}_{0.01})(\text{Li}_{1.61}\text{Al}_{1.14}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.63}\text{OH}_{0.37})$	1.42	0.018	
86		$(\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.27}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.65}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{2+}_{0.09}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.56}\text{F}_{0.43})$	1.35	0.018	
87		$(\text{Ca}_{0.61}\text{Na}_{0.31}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.07})(\text{Li}_{1.48}\text{Al}_{1.27}\text{Fe}^{2+}_{0.16}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.63}\text{OH}_{0.37})$	1.17	0.017	
88		$(\text{Ca}_{0.63}\text{Na}_{0.34}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.02})(\text{Li}_{1.52}\text{Al}_{1.20}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	1.27	0.015	
89	Россманиит	$(\square_{0.57}\text{Na}_{0.43})(\text{Li}_{0.71}\text{Al}_{2.17})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.92}\square_{0.08})\text{O}_{18}(\text{B}_{2.92}\square_{0.08}\text{O}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.10}\text{OH}_{0.83}\text{O}_{0.07})$	0.33	0.017	Selwey et al. 1998
90	Mn - сод. «оксироссманиит»	$(\square_{0.53}\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.01})(\text{Al}_{2.37}\text{Li}_{0.33}\text{Mn}^{2+}_{0.25}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Ti}^{4+}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.47}\text{Al}_{0.28}\text{B}_{0.25})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{2.85}\text{O}_{0.15})(\text{O}_{0.86}\text{OH}_{0.10}\text{F}_{0.04})$	0.139	0.017	Ertl et al. 2005
91		$(\square_{0.53}\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.01})(\text{Al}_{2.35}\text{Li}_{0.33}\text{Mn}^{2+}_{0.28}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Ti}^{4+}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.51}\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.24})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{2.80}\text{O}_{0.20})(\text{O}_{0.86}\text{OH}_{0.10}\text{F}_{0.04})$	0.136	0.017	
Название минерала		Кристаллохимическая формула	[Li/Mg] ^Y	R	Источник
92	Ферувит	$(\text{Ca}_{0.62}\text{Na}_{0.39}\square_{0.01})(\text{Fe}^{2+}_{1.53}\text{Mg}_{1.21}\text{Ti}^{4+}_{0.29}\text{Mn}_{0.01})(\text{Al}_{4.72}\text{Mg}_{0.82}\text{Fe}^{3+}_{0.34}\text{Fe}^{2+}_{0.12})_6(\text{Si}_{5.83}\text{Al}_{0.10})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$	no	0.016	Grice & Robinson 1989
93	Ферувит	$(\text{Ca}_{0.62}\text{Na}_{0.40})(\text{Fe}^{2+}_{1.26}\text{Mg}_{1.21}\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Mn}_{0.01})(\text{Al}_{4.72}\text{Mg}_{0.82}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Ti}^{4+}_{0.18})_6(\text{Si}_{5.77}\text{B}_{0.12}\text{Ti}^{4+}_{0.10})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.60}\square_{0.40})$	no	0.016	Grice & Ercitis 1993
94	Фторувит	$(\text{Ca}_{0.54}\text{Na}_{0.42}\square_{0.04})(\text{Mg}_{3.01}\text{Li}_{0.01})(\text{Al}_{5.46}\text{Mg}_{0.50}\text{Ti}^{4+}_{0.05})_6(\text{Si}_{5.99}\text{Ti}^{4+}_{0.01})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.62}\text{OH}_{0.33}\text{O}_{0.05})$	0.003	0.018	
95	Увит	$(\text{Ca}_{0.43}\text{Na}_{0.40}\square_{0.17})(\text{Mg}_{1.70}\text{Al}_{1.28}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.16}\text{Mg}_{0.78}\text{Cr}_{0.06})_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	no	0.018	Taylor et al. 1995
96	V - сод. фторувит	$(\text{Ca}_{0.81}\text{Na}_{0.17}\square_{0.02})(\text{Mg}_{2.92}\text{V}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{Li}_{0.02})(\text{Al}_{5.33}\text{Mg}_{0.67})_6(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.97}\text{OH}_{0.03})$	0.007	0.025	McDonald & Hawthorne 1995
97		$(\text{Ca}_{0.76}\text{Na}_{0.23}\square_{0.01})(\text{Mg}_{2.88}\text{V}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{Li}_{0.02})(\text{Al}_{5.33}\text{Mg}_{0.67})_6(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.97}\text{OH}_{0.03})$	0.007	0.022	
98		$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.29}\square_{0.01})(\text{Mg}_{2.84}\text{Li}_{0.08}\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Cr}_{0.01})(\text{Al}_{5.55}\text{Mg}_{0.45})_6(\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.27})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.84}\text{OH}_{0.16})$	0.028	0.021	
99		$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.21}\square_{0.02})(\text{Mg}_{2.79}\text{Li}_{0.11}\text{V}_{0.06}\text{Ti}_{0.03})(\text{Al}_{5.68}\text{Mg}_{0.32})_6(\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.74}\text{OH}_{0.26})$	0.039	0.020	
100		$(\text{Ca}_{0.60}\text{Na}_{0.37}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.77}\text{V}_{0.11}\text{Li}_{0.09}\text{Ti}_{0.02}\text{Cr}_{0.01})(\text{Al}_{5.57}\text{Mg}_{0.43})_6(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.78}\text{OH}_{0.22})$	0.032	0.022	
101		$(\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.26}\square_{0.02})(\text{Mg}_{2.69}\text{V}_{0.20}\text{Li}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.50}\text{Mg}_{0.50})_6(\text{Si}_{5.58}\text{Al}_{0.42})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.92}\text{OH}_{0.08})$	0.022	0.025	
102		$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.20}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.74}\text{V}_{0.13}\text{Li}_{0.08}\text{Ti}_{0.04}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.60}\text{Mg}_{0.40})_6(\text{Si}_{5.51}\text{Al}_{0.49})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.81}\text{OH}_{0.19})$	0.029	0.023	
103		$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.20}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.78}\text{V}_{0.12}\text{Li}_{0.06}\text{Ti}_{0.04}\text{Cr}_{0.01})(\text{Al}_{5.49}\text{Mg}_{0.51})_6(\text{Si}_{5.63}\text{Al}_{0.38})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.81}\text{OH}_{0.19})$	0.022	0.020	
104		$(\text{Ca}_{0.75}\text{Na}_{0.22}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.73}\text{V}_{0.16}\text{Li}_{0.07}\text{Ti}_{0.03}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.52}\text{Mg}_{0.48})_6(\text{Si}_{5.60}\text{Al}_{0.40})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.85}\text{OH}_{0.15})$	0.026	0.020	
105	Ферувит	$(\text{Ca}_{0.48}\text{Na}_{0.49}\text{K}_{0.01}\square_{0.02})(\text{Mg}_{1.35}\text{Fe}^{2+}_{0.94}\text{Fe}^{3+}_{0.49}\text{Ti}_{0.20})(\text{Al}_{4.58}\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}^{3+}_{0.62})_6(\text{Si}_{5.99}\text{Al}_{0.01})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.64}\text{OH}_{0.18}\text{F}_{0.18})$	no	0.013	Camara et al. 2002

Таблица П1.2. Основные структурные параметры Li-Al – турмалинов

Обр.	Структурные параметры, Å								Источник	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>X-O_{cp}</i>	<i>Y-O_{cp}</i>	<i>Z-O_{cp}</i>	<i>B-O_{cp}</i>	<i>T-O_{cp}</i>	<i>Y-O_{cp} / Z-O_{cp}</i>		
1	16.000(2)	7.170(1)	2.712	2.002	1.972	no	1.663	1.02	Ito & Sadagana 1951	
2	15.838(2)	7.103(1)	2.670	2.018	1.905	no	1.617	1.06	Donnay et al. 1972	
3	15.803(1)	7.086(1)	2.677	1.969	1.898	1.373	1.619	1.04	Горская и др. 1982	
4	15.916(2)	7.130(1)	2.676	2.040	1.909	1.372	1.620	1.07	Nuber & Schmetzer 1984	
5	15.901(2)	7.121(1)	2.680	2.061	1.907	no	1.620	1.08	Горская 1989	
6	15.846(1)	7.119(1)	2.670	1.980	1.895	no	1.616	1.04	Grice & Ercitis 1993	
7	15.887(2)	7.150(1)	2.670	2.055	1.910	no	1.617	1.08	Белоконева и др. 1993	
8	15.932(2)	7.135(1)	2.666	2.045	1.910	1.374	1.625	1.07	Burns et al. 1994	
9	15.928(1)	7.137(2)	2.669	2.046	1.909	1.375	1.623	1.07		
10	15.938(7)	7.133(5)	2.675	2.048	1.908	1.374	1.624	1.07		
11	15.872(2)	7.138(4)	2.668	2.040	1.905	1.371	1.619	1.07		
12	15.882(7)	7.123(5)	2.668	2.036	1.904	1.389	1.618	1.07		
13	15.926(7)	7.106(4)	2.674	2.043	1.906	1.375	1.620	1.07		
14	15.802(3)	7.121(1)	2.664	2.014	1.902	1.369	1.615	1.06		
15	15.854(2)	7.106(1)	2.667	2.003	1.908	1.377	1.621	1.05		
16	15.818(2)	7.087(1)	2.602	1.992	1.904	1.370	1.617	1.05		McDonald et al. 1995
17	15.805(2)	7.084(1)	2.603	1.988	1.903	1.370	1.616	1.04		Camara et al. 2002
18	15.921(3)	7.137(2)	2.679	2.036	1.911	1.376	1.619	1.07		
19	15.9158(2)	7.1201(1)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07	Ertl et al. 2004	
20	15.8232(7)	7.0960(4)	2.666	1.996	1.906	1.374	1.616	1.05	Bosi et al. 2005	
21	15.9055(6)	7.1270(3)	2.674	2.035	1.908	1.375	1.619	1.07		
22	15.9137(6)	7.1302(3)	2.675	2.038	1.909	1.376	1.620	1.07		
23	15.9243(5)	7.1323(3)	2.676	2.040	1.909	1.376	1.620	1.07		
24	15.9303(6)	7.1341(3)	2.682	2.039	1.910	1.376	1.621	1.07		
25	15.9398(6)	7.1363(3)	2.685	2.041	1.911	1.376	1.620	1.07		
26	15.9461(5)	7.1380(3)	2.688	2.042	1.911	1.376	1.621	1.07		
27	15.8468(6)	7.1058(3)	2.670	2.007	1.907	1.375	1.617	1.05		Bosi et al. 2005
28	15.8528(8)	7.1083(5)	2.671	2.011	1.906	1.376	1.617	1.06		
29	15.8801(6)	7.1169(3)	2.671	2.023	1.907	1.376	1.619	1.06	Ertl et al. 2008	
30	15.777(1)	7.086(1)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
31	15.8063(16)	7.0923(7)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		Lussier et al. 2008
32	15.8402(16)	7.1015(13)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
33	15.8375(18)	7.0996(10)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
34	15.9224(3)	7.1250(3)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		Ertl et al. 2010
35	15.9096(3)	7.1235(2)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
36	15.8304(3)	7.0968(3)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
37	15.8405(3)	7.1016(2)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
38	15.8775(3)	7.1169(3)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
39	15.8111(4)	7.0892(4)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
40	15.8560(3)	7.1079(1)	2.674	2.011	1.907	1.372	1.618	1.05	Gatta et al. 2012	
41	15.8887(2)	7.1202(1)	2.670	2.007	1.907	1.375	1.617	1.05	Ertl et al. 2012	
42	15.9107(1)	7.1267(1)	2.671	2.011	1.906	1.376	1.617	1.06		
43	15.8430(1)	7.1051(1)	2.671	2.023	1.907	1.376	1.619	1.06		
44	15.8933(2)	7.1222(1)	2.671	2.030	1.908	1.377	1.619	1.06		
45	15.9083(6)	7.1229(3)	2.677	2.036	1.907	1.379	1.620	1.07		

46	15.809(2)	7.089(1)	2.674	1.984	1.906	1.373	1.616	1.04	Novak et al. 2013
47	15.7395(2)	7.0656(2)	2.652	1.957	1.905	1.372	1.610	1.03	Ertl et al. 1997
48	15.731(3)	7.0638(9)	2.647	1.957	1.902	1.371	1.609	1.03	Hughes et al. 2000
49	15.792(1)	7.0878(1)	2.676	1.969	1.906	1.372	1.617	1.03	Schreyer et al. 2002
50	15.9466(3)	7.1384(3)	2.683	2.050	1.908	1.374	1.624	1.07	Ertl et al. 2003
51	15.941(1)	7.136(1)	2.684	2.045	1.910	1.376	1.622	1.07	
52	15.9238(4)	7.1822(2)	2.682	2.010	1.926	1.374	1.620	1.04	Ertl et al. 2003
53	15.9149(3)	7.1757(2)	2.682	2.006	1.926	1.373	1.619	1.04	
54	15.938(1)	7.136(1)	2.754	2.019	1.913	1.374	1.624	1.06	Ertl et al. 2004
55	15.9158(1)	7.1201(1)	2.754	2.019	1.913	1.374	1.624	1.06	Ertl et al. 2004
56	15.8838(3)	7.1056(2)	2.686	1.992	1.910	1.373	1.626	1.04	Cempirek et al. 2006
57	15.938(1)	7.136(1)	2.754	2.019	1.913	1.374	1.624	1.06	Ertl et al. 2007
58	15.867(4)	7.135(4)	2.645	2.045	1.906	1.372	1.620	1.07	Dunn et al. 1977
59	15.875(1)	7.126(1)	2.646	2.044	1.908	1.378	1.620	1.07	Nuber & Schmetzer 1981
60	15.880(1)	7.118(1)	2.645	2.045	1.906	1.372	1.620	1.07	Auriscchio et al. 1999
61	15.882(2)	7.115(1)	2.644	2.043	1.907	1.374	1.619	1.07	
62	15.8322(3)	7.1034(3)	2.649	2.020	1.904	1.376	1.618	1.06	Ertl et al. 2006
63	15.8204(3)	7.0955(2)	2.639	2.011	1.904	1.374	1.617	1.06	
64	15.8119(3)	7.0925(2)	2.644	2.004	1.904	1.374	1.616	1.05	
65	15.8095(9)	7.0941(8)	2.652	1.996	1.906	1.375	1.614	1.05	
66	15.8636(16)	7.1119(9)	2.641	2.037	1.905	1.377	1.617	1.07	Lussier et al. 2011
67	15.8529(13)	7.1101(8)	2.635	2.033	1.905	1.377	1.617	1.07	
68	15.8548(14)	7.1099(8)	2.638	2.032	1.905	1.376	1.617	1.07	
69	15.8456(12)	7.1066(7)	2.633	2.032	1.905	1.377	1.617	1.07	
70	15.8418(17)	7.1044(10)	2.632	2.032	1.904	1.377	1.617	1.07	
71	15.8363(15)	7.1040(9)	2.629	2.030	1.904	1.375	1.617	1.07	
72	15.8675(13)	7.1135(8)	2.644	2.041	1.905	1.376	1.618	1.07	
73	15.853(7)	7.120(4)	2.640	2.037	1.905	1.377	1.618	1.07	
74	15.8449(15)	7.1053(9)	2.636	2.029	1.905	1.376	1.617	1.07	
75	15.8248(16)	7.0993(9)	2.627	2.025	1.905	1.376	1.615	1.06	
76	15.8307(10)	7.1013(6)	2.626	2.026	1.904	1.377	1.617	1.06	
77	15.8337(12)	7.1023(7)	2.629	2.026	1.904	1.376	1.617	1.06	
78	15.8293(11)	7.1003(6)	2.626	2.025	1.904	1.376	1.617	1.06	
79	15.8343(11)	7.1012(7)	2.628	2.026	1.905	1.378	1.617	1.06	
80	15.8303(11)	7.1017(6)	2.625	2.026	1.904	1.376	1.617	1.06	
81	15.8399(11)	7.1030(6)	2.631	2.026	1.905	1.378	1.617	1.06	
82	15.8306(16)	7.0999(9)	2.626	2.024	1.904	1.375	1.617	1.06	
83	15.8299(13)	7.1009(7)	2.626	2.026	1.904	1.377	1.617	1.06	
84	15.8286(14)	7.1012(8)	2.627	2.026	1.904	1.375	1.617	1.06	
85	15.8438(14)	7.1043(8)	2.630	2.030	1.905	1.378	1.617	1.07	
86	15.8368(11)	7.1014(6)	2.629	2.028	1.904	1.377	1.617	1.07	
87	15.8333(14)	7.1025(8)	2.627	2.029	1.904	1.376	1.617	1.07	
88	15.8404(13)	7.1039(7)	2.630	2.030	1.904	1.376	1.617	1.07	
89	15.770(2)	7.085(1)	2.678	1.966	1.904	1.371	1.614	1.03	Selwey et al. 1998
90	15.8031(3)	7.0877(3)	2.687	1.962	1.908	1.372	1.6189	1.03	Ertl et al. 2005
91	15.8171(3)	7.0935(3)	2.690	1.964	1.910	1.373	1.6199	1.03	
92	16.012(2)	7.245(2)	2.654	2.055	1.944	1.374	1.622	1.06	Grice & Robinson 1989
93	16.000(2)	7.248(2)	2.654	2.055	1.944	1.375	1.622	1.06	Grice &
94	15.973(3)	7.213(2)	2.651	2.050	1.929	1.377	1.623	1.06	Ercitis 1993

95	15.917(2)	7.189(1)	2.661	2.003	1.930	1.374	1.621	1.04	Taylor et al. 1995
96	15.949(1)	7.188(1)	2.631	2.048	1.924	1.376	1.624	1.06	McDonald & Hawthorne 1995
97	15.950(2)	7.174(1)	2.634	2.045	1.921	1.375	1.625	1.06	
98	15.940(1)	7.177(1)	2.636	2.047	1.920	1.375	1.624	1.07	
99	15.940(1)	7.183(1)	2.631	2.043	1.919	1.373	1.627	1.06	
100	15.938(2)	7.179(1)	2.645	2.038	1.922	1.377	1.623	1.06	
101	15.959(1)	7.175(1)	2.637	2.045	1.922	1.375	1.627	1.06	
102	15.955(1)	7.170(1)	2.636	2.047	1.920	1.376	1.627	1.07	
103	15.958(2)	7.180(1)	2.636	2.047	1.922	1.375	1.627	1.07	
104	15.957(1)	7.175(1)	2.634	2.046	1.921	1.377	1.628	1.07	
105	16.017(2)	7.256(2)	2.662	2.055	1.944	1.377	1.622	1.06	Camara et al. 2002

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Характеристика объектов исследования

Таблица П2.1. Объекты исследования: Li – содержащие турмалины из различных месторождений

Образец		Описание кристаллов	Поступление
Восточный Памир, Рангульское пегматитовое поле (жила Мика)			
1	T-7 ¹	Вытянутый призматический кристалл зеленого цвета (длина до 1 см).	А.А. Золотарёв (СПбГУ, Институт Наук о Земле, кафедра минералогии)
2	T-14 ¹	Утолщенный призматический кристалл, обладающий зональностью (диаметр до 1 см): центр – розового цвета, кайма - темно-синего цвета. Исследовалась кайма кристалла.	
3	T-17 ¹	Утолщенный призматический кристалл, обладающий зональностью (диаметр до 1 см): центр – розового цвета, кайма - темно-синего цвета. Исследовалась центральная часть кристалла.	
Сангиленское нагорье, Тува (скаполитовая жила на участке Надежда)			
4	297_20	Прозрачное зерно однородного желтого цвета.	Л.Г. Кузнецова (Институт геохимии СО РАН, Иркутск)
5	297_4	Зональный прозрачный кристалл: светло-желтая середина, бледно-зеленая переходная зона и темно-зеленая кайма.	
6	Z-1	Прозрачное зерно желтого цвета неправильной формы.	
7	Z-2	Зональный прозрачный кристалл: медово-желтый центр, бледно-зеленая переходная зона и темно-зеленая кайма. Исследовалась центральная часть.	
8	ТС-496	Зональный прозрачный кристалл: светло-желтая середина, бледно-зеленая переходная зона и темно-зеленая кайма. Исследовалось желтое зерно из центральной части.	
9	ТС-297 ¹	Зональный прозрачный кристалл: темно-желтая середина, бледно-зеленая переходная зона и светло-желтый край. Исследовалось желтое зерно из центральной части.	
10	ТС-697 ¹	Зональный прозрачный кристалл: желтая середина, бледно-зеленая переходная зона и темно-зеленая кайма. Исследовалось зерно из темно-зеленой каймы.	
¹ - уточнены кристаллические структуры.			

Таблица П2.2. Объекты исследования: Li-Al – турмалины с оптическими аномалиями из различных месторождений

Образец		Описание кристаллов ¹	Поступление
Восточный Памир, Рангульское пегматитовое поле (жила Приятная)			А.А. Золотарёв (СПбГУ, Институт Наук о Земле, кафедра минералогии)
1	Пр-П 52/1	Полихромный прозрачный, слабо трещиноватый кристалл призматического габитуса (диаметр 1 см). Центр – медово-желтый до бурого, кайма – бледно-розового цвета.	
2	П-7/1	Прозрачный кристалл призматического габитуса (диаметр 2 мм), однородного буро-зеленого цвета.	
3	Пр-П 10/1	Полихромный прозрачный кристалл (диаметр 1 см): центр – розового цвета, переходная зона – бледно-розовая, кайма – светло-зеленая.	
4	П-9	Прозрачный полихромный кристалл (диаметр 1 см): центр – бледно-желтого, кайма – коричневого цвета.	
Восточный Памир, Рангульское пегматитовое поле (жила Малыш)			
5	МШ- П6/1	Кристалл однородного бледно-голубого цвета, призматического габитуса (диаметр 1 см).	
Восточный Памир, Рангульское пегматитовое поле (жила Мика)			
6	МП 2/1	Зональный кристалл (диаметр 1.5 см): центр – розового, кайма – темно-синего цвета. Изготовлены шлифы толщиной 1.5 мм; исследовалась кайма.	
7	МП 2/2		
8	М-1	Полихромный прозрачный кристалл (диаметр 9 мм): темно-розовая середина, промежуточная зона – буро-зеленая, кайма – темно-зеленая.	
9	М-2	Полихромный прозрачный кристалл (диаметр 6 мм): темно-розовая середина, промежуточная зона – бледно-розовая, кайма – темно-синяя.	
Восточный Памир, Рангульское пегматитовое поле (жила Студенческая)			
10	СТ-П5/1	Прозрачный полихромный кристалл (диаметр 5 мм): светло-зеленая середина, голубая – периферия.	
Бразилия, штат Параиба			
11	Бр-П1/1	Прозрачный кристалл призматического габитуса (диаметр 3 мм), однородного голубого цвета, слабо трещиноватый.	
Центральное Забайкалье, Малханское пегматитовое поле (жила Орешная)			
12	ОР-Б5/1	Прозрачный кристалл однородного светло-желтого цвета, призматического габитуса (диаметр 4 мм).	

13	Б-1	Прозрачный трещиноватый кристалл с продольной зональностью (диаметр 1.5 см): переход цвета от бесцветной части к коричневой до буро-желтой.	Е.В. Баданина (СПбГУ, Институт Наук о Земле, кафедра геохимии)
Центральное Забайкалье, Малханское пегматитовое поле (жила Моховая)			
14	ЗБ/2Б ²	Прозрачный кристалл, слабо трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 4 мм): центр – бледно-розовый, периферия – интенсивно розового цвета.	
15	ЗБ/1А	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 7 мм): центр – бледно-розовый, периферия – темно розового цвета.	
16	ЗБ-3	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 9 мм): центр – розовый, периферия – зеленого цвета.	
17	ЗБ-5	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 2 см): центр – розовый, периферия – травяно-зеленого цвета.	
18	ЗБ-7	Прозрачный кристалл, слабо трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 5 мм): центр – розовый, периферия – светло-зеленого цвета. Исследовалась центральная часть.	
19	ЗБ-9	Прозрачный кристалл, слабо трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 7 мм): центр – розовый, светло-зеленая тонкая кайма.	
20	ЗБ-10	Прозрачный кристалл, трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 9 мм): центр – розовый, периферия – светло-зеленого цвета.	
21	ЗБ-12	Прозрачный кристалл (диаметр 4 мм) однородного буро-зеленого цвета.	
22	ЗБ-14	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 1.8 см): центр – бледно-розовый, периферия – светло - розового цвета.	
23	ЗБ-15	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 2.2 см): центр – бледно-голубой, периферия – зеленого цвета.	
24	ЗБ-16	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с продольной цветовой зональностью (диаметр 1.9 см): от светло-желтого до розового цвета.	
25	ЗБ-17	Прозрачный кристалл (диаметр 1 см), слабо трещиноватый однородного желтого цвета.	
26	ЗБ-19	Прозрачный кристалл, сильно трещиноватый с цветовой зональностью (диаметр 1.9 см): центр – бледно-розовый, периферия – розового цвета.	
27	ЗБ-22	Прозрачный кристалл (диаметр 5 мм), слабо трещиноватый однородного желтого цвета.	
28	ЗБ-23	Прозрачный кристалл (диаметр 5 мм), слабо трещиноватый однородного розового цвета.	

¹ – кристаллы распиливали на сечения толщиной до 0.5 мм перпендикулярно кристаллографической оси *c*; ² - измерения проводили в шести сечениях (образцы S3, S2, S4, S1, S6, S5), выпиленных из одного кристалла (шаг ~0.5 мм). Для образцов S1, S6, S5 уточнены кристаллические структуры в пр. гр. симметрии *R3m*, *Cm* и *R1*.

Таблица П2.3. Места проведения химических анализов и использованное оборудование

Лаборатория	Оборудование	Аналитик	Образец (табл. П2.1, П2.2)
Микрозондовый анализ			
Лестерский университет, Англия	JEOL SXA-8600S, Япония, с волновыми спектрометрами	А.Н. Зайцев, Р. Вилсон	T-14, T-17 ¹ , T-7
Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия	JCXA-733, JEOL Ltd, Япония, с волновыми спектрометрами	Л.Н. Матвеева	297_20, 297_4
Минералогический институт Гейдельбергского университета, Гейдельберг, Германия	Самеса SX-51 с волновыми спектрометрами	А.Н. Зайцев	ТС-496, ТС-697
Музей естественной истории, Лондон, Великобритания	Самеса SX-50 с волновыми спектрометрами	А.Н. Зайцев	Z-1, Z-2
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт- Петербург, Россия	АТВ-55 Япония, с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром LINK AN 10000/85S, Англия	М.Р. Павлов	ТС-496, ТС-697
ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ	Самеса SX-50 с волновыми спектрометрами	Ю.Л. Крецер	ЗБ/2Б (S3, S2, S4, S1, S6, S5)
Классический метод «мокрая химия»			
Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия	–	Г.А. Погудина	ТС-297
Фотометрия пламени (содержание Li⁺)			
ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ	–	С.Н. Зимина	T-14, T-17 ¹
Институт геохимии СО РАН, Иркутск, Россия	–	Л.Г. Кузнецова	297_4
Масс-спектрометрия вторичных ионов (содержание H⁺, Li⁺, B³⁺)			
Минералогический институт Гейдельбергского университета, Гейдельберг, Германия	Самеса IMS 3f ионный микроанализатор	А.Н. Зайцев	ТС-496, ТС-697
ICP с лазерной абляции (содержание Li⁺ и возможных микропримесей)			

Музей естественной истории, Лондон, Великобритания	Плазменный масс-спектрометр Thermo Elemental PQ3 + S, лазер New Wave UP213AI	Т. Джеффриес, А.Н. Зайцев	Z-1
Потенциометрическое титрование (сод. В)			
ООО МЕХАНОБР ИНЖИНИРИНГ АНАЛИТ	–	С.Н. Зимина	T-14, T-17 ¹
Институт Химии Силикатов РАН, лаборатория аналитической и неорганической химии	–	М.П. Семенов	T-14, T-17 ¹
¹ – для образца на основе структурных данных были рассчитаны структурные деформации.			

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

**Координаты, температурные факторы и заселенности позиций в структурах
исследованных турмалинов**

Таблица ПЗ.1. Заселенности позиций, координаты атомов и температурные факторы в
структурах фторсодержащих эльбаитов (обр. Т-17, Т-14, Т-7) (пр. гр. $R3m$)

Образец	Позиция	Заселённость, $apfu^1$	x/a	y/b	z/c	$U_{экв/изо}^{2 \times}$ 100, Å^{-2}	
Т-17	X	3a	$Na_{0.68}Ca_{0.22}\square_{0.10}$	0	0	0.2358(4)	1.37(5)
Т-14			$Na_{0.89}Ca_{0.03}K_{0.01}\square_{0.07}$	0	0	0.2344(5)	2.12(8)
Т-7			$Na_{0.97}Ca_{0.03}$	0	0	0.2357(8)	2.40(1)
Т-17	Y	9b	$Li_{0.52}Al_{0.48}$	0.1230(1)	1/2x	0.6362(3)	0.42(4)
Т-14			$Al_{0.36}Li_{0.35}Fe_{0.29}$	0.12417(8)	1/2x	0.6284(2)	1.02(3)
Т-7			$Li_{0.38}Al_{0.34}(Fe + Mn)_{0.28}$	0.1241(1)	1/2x	0.6275(3)	0.69(4)
Т-17	Z	18c	$Al_{0.97}Mn_{0.03}$	0.29677(5)	0.25990(5)	0.6102(1)	0.57(2)
Т-14			$Al_{0.99}Fe_{0.01}$	0.29778(6)	0.26092(6)	0.6114(1)	0.83(2)
Т-7			$Al_{1.0}$	0.29751(8)	0.26082(8)	0.6116(2)	0.46(3)
Т-17	B	9b	B	0.1090(1)	2x	0.4546(4)	0.60(7)
Т-14			B	0.1097(1)	2x	0.4561(5)	0.98(9)
Т-7			B	0.1090(2)	2x	0.4550(8)	0.44(1)
Т-17	Si	18c	Si	0.19186(4)	0.18986(4)	0	0.43(2)
Т-14			Si	0.19195(5)	0.18998(5)	0	0.75(2)
Т-7			Si	0.19191(7)	0.18997(7)	0	0.38(3)
Т-17	W1 (O1)	3a	$OH_{0.64}\square_{0.36}^3$	0	0	0.772(3)	2.0(3)
Т-14			$OH_{0.43}\square_{0.57}^3$	0	0	0.784(5)	3.9(1)
Т-7			$OH_{0.40}\square_{0.60}^3$	0	0	0.762(1)	2.1(5)
Т-17	W2	9b	$F_{0.12}\square_{0.88}$	0.022(1)	1/2x	0.801(3)	0.5(5)
Т-14			$F_{0.19}\square_{0.81}$	0.028(2)	1/2x	0.787(3)	0.7(2)
Т-7			$F_{0.20}\square_{0.80}$	0.024(1)	1/2x	0.798(2)	0.5(5)
Т-17	O(2)	9b	O	0.06012(9)	2x	0.4870(4)	1.43(7)
Т-14			O	0.0607(1)	2x	0.4848(5)	1.98(9)
Т-7			O	0.0610(2)	2x	0.4850(7)	1.7(1)
Т-17	V O(3)	9b	OH^3	0.2659(2)	1/2x	0.5086(3)	1.22(7)
Т-14			OH^3	0.2690(2)	1/2x	0.5096(4)	1.19(7)
Т-7			OH^3	0.2698(2)	1/2x	0.5100(6)	0.9(1)
Т-17	O(4)	9b	O	0.09310(9)	2x	0.0744(3)	0.86(6)
Т-14			O	0.0929(1)	2x	0.0718(4)	1.09(7)
Т-7			O	0.0931(2)	2x	0.0714(5)	0.7(1)
Т-17	O(5)	9b	O	0.1860(2)	1/2x	0.0964(3)	0.88(6)
Т-14			O	0.1865(2)	1/2x	0.0948(4)	1.05(7)
Т-7			O	0.1859(3)	1/2x	0.0932(6)	0.7(1)
Т-17	O(6)	18c	O	0.1951(1)	0.1847(1)	0.7751(2)	0.69(5)
Т-14			O	0.1970(1)	0.1868(1)	0.7758(3)	0.96(5)
Т-7			O	0.1973(2)	0.1867(2)	0.7759(4)	0.58(8)
Т-17	O(7)	18c	O	0.2862(1)	0.2857(1)	0.0793(2)	0.59(4)
Т-14			O	0.2854(1)	0.2856(1)	0.0809(3)	0.89(5)
Т-7			O	0.2857(2)	0.2858(2)	0.0805(4)	0.54(8)
Т-17	O(8)	18c	O	0.2096(1)	0.2702(1)	0.4398(2)	0.72(4)

T-14		O	0.2097(1)	0.2703(1)	0.4416(3)	1.00(6)
T-7		O	0.2097(2)	0.2703(2)	0.4412(4)	0.68(8)
T-17	H	9b H	0.251	1/2x	0.398	5.4(7)
T-14		H	0.274(5)	1/2x	0.386(9)	4.2(9)
T-7		H	0.281	1/2x	0.395	3.5(2)

¹ - стандартная ошибка определения доли элемента в позиции ≤ 0.01 *apfu*;
² - $U_{\text{эКВ}} = 1/3[U_{11}(a^1)^2a^2 + \dots 2U_{23}b^1c^1b\text{ccos}\alpha]$; ³ - заселенность позиций V и W
одновалентными анионами подтверждена анализом баланса валентностей (таблица 5).

Таблица ПЗ.2. Заселенности позиций, координаты атомов и температурные факторы в структуре Li – содержащего увита (обр. ТС-297) (пр. гр. *R3m*)

Позиция	Заселенность, <i>apfu</i> ¹	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U^2_{\text{эКВ/ИЗО}} \times 100, \text{ \AA}^{-2}$
X	3a Ca _{0.77} Na _{0.23}	0	0	0.2303(1)	1.12(1)
Y	9b Mg _{0.83} Li _{0.17}	0.12522(6)	0.06261	0.6302(1)	0.50(2)
Z	18c Al _{0.99} Fe _{0.01}	0.29750(3)	0.26085(3)	0.61354(7)	0.48(1)
V	9b V	0.10963(7)	0.21926	0.4534(3)	0.49(4)
Si	18c Si _{0.99} Ti _{0.01}	0.19214(2)	0.19046(2)	0	0.39(1)
W1 (O1)	3a O _{0.23}	0	0	0.767(2)	0.8(1) ³
W2	3a F _{0.77}	0	0	0.7868(7)	1.45(6)
O(2)	9b O	0.06055(5)	0.1211	0.4729(2)	0.71(3)
V3 (O3)	9b OH	0.2703(1)	0.13515	0.5117(2)	0.67(3)
O(4)	9b O	0.09209(5)	0.18418	0.0732(2)	0.77(3)
O(5)	9b O	0.1824(1)	0.0912	0.0932(2)	0.70(3)
O(6)	18c O	0.19666(7)	0.18775(6)	0.7777(1)	0.56(2)
O(7)	18c O	0.28510(6)	0.28472(6)	0.0832(1)	0.52(2)
O(8)	18c O	0.21012(6)	0.27084(7)	0.4434(1)	0.62(2)
H	9b H	0.2815	0.14075	0.3966	5.0 ³

¹ - стандартная ошибка определения доли элемента в позиции ≤ 0.01 *apfu*; ² - $U_{\text{эКВ}} = 1/3[U_{11}(a^1)^2a^2 + \dots 2U_{23}b^1c^1b\text{ccos}\alpha]$; ³ - для этих позиций использовались температурные факторы в изотропном приближении.

Таблица ПЗ.3. Заселенности позиций, координаты атомов и температурные факторы в структуре кальциевого Li-Al – турмалина (обр. ТС-697) (пр. гр. *R3m*)

Позиция	Заселенность, <i>apfu</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U^1_{\text{эКВ/ИЗО}} \times 100, \text{ \AA}^{-2}$
X	3a Ca _{0.62} Na _{0.32} □ _{0.06}	0	0	0.2289(3)	1.30(3)
Y	9b Al _{0.36} Li _{0.33} Fe _{0.22} Mg _{0.08} Ti _{0.01}	0.12379(8)	0.06190	0.6319(2)	0.44(3)
Z	18c Al _{1.00}	0.29735(5)	0.26050(5)	0.6113(1)	0.52(2)
V	9b V _{1.00}	0.1094(1)	0.2188	0.4533(5)	0.58(7)
Si	18c Si _{1.00}	0.19223(4)	0.19026(4)	0	0.44(2)
W1 (O1)	3a OH _{0.05}	0.0329(12)	0.0165	0.797(2)	1.00(3)

W2	9b	F _{0.84}	0	0	0.7861(13)	3.30(3)
O2	9b	O _{1.00}	0.0600(1)	0.1200	0.4784(4)	1.51(7)
V (O3)	9b	OH _{0.76} O _{0.24}	0.2702(2)	0.1351	0.5097(3)	0.84(6)
O(4)	9b	O _{1.00}	0.0921(1)	0.1842	0.0727(3)	0.87(6)
O(5)	9b	O _{1.00}	0.1840(2)	0.0920	0.0947(3)	0.87(6)
O(6)	18c	O _{1.00}	0.1968(1)	0.1868(1)	0.7754(2)	0.67(5)
O(7)	18c	O _{1.00}	0.2859(1)	0.2857(1)	0.0813(2)	0.60(4)
O(8)	18c	O _{1.00}	0.2097(1)	0.2702(1)	0.4408(3)	0.69(5)
H	9b	H _{1.00}	0.252	0.126	0.415	4.00
¹ - $U_{\text{эКВ}} = 1/3[U_{11}(a^1)^2a^2 + \dots 2U_{23}b^1c^1bccos \alpha]$.						

Таблица ПЗ.4. Заселенности позиций, координаты атомов и температурные факторы в структурах двусосных Li-Al – турмалинов (образцы: S1 - верхняя, S6 – средняя, S5 - нижняя линии, соответственно) (пр. гр. *R3m*)

Позиция	Заселенность, <i>apfu</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^{-2}$	
X	3a	Ca _{0.79(2)} Na _{0.21(2)}	0	0	0.23764(18)	0.0165(4)
		Ca _{0.81(2)} Na _{0.19(2)}	0	0	0.2381(2)	0.0186(5)
		Ca _{0.53(2)} Na _{0.47(2)}	0	0	0.23855(17)	0.0108(4)
Y	9b	Li _{0.502(9)} Al _{0.498(9)}	0.12400(11)	x/2	0.6343(2)	0.0084(5)
		Li _{0.515(9)} Al _{0.485(9)}	0.12413(12)	x/2	0.6339(2)	0.0079(5)
		Li _{0.551(7)} Al _{0.449(7)}	0.12432(11)	x/2	0.6349(2)	0.0068(4)
Z	18c	Al _{1.00}	0.29679(4)	0.25969(4)	0.61176(10)	0.00512(14)
		Al _{1.00}	0.29675(4)	0.25965(4)	0.61145(12)	0.00528(16)
		Al _{1.00}	0.29680(4)	0.25967(4)	0.61180(9)	0.00578(11)
B	9b	B _{1.00}	0.10906(9)	2x	0.4548(4)	0.0054(4)
		B _{1.00}	0.10898(11)	2x	0.4544(4)	0.0055(4)
		B _{1.00}	0.10909(10)	2x	0.4553(3)	0.0062(3)
T	18c	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19212(3)	0.19013(3)	0	0.00356(16)
		Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.19210(3)	0.19012(4)	0	0.00332(19)
		Si _{0.95(1)} B _{0.05(1)}	0.19208(3)	0.19004(3)	0	0.00393(13)
O1 W (F) ¹	3a	F _{0.98(2)}	0	0	0.7892(7)	0.052(2)
		F _{0.93(2)}	0	0	0.7877(7)	0.049(2)
		F _{0.77}	0	0	0.8219(6)	0.037(2)
O(2)	9b	O _{1.00}	0.05982(8)	2x	0.4810(3)	0.0167(4)
		O _{1.00}	0.05972(8)	2x	0.4801(4)	0.0159(5)
		O _{1.00}	0.05959(7)	2x	0.4804(3)	0.0163(4)
O(3)	9b	O _{1.00}	0.26907(16)	x/2	0.5094(3)	0.0096(3)
		O _{1.00}	0.26893(18)	x/2	0.5101(3)	0.0099(4)
		O _{1.00}	0.26944(16)	x/2	0.5100(3)	0.0101(3)
O(4)	9b	O _{1.00}	0.09223(7)	2x	0.0748(3)	0.0074(3)
		O _{1.00}	0.09230(8)	2x	0.0750(3)	0.0080(4)
		O _{1.00}	0.09223(7)	2x	0.0748(2)	0.0079(3)
O(5)	9b	O _{1.00}	0.18395(14)	x/2	0.0966(2)	0.0078(3)
		O _{1.00}	0.18399(16)	x/2	0.0964(3)	0.0083(4)
		O _{1.00}	0.18372(14)	x/2	0.0959(2)	0.0086(3)

O(6)	18c	O _{1.00}	0.19606(9)	0.18617(10)	0.7758(2)	0.0067(2)
		O _{1.00}	0.19596(10)	0.18618(11)	0.7758(2)	0.0072(3)
		O _{1.00}	0.19603(9)	0.18608(9)	0.77598(16)	0.0073(2)
O(7)	18c	O _{1.00}	0.28600(9)	0.28539(9)	0.08139(17)	0.0059(2)
		O _{1.00}	0.28594(10)	0.28535(10)	0.08155(19)	0.0059(3)
		O _{1.00}	0.28604(9)	0.28522(8)	0.08147(15)	0.0067(2)
O(8)	18c	O _{1.00}	0.20937(9)	0.26982(10)	0.44136(19)	0.0068(2)
		O _{1.00}	0.20955(11)	0.26990(10)	0.4413(2)	0.0067(3)
		O _{1.00}	0.20951(9)	0.27013(9)	0.44175(18)	0.00751(19)
H	9b	H _{1.00}	0.20937(9)	0.26982(10)	0.44136(19)	0.0068(2)
		H _{1.00}	0.20955(11)	0.26990(10)	0.4413(2)	0.0067(3)
		H _{1.00}	0.20951(9)	0.27013(9)	0.44175(18)	0.00751(19)

¹ - в структуре турмалина S5 позиция расщеплена на две: W(O1) (F) + W(O1) (OH, O²⁻): (0.033, 1/2x, 0.813) (OH⁻, O²⁻)_{0.12}.

Таблица ПЗ.5. Заселенности позиций, координаты атомов и температурные факторы в структурах двусных Li-Al – турмалинов (образцы: S1 - верхняя, S6 – средняя, S5 - нижняя линии, соответственно) (пр. гр. *Cm*)

Позиция	Заселенность, <i>apfu</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{экв}, Å⁻²</i>
X1	Ca _{0.59(1)} Na _{0.41(1)}	0	0	0.23813(12)	0.0136(2)
	Ca _{0.67(1)} Na _{0.33(1)}	0	0	0.23827(12)	0.0153(2)
	Ca _{0.58(1)} Na _{0.42(1)}	0	0	0.23951(7)	0.01419(10)
X2	Ca _{0.61(1)} Na _{0.39(1)}	0.16655(3)	0.5	0.90485(12)	0.0124(2)
	Ca _{0.67(1)} Na _{0.33(1)}	0.16658(3)	0.5	0.90497(12)	0.0151(2)
	Ca _{0.50(1)} Na _{0.50(1)}	0.16620(2)	0.5	0.90592(6)	0.00975(10)
X3	Ca _{0.60(1)} Na _{0.40(1)}	0.83322(3)	0.5	0.57159(12)	0.0134(2)
	Ca _{0.67(1)} Na _{0.33(1)}	0.83328(3)	0.5	0.57165(13)	0.0154(2)
	Ca _{0.47(1)} Na _{0.53(1)}	0.83313(2)	0.5	0.57283(6)	0.00724(9)
Y11	Al _{0.565(4)} Li _{0.435(4)}	0.06246(5)	0	0.6351(2)	0.0067(3)
	Al _{0.616(4)} Li _{0.384(4)}	0.06260(5)	0	0.6351(2)	0.0089(4)
	Al _{0.633(2)} Li _{0.367(2)}	0.06284(3)	0	0.63566(10)	0.00484(14)
Y12	Al _{0.565(4)} Li _{0.435(4)}	0.22914(5)	0.5	0.3015(2)	0.0058(4)
	Al _{0.615(4)} Li _{0.385(4)}	0.22924(5)	0.5	0.3017(2)	0.0082(4)
	Al _{0.618(2)} Li _{0.382(2)}	0.22974(3)	0.5	0.30348(11)	0.00574(15)
Y13	Al _{0.561(4)} Li _{0.439(4)}	0.89589(5)	0.5	0.9682(2)	0.0083(4)
	Al _{0.617(4)} Li _{0.383(4)}	0.89594(5)	0.5	0.9684(2)	0.0088(4)
	Al _{0.652(2)} Li _{0.348(2)}	0.89667(3)	0.5	0.96943(10)	0.00757(16)
Y21	Li _{0.575(2)} Al _{0.425(2)}	-0.03086(4)	0.09290(8)	0.63471(18)	0.0085(3)
	Li _{0.525(3)} Al _{0.475(3)}	-0.03068(4)	0.09274(9)	0.63469(19)	0.0119(3)
	Li _{0.643(2)} Al _{0.357(2)}	-0.03073(3)	0.09246(6)	0.63539(13)	0.01126(18)
Y22	Li _{0.572(3)} Al _{0.428(3)}	0.13583(4)	0.59283(9)	0.30126(19)	0.0080(3)
	Li _{0.523(3)} Al _{0.477(3)}	0.13601(4)	0.59280(9)	0.30136(18)	0.0118(4)
	Li _{0.665(2)} Al _{0.335(2)}	0.13622(3)	0.59273(5)	0.30388(11)	0.00471(15)
Y23	Li _{0.576(3)} Al _{0.424(3)}	0.80248(4)	0.40707(9)	0.96795(19)	0.0087(3)
	Li _{0.523(3)} Al _{0.477(3)}	0.80265(4)	0.40720(9)	0.96804(19)	0.0114(4)
	Li _{0.666(2)} Al _{0.334(2)}	0.80283(3)	0.40686(5)	0.96672(12)	0.00651(17)
Z1	Al _{1.00}	-0.01828(2)	0.27766(4)	0.61194(9)	0.00572(13)
	Al _{1.00}	-0.01814(2)	0.27757(5)	0.61192(9)	0.00534(15)
	Al _{1.00}	-0.017996(13)	0.27699(2)	0.61290(5)	0.00578(7)
Z2	Al _{1.00}	0.14891(2)	0.88816(4)	0.61228(9)	0.00571(13)
	Al _{1.00}	0.14905(2)	0.88815(5)	0.61241(9)	0.00521(15)
	Al _{1.00}	0.149577(13)	0.88750(2)	0.61349(5)	0.00501(7)

Z3	Al _{1.00}	0.87053(2)	0.83273(4)	0.61199(9)	0.00563(13)
	Al _{1.00}	0.87070(2)	0.83276(5)	0.61202(9)	0.00520(15)
	Al _{1.00}	0.871025(13)	0.83240(2)	0.61273(5)	0.00523(7)
Z4	Al _{1.00}	0.14840(2)	0.77764(5)	0.27858(9)	0.00567(14)
	Al _{1.00}	0.14852(2)	0.77759(5)	0.27860(9)	0.00535(15)
	Al _{1.00}	0.14931(13)	0.77713(2)	0.27908(5)	0.00502(7)
Z5	Al _{1.00}	0.31558(2)	0.38815(4)	0.27891(9)	0.00574(14)
	Al _{1.00}	0.31571(2)	0.38816(5)	0.27906(9)	0.00535(15)
	Al _{1.00}	0.316111(13)	0.38761(2)	0.27974(5)	0.00623(7)
Z6	Al _{1.00}	0.03720(2)	0.33274(4)	0.27861(9)	0.00564(14)
	Al _{1.00}	0.03737(2)	0.33273(5)	0.27867(9)	0.00532(15)
	Al _{1.00}	0.037741(13)	0.33262(2)	0.28000(5)	0.00489(7)
Z7	Al _{1.00}	0.81505(2)	0.77765(5)	0.94524(9)	0.00577(14)
	Al _{1.00}	0.81519(2)	0.77757(5)	0.94528(9)	0.00541(16)
	Al _{1.00}	0.815349(13)	0.77709(2)	0.94579(5)	0.00589(7)
Z8	Al _{1.00}	-0.01776(2)	0.38820(5)	0.94561(9)	0.00577(15)
	Al _{1.00}	-0.01762(2)	0.38813(5)	0.94575(9)	0.00534(16)
	Al _{1.00}	-0.017213(13)	0.38772(2)	0.94692(5)	0.00504(7)
Z9	Al _{1.00}	0.70387(2)	0.33274(5)	0.94527(9)	0.00568(15)
	Al _{1.00}	0.70404(2)	0.33275(5)	0.94531(9)	0.00528(16)
	Al _{1.00}	0.704299(14)	0.33260(2)	0.94584(5)	0.00616(7)
B1	B _{1.00}	0.05504(8)	0.16340(14)	0.4556(3)	0.0059(4)
	B _{1.00}	0.05515(8)	0.16336(17)	0.4551(3)	0.0059(5)
	B _{1.00}	0.05610(4)	0.16379(8)	0.45790(17)	0.00522(17)
B2	B _{1.00}	0.89133(10)	0	0.4547(4)	0.0064(6)
	B _{1.00}	0.89151(12)	0	0.4546(5)	0.0060(7)
	B _{1.00}	0.89156(6)	0	0.4560(2)	0.0060(3)
B3	B _{1.00}	0.22172(8)	0.66339(16)	0.1222(3)	0.0061(5)
	B _{1.00}	0.22182(8)	0.66329(17)	0.1219(3)	0.0054(6)
	B _{1.00}	0.22222(4)	0.66318(8)	0.12222(18)	0.00653(18)
B4	B _{1.00}	0.05795(11)	0.5	0.1213(5)	0.0062(7)
	B _{1.00}	0.05816(12)	0.5	0.1208(5)	0.0050(8)
	B _{1.00}	0.05931(6)	0.5	0.1204(3)	0.0067(3)
B5	B _{1.00}	0.88835(8)	0.33657(17)	0.7889(3)	0.0057(5)
	B _{1.00}	0.88854(8)	0.33658(18)	0.7886(3)	0.0059(6)
	B _{1.00}	0.88896(4)	0.33741(8)	0.78994(18)	0.00593(18)
B6	B _{1.00}	0.72461(11)	0.5	0.7875(5)	0.0051(7)
	B _{1.00}	0.72480(12)	0.5	0.7877(5)	0.0050(8)
	B _{1.00}	0.72411(6)	0.5	0.7897(2)	0.0047(2)
T1	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	-0.00071(2)	0.19087(3)	0	0.00456(12)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	-0.00059(2)	0.19083(4)	0	0.00426(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	-0.000322(12)	0.190633(19)	0	0.00520(6)
T2	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.096359(19)	0.90585(4)	0.00090(8)	0.00441(13)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.09653(2)	0.90586(4)	0.00101(8)	0.00418(15)
	Si _{1.00(1)}	0.096886(11)	0.906056(19)	0.00266(4)	0.00466(6)
T3	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.905096(19)	0.90293(4)	-0.00011(8)	0.00451(13)
	Si _{1.00(1)}	0.90522(2)	0.90289(4)	-0.00002(8)	0.00419(15)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.90531(11)	0.90287(2)	-0.00058(4)	0.00399(6)
T4	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.16596(2)	0.69087(4)	0.66668(8)	0.00455(13)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.16608(2)	0.69085(4)	0.66676(9)	0.00424(15)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.166377(12)	0.690740(19)	0.66713(5)	0.00433(6)
T5	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.26302(2)	0.40585(4)	0.66758(8)	0.00445(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.26317(2)	0.40587(4)	0.66768(8)	0.00405(16)
	Si _{1.00(1)}	0.263468(11)	0.40573(2)	0.66871(4)	0.00459(6)
T6	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.07177(2)	0.40290(4)	0.66657(8)	0.00440(14)
	Si _{1.00(1)}	0.07190(2)	0.40289(4)	0.66660(8)	0.00457(16)
	Si _{1.00(1)}	0.071962(12)	0.402759(19)	0.66684(4)	0.00450(6)
T7	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.83262(2)	0.69086(4)	0.33331(9)	0.00438(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.83277(2)	0.69082(4)	0.33334(9)	0.00460(16)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.833103(12)	0.690434(18)	0.33423(5)	0.00424(6)

T8	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.92971(2)	0.40585(4)	0.33425(8)	0.00442(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.92984(2)	0.40585(4)	0.33435(9)	0.00394(16)
	Si _{1.00(1)}	0.930136(12)	0.40578(2)	0.33543(4)	0.00421(6)
T9	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.73845(2)	0.40290(4)	0.33323(8)	0.00452(14)
	Si _{1.00(1)}	0.73858(2)	0.40288(4)	0.33330(9)	0.00466(16)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.739077(12)	0.40291(2)	0.33367(5)	0.00491(6)
O11W	F _{1.03(1)}	0	0	0.7891(3)	0.0537(13)
	F _{1.22(1)}	0	0	0.7888(3)	0.0579(14)
	F _{0.97(1)}	0	0	0.7899(3)	0.0499(5)
O12W	F _{1.03(1)}	0.16822(15)	0.5	0.4554(4)	0.0524(11)
	F _{1.19(1)}	0.16823(15)	0.5	0.4578(4)	0.0673(10)
	F _{1.01(1)}	0.17384(6)	0.5	0.4560(3)	0.0347(4)
O13W	F _{1.03(1)}	0.83500(15)	0.5	0.1222(4)	0.0531(11)
	F _{1.19(1)}	0.83495(14)	0.5	0.1223(4)	0.0670(12)
	F _{0.98(1)}	0.84030(7)	0.5	0.1227(3)	0.0363(4)
O(21)	O _{1.00}	0.03129(6)	0.08863(11)	0.4816(2)	0.0170(4)
	O _{1.00}	0.03147(6)	0.08845(12)	0.4822(2)	0.0166(4)
	O _{1.00}	0.03247(3)	0.08759(6)	0.48234(13)	0.01178(15)
O(22)	O _{1.00}	-0.05969(7)	0	0.4790(3)	0.0161(6)
	O _{1.00}	-0.05947(8)	0	0.4794(3)	0.0149(6)
	O _{1.00}	-0.05895(5)	0	0.4774(2)	0.0190(4)
O(23)	O _{1.00}	0.19793(6)	0.58864(12)	0.1484(2)	0.0166(4)
	O _{1.00}	0.19814(6)	0.58852(12)	0.1489(2)	0.0167(5)
	O _{1.00}	0.19971(4)	0.58713(7)	0.14815(15)	0.0206(2)
O(24)	O _{1.00}	0.10694(8)	0.5	0.1454(3)	0.0157(6)
	O _{1.00}	0.10721(8)	0.5	0.1462(3)	0.0155(6)
	O _{1.00}	0.10702(5)	0.5	0.14566(18)	0.0138(3)
O(25)	O _{1.00}	0.86460(6)	0.58870(12)	0.8150(2)	0.0171(4)
	O _{1.00}	0.86472(6)	0.58849(12)	0.8155(2)	0.0163(5)
	O _{1.00}	0.86607(3)	0.58736(7)	0.81801(14)	0.01359(17)
O(26)	O _{1.00}	0.77373(7)	0.5	0.8123(3)	0.0166(6)
	O _{1.00}	0.77384(8)	0.5	0.8128(3)	0.0156(7)
	O _{1.00}	0.77389(4)	0.5	0.81083(19)	0.0118(3)
O(31)	O _{1.00}	0.13399(8)	0	0.5104(3)	0.0107(5)
	O _{1.00}	0.13390(8)	0	0.5112(3)	0.0095(5)
	O _{1.00}	0.13322(5)	0	0.51091(19)	0.0110(3)
O(32)	O _{1.00}	-0.06727(5)	0.20242(10)	0.5096(2)	0.0101(3)
	O _{1.00}	-0.06710(5)	0.20239(11)	0.5101(2)	0.0103(4)
	O _{1.00}	-0.06737(3)	0.20278(6)	0.50986(12)	0.00988(18)
O(33)	O _{1.00}	0.30065(8)	0.5	0.1771(3)	0.0103(5)
	O _{1.00}	0.30054(8)	0.5	0.1778(3)	0.0101(6)
	O _{1.00}	0.30070(4)	0.5	0.17849(17)	0.00790(19)
O(34)	O _{1.00}	0.09940(5)	0.70244(11)	0.1762(2)	0.0102(4)
	O _{1.00}	0.09957(5)	0.70238(11)	0.1768(2)	0.0102(4)
	O _{1.00}	0.09955(3)	0.70362(6)	0.17775(12)	0.01136(19)
O(35)	O _{1.00}	-0.03268(8)	0.5	0.8437(3)	0.0102(5)
	O _{1.00}	-0.03271(8)	0.5	0.8445(3)	0.0102(6)
	O _{1.00}	-0.03289(5)	0.5	0.84534(17)	0.0107(3)
O(36)	O _{1.00}	0.76606(5)	0.29761(11)	0.8428(2)	0.0102(4)
	O _{1.00}	0.76623(5)	0.29767(11)	0.8434(2)	0.0101(4)
	O _{1.00}	0.76629(3)	0.29725(6)	0.84240(12)	0.00845(18)
O(41)	O _{1.00}	0.04638(5)	0.13818(10)	0.0752(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.04647(5)	0.13805(11)	0.0753(2)	0.0079(4)
	O _{1.00}	0.04664(3)	0.13772(7)	0.07674(13)	0.0128(2)
O(42)	O _{1.00}	-0.09243(7)	0	0.0746(3)	0.0083(4)
	O _{1.00}	-0.09227(8)	0	0.0747(3)	0.0078(5)
	O _{1.00}	-0.09232(4)	0	0.07576(17)	0.0072(2)
O(43)	O _{1.00}	0.21307(5)	0.63815(11)	0.7417(2)	0.0079(3)
	O _{1.00}	0.21314(5)	0.63808(11)	0.7420(2)	0.0077(4)
	O _{1.00}	0.21364(3)	0.63834(5)	0.74346(12)	0.00645(13)

O(44)	O _{1.00}	0.07426(7)	0.5	0.7413(3)	0.0080(5)
	O _{1.00}	0.07445(8)	0.5	0.7414(3)	0.0079(5)
	O _{1.00}	0.07397(5)	0.5	0.74201(18)	0.0117(3)
O(45)	O _{1.00}	0.87973(5)	0.36188(11)	0.4084(2)	0.0080(4)
	O _{1.00}	0.87980(5)	0.36194(11)	0.4086(2)	0.0077(4)
	O _{1.00}	0.87979(3)	0.36307(5)	0.40881(11)	0.00420(12)
O(46)	O _{1.00}	0.74097(7)	0.5	0.4080(3)	0.0084(5)
	O _{1.00}	0.74107(8)	0.5	0.4081(3)	0.0078(5)
	O _{1.00}	0.74180(4)	0.5	0.40801(16)	0.0049(2)
O(51)	O _{1.00}	0.09285(8)	0	0.0972(3)	0.0081(5)
	O _{1.00}	0.09290(8)	0	0.0974(3)	0.0082(5)
	O _{1.00}	0.09385(5)	0	0.09842(17)	0.0102(3)
O(52)	O _{1.00}	-0.04572(5)	0.13772(10)	0.0960(2)	0.0084(3)
	O _{1.00}	-0.04553(5)	0.13768(11)	0.0960(2)	0.0083(4)
	O _{1.00}	-0.04532(3)	0.13736(6)	0.09596(12)	0.00929(17)
O(53)	O _{1.00}	0.25950(7)	0.5	0.7638(3)	0.0086(5)
	O _{1.00}	0.25957(8)	0.5	0.7641(3)	0.0078(5)
	O _{1.00}	0.26006(4)	0.5	0.76602(18)	0.0094(3)
O(54)	O _{1.00}	0.12095(5)	0.63780(11)	0.7626(2)	0.0084(3)
	O _{1.00}	0.12117(5)	0.63761(11)	0.7627(2)	0.0081(4)
	O _{1.00}	0.12150(3)	0.63764(6)	0.76305(12)	0.00913(18)
O(55)	O _{1.00}	0.92611(7)	0.5	0.4303(3)	0.0081(5)
	O _{1.00}	0.92623(8)	0.5	0.4307(3)	0.0083(6)
	O _{1.00}	0.92664(4)	0.5	0.43148(17)	0.0067(2)
O(56)	O _{1.00}	0.78763(5)	0.36231(11)	0.4293(2)	0.0083(4)
	O _{1.00}	0.78780(5)	0.36236(11)	0.4293(2)	0.0080(4)
	O _{1.00}	0.78805(3)	0.36320(5)	0.42983(12)	0.00626(13)
O(61)	O _{1.00}	-0.00436(4)	0.19103(10)	0.77639(18)	0.0075(3)
	O _{1.00}	-0.00420(4)	0.19080(12)	0.77638(19)	0.0076(4)
	O _{1.00}	-0.00351(3)	0.19146(5)	0.77681(11)	0.00633(16)
O(62)	O _{1.00}	0.09822(5)	0.91229(10)	0.7764(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.09825(5)	0.91243(11)	0.7766(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.09871(3)	0.91294(5)	0.77741(12)	0.00705(16)
O(63)	O _{1.00}	0.90691(5)	0.89698(10)	0.7764(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.90713(5)	0.89695(11)	0.7764(2)	0.0072(4)
	O _{1.00}	0.90683(3)	0.89642(5)	0.77646(12)	0.00759(17)
O(64)	O _{1.00}	0.16236(5)	0.69093(10)	0.4431(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.16246(6)	0.69084(10)	0.4431(2)	0.0068(4)
	O _{1.00}	0.16275(3)	0.69063(6)	0.44319(12)	0.00845(14)
O(65)	O _{1.00}	0.26491(5)	0.41222(11)	0.4431(2)	0.0074(3)
	O _{1.00}	0.26492(5)	0.41243(11)	0.4432(2)	0.0075(4)
	O _{1.00}	0.26524(3)	0.41262(6)	0.44416(12)	0.00900(18)
O(66)	O _{1.00}	0.07358(5)	0.39701(10)	0.4432(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.07381(5)	0.39697(11)	0.4431(2)	0.0075(4)
	O _{1.00}	0.07375(3)	0.39710(6)	0.44389(12)	0.00849(17)
O(67)	O _{1.00}	0.82901(6)	0.69096(10)	0.1096(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.82913(6)	0.69083(10)	0.1099(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.82973(3)	0.69029(5)	0.11016(12)	0.00772(14)
O(68)	O _{1.00}	0.93156(5)	0.41225(11)	0.1098(2)	0.0073(4)
	O _{1.00}	0.93161(5)	0.41238(11)	0.1098(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.93177(3)	0.41264(5)	0.11004(11)	0.00576(16)
O(69)	O _{1.00}	0.74028(5)	0.39691(11)	0.1097(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.74048(5)	0.39697(11)	0.1099(2)	0.0073(4)
	O _{1.00}	0.74067(3)	0.39686(6)	0.11080(11)	0.00639(17)
O(71)	O _{1.00}	-0.00013(5)	0.28551(9)	0.08194(19)	0.0064(3)
	O _{1.00}	-0.00001(5)	0.28549(10)	0.0819(2)	0.0058(4)
	O _{1.00}	-0.00008(3)	0.28546(5)	0.08325(11)	0.00587(16)
O(72)	O _{1.00}	0.14323(5)	0.85718(10)	0.0815(2)	0.0065(3)
	O _{1.00}	0.14341(5)	0.85719(10)	0.0817(2)	0.0062(3)
	O _{1.00}	0.14392(3)	0.85753(5)	0.08121(12)	0.00688(16)

O(73)	O _{1.00}	0.85762(4)	0.85654(10)	0.0818(2)	0.0065(3)
	O _{1.00}	0.85779(5)	0.85652(11)	0.0818(2)	0.0065(3)
	O _{1.00}	0.85803(3)	0.85659(5)	0.08314(11)	0.00587(16)
O(74)	O _{1.00}	0.16656(5)	0.78554(10)	0.7486(2)	0.0062(3)
	O _{1.00}	0.16668(5)	0.78558(10)	0.7486(2)	0.0063(4)
	O _{1.00}	0.16698(3)	0.78502(5)	0.75018(12)	0.00739(17)
O(75)	O _{1.00}	0.30988(5)	0.35714(10)	0.7481(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.31008(5)	0.35722(11)	0.7484(2)	0.0062(4)
	O _{1.00}	0.31011(3)	0.35590(6)	0.74858(12)	0.00813(17)
O(76)	O _{1.00}	0.02428(5)	0.35661(10)	0.7784(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.02448(5)	0.35651(10)	0.7485(2)	0.0060(4)
	O _{1.00}	0.02458(3)	0.35646(6)	0.74749(12)	0.00781(17)
O(77)	O _{1.00}	0.83322(5)	0.78549(10)	0.4153(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.83337(5)	0.78549(11)	0.4153(2)	0.0061(4)
	O _{1.00}	0.83357(3)	0.78536(5)	0.41565(11)	0.00533(16)
O(78)	O _{1.00}	-0.02343(5)	0.35715(10)	0.4149(2)	0.0068(3)
	O _{1.00}	-0.02324(5)	0.35723(11)	0.4149(2)	0.0059(4)
	O _{1.00}	-0.02338(3)	0.35703(5)	0.41628(11)	0.00424(16)
O(79)	O _{1.00}	0.69095(5)	0.35655(10)	0.4152(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.69113(5)	0.35652(11)	0.4152(2)	0.0059(4)
	O _{1.00}	0.69139(3)	0.35645(5)	0.41649(12)	0.00519(16)
O(81)	O _{1.00}	0.03040(5)	0.23908(10)	0.4414(2)	0.0077(3)
	O _{1.00}	0.03053(5)	0.23891(11)	0.4413(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.03063(3)	0.23841(5)	0.44118(12)	0.00741(13)
O(82)	O _{1.00}	0.10531(5)	0.83437(10)	0.4426(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.10545(5)	0.83442(11)	0.4426(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.10607(3)	0.83348(5)	0.44439(11)	0.00632(16)
O(83)	O _{1.00}	0.86516(5)	0.92536(10)	0.4418(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.86538(5)	0.92530(11)	0.4417(2)	0.0068(3)
	O _{1.00}	0.86554(3)	0.93528(5)	0.44119(12)	0.00716(17)
O(84)	O _{1.00}	0.19706(5)	0.73903(10)	0.1079(2)	0.0077(3)
	O _{1.00}	0.19719(5)	0.73892(11)	0.1079(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.19725(3)	0.73883(5)	0.10820(12)	0.00724(16)
O(85)	O _{1.00}	0.27199(5)	0.33432(5)	0.1092(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.27211(5)	0.33443(5)	0.1093(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.27232(3)	0.33434(2)	0.10981(12)	0.00912(18)
O(86)	O _{1.00}	0.03184(5)	0.42535(4)	0.1085(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.03206(5)	0.42537(4)	0.1084(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.03188(3)	0.42529(3)	0.10978(12)	0.00850(18)
O(87)	O _{1.00}	0.86374(5)	0.73899(5)	0.7747(2)	0.0078(4)
	O _{1.00}	0.86386(5)	0.73892(5)	0.7746(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.86405(3)	0.73764(2)	0.77570(12)	0.00769(17)
O(88)	O _{1.00}	0.93863(5)	0.33438(5)	0.7759(2)	0.0072(4)
	O _{1.00}	0.93879(5)	0.33449(5)	0.7759(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.93903(3)	0.33350(2)	0.77891(12)	0.00655(14)
O(89)	O _{1.00}	0.69849(5)	0.42539(4)	0.7752(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.69873(5)	0.42537(4)	0.7751(2)	0.0067(4)
	O _{1.00}	0.69867(3)	0.42547(3)	0.77620(12)	0.00613(13)

Таблица ПЗ.6. Заселенности позиций, координаты атомов и температурные факторы в структурах двуосных Li-Al – турмалинов (образцы: S1 - верхняя, S6 – средняя, S5 - нижняя линии, соответственно) (пр. гр. R1)

Позиция	Заселенность, <i>apfu</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{экв} , Å ⁻²
X	Ca _{0.69(1)} Na _{0.31(1)}	0	0	0.23724(10)	0.01543(19)
	Ca _{0.70(1)} Na _{0.30(1)}	0	0	0.23736(11)	0.0165(2)
	Ca _{0.53(1)} Na _{0.47(1)}	0	0	0.23734(3)	0.0108(2)
Y1	Al _{0.572(5)} Li _{0.428(5)}	0.12508(8)	0.06264(7)	0.63408(15)	0.0072(3)
	Al _{0.587(6)} Li _{0.413(6)}	0.12527(8)	0.06264(8)	0.63388(16)	0.0076(3)
	Al _{0.629(6)} Li _{0.371(6)}	0.12648(9)	0.06322(9)	0.63391(18)	0.0064(3)
Y2	Li _{0.564(5)} Al _{0.436(5)}	0.93855(10)	0.06204(9)	0.63349(18)	0.0097(4)
	Li _{0.574(6)} Al _{0.426(6)}	0.93865(10)	0.06199(11)	0.6335(2)	0.0102(4)
	Li _{0.661(6)} Al _{0.339(6)}	0.93888(3)	0.06221(13)	0.6333(3)	0.0074(5)
Y3	Li _{0.536(5)} Al _{0.464(5)}	0.93842(9)	0.87634(9)	0.63378(18)	0.0095(4)
	Li _{0.522(6)} Al _{0.478(6)}	0.93856(10)	0.87639(10)	0.6336(2)	0.0106(4)
	Li _{0.650(6)} Al _{0.350(6)}	0.93900(13)	0.87681(13)	0.6332(3)	0.0078(5)
Z1	Al _{1.00}	0.29802(6)	0.26085(6)	0.61144(11)	0.00563(10)
	Al _{1.00}	0.29821(6)	0.26094(6)	0.61135(11)	0.00546(11)
	Al _{1.00}	0.29934(7)	0.26196(7)	0.61113(13)	0.00588(12)
Z2	Al _{1.00}	0.74136(6)	0.03789(5)	0.61101(11)	0.00550(10)
	Al _{1.00}	0.74160(6)	0.03797(6)	0.61098(11)	0.00549(11)
	Al _{1.00}	0.74240(7)	0.03855(7)	0.61054(14)	0.00577(12)
Z3	Al _{1.00}	0.96367(6)	0.70413(6)	0.61101(10)	0.00562(10)
	Al _{1.00}	0.96382(6)	0.70418(6)	0.61093(12)	0.00556(11)
	Al _{1.00}	0.96444(7)	0.70504(7)	0.61037(13)	0.00582(12)
Z4	Al _{1.00}	0.74117(6)	0.70330(6)	0.61116(10)	0.00550(10)
	Al _{1.00}	0.74127(6)	0.70329(6)	0.61101(12)	0.00545(11)
	Al _{1.00}	0.74230(7)	0.70352(7)	0.61064(13)	0.00569(12)
Z5	Al _{1.00}	0.29793(6)	0.03715(5)	0.61138(11)	0.00571(10)
	Al _{1.00}	0.29805(6)	0.03713(6)	0.61137(12)	0.00556(12)
	Al _{1.00}	0.29924(7)	0.03713(7)	0.61112(13)	0.00568(12)
Z6	Al _{1.00}	0.96356(6)	0.25936(6)	0.61100(11)	0.00563(10)
	Al _{1.00}	0.96364(6)	0.25928(6)	0.61085(11)	0.00555(12)
	Al _{1.00}	0.96450(7)	0.26920(7)	0.61042(13)	0.00597(12)
B1	B _{1.00}	0.11029(16)	0.21846(15)	0.4543(3)	0.0058(3)
	B _{1.00}	0.11051(17)	0.21844(17)	0.4539(3)	0.0058(3)
	B _{1.00}	0.11137(19)	0.2188(2)	0.4539(4)	0.0064(4)
B2	B _{1.00}	0.78296(16)	0.89139(14)	0.4536(3)	0.0060(3)
	B _{1.00}	0.78329(17)	0.89142(17)	0.4535(3)	0.0059(3)
	B _{1.00}	0.78386(19)	0.89179(19)	0.4531(4)	0.0061(4)
B3	B _{1.00}	0.11012(16)	0.89164(14)	0.4545(3)	0.0059(3)
	B _{1.00}	0.11026(17)	0.89188(17)	0.4543(3)	0.0060(3)
	B _{1.00}	0.11152(19)	0.89251(19)	0.4543(4)	0.0060(4)
T1	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19296(3)	0.19063(5)	0	0.00384(16)
	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.19313(3)	0.19070(6)	0	0.00403(18)
	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19393(3)	0.19104(7)	0	0.00414(17)
T2	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.81041(6)	0.00228(5)	-0.00111(10)	0.00384(16)
	Si _{1.00(1)}	0.81054(6)	0.00231(6)	-0.00123(11)	0.00453(18)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.81114(7)	0.00260(7)	-0.00180(13)	0.00416(18)
T3	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.99872(6)	0.80850(5)	-0.00073(10)	0.00393(16)
	Si _{0.95(1)} B _{0.05(1)}	0.99885(6)	0.80855(6)	-0.00080(11)	0.00362(18)
	Si _{0.94(1)} B _{0.06(1)}	0.99960(7)	0.80913(7)	-0.00168(13)	0.00392(18)
T4	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.81037(6)	0.80806(5)	-0.00085(9)	0.00395(16)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.81046(6)	0.80804(6)	-0.00090(11)	0.00360(18)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.81109(7)	0.80831(7)	-0.00179(12)	0.00389(17)

T5	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.19287(6)	0.00232(5)	0.00005(10)	0.00412(16)
	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19302(6)	0.00239(6)	0.00001(10)	0.00363(18)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.19391(7)	0.00275(7)	0.00008(13)	0.00392(17)
T6	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.99873(6)	0.19022(5)	-0.00100(10)	0.00385(16)
	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.99886(6)	0.19021(6)	-0.00108(10)	0.00429(18)
	Si _{0.94(1)} B _{0.06(1)}	0.99961(7)	0.19029(7)	-0.00184(12)	0.00379(17)
O1W	F _{1.05(1)}	0	0	0.7879(3)	0.0559 (9)
	F _{1.08(1)}	0	0	0.7874(3)	0.0573(9)
	F _{1.02(1)}	0	0	0.7879(4)	0.0561(12)
O(21)	O _{1.00}	0.06269(15)	0.11992(11)	0.4807(2)	0.0167(3)
	O _{1.00}	0.06327(13)	0.12005(15)	0.4808(3)	0.0163(3)
	O _{1.00}	0.06583(17)	0.12040(15)	0.4813(3)	0.0163(4)
O(22)	O _{1.00}	0.88106(13)	0.94009(13)	0.4777(3)	0.0158(3)
	O _{1.00}	0.88108(15)	0.93987(15)	0.4782(3)	0.0155(3)
	O _{1.00}	0.88189(15)	0.94070(17)	0.4757(3)	0.0150(4)
O(23)	O _{1.00}	0.06243(15)	0.94251(14)	0.4808(2)	0.0167(3)
	O _{1.00}	0.06250(15)	0.94245(13)	0.4814(3)	0.0167(3)
	O _{1.00}	0.06578(18)	0.94516(18)	0.4811(3)	0.0162(4)
O(31)	O _{1.00}	0.26810(13)	0.13407(11)	0.5096(2)	0.0102(3)
	O _{1.00}	0.26790(12)	0.13390(12)	0.5098(2)	0.0101(3)
	O _{1.00}	0.26767(15)	0.13368(14)	0.5092(3)	0.0101(3)
O(32)	O _{1.00}	0.86551(12)	0.13534(11)	0.5088(2)	0.0101(3)
	O _{1.00}	0.86555(12)	0.13532(14)	0.5086(2)	0.0105(3)
	O _{1.00}	0.86596(14)	0.13607(14)	0.5078(3)	0.0106(3)
O(33)	O _{1.00}	0.86567(12)	0.73066(12)	0.5089(2)	0.0102(3)
	O _{1.00}	0.86608(14)	0.73086(12)	0.5089(2)	0.0104(3)
	O _{1.00}	0.86577(14)	0.72993(16)	0.5078(3)	0.0100(3)
O(41)	O _{1.00}	0.09303(11)	0.18469(11)	0.0743(2)	0.0081(2)
	O _{1.00}	0.09302(12)	0.18462(11)	0.0742(2)	0.0080(3)
	O _{1.00}	0.09372(13)	0.18450(14)	0.0741(3)	0.0083(3)
O(42)	O _{1.00}	0.81547(12)	0.90778(10)	0.0739(2)	0.0084(2)
	O _{1.00}	0.81554(11)	0.90772(11)	0.0737(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.81581(14)	0.90771(14)	0.0732(3)	0.0082(3)
O(43)	O _{1.00}	0.09281(11)	0.90839(10)	0.0747(2)	0.0082(2)
	O _{1.00}	0.09286(12)	0.90842(12)	0.0746(2)	0.0082(3)
	O _{1.00}	0.09364(13)	0.90907(13)	0.0740(3)	0.0083(3)
O(51)	O _{1.00}	0.18576(12)	0.09287(11)	0.0964(2)	0.0081(2)
	O _{1.00}	0.18597(12)	0.09300(12)	0.0965(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.18743(15)	0.09374(14)	0.0960(3)	0.0087(3)
O(52)	O _{1.00}	0.90897(11)	0.09211(10)	0.0950(2)	0.0083(2)
	O _{1.00}	0.90911(12)	0.09206(13)	0.0947(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.91004(14)	0.09213(14)	0.0942(3)	0.0084(3)
O(53)	O _{1.00}	0.90876(11)	0.81664(11)	0.0955(2)	0.0085(2)
	O _{1.00}	0.90890(13)	0.81665(12)	0.0954(2)	0.0085(3)
	O _{1.00}	0.90001(14)	0.81760(15)	0.0943(3)	0.0087(3)
O(61)	O _{1.00}	0.19663(11)	0.18599(10)	0.7756(2)	0.0074(2)
	O _{1.00}	0.19672(12)	0.18597(12)	0.7755(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.19744(13)	0.18576(13)	0.7752(3)	0.0073(3)
O(62)	O _{1.00}	0.81406(11)	0.01001(11)	0.7752(2)	0.0076(2)
	O _{1.00}	0.81422(12)	0.01005(12)	0.7754(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.81449(13)	0.01048(14)	0.7749(3)	0.0076(3)
O(63)	O _{1.00}	0.99138(12)	0.80479(10)	0.7755(2)	0.0075(2)
	O _{1.00}	0.99148(12)	0.80497(12)	0.7753(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.99276(14)	0.80547(14)	0.7752(3)	0.0079(3)
O(64)	O _{1.00}	0.81408(11)	0.80393(10)	0.7755(2)	0.0076(2)
	O _{1.00}	0.81431(12)	0.80401(12)	0.7753(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.81444(13)	0.80388(14)	0.7752(3)	0.0080(3)
O(65)	O _{1.00}	0.19654(11)	0.01054(11)	0.7756(2)	0.0073(2)
	O _{1.00}	0.19650(12)	0.01058(12)	0.7753(2)	0.0074(3)
	O _{1.00}	0.19724(13)	0.01131(14)	0.7753(3)	0.0074(3)

O(66)	O _{1.00}	0.99147(12)	0.18670(10)	0.7755(2)	0.0075(2)
	O _{1.00}	0.99170(12)	0.18678(12)	0.7755(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.99283(14)	0.18715(14)	0.7751(3)	0.0080(2)
O(71)	O _{1.00}	0.28671(11)	0.28615(10)	0.0806(2)	0.0065(2)
	O _{1.00}	0.28685(11)	0.28618(12)	0.0807(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.28738(13)	0.28683(13)	0.0802(2)	0.0069(3)
O(72)	O _{1.00}	0.71562(11)	0.00128(10)	0.0810(2)	0.0065(2)
	O _{1.00}	0.71573(12)	0.00131(12)	0.0808(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.71632(13)	0.00160(14)	0.0806(2)	0.0065(3)
O(73)	O _{1.00}	-0.00006(11)	0.71439(10)	0.0812(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.00003(12)	0.71439(11)	0.0810(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.00068(13)	0.71488(14)	0.0810(2)	0.0067(3)
O(74)	O _{1.00}	0.71541(11)	0.71427(10)	0.0809(2)	0.0065(2)
	O _{1.00}	0.71551(12)	0.71422(12)	0.0808(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.71626(13)	0.71448(13)	0.0805(2)	0.0066(3)
O(75)	O _{1.00}	0.28662(11)	0.00052(10)	0.0806(2)	0.0064(2)
	O _{1.00}	0.28679(11)	0.00060(11)	0.0805(2)	0.0064(2)
	O _{1.00}	0.28737(13)	0.00043(14)	0.0799(3)	0.0068(3)
O(76)	O _{1.00}	-0.00011(11)	0.28543(10)	0.0812(2)	0.0064(2)
	O _{1.00}	0.00007(11)	0.28549(12)	0.0809(2)	0.0062(2)
	O _{1.00}	0.00061(13)	0.28545(13)	0.0811(3)	0.0065(3)
O(81)	O _{1.00}	0.21085(11)	0.27106(11)	0.4415(2)	0.0071(2)
	O _{1.00}	0.21110(12)	0.27111(12)	0.4414(2)	0.0070(3)
	O _{1.00}	0.21233(13)	0.27226(14)	0.4417(3)	0.0077(3)
O(82)	O _{1.00}	0.73080(11)	0.93991(10)	0.4408(2)	0.0072(2)
	O _{1.00}	0.73099(12)	0.93997(12)	0.4406(2)	0.0071(3)
	O _{1.00}	0.73102(14)	0.94001(14)	0.4406(3)	0.0074(3)
O(83)	O _{1.00}	0.06089(11)	0.79145(10)	0.4403(2)	0.0077(2)
	O _{1.00}	0.06109(12)	0.79156(12)	0.4403(2)	0.0077(3)
	O _{1.00}	0.06177(14)	0.79258(14)	0.4394(3)	0.0079(3)
O(84)	O _{1.00}	0.73040(11)	0.79055(10)	0.4410(2)	0.0070(2)
	O _{1.00}	0.73060(12)	0.79052(12)	0.4411(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.73104(14)	0.79088(14)	0.4405(3)	0.0077(3)
O(85)	O _{1.00}	0.21066(11)	0.93980(10)	0.4414(2)	0.0074(2)
	O _{1.00}	0.21081(12)	0.93985(12)	0.4415(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.21215(13)	0.93989(14)	0.4419(3)	0.0077(3)
O(86)	O _{1.00}	0.06087(11)	0.26930(11)	0.4402(2)	0.0076(2)
	O _{1.00}	0.06103(12)	0.26924(12)	0.4400(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.06179(14)	0.26900(14)	0.4391(3)	0.0078(3)
Пр. гр. <i>R1</i> сконструирована с использованием псевдогексагональной триклинной ячейки и добавлением (1/3, 2/3, 2/3) и (2/3, 1/3, 1/3) трансляционных элементов к каждому из атомов в асимметричной ячейки.					

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Структурные характеристики исследованных турмалинов

Таблица П4.1. Длины связей (Å) в основных полиэдрах структур фторэльбаитов
(Восточный Памир)

Образцы	Связи, значения	Связи, значения	Связи, значения
	<i>Y-O(1)</i>	<i>Z-O(6)</i>	<i>X-O(2)×3</i>
T-17	1.940(1)	1.862(4)	2.429(4)
T-14	2.040(2)	1.855(5)	2.446(5)
T-7	1.960(4)	1.848(6)	2.444(7)
	<i>Y-O(6)×2</i>	<i>Z-O(8)</i>	<i>X-O(4)×3</i>
T-17	1.963(4)	1.884(4)	2.799(4)
T-14	2.020(5)	1.886(5)	2.809(5)
T-7	2.026(7)	1.886(6)	2.820(7)
	<i>Y-O(2)×2</i>	<i>Z-O(7)</i>	<i>X-O(5)×3</i>
T-17	1.976(4)	1.953(4)	2.736(5)
T-14	1.977(5)	1.959(4)	2.755(5)
T-7	1.975(7)	1.954(6)	2.755(8)
	<i>Y-O(3)</i>	<i>Z-O(3)</i>	<i>X-O_{cp}</i>
T-17	2.158(6)	1.954(5)	2.655
T-14	2.167(6)	1.964(5)	2.670
T-7	2.171(7)	1.962(6)	2.673
	<i>Y-O_{cp}</i>	<i>Z-O(8)</i>	
T-17	2.022	1.903(4)	
T-14	2.033	1.912(5)	
T-7	2.053	1.912(6)	
	<i>Y-F</i>	<i>Z-O(7)</i>	
T-17	1.82(3) [2.20(3)]×2	1.886(3)	
T-14	1.75(3) [2.24(2)]×2	1.878(4)	
T-7	1.84(4) [2.25(4)]×2	1.882(6)	
T-17	<i>Y-F_{cp}</i>	<i>Z-O_{cp}</i>	
	2.07	1.907	
T-14	2.08	1.909	
T-7	2.11	1.907	

Таблица П4.2. Длины связей (Å) и углы (град) в основных полиэдрах структуры

Li – содержащего увита (Сангиленское Нагорье)

Связь [кратность]	Длина связи	Угол [кратность]	Величина угла
B-O(2) [1]	1.361(2)	O(2)-B-O(8) [2]	121.0(2)
-O(8) [2]	1.388(3)	O(8)-B-O(8) [1]	118.0(2)
среднее	1.379	среднее	120.0
Si-O(4) [1]	1.632(2)	O(4)-Si-O(5)	100.99(12)
-O(5) [1]	1.650(2)	O(4)-Si-O(6)	111.99(12)
-O(6) [1]	1.593(1)	O(4)-Si-O(7)	110.74(11)
-O(7) [1]	1.605(2)	O(5)-Si-O(6)	111.18(12)
среднее	1.620	O(5)-Si-O(7)	110.29(12)
		O(6)-Si-O(7)	111.24(12)
		среднее	109.45
X-O(2) [3]	2.409(2)	Z-O(3) [1]	1.964(2)
-O(4) [3]	2.778(2)	-O(6) [1]	1.856(2)
-O(5) [3]	2.700(3)	-O(7) [1]	1.970(2)
среднее	2.629	-O(7) [1]	1.893(2)
		-O(8) [1]	1.914(2)
Y-W1 [1]	2.059(3)	-O(8) [1]	1.886(2)
-W2 [1]	1.986(7)	среднее	1.914
-O(2) [2]	2.038(2)		
-O(3) [1]	2.173(3)		
-O(6) [2]	2.028(2)		
среднее	2.061; 2.049		

Таблица П4.3. Длины связей (Å) в основных полиэдрах структуры кальциевого
Li-Al – турмалина (Сангиленское нагорье)

Y – октаэдр		Z – октаэдр		Si – тетраэдр	
<i>Y-O1</i>	2.027(6)	<i>Z-O(3)</i>	1.955(4)	Si-O(4)	1.630(4)
<i>Y-O(11)</i>	1.720(2)	<i>Z-O(6)</i>	1.849(4)	Si-O(5)	1.645(4)
<i>Y-O(2) x 2</i>	2.003(4)	<i>Z-O(7)</i>	1.959(4)	Si-O(6)	1.602(4)
<i>Y-O(3)</i>	2.195(5)	<i>Z-O(7)</i>	1.859(4)	Si-O(7)	1.610(4)
<i>Y-O(6) x 2</i>	2.006(4)	<i>Z-O(8)</i>	1.911(4)	Si-O _{cp}	1.622
<i>Y-O_{cp}</i>	2.040; 1.989	<i>Z-O(8)</i>	1.885(4)	X – полиэдр	
B – треугольник		<i>Z-O_{cp}</i>	1.906	<i>X-O(2) x 3</i>	2.426(4)
<i>B-O(2)</i>	1.370(4)			<i>X-O(4) x 3</i>	2.768(4)
<i>B-O(8) x 2</i>	1.383(5)			<i>X-O(5) x 3</i>	2.707(5)
<i>B-O_{cp}</i>	1.379			<i>X-O_{cp}</i>	2.634

Таблица П4.4. Длины связей (Å)
в октаэдрах *YO6* в структурах двусосных Li-Al-турмалинов (пр. гр. *R3m*)

<i>Y-O</i>	Обр. S1	Обр. S6	Обр. S5
<i>Y-O6x2</i>	1.9849(18)	1.9835(19)	1.9787(16)
<i>Y-O2x2</i>	1.9963(18)	1.9961(19)	1.9986(16)
<i>Y-O1W</i>	2.0270(32)	2.0222(33)	2.0213(27)
<i>Y-O3</i>	2.1797(27)	2.1710(30)	2.1785(27)
<i>Y-O_{cp}</i>	2.028(31)	2.025(30)	2.026(31)

Таблица П4.5. Длины связей (Å)
в октаэдрах *YO6* в структурах двусосных Li-Al-турмалинов (пр. гр. *Cm*)

<i>Y-O</i>	Обр. S1	Обр. S6	Обр. S5	<i>Y-O</i>	Обр. S1	Обр. S6	Обр. S5
<i>Y11-O21 x 2</i>	1.9722(20)	1.9673(20)	1.9477(11)	<i>Y21-O21</i>	2.0252(20)	2.0231(21)	2.0563(13)
<i>Y11-O62 x 2</i>	1.9750(17)	1.9727(19)	1.9710(10)	<i>Y21-O11W</i>	2.0209(18)	2.0155(18)	2.0152(15)
<i>Y11-O11W</i>	2.0348(19)	2.0369(19)	2.0449(14)	<i>Y21-O32</i>	2.1899(20)	2.1903(22)	2.2044(13)
<i>Y11-O31</i>	2.1552(25)	2.1471(26)	2.1269(15)	<i>Y21-O_{cp}</i>	2.036(32)	2.034(32)	2.046(33)
<i>Y11-O_{cp}</i>	2.014(30)	2.011(29)	2.002(29)	<i>Y22-O64</i>	1.9894(20)	1.9873(21)	1.9782(12)
<i>Y12-O23 x 2</i>	1.9714(20)	1.9678(21)	1.9482(12)	<i>Y22-O66</i>	1.9912(19)	1.9898(19)	1.9902(12)
<i>Y12-O65 x 2</i>	1.9772(18)	1.9727(19)	1.9656(11)	<i>Y22-O24</i>	2.0039(20)	1.9999(21)	2.0156(12)

<i>Y12-O12W</i>	1.9990(41)	2.0016(40)	1.8797(19)	<i>Y22-O23</i>	2.0234(21)	2.0226(21)	2.0661(13)
<i>Y12-O33</i>	2.1539(26)	2.1475(26)	2.1421(14)	<i>Y22-O12W</i>	2.0370(27)	2.0357(27)	2.0958(15)
<i>Y12-O_{cp}</i>	2.008(29)	2.005(29)	1.975(36)	<i>Y22-O34</i>	2.1911(21)	2.1897(22)	2.2136(13)
<i>Y13-O25 × 2</i>	1.9735(21)	1.9691(21)	1.9434(11)	<i>Y22-O_{cp}</i>	2.039(31)	2.038(31)	2.060(36)
<i>Y13-O68 × 2</i>	1.9751(19)	1.9732(19)	1.9597(10)	<i>Y23-O67</i>	1.9880(21)	1.9878(22)	1.9875(12)
<i>Y13-O13W</i>	1.9986(41)	2.0003(38)	1.8933(21)	<i>Y23-O69</i>	1.9896(19)	1.9895(20)	1.9973(12)
<i>Y13-O35</i>	2.1524(27)	2.1485(26)	2.1265(16)	<i>Y23-O26</i>	2.0025(20)	2.0004(21)	2.0083(12)
<i>Y13-O_{cp}</i>	2.008(29)	2.006(29)	1.971(33)	<i>Y23-O25</i>	2.0240(21)	2.0216(22)	2.0354(13)
<i>Y21-O61</i>	1.9889(20)	1.9879(21)	2.0063(12)	<i>Y23-O13W</i>	2.0402(28)	2.0359(27)	2.1127(16)
<i>Y21-O63</i>	1.9901(18)	1.9896(19)	1.9945(12)	<i>Y23-O36</i>	2.1894(22)	2.1891(22)	2.1907(12)
<i>Y21-O22</i>	2.0033(20)	1.9995(21)	2.0006(14)	<i>Y23-O_{cp}</i>	2.039(31)	2.037(31)	2.055(33)

Таблица П4.6. Длины связей (Å)
в октаэдрах *YOb* в структурах двусосных Li-Al-турмалинов (пр. гр. *R1*)

<i>Y-O</i>	Обр. S1	Обр. S6	Обр. S5	<i>Y-O</i>	Обр. S1	Обр. S6	Обр. S5
<i>Y1-O21</i>	1.9708(20)	1.9668(22)	1.9445(25)	<i>Y2-O21</i>	2.0228(24)	2.0256(23)	2.0534(28)
<i>Y1-O65</i>	1.9768(16)	1.9734(18)	1.9633(20)	<i>Y2-O32</i>	2.1944(20)	2.1964(23)	2.1995(28)
<i>Y1-O61</i>	1.9761(16)	1.9774(18)	1.9633(20)	<i>Y2-O_{cp}</i>	2.038(32)	2.038(32)	2.043(33)
<i>Y1-O1W</i>	2.0366(16)	2.0350(16)	2.0538(18)	<i>Y3-O63</i>	1.9880(17)	1.9865(19)	1.9931(24)
<i>Y1-O23</i>	1.9770(20)	1.9763(22)	1.9492(25)	<i>Y3-O64</i>	1.9895(20)	1.9861(19)	1.9940(24)
<i>Y1-O31</i>	2.1545(21)	2.1459(20)	2.1327(23)	<i>Y3-O22</i>	1.9979(20)	1.9941(22)	2.0003(27)
<i>Y1-O_{cp}</i>	2.015(30)	2.012(29)	2.001(31)	<i>Y3-O1W</i>	2.0206(17)	2.0200(18)	2.0152(23)
<i>Y2-O62</i>	1.9915(20)	1.9887(20)	1.9904(24)	<i>Y3-O23</i>	2.0218(24)	2.0160(23)	2.0516(28)
<i>Y2-O66</i>	1.9925(17)	1.9954(20)	1.9920(24)	<i>Y3-O33</i>	2.1881(20)	2.1875(22)	2.2025(28)
<i>Y2-O22</i>	2.0081(21)	2.0098(23)	2.0079(27)	<i>Y3-O_{cp}</i>	2.034(31)	2.032(32)	2.043(33)
<i>Y2-O1W</i>	2.0182(17)	2.0145(19)	2.0151(23)				

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Характеристика структурных деформаций Li-Al-турмалинов

Таблица П5.1. Кристаллохимические формулы Li-Al-турмалинов

с содержанием примесей не более 0.05 ф.ед.

Минерал	Кристаллохимическая формула	[Li/Al] ^Y	R-фактор
1 (89) ¹	Россманит (□ _{0.57} Na _{0.43})(Li _{0.71} Al _{2.17})Al ₆ (Si _{5.92} □ _{0.08})O ₁₈ (B _{2.92} □ _{0.08} O ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.10} OH _{0.83} O _{0.07})	0.33	0.017
2 (3)	(□ _{0.54} Na _{0.37} Ca _{0.08} K _{0.01})(Al _{2.28} Li _{0.69} Mn _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{1.86} O _{1.14})(OH _{0.97} F _{0.03})	0.30	0.028
3 (47)	Оленит (Na _{0.43} Ca _{0.24} □ _{0.33})(Al _{2.43} Li _{0.33} □ _{0.28})Al ₆ (Si _{4.87} B _{1.23})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.64} OH _{0.36})	0.14	0.018
4 (48)	(Na _{0.40} Ca _{0.29} □ _{0.31})(Al _{2.42} Li _{0.36} □ _{0.22})(Al _{5.92} □ _{0.08}) (Si _{4.85} B _{1.06} Al _{0.08})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.63} OH _{0.31} F _{0.06})	0.15	0.014
5 (15)	Эльбаит (Na _{0.49} Ca _{0.17} □ _{0.34})(Al _{1.61} Li _{1.34} Mn ²⁺ _{0.05})Al ₆ (Si _{5.90} Al _{0.10})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.52} OH _{0.48})	0.83	0.018
6 (36)	Фторэльбаит (Na _{0.51} Ca _{0.16} □ _{0.33})(Al _{1.80} Li _{1.08} Mn _{0.01} □ _{0.11})Al ₆ (Si _{5.77} B _{0.23})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.58} OH _{0.32} O _{0.10})	0.60	0.015
7 (39)	Эльбаит (Na _{0.53} Ca _{0.1} □ _{0.37})(Al _{1.80} Li _{1.05} Mn _{0.02} □ _{0.13})Al ₆ (Si _{5.77} B _{0.23})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.54} F _{0.46})	0.58	0.013
8 (обр. Т-17, табл. П2.3)	Эльбаит (Na _{0.68} Ca _{0.22} □ _{0.10})(Li _{1.56} Al _{1.44})(Al _{5.82} Mn ³⁺ _{0.18})(Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.64} F _{0.36})	1.08	0.029
9 (46)	Дареллгенриит (Na _{0.58} Ca _{0.01} □ _{0.41})(Li _{1.05} Al _{1.95})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.66} F _{0.34})	0.54	0.021
10 (65)	(Na _{0.46} Ca _{0.30} □ _{0.24})(Al _{1.82} Li _{0.89} Fe ²⁺ _{0.01} Mn ²⁺ _{0.01} □ _{0.27})Al ₆ (Si _{5.56} B _{0.44})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.50} F _{0.50})	0.49	0.013
11 (79)	Фторлиддикоатит (Ca _{0.65} Na _{0.28} Pb _{0.01} □ _{0.06})(Li _{1.56} Al _{1.34} Mn ²⁺ _{0.03} Fe ²⁺ _{0.01} Ti _{0.01}) Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.71} OH _{0.29})	1.20	0.016

¹ - в скобках указаны номера образцов, соответствующие табл. П1.1.

Таблица П5.2. Кристаллохимические характеристики Li-Al-турмалинов (с содержанием примесей менее 0.05), использованные при корреляционном анализе.

	Al ^Y	[Li/Al] ^Y	F ^{O1}	B ^T	<Y-O>	Y-O1	Y-O6	<Z-O>	Z-O6	<Y/Z>
1	2.17	0.33	0.10	0	1.966	1.920	1.948	1.904	1.875	1.032
2	2.28	0.30	0.03	0	1.969	1.921	1.944	1.898	1.875	1.037
3	2.43	0.14	0	1.23	1.966	1.954	1.919	1.905	1.883	1.032
4	2.42	0.15	0.06	1.06	1.957	1.897	1.918	1.902	1.880	1.029
5	1.61	0.83	0.52	0	1.986	1.985	1.970	1.908	1.861	1.041
6	1.80	0.60	0.58	0.23	1.997	1.976	1.965	1.906	1.859	1.048
7	1.80	0.58	0.46	0.23	1.992	1.955	1.964	1.904	1.859	1.046
8	1.44	1.08	0.36	0	2.002	1.976	1.963	1.907	1.862	1.050
9	1.95	0.54	0.34	0	1.984	1.945	1.957	1.906	1.866	1.041
10	1.82	0.49	0.50	0.44	2.028	1.958	1.959	1.906	1.865	1.064
11	1.30	1.20	0.74	0	2.026	2.012	1.981	1.908	1.849	1.062

Таблица П5.2 (продолжение)

	O3-O6	<T-O>	T-O6	a, Å	c, Å
1	2.498	1.614	1.610	15.770	7.085
2	2.503	1.619	1.614	15.803	7.086
3	2.501	1.610	1.608	15.740	7.066
4	2.493	1.609	1.607	15.731	7.064
5	2.536	1.621	1.609	15.854	7.106
6	2.531	1.618	1.604	15.830	7.097
7	2.533	1.616	1.602	15.811	7.089
8	2.536	1.618	1.601	15.826	7.098
9	2.517	1.617	1.608	15.809	7.089
10	2.528	1.614	1.599	15.810	7.094
11	2.559	1.617	1.592	15.834	7.102

Таблица П5.3. Квадраты парных коэффициентов корреляции (r^2) между кристаллохимическими характеристиками Li-Al – турмалинов.

Al^Y	Li/Al^Y	F^{O1}	<Y-O>	Y-O1	Y-O6	<Z-O>	Z-O6	Y/Z	O3-O6	
1.00	-0.95	-0.80	-0.67	-0.74	-0.85	-0.53	0.88	-0.62	-0.92	Al^Y
	1.00	0.64	0.53	0.71	0.74	0.47	-0.78	0.49	0.85	Li/Al^Y
		1.00	0.74	0.70	0.80	0.52	0.92	0.69	0.89	F^{O1}
			1.00	0.58	0.60	0.38	-0.67	0.99	0.74	<Y-O>
				1.00	0.60	0.63	-0.67	0.52	0.85	Y-O1
					1.00	0.60	-0.91	0.57	0.81	Y-O6
						1.00	0.39	0.29	0.39	<Z-O>
							1.00	-0.63	0.92	Z-O6
								1.00	0.70	Y/Z
									1.00	O3-O6

С вероятностью $P \geq 0.90$ Связи являются значимыми при $r^2 \geq 0.52$.

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Bronzova Yulia Mikhailovna

Isomorphism, structural deformations and optical anomalies

Li - containing tourmalines

DISSERTATION

submitted for the degree of candidate of geological and mineralogical
sciences

Scientific specialty 1.6.4. Mineralogy, Crystallography. Geochemistry,
geochemical methods of mineral exploration

Translation from Russian

*Scientific supervisor:
Prof., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,*

O. V. Frank-Kamenetskaya

Saint Petersburg

2023

CONTENTS

Introduction	139
1. Tourmaline crystal structure and nomenclature	144
2. F-bearing elbaite from pegmatite of the Eastern Pamirs	147
2.1. Miarol pegmatite of the Eastern Pamirs.....	147
2.2. Chemical composition.....	148
2.3. Refinement of the crystal structure. Features of metamorphism.....	151
2.4. Resultant conclusions.....	155
3. Li-bearing tourmaline from a rare metal pegmatite vein with scapolite (Sangilen Upland, Tuva)	157
3.1. Solbelder lithium pegmatite field (Sangilen Upland, Tuva).....	157
3.2. Yellow tourmaline.....	159
3.2.1. Chemical composition.....	159
3.2.2. Crystal structure refinement.....	162
3.2.3. Isomorphism and species membership.....	166
3.3. Zoned tourmaline: variations in elemental and species composition.....	167
3.3.1. Chemical composition.....	167
3.3.2. Refinement of the dark-green tourmaline crystal structure.....	172
3.3.3. Isomorphism and species membership.....	174
3.4. Resultant conclusions.....	176
4. Features of short-range order in Li-Al-tourmaline with different Na⁺/Ca²⁺ ratios	178
4.1. Stability of coordination atomic arrangements around <i>W</i> and <i>V</i> sites (calculation using the valence force theory).....	180
4.2. Refinement of the local coordination environment around OH ⁻ ions (from IR spectroscopic study).....	183
4.2.1. Description of IR spectra.....	183
4.2.2. Models of correlating bands of stretching vibrations of hydroxyl ion.....	188
4.3. Types of clusters around OH ⁻ and F ⁻ ions, their ratio and assignment.....	192
4.4. Resultant conclusions.....	193
5. Anomalous biaxiality and dissymmetrization of tourmaline from deposits of the Eastern Pamirs and Central Transbaikalia	194
5.1. Malkhan pegmatite field (Central Transbaikalia).....	194
5.2. Anomalous tourmaline biaxiality.....	196
5.3. Dissymmetrization of the tourmalines from the Malkhan pegmatite field.....	204

5.3.1. Symmetry analysis based on diffraction pattern.....	205
5.3.2. Crystal structure refinement.....	208
5.4. Resultant conclusions.....	212
6. Description of Li-Al tourmaline structural deformations.....	214
6.1. Octahedron deformations.....	214
6.2. Tetrahedral deformations.....	217
6.3. Variations in unit cell parameters.....	221
6.4. Resultant conclusions.....	223
Conclusions.....	225
References	228
Appendix 1. Crystal chemical characteristics of Li-Al – tourmalines	237
Appendix 2. Characteristics of the objects of study	244
Appendix 3. Coordinates, temperature factors, and site occupancies in the structures of the studied tourmalines	248
Appendix 4. Structural characteristics of the studied tourmalines	259
Appendix 5. Characterization of structural deformations of Li-Al-tourmalines	263

Introduction

Rationale. Tourmaline supergroup minerals are complex borate-silicates that occur in a variety of igneous, metamorphic, and sedimentary rocks of various origin and composition (Henry et al. 1994; Zagorsky et al. 1999; Zagorsky 2010; Vd'ačný M., Bacik P. 2015).

The occurrence in different rocks, the stability in a wide range of thermodynamic conditions, and the compositional variability allows using tourmaline as a mineral indicator of the evolution of its host rock composition (Kuzmin et al. 1979; Henry et al. 1985; Federico et al. 1998; van Hinsberg et al. 2011; Kuznetsova et al. 2011; Vereshchagin et al. 2018).

Due to the unique range of chrysallophysical properties (pyro- and piezoelectric effect, “diode” effect of thermal conductivity, transparency, and bright colour), the tourmaline is used in many sciences and technologies, including as a working medium of thermoelectric converters and control elements in circuits “triggered” as a result of temperature changes. Transparent, brightly coloured tourmaline varieties are used in jewelry.

The tourmaline crystal structure ($R3m$ space group) is well-studied (Buerger et al. 1937; Belov and Belova 1949). In accordance with numerous ionic substitutions, the general formula of tourmaline is as follows (Henry): $X^{IX}Y_3^{VI}Z_6^{VI} [T_6^{IV}O_{18}][B^{III}O_3]_3V_3W$ (X - Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , \square (vacancy); Y - Li^+ , Al^{3+} and others; Z - Al^{3+} and others; T - Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} ; B - B^{3+} ; V (O_3) - OH^- , O^{2-} ; W (O_1) - OH^- , F^- , O^{2-}).

Patterns of complex isomorphic substitutions and related deformations of the tourmaline structure are the subject of ongoing scientific debate (Gorskaya 1985; Afonina 1990; Ertl et al. 2002; Bosi et al. 2007; Bosi 2018). Currently, the ICSD structural database of inorganic compounds contains information on 200 determinations of the tourmaline crystal structure that allows such studies to be carried out for individual groups of tourmaline differing in composition (Vereshchagin et al. 2014; Vereshchagin et al. 2018).

Li-bearing tourmalines (elbaite, fluor-elbaite, darrellhenryite, fluor-liddicoatite, rossmanite, etc.), this work is devoted to, are most often found in endogenous deposits. Their largest deposits are related to sub-rare-metal miarolitic pegmatite, which is epigenetic and widespread in the world: in Transbaikalia, in the Urals, the Pamirs, the USA, Pakistan, and Nepal. Some tourmaline deposits in Brazil, South Africa and Central Madagascar are also assigned to this type of pegmatite (Zagorskiy et al. 1999).

At present, the *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* contains information on 121 full structural determinations of Li-bearing tourmaline. Its isomorphism and structural deformations have not been adequately studied. Features of their short-range order, which had previously been studied without taking into account the stability of coordination atomic groups, also required refinement. By the

time this work began, the nature of the anomalous biaxiality of the tourmaline remained undetermined (Gorskaya and Punin 1992; Akizuki et al. 2001).

Work objective. Expand understanding of mineralogy, crystal chemistry and anomalous optical properties of Li-containing tourmalines.

Principal goals.

1. To study the mineral composition and isomorphism of Li-bearing tourmaline from ore deposits of Russia and Tajikistan (Sangilen Upland, Central Transbaikalia, and the Eastern Pamirs).
2. To study the short-range order of Li-Al-tourmaline with different Na/Ca ratios.
3. To study the anomalous biaxiality of Li-Al-tourmaline from various deposits and to identify its structural nature using tourmaline from Central Transbaikalia as an example.
4. To analyze of structural deformation patterns of Li-Al-tourmaline.

Research targets and methods. Research targets: Li-bearing tourmaline from deposits of Russia and Tajikistan (Eastern Pamir, Sangilen Upland, Central Transbaikalia) provided by E.V. Badanina, A.A. Zolotarev (SPbSU, SPb) and L.G. Kuznetsova (Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk).

Research methods:

1. Study of the elemental composition: a) *X-ray microspectral analysis*. University of Leicester (England): JEOL SXA-8600S with wave spectrometers. Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk): JCXA-733, JEOL Ltd with wave spectrometers. Mineralogical Institute, University of Heidelberg (Germany): Cameca SX-51 with wave spectrometers. Natural History Museum (London, England): Cameca SX-50 with wave spectrometers. Institute of Precambrian Geology and Geochronology, Russian Academy of Sciences (St. Petersburg): ATB-55 with LINK AN 10000/85S energy dispersive X-ray spectrometer. OOO MECHANOBR ENGINEERING ANALIT (St. Petersburg): Cameca SX-50; b) *secondary ion mass spectrometry*. Mineralogical Institute, Heidelberg University (Germany): CAMESA IMS 3f ionic microanalyzer; c) *ICP method using a laser ablation system*. London Natural History Museum (England): Thermo Elemental PQ3+S plasma mass spectrometer, UP213AI New Wave Laser; d) *flame emission*. OOO MECHANOBR ENGINEERING ANALIT (St. Petersburg): AAS-3 spectrometer. Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk): AAS-3 spectrometer; e) *potentiometric titration*. Institute of Silicate Chemistry RAS (St. Petersburg); OOO MECHANOBR ENGINEERING ANALIT (St. Petersburg); f) *classical method of "wet chemistry"*. Institute of Geochemistry SB RAS (Irkutsk).
2. X-ray Single crystal structural analysis: X-ray laboratory of the Department of Crystallography, St. Petersburg State University (St. Petersburg): single crystal diffractometers SYNTEX P21, Nicolett R3. Institute of Mineralogy and Petrography, University of Bonn (Germany): APEX II single crystal diffractometer. Structural characteristics were calculated using the CSD (Akselrud et al. 1989) and SHELXL (Sheldrick 1997) software packages.

3. Study of short-range order by IR spectroscopy (powders and single-crystal plates): Institute of Precambrian Geology and Geochronology, RAS (St. Petersburg): two-beam grating Specord M80 spectrophotometer.
4. Determination of the 2V angle by the Mallard method: Crystal Growth Laboratory, Institute of the Earth's Crust, SPbGU (St. Petersburg).
5. Calculations of the stability of coordination atomic groups were carried out following the F. Hawthorne method (Hawthorne 2002); those of polyhedral distortion, using equations of Ertl et al. (2002) with data from the ICSD base.

Scientific novelty. The concepts of mineralogy, crystal chemistry and anomalous optical properties of Li-containing tourmalines have been expanded. In a rare-metal pegmatite vein with scapolite (Sangilen Highland, Tuva), Li-bearing tourmalines with calcium dominance in the *X*-polyhedron were found, the composition of *Y*, *Z*, *W*, and *V* positions of which does not correspond to any of the known mineral species. The tendency of OH⁻ and F⁻ ions, co-occupying the *W*(O1) position in the tourmaline structure, to an ordered distribution was revealed. It is shown that the second coordination sphere has a significant effect on the short-range order in Li-Al-tourmalines around the *W* (OH⁻, F⁻) and *V* (OH⁻) positions, which is controlled by the requirements of the local valence balance and crystal structure. It has been proven that the appearance of optical anomalies in tourmalines with $2V > 10^\circ$ is mainly associated with a decrease in crystal symmetry, which is due to the partially ordered distribution of Li⁺ and Al³⁺ cations over *YO*₆ octahedra. For the first time regularities of chemical deformations of Li-Al-tourmalines are analyzed. It is shown that an increase in the Al³⁺ content in the *Y* position leads to the convergence of the sizes of *YO*₆ and *ZO*₆ octahedra and affects the distortion of *ZO*₆ octahedra and *TO*₄ tetrahedra.

Practical relevance. Results of refinement of the tourmaline crystal structure (unit cell parameters, atomic coordinates, interatomic distances) are included in the structural databases (ICSD, AMCSD) and can be used to improve the existing nomenclature of the tourmaline supergroup, to identify structure-composition-properties bonds, and to reconstruct conditions of mineral formation. The dissertation materials should find their application in the courses on mineralogy, inorganic crystal chemistry and structural mineralogy.

Protected thesis statements

1. A common feature of tourmalines from the endocontact part of a rare-metal pegmatite vein with scapolite (Sangilen Highlands, Tuva) is the dominance of calcium in the *X*-position. The composition of *Y*, *Z*, *W* and *V* - positions of the studied crystals does not correspond to any of the known mineral species of this supergroup. The evolution of the elemental composition of zoned crystals (from the center to the periphery): a significant decrease in the content of Mg²⁺ and an increase in Al³⁺, Li⁺ and Fe³⁺ in *YO*₆ - octahedrons, indicates a change in the species composition of tourmalines due to a change in the chemical environment in the process of mineral formation.

2. OH⁻ and F⁻ ions, co-occupying the *W*-position in the tourmaline structure, tend to an ordered distribution, which leads to splitting of the *W*-position and the appearance of nonequivalent octahedra $[YO_4(OH)_2]$ and $[YO_4(OH)F]$, which are united into triads, the centers of which are located on the third-order axis or near it, respectively.
3. The second coordination sphere has a significant effect on the short-range order in the Li-Al tourmaline around the *W* (OH⁻, F⁻) and *V* (OH⁻) sites. The structure contains stable clusters: $3Y-W$, $(Y+2Z)-V$, $3Y-W-X$ and $(Y+2Z)-V-X$. Their elemental composition, ratio and order are controlled by local valence balance requirements and crystal structure.
4. In tourmalines with $2V > 10^\circ$, the appearance of optical anomalies is mainly associated with a decrease in crystal symmetry: from trigonal (sp. gr. *R3m*) to monoclinic (sp. gr. *Cm*) or triclinic (pseudomonoclinic) (sp. gr. *R1*), which is due to the partially ordered distribution of Li⁺ and Al³⁺ cations over *YO6* octahedra. The difference in the occupancy of the *Y* positions increases as the $2V$ angles along the [0001] growth direction increase, which is accompanied by the substitution of sodium for calcium in the *X* position.
5. An increase in the content of Al³⁺ (decrease in Li⁺) in the *Y*-position of the structure of Li-Al-tourmalines leads to the convergence of the sizes of *YO6* and *ZO6* - octahedra. Due to the displacement of common vertex oxygens (O6 and O7), the distortion of *ZO6* octahedra increases, while that of *TO4* tetrahedra decreases. In general, the degree of deformation of the structure decreases along the series: fluoroliddicoatite > elbaite, fluoroelbaite > darrellhenriite, rossmannite > Li-bearing olenite. The PIC values are inversely related to the content of Al³⁺ in *YO6* octahedra and B³⁺ in *TO4* tetrahedra.

Personal contribution of the author. The author analyzed literature data on the crystal structure and geological settings of Li-bearing tourmaline occurrences; prepared samples for all experimental investigations; measured the $2V$ optical axial angle for abnormally birefringent tourmaline; IR spectral decomposition, calculation on their basis of average compositions of octahedra and calculations of interatomic distances based on the valence bond theory in assessing the stability of coordination groups around *W* and *V* sites.

X-ray studies, refinement of crystal structures, IR spectra recording and interpretation of the results obtained were carried out with the direct participation of the author; discussion of the research results and writing papers were made together with the scientific advisor and co-authors of publications.

Work validation and publications. Main results of the thesis were reported and discussed at international and Russian conferences: 4th and 5th International Symposia “Mineralogical museums” (St. Petersburg, 2002, 2005); 15th International Conference on Radiography and Crystal Chemistry of Minerals “X-Ray Diffraction of Mineral Raw Materials” (St. Petersburg, 2003); Anniversary International Scientific Conference “Fedorov session-2003” (St. Petersburg, 2003); 10th Congress of the Russian Mineralogical Society (St. Petersburg, 2004); International Scientific Conference

“Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Crystal Chemistry of Minerals” (Kazan, 2005); 7th International Conference “New Ideas in Geosciences” (Moscow, 2005); 4th National Crystal Chemical Conference (Chernogolovka, 2006); International Scientific Conference “Fedorov Session-2006” (St. Petersburg, 2006); 9th National Crystal Chemical Conference (Suzdal, 2018); XIX INTERNATIONAL MEETING ON CRYSTAL CHEMISTRY, X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPY OF MINERALS (Apatity, 2019); Scientific conference "Mineralogical museums - 2019. Mineralogy, yesterday, today, tomorrow" (St. Petersburg, 2019); X National Crystal Chemistry Conference (Terskol, 2021).

On the topic of the dissertation, 7 articles were published in journals included in the list of the Higher Attestation Commission (5 of which are included in the international citation systems Web of Science and Scopus). This work was supported financially by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 04-05-64298), as well as by a grant from the President of the Russian Federation (2006).

Work scope and structure. The dissertation consists of introduction, 6 chapters, conclusion, references and 5 appendices. The total volume of the dissertation is 135 pages of text, including 32 figures, 42 tables and a list of bibliographic references from 115 titles.

Acknowledgments. The work was done under the supervision of D.Sc., Professor of the Department of Crystallography O.V. Frank-Kamenetskaya, whom the author would like to thank for the proposed research strategy, comprehensive help, and infinite patience. The author is grateful to Ph.D. A.A. Zolotarev (Department of Mineralogy, SPbGU), who interested her in this topic in the 3rd year of study at the University, was her first research advisor and provided advice at all stages of studies. The author would also like to express special gratitude to Ph.D. I.V. Rozhdestvenskaya, who helped the author to examine more precisely the tourmaline structure; Ph.D. M.S. Babushkin, who help a lot with IR spectroscopic studies; D.Sc. A.G. Shtukenberg, who helped with the investigation of tourmaline optical anomalies, as well as Ph.D. O.S. Vereshchagin, D.Sc. A.N. Zaitseva, Ph.D. Yu.L. Kretser and other staff members of the Departments of Crystallography and Mineralogy at the Institute of Earth Sciences, University of Leicester for their assistance at various stages of the study; Ph.D., L.G. Kuznetsova, Ph.D. A.A. Zolotarev and Ph.D. E.V. Badanina for providing tourmaline samples from various deposits.

1. Tourmaline crystal structure and nomenclature

N.V. Belov found in the tourmaline crystal structure ($R3m$ space group) (Belov 1976) a layered triplex antigorite fragment $XY_3T_6O_{18}$ (Figure 1a). In the first storey of this fragment, there are densely packed triads of YO_6 octahedra. Above them, there is an insular six-fold ring of TO_4 (mainly silicon) tetrahedra oriented so that one of the faces is normal to the $[001]$ direction. In the third storey, above the center of the ring, at the X site, an alkaline cation (or vacancy) is placed in nine-fold coordination. The triads of YO_6 octahedra are surrounded by three empty octahedra, on one of the faces of which, there is a boron atom in triple coordination. Each antigorite element is surrounded by six ZO_6 octahedra, which are connected to the YO_6 octahedral via the O3-O6 edges. ZO_6 octahedra, located at the same height, are connected by BO_3 triangles.

The oblique edges O7^l-O7 of each ZO_6 octahedron are adjoined by tetrahedral rings of neighboring antigorite fragments. Fragments $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)$ are linked by helical axes $3_1, 3_2$ and therefore occur at three levels. Thus, the antigorite insulars are linked via ZO_6 octahedra, whose edges and vertices are united into a 3D frame of spiral columns along the c axis (Figure1b).

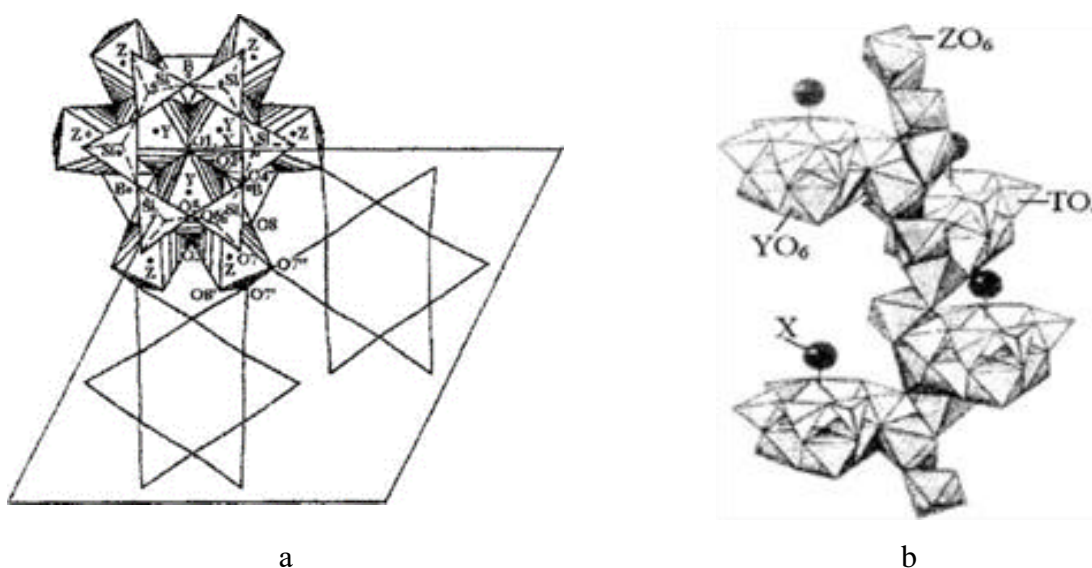


Figure. 1 Tourmaline crystal structure ($R3m$ space group): (a) layered fragments $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)$; (b) a spiral column of ZO_6 octahedra linked by edges, which contains “antigorite insulars” (Belov 1976).

The first tourmaline classification was proposed by F. Hawthorne in 1999 (Hawthorne 1999). According to the classification approved by the Commission for New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association (IMA CNMNC), tourmaline is believed to be a supergroup of minerals characterized by a common crystal chemical formula (Henry et al., 2011) :

$X_{0-1}Y_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$, where: $X = Ca^{2+}, Na^+, K^+$, vacancy; $Y = Li^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}$ etc.; $Z = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}$ etc.; $T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$; $V = OH^-, O^{2-}$; $W = OH^-, F^{2-}, O^{2-}$.

According to the X site occupancy, one should distinguish between alkaline (Na, K) and calcium tourmaline, as well as tourmaline in which the X site is vacant. Each of these three groups, according to the dominant anion at the W site, is subdivided into three subgroups (oxy - (O), hydroxyl - (OH) and fluor - (F) - tourmaline), which are then divided taking into account the occupancy of first Y and then Z sites.

To date, the Commission for New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association has approved 33 mineral species in the tourmaline supergroup. Li-bearing tourmaline, to which this work is devoted (Tables A1.1, A1.2.), is represented by five mineral species, the Y site of which includes lithium as the main element (Table 1). Liddicoatite, in which OH^- ions dominate at the W site, was found in nature (Breaks et al. 2008), but is still hypothetical (Table 2). In addition to *liddicoatite*, two more hypothetical mineral species have been proposed, which can contain lithium as the main one. Lithium has also been found as an impurity element in olenite and fluor-uvite, and in so far hypothetical fluor-olenite (Ertl et al. 2003).

Table 1. Tourmaline-supergroup minerals $X_{0-1}Y_3Z_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ approved by IMA CNMNC, which can contain lithium.

Mineral name	Y_3	Z_6	T_6	V_3	W	References
Alkali group (X - Na)						
OH subgroup						
Elbaite	$Li_{1.5}Al_{1.5}$	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	OH	Ito, Sadagana 1951
O - subgroup						
Darrellhenryite	Al_2Li	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	O	Novak et al. 2013
F-subgroup						
Fluor-elbaite	$Al_{1.5}Li_{1.5}$	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	F	Bosi et al. 2011
Calcium group (X - Ca)						
F-subgroup						
Fluor-liddicoatite	Li_2Al	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	F	Dunn et al. 1977
Group with vacant X position (X-□)						
OH subgroup						
Rossmannite	Al_2Li	Al_6	Si_6	$(OH)_3$	OH	Selway et al. 1998

Table 2. Hypothetical tourmaline-supergroup minerals $X_{0-1}Y_3Z_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$, which can contain lithium.

Mineral name	Y_3	Z_6	V_3	W	References
Alkali group (X - Na)					
<i>Fluor-olenite</i>	Al ₃	Al ₆	O ₃	F	Ertl et.al. 2003
Group with vacant X position (X-□)					
<i>Oxy-rossmanite</i>	Al _{2.5} Li _{0.5}	Al ₆	(OH) ₃	O	Ertl et al. 2005
Calcium group (X - Ca)					
<i>Liddicoatite</i>	Li ₂ Al	Al ₆	(OH) ₃	OH	Breaks et al. 2008
<i>Oxy-liddicoatite</i>	Li _{1.5} Al _{1.5}	Al ₆	(OH) ₃	O	

2. F-bearing elbaite from pegmatite of the Eastern Pamirs

2.1. Mirol pegmatite of the Eastern Pamirs

In late 80s of the 20th century, a series of occurrences and deposits of various coloured stones was discovered in the Muzkol Metamorphic Complex, the Pamirs, in the range of absolute heights of 4300 to 5050 meters. Tourmaline occupies a particular place among them (Zolotarev 1996). According to M.S. Dyufur, the Muzkol Complex is a latitudinally elongated zone of metamorphic rocks (130 km long and 10 to 30 km wide) (Dyufur et al. 1970). In section, it has the shape of a thermal anticline and is characterized by kyanite-type metamorphic zoning (Figure 2). Lower Paleozoic granite gneiss occurs in the core, and metamorphosed (under amphibolite to greenschist facies) multiple-folded Paleozoic and Mesozoic deposits occur in the wings.

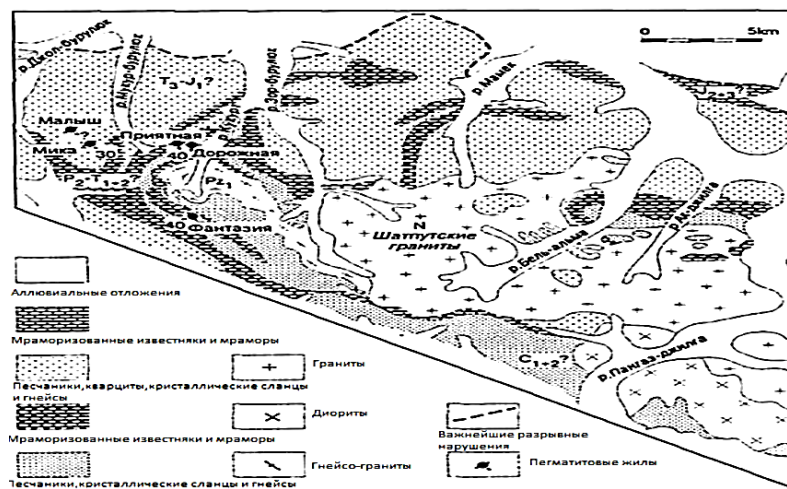


Figure 2. Map of the Muzkol Metamorphic Complex geology (Dyufur et al. 1970).

According to Dyufur, tourmaline mineralization is confined to pegmatite, which is related to granite massifs of the Shatput Intrusive Complex. The massifs are composed of leucocratic biotite and two-mica biotite-amphibole granite and adamellite. Pegmatite veins occur in the exocontact of the Shatput granite among various sedimentary-metamorphic rocks and, as a rule, occupy a crosscutting position with respect to the host rock (Figure 2). The pegmatite is embedded. The thickness of the steeply dipping veins ranges from tens of centimeters to tens of meters; their length is very diverse (maximum length is 1 km). Large pegmatite veins are zonal; it is particularly distinct in vein swells.

The author made crystal chemical study of three gem tourmaline (elbaite) samples from miarole pegmatite of the Eastern Pamirs with different fluorine contents: pink - rubellite, blue - indigolite (samples T-17, T-14 from the Mika vein) and green - verdelite (sample T-7 from Studenchesky vein)

The Mika pegmatite vein is the highest known mountain tourmaline deposit in the world (discovered by A.M. Skrigitil at an altitude of 5,000 meters). A sharply cutting vein body steeply dipping to the southeast lies in quartzite and sandstone. The vein thickness ranges from 5 to 25 meters and is

traced for 600 m along the strike (Rossovsky et al. 1991; Zagorsky, Peretyazhko 1996). Jewelry tourmaline occurs in cavities (its dimensions vary from several cm³ to 1.5-2 m³; the cavities are isometric or lenticular and confined to the quartz-cleavelandite-lepidolite zone. Many of them often contain light pink rubellite in the form of columnar crystals 5-7 cm long, covered with a crust of fine-scale muscovite aggregate (Zolotarev 1996) and polychrome tourmaline (zoning: black – pink – dark blue – green), which associate with quartz, mica, topaz and hambergite (Zagorskiy et al. 1999).

The Studenchesky vein is located in the southern slope of the Turakuloma Ridge. The host rock consists of marbled limestone and marble. Tourmaline is represented by monochromatic verdelite; polychrome crystals with green-yellow and dark brown zones are also found (Skrigitel 1989).

2.2. Chemical composition

Results of the chemical analysis of the investigated tourmaline samples, made by various methods in different labs (Table A2.3), are presented in Table 3.

Due to composite isomorphism of tourmaline and possible errors in chemical analyzes, the chemical formulas of the studied samples were calculated using following techniques: for 31 anions (O + F + OH), for 29 oxygen atoms, for 24.5 oxygen atoms, for 19, 18, 16, 15 cations and 6 silicon atoms. Data about the amount of B₂O₃ in the same samples, obtained by potentiometric titration in different laboratories, differ significantly (Table 3). The number of boron atoms in the formulas of samples T-14 and T-17, calculated from these data by different techniques, significantly differs from three (Table 4; version a, b) and, therefore, is structurally unjustified. Calculation of coefficients in the tourmaline formula taking into account the amount of Li₂O determined by the flame photometry (for 15 cations or for 24.5 oxygen atoms and for 6 Si atoms) requires the appearance of vacancies at the Y site (Table 4; version c, d, e). According to structural studies, this is also not typical for tourmaline (Table A1.1). Consequently, the experimentally obtained data on the boron and lithium contents are not reliable and cannot be used in calculating the formulas of the studied tourmaline.

Therefore, preliminary crystal chemical formulas of the studied solid solutions (Version 1, Table 5) were calculated from the microprobe analysis data (Table 3) for six silicon atoms under the assumption that the number of boron atoms in the formula is three. The number of lithium atoms was calculated assuming the complete filling of the Y site. The cations assignment, including ferrous and ferric iron, at octahedral sites was controlled by using values of the unit cell parameters (Table 6), following the procedure of M.G. Gorskaya et al. (Gorskaya, Frank-Kamenetskaya 1988). Mössbauer spectroscopy was used for the iron cation assignments in the structure of sample T-14 (Ovchinnikov, Zolotarev 1997). Anions were not split into V and W sites; the number of OH-groups and oxygen anions

was estimated, trying to balance charges.

Table 3. Chemical composition of the studied tourmaline (wt. %).

Component	Samples		
	T-17	T-14	T-7
SiO ₂	37.16	35.86	37.11
TiO ₂	0.10	0.04	0.05
Al ₂ O ₃	40.17	36.16	36.81
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.03
FeO*	0.02	6.93	3.50
B ₂ O ₃ var. a**	11.61	14.52	not def.
var. b***	9.43	9.09	not def.
MnO	0.47	0.07	2.66
MgO	0.00	0.00	0.01
CaO	1.26	0.17	0.11
Na ₂ O	1.65	2.75	2.97
K ₂ O	0.00	0.03	0.02
Li ₂ O	1.63	0.96	not def.
F	0.88	1.16	1.39
Sum	94.95	98.51	84.66
-O=F ₂	0.37	0.49	0.58
Sum	94.58	98.02	84.08

Notes. * FeO is total iron; ** (a) B₂O₃ content was determined at MECHANOBRE ENGINEERING ANALIT; *** (b) B₂O₃ content was determined at the Institute of Chemistry of Silicates, RAS.

Table 4. Coefficients in the crystal chemical formulas of the studied tourmaline.

Calculation method	X			Y					Z	T	B	V ₃ +W			
	Na	Ca	Σ	Al	Li	Mn	Ti	Σ	Al	Si	B	OH	F	O	
Sample T - 17 (pink)															
6Si	0.52	0.22	0.74	1.65	1.28	0.06	0.01	3.00	6.00	6.00	3.00	3.20	0.45	0.35	
18кат*	a	0.52	0.22	0.74	1.64	1.06	0.06	0.01	2.77	6.00	6.00	3.23	2.96	0.45	0.59
	b	0.53	0.23	0.76	1.90	1.09	0.07	0.01	3.07	6.00	6.20	2.72	3.06	0.46	1.40
29O*	a	0.51	0.21	0.72	1.54	1.04	0.06	0.01	2.65	6.00	5.91	3.19	3.55	0.45	no
	b	0.53	0.22	0.75	1.78	1.08	0.07	0.01	2.94	6.00	6.10	2.67	3.54	0.46	no
6Si	c	0.52	0.22	0.74	1.65	1.06	0.06	0.01	2.78	6.00	6.00	3.00	3.42	0.45	0.13
15кат	d	0.52	0.22	0.74	1.76	1.07	0.07	0.01	2.91	6.00	6.09	3.00	2.69	0.46	0.85
24.5O	e	0.52	0.22	0.74	1.63	1.06	0.06	0.01	2.76	6.00	5.98	3.00	3.55	0.45	no

Sample T - 14 (blue)

Calculation method	X				Y						Z		T	B	V _{3+W}			
	Na	Ca	K	Σ	Al	Li	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Σ	Al	Fe	Si	B	OH	F	O	
6Si	0.90	0.03	0.01	0.94	1.23	0.85	0.86	0.05	0.01	3.00	5.94	0.06	6.00	3.00	3.09	0.62	0.29	
18 _{кат} *	a	0.90	0.03	0.01	0.94	0.84	0.61	0.81	0.05	0.01	2.32	5.94	0.06	5.68	3.98	no	0.58	no
	b	0.93	0.03	0.01	0.97	1.46	0.67	0.89	0.05	0.01	3.08	5.94	0.06	6.19	2.72	2.60	0.64	0.76
29O*	a	0.84	0.03	0.01	0.88	0.79	0.61	0.81	0.05	0.01	2.27	5.94	0.06	5.63	3.95	3.42	0.58	no
	b	0.91	0.03	0.01	0.95	1.34	0.66	0.88	0.05	0.01	2.94	5.94	0.06	6.10	2.68	3.37	0.63	no
6Si	c	0.90	0.03	0.01	0.94	1.23	0.65	0.86	0.05	0.01	2.80	5.94	0.06	6.00	3.00	3.24	0.62	0.14
15 _{кат}	d	0.91	0.03	0.01	0.95	1.32	0.66	0.82	0.05	0.01	2.86	5.94	0.06	6.08	3.00	3.73	0.62	0.35
24.5O	e	0.89	0.03	0.01	0.93	1.20	0.65	0.86	0.05	0.01	2.77	5.94	0.06	5.98	3.00	3.39	0.61	no

Sample T - 7 (green)

Calculation method	X			Y						Z	T	B	V _{3+W}		
	Na	Ca	Σ	Li	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn	Σ	Al	Si	B	OH	F	O
6Si	0.96	0.04	1.00	1.14	1.05	0.39	0.06	0.36	3.00	6.00	6.00	3.00	3.00	0.54	0.46

Notes: * calculation taking into account the data of chemical analyzes on the lithium and boron contents (a - B₂O₃ content was determined at MECHANOBRE ENGINEERING ANALIT; b - B₂O₃ content was determined at the Institute of Chemistry of Silicates, RAS; c, d, e - calculation taking into account the data of chemical analyzes based on the lithium content (the amount of boron is calculated: the theoretical coefficient equals three).

Table 5. Crystal chemical formulas of the studied tourmaline $XY_3Z_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O},\text{OH},\text{F})$, $R3m$ space group, $Z = 3$.

Sample	Version	Formula
T-17	1	$(\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.22}\square_{0.26})(\text{Al}_{1.65}\text{Li}_{1.28}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.20}\text{F}_{0.45}\text{O}_{0.35})$
	2	$(\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\square_{0.10})(\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{1.44})(\text{Al}_{5.82}\text{Mn}^{3+}_{0.18})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.64}\text{F}_{0.36})$
T-14	1	$(\text{Na}_{0.90}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Al}_{1.23}\text{Fe}^{2+}_{0.86}\text{Li}_{0.85}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.01})(\text{Al}_{5.94}\text{Fe}^{2+}_{0.06})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.04}\text{F}_{0.62}\text{O}_{0.34})$
	2	$(\text{Na}_{0.89}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.07})(\text{Al}_{1.09}\text{Li}_{1.05}\text{Fe}^{2+}_{0.82}\text{Fe}^{3+}_{0.04})(\text{Al}_{5.94}\text{Fe}^{2+}_{0.06})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.57}\text{OH}_{0.43})$
T-7	1	$(\text{Na}_{0.93}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.02})(\text{Li}_{1.14}\text{Al}_{1.02}\text{Mn}^{2+}_{0.36}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.14}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{3.29}\text{F}_{0.71})$
	2	$(\text{Na}_{0.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Li}_{1.14}\text{Al}_{1.02}\text{Fe}^{2+}_{0.45}\text{Mn}^{2+}_{0.30}\text{Fe}^{3+}_{0.09})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.60}\text{OH}_{0.40})$

Notes: Version 1 - preliminary crystal chemical formula; Version 2 - structurally refined formula. The iron cation assignments in sample T-14 was made using the Mössbauer spectroscopy data (Ovchinnikov, Zolotarev 1997); in sample T-7, values of the unit cell parameters were used following the procedure of M.G. Gorskaya et al. (Gorskaya, Frank-Kamenetskaya 1988).

Data of chemical analyzes (Table 5, Version 1) confirmed that all the tourmalines studied are elbaïtes. At the X site, the Na cation fraction varies from 0.52 to 0.93 *apfu*, that of Ca, from 0.02 to 0.22 *apfu*, vacancies, from 0.02 to 0.26 *apfu*, that is, Na is the main cation. At the Y site, the Li cation fraction varies from 0.85 to 1.28 *apfu*, Al from 1.02 to 1 *apfu*. The ratio of atomic amounts of Li/Al is near 1 (varies from 0.7 to 1.1). In addition, samples T-14 and T-7 contain admixtures of Mn²⁺ (0.01-0.36 *apfu*), Fe²⁺ (0.33-0.86 *apfu*) and Fe³⁺ (0.05-0.14 *apfu*), and in samples T-17 and T-7, there is a micro-admixture

of Ti^{4+} (~ 0.01 apfu). The Z site is dominated by Al^{3+} ; sample T-14 contains a trace of Fe^{3+} (0.06 apfu). F^- ions have been recorded at the $V + W$ sites in all the samples. The fluorine content is maximal in sample T-7 (0.71 apfu), the minimum is in sample T-17 (0.45 apfu).

2.3. Refinement of the crystal structure. Features of metamorphism

Results of the refinement of the Pamir elbaite crystal structures (samples T-17, T-14, T-7; Table 6, A4.1, A3.1) showed that at the Y site, the ratio of $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ cations is near 1 and at the same time this site is filled with these cations by at least 70%. The average $Y-O$ bond lengths (2.022-2.053 Å) (Table A4.1) increase with an increase in the content of Fe and Mn cations and are close to those found in the structures of previously studied elbaite (Ito, Sadanaga 1951; Gorskaya 1982; Gorskaya 1985; Donnay, Barton 1972; Grice, Ercit 1993 et al; Table 7, A1.2). The obtained values of the occupations of the $ZO6$ octahedra and the average $Z-O$ bonds lengths (1.907-1.909 Å) (Table A4.1) confirmed that in all the structures these octahedra are completely (or almost completely) filled with aluminium. The X site in all studied structures is predominantly occupied by Na. The average value of the $X-O$ bond length varies from 2.655 (sample T-17) to 2.670, 2.673 Å (sample T-14, T-7) (Table A4.1). Thus, an increase in the size of nine-vertex X occurs with an increase in the size of $YO6$ octahedra, which is well explained by peculiarities of chemical deformations in the tourmaline structure (Frank-Kamenetskaya, Rozhdestvenskaya 2001). The results of the refinement of occupations at tetrahedral sites confirmed that in all cases this site is almost completely occupied by Si^{4+} cations. The average tetrahedral distances vary from 1.618 to 1.620 Å, the average $O-Si-O$ angle is 109.44° .

Table 6. Characteristics of the studied tourmaline samples from various deposits and X-ray structural experiment (MoK).

Characteristic	Samples				
	Eastern Pamir			Sangilen Uplands, Tuva	
	T-17	T-14	T-7	TC 297	TC 697
Fluorine content, wt. %	0.88	1.16	1.39	1.50	1.50
Sample size	0.22×0.22×0.29mm ³	0.22×0.22×0.29mm ³	0.24×0.24×0.30mm ³	0.25×0.25×0.30mm ³	0.24×0.24×0.30mm ³
Diffractometer	Nicolett R3	Nicolett R3	SYNTEX P21	Nicolett R3	Nicolett R3
a , Å	15.833(4)	15.905(6)	15.902(5)	15.925(2)	15.894 (4)
c , Å	7.101(1)	7.121(2)	7.127(2)	7.1539(8)	7.115 (2)
V , Å	1542(1)	1560(2)	1561(1)	1571.0(3)	
$D_{\text{ввч}}$, g/sm ³	3.046(2)	3.104(2)	3.096(3)	3.069	
μ , sm ⁻¹	10.73	15.21	14.57		
Weight scheme	$1/(\sigma_F^2+0.001 F_{\text{meas}}^2)$	$1/(\sigma_F^2+0.0018 F_{\text{meas}}^2)$	$1/(\sigma_F^2+0.002 F_{\text{meas}}^2)$	$1/(\sigma_F^2+0.0003 F_{\text{meas}}^2)$	$1/(\sigma_F^2+0.0002 F_{\text{meas}}^2)$
$2\Theta_{\text{max}}$, °	80	80	80	80	80
Number of meas. Ref. ($I > 2\sigma_I$)	2162	2223	1746	2305	2308

The number of ind. Ref. ($F > 4\sigma_F$)	1148	1164	986	1132	1162
$R(F)$	0.0294	0.0308	0.0417	0.019	0.019
R_w	0.0302	0.0359	0.0405	0.020	0.022
S	1.13	1.11	1.12	1.11	1.47

It is known that proton in the tourmaline structure is located on the symmetry plane near the O(3) (V) site and on the triple axis near the O(1) (W1) site (Gorskaya 1985; Tippe, Hamilton 1971; Rozhdestvenskaya et al. 2005). The detailed analysis of the difference Fourier syntheses made it possible to find hydrogen atoms in the investigated structures only near the O(3) (V) site (Table A3.1). The characteristics of the $O(3)-H \dots O(5)$ hydrogen bond between the YO_6 octahedron and the tetrahedral ring of the antigorite fragment adjacent in height (Table 8) are close to those found in the structures of other elbaïtes (Table A1.2). The presence of a proton near the O(1) (W1) site, which is substantially vacant in the studied structures, is indicated by results of the valence balance analysis (Table 9), performed according to Yu. A. Pyatenko (Pyatenko 1972), taking into account data on the cation and anion site occupation (Table A3.1).

Table 7. Comparison of occupations (*apfu*) and average bond lengths (Å) in the studied structures of F-bearing tourmaline (samples T-17, T-14, T-7) and previously studied elbaïte.

X - polyhedron		YO_6 - octahedron		ZO_6 - octahedron		References
Composition	X-O _{av.}	Composition	Y-O _{av.}	Composition	Z-O _{av.}	
$Na_{0.68}Ca_{0.22}\square_{0.10}$	2.655	$Li_{0.52}Al_{0.48}$	2.022	$Al_{0.97}Mn_{0.03}$	1.907	Sample T-17 Rozhdestvenskaya et al. 2005
$Na_{0.68}Ca_{0.22}K_{0.01}\square_{0.10}$	2.670	$Al_{0.36}Li_{0.35}Fe_{0.29}$	2.033	$Al_{0.99}Fe_{0.01}$	1.909	Sample T-14 Rozhdestvenskaya et al. 2005
$Na_{0.97}Ca_{0.03}$	2.673	$Li_{0.38}Al_{0.34}(Fe+Mn)_{0.28}$	2.053	$Al_{1.00}$	1.907	Sample T-7 Rozhdestvenskaya et al. 2005
$Na_{0.88}Ca_{0.13}$	2.712	$Al_{0.67}Li_{0.33}$	2.002	$Al_{0.99}Fe_{0.01}Mn_{0.01}$	1.972	Ito, Sadagana 1951
$Na_{0.37}Ca_{0.08}K_{0.01}\square_{0.54}$	2.677	$Li_{0.38}Al_{0.34}(Fe+Mn)_{0.28}$	1.969	$Al_{1.00}$	1.898	Gorskaya et al. 1982
$Na_{0.82}Ca_{0.01}\square_{0.17}$	2.680	$Al_{0.38}Li_{0.28}Fe^{2+}_{0.28}Mn_{0.05}Fe^{3+}_{0.01}$	2.061	$Al_{1.00}$	1.907	Gorskaya 1989

Na _{0.84} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.12}	2.677	Al _{0.48} Mn _{0.31} Li _{0.18} Fe _{0.02} Ti _{0.01}	2.032	Al _{1.00}	1.907	Ertl et al. 2004
Na _{0.67} □ _{0.33}	2.670	Al _{0.50} Li _{0.43} Fe _{0.06} Mn _{0.01}	2.007	Al _{1.00}	1.907	Bosi et al. 2005
Na _{0.78} Ca _{0.06} K _{0.01} □ _{0.15}	2.671	Al _{0.38} Li _{0.34} Fe ²⁺ _{0.15} Mn _{0.09} Zn _{0.01}	2.030	Al _{1.00}	1.908	Bosi et al. 2013
Na _{0.66} Ca _{0.03} □ _{0.31}	2.670	Al _{0.50} Li _{0.34} Mn _{0.14} Fe ²⁺ _{0.01}	1.980	Al _{1.00}	1.895	Grice, Ercitis 1993

Table 8. Characteristics of the *O(3)-H...O(5)* hydrogen bond in the elbaite structure.

Tourmaline	Bond length, Å			Angle, °
	<i>H-O(3)</i>	<i>H-O(5)</i>	<i>O(3)—O(5)</i>	<i>O(3)-H-O(5)</i>
T-17 ³	0.81	2.32	3.125(4)	172
T-14 ³	0.88	2.40	3.167(5)	145
T-7 ³	0.83	2.51	3.184(6)	138
Al-elbaite ¹	0.940(2)	2.070(2)	2.993(5)	170(1)
Fe-elbaite ²	0.820(4)	2.340(3)	3.154(4)	169(3)

¹ – Gorskaya et al. 1982; ² – Gorskaya 1985; ³ – Rozhdestvenskaya et al. 2005.

Table 9. Results of calculating valence bonds on anions in the studied tourmaline structures.

Sample	Version	Anion positions									
		O(1)	F	O(1) + F	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
T-17 ¹	1	0.657	0.303	0.960	1.851	1.107	2.040	1.911	1.959	2.027	1.995
	2	1.179	0.303	1.482	1.851	1.998	2.040	2.010	1.959	2.027	1.995
T-14 ¹	1	0.372	0.560	0.932	1.858	1.101	2.038	1.890	1.953	2.024	1.994
	2	0.704	0.560	1.264	1.858	1.982	2.038	2.008	1.953	2.024	1.994
T-7 ¹	1	0.435	0.479	0.914	1.893	1.092	2.043	1.920	1.947	2.005	1.948
	2	0.755	0.479	1.234	1.893	1.994	2.043	2.018	1.947	2.005	1.948

Notes: The calculation did not take into account (Version 1) and took into account (Version 2) hydrogen atoms; ¹ - Rozhdestvenskaya et al. 2005.

The literature data on the Li-Al-tourmaline crystal structure (Table A1.2) shows that the *Y-O(1)* bond length (1.790-2.126 Å) is less than that of *Y-O(3)* (2.153-2.186 Å). In the studied structures, the *Y-O(1)* bond lengths (1.94-2.04 Å) are also slightly shorter than those of *Y-O(3)* (2.16-2.17 Å). Such a ratio of these bond lengths is also typical of hydroxyl-bearing tourmaline and is due to the presence of two strong bonds between *O(3)* anions and cations in two neighboring *ZO6* octahedra. In the studied crystal structures of the elbaite from the Eastern Pamir, the *W[O(1)]* site has been split into two partially occupied ones: three-fold *W1* and nine-fold *W2* (Table A3.1). Each atom/vacancy at the *W1* site (on the

third-order symmetry axis) is surrounded by three corresponding structural units at the *W2* site (Figure 3). The total occupation of such a group equals 1. Consequently, shortened forbidden distances appear in the structures: *W1-W2* 0.36(2), 0.38(2), 0.42(5) Å; *W2-W2* 0.52(3), 0.66(4), 0.57(2) Å for samples T-17, T-14, and T-7, respectively. In all structures, the *Y-W2* bond length is ~ 1.8 Å (Table A4.1), which can be considered as evidence that the *W2* site is statistically occupied by fluorine anions. This assumption is also supported by the fact that the chemical analysis data on the fluorine content in samples T-17, T-14 and T-7 (0.45, 0.62, 0.71 *apfu*) are close to those calculated on the basis of the occupation of this site (0.36, 0.57, 0.60 *apfu*). Analysis of the valence balance in the studied structures (Table 9) shows that the O(1) (*W1*) and O(3) (*V*) sites are occupied only by monovalent anions, i.e., taking into account the above, by OH groups. The ordered assignment of fluorine anions and OH groups, leading to the site disorder, is typical, for example, of the crystal structure of hydroxylfluorapatite (Sudarsanan, Young 1978). Thus, there is every reason to believe that the splitting of the *W* site in the investigated tourmaline structure is caused by the tendency towards ordering fluorine anions and OH groups.

Elbaite crystal chemical formulas derived from the structural study (Table 5, Version 2) are generally in good agreement with the recalculation of results of microprobe analyzes per formula (Table 5, Version 1). The main difference is related to the refinement of the *W* and *V* site occupations. In addition, a lower (than previously assumed) fraction of vacancies at the *X* site and the presence of manganese cation admixture at the *Z* site were identified in the structure of sample T-17. The results obtained showed that entry of divalent iron and manganese cations to *YO6* octahedra occurs in elbaite mainly according to the scheme $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+} \Leftarrow 2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ and does not lead to the appearance of additional vacancies at the *X* site and divalent anions at *V* or *W* sites.

The ordered assignment of OH groups and fluorine anions at the *W1* and *W2* sites indicates the presence of two types of octahedra in the structures of the studied tourmaline: [*YO4*(OH)₂] and [*YO4*(OH)F] (Figure 3). Their ratio depends on the amount of fluorine and varies in various structures. In samples T-17, T-14, and T-7, it is 1.78, 0.75, and 0.67, respectively.

The [*YO4*(OH)₂] octahedra, located in the center of the *XY₃T₆O₁₈* antigorite insular, are united in triads via the common *W1* vertex, located on the three-fold symmetry axis (Figure 3a), and therefore are equivalent. Such triads of equivalent *YO6* octahedra are found with rare exceptions (Grice and Ercit 1993) in all the tourmaline structures. Fluorine anions are displaced from the three-fold symmetry axis. Therefore, the [*YO4*(OH)F] octahedra are combined into triads, statistically distributed around this axis (Figure 3b). In every triad, the *Y-F* bond length in one octahedron (1.75-1.84 Å) is significantly shorter than in the other two (2.20-2.25 Å). A similar assignment of triads from nonequivalent *YO6* octahedra was found in the structure of elbaite from Brazil with the crystal chemical formula $(\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.3}\square_{0.31})(\text{Al}_{1.53}\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.41}\text{Fe}_{0.03})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{5.82}\text{B}_{0.18}\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{F}_{0.62}\text{OH}_{0.34}\text{O}_{0.04})$ (Grice, Ercit 1993). In this structure, in contrast to those studied by us, no splitting of the *W* site was found. Its

displacement from the three-fold symmetry axis leads to the appearance in a 1:2 ratio of *Y* octahedra with *Y-W* bond lengths equal to 1.790 and 2.126 Å, respectively. It is likely that the significant anisotropy of the *Y-W* bond lengths in the tourmaline crystal structure, in which the *W* site is displaced from the three-fold symmetry axis, can be an artifact arising from the symmetry lowering, which is so insignificant that it affects little if any the parameters of the trigonal crystal lattice measured at room temperature. We found such an effect earlier in the crystal structure of alum $\text{K}(\text{Al}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ (Rozhdestvenskaya et al. 2001).

2.4. Resultant conclusions

Results of the crystal chemical study of the Eastern Pamir elbaite showed that interrelated isomorphic substitutions at different sites of the tourmaline structure predetermine a certain conditionality of identifying independent mineral species among them (Hawthorne, Henry 1999; Zolotarev, Bulakh 1999). In 1999, F. Hawthorne and J. Henry, refining the nomenclature of minerals of this group, proposed distinguishing fluor-, hydroxyl- and oxy-tourmalines based on different occupation of the *V* and *W* sites by corresponding anions. The above results of the refinement of crystal structures confirmed the possibility of practical implementation of this nomenclature.

The splitting of the three-fold anionic *W* site into two, revealed in the course of the study, made it possible, by specifying their occupations and analyzing the corresponding bond lengths, to establish the regular occurrence of fluorine at the *W* site. It can be assumed that such fluorine anion assignment is a common feature of Li-Al-tourmaline and, therefore, can be used when writing their crystal chemical formulas based on the data of chemical analyzes. In the structures of two of the tourmalines studied (samples T-14 and T-7), the proportion of fluorine at this site prevails, which allowed the author in 2005 to suggest a new mineral species, fluor-elbaite, with the ideal formula $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$. Later on, in 2013, Bosi et al. based on X-ray diffraction studies of five samples (Bosi et al. 2005, 2013, Table A1.2) approved this mineral species. For elbaite with dominating OH-groups at the *W* site (including for the studied sample T-17), in 2005, the name hydroxyl elbaite with the ideal formula $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$ was proposed. However, according to the new nomenclature (Henry et al. 2011), a solid solution with such an ideal formula is assigned to a mineral species – elbaite, discovered in 1913 and described in 1959. It follows from the above that the name elbaite is supra-species, including at least two mineral species.

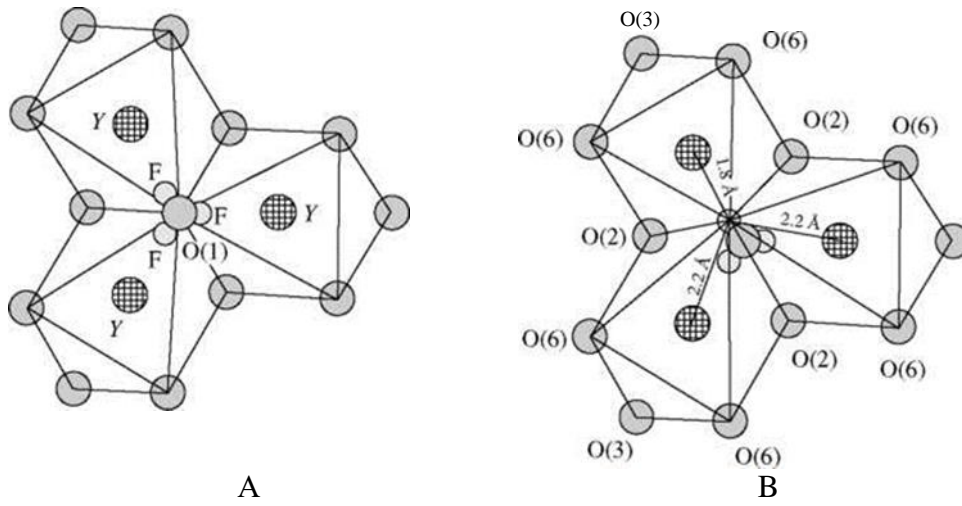


Figure 3. Triads of YO_6 -octahedra in the structure of the studied elbaïtes: A - $[YO_4(OH)_2]$ and B - $[YO_4(OH)F]$.

3. Li-bearing tourmaline from a rare metal pegmatite vein with scapolite (Sangilen Upland, Tuva)

3.1. Solbelder lithium pegmatite field (Sangilen Upland, Tuva)

The Solbelder lithium pegmatite field was discovered in 1958 by V.N. Konovalova, a geologist of the Tuva Complex Expedition of Trust No. 1 (Kuznetsova et al. 2011). It belongs to the northern branch of an extended (>120 km) sublatitudinal rare-metal pegmatite belt in the Sangilen Upland, part of the Tuva-Mongolian microcontinent within the Caledonian fold area in the south Siberian platform. Rare-metal pegmatite veins are concentrated near linear zones of deep faults, and small massifs of pegmatite-bearing leucogranite are also located here. However, apart from spatial conjugation, no signs of a direct genetic relationship with this granite have been recorded for rare-metal pegmatite. Pegmatites of lithium and tantalum-cesium-lithium trend are grouped into a series, consisting of several adjacent vein bodies.

Tourmaline occurs in rare-metal pegmatite of three ore prospects: in one of them (Nadezhda Prospect), pegmatite is located in limestone and in others (Shuk-Byul and Ozerny), in metaterigenous rocks. Regardless of the composition of the host rock, the veins of rare-metal pegmatite are dominated by tourmaline belonging to the schorl-elbaite isomorphous series.

The author studied tourmalines (samples 297_20, 297_4, Z-1, Z-2, TS_496, TS_297, TS_697; Table A2.3) from a rare-metal pegmatite vein composed of quartz-scapolite mineral association with potassium feldspar and spodumene, located *in the Nadezhda Prospect* (Kuznetsova, Sizykh 2004). Vein fragments were found in a very steep mountain slope in a small bedrock outcrop and deluvium. This pegmatite vein is separated by faults from the veins of common spodumene pegmatite. The limestone hosting the pegmatite vein consists of calcite and contains an admixture of carbonaceous matter, which is extremely unevenly distributed. They are recrystallized at a distance of up to 0.2 m from the vein, but the exocontact mineralization – quartz, tourmaline, scapolite – occurs as thin injection veins no further than 0.05 m from its contacts. In the bedrock outcrop, only a small part of the vein (2 × 1.5 mm) with its lying contact is visible, the rest is hidden by talus. There are large blocks of pegmatite in the deluvium downslope. These fragments show that the vein with scapolite, like most of the common spodumene veins of this area, has all signs of an injection formation: clear and sharp contacts with the host limestones, weakly expressed near-vein alterations.

In the thicker (1.5–2 m) part, the vein body has a faint zonal structure (Figure 4, inset A). The near-contact zone (3-8 cm wide) is composed of fine-grained quartz-scapolite aggregate with spodumene and tourmaline of poikilitic texture. The central zone (about 1-1.5 m wide) is composed of a medium-coarse-grained aggregate of potassium feldspar, quartz and scapolite of idiomorphic-grained, in places

porphyroblastic, texture; minor minerals are spodumene and tourmaline. In addition, in the central zone, there are single small (up to 10-20 cm long and up to 5 cm wide) schlieren segregations composed of fine-grained spodumene-oligoclase-quartz association. The most recent aggregates of fine-scaled light green muscovite (1–2 cm in diameter) are uncommon in the three mineral associations.

A thin (0.15–0.20 m) vein apophysis is characterized by more pronounced zoning (Figure 4, inset B), which is caused by the scapolite crystallization only in the endocontact zone and significant enrichment in the central zone with spodumene. The contacts have a narrow (1-2 cm) rim of a fine-grained quartz-scapolite mineral assemblage with potassium feldspar, spodumene, and tourmaline. This is followed by the intermediate zone 5-6 cm wide of spodumene-feldspar-quartz composition, in which porphyroblasts of potassium feldspar and oligoclase are outlined against the fine- to medium-grained oligoclase-spodumene-quartz aggregate. In the center of the apophysis, there is a 5-cm wide zone of fine- and medium-grained oligoclase-quartz-spodumene mineral assemblage. In the inner zones of the apophysis, small nests of fine-scaled silvery-green muscovite are also observed as in the thicker part of the vein. The most common accessory minerals in all mineral assemblages of the vein are cassiterite and pyrochlore, less often zircon, pyrite, fluorite, calcite, graphite (Kuznetsova et al. 2011).

Crystallization of scapolite instead of plagioclase at the early magmatic stage is a distinctive feature of this pegmatite body. Scapolite is characterized by rather constant chemical composition; the amount of meionite endmember is 73-74 mol %. There is no zoning in its grains, only occasional zircon, pyrochlore, and tourmaline inclusions. According to Kuznetsova et al. (Kuznetsova and Sizykh 2004; Kuznetsova and Prokofiev 2008), early magmatic mineral associations were formed at higher temperatures and pressures than in common spodumene pegmatite.

The chemical composition of the most abundant scapolite-bearing mineral assemblage in the vein corresponds to leucogranite as concerns Si and Al content, but is extremely unusual in terms of a low content of alkaline elements ($\sum K_2O + Na_2O < 2$ wt %) and an extremely high Ca content (7 wt % CaO) (Kuznetsova, Sizykh 2004). The alumina content of this rock A/CNK ($A_2O_3/CaO + Na_2O + K_2O$) is 0.8, which is significantly lower than usually for spodumene pegmatites (1.3-1.4). There are increased bulk contents of CO₂ (2.2-2.4 %), H₂O (0.7 %), B (0.2-0.5 % B₂O₃), but very low concentrations of Cl (0.03-0.04 %), S (0.02 %) and F (0.02—0.04 wt %). The rock is characterized by high concentrations of, on the one hand, Li, Rb, Cs, Sn, Nb, Be - lithophilous rare elements specific to spodumene pegmatites, but on the other hand, Sr, Zr, Hf, U, Th, which are usually not typical of them. These features could be caused by the contamination of the rare metal pegmatite melt with components of limestone and, possibly, other rocks, which occurred even before its introduction into the vein cavity, since at the level of the erosional cut, indicators for its interaction with the host rocks are minimal. It is assumed that the high activity of CO₂ could influence greatly the degree of melt contamination (Kuznetsova, Prokofiev 2008). Some enrichment of pegmatite in the narrow endocontact zone of the

vein body, as compared to the central one, in alkalis (K, Na, Li, Rb, Cs) and Al with a decrease in Si contents, is probably due to the phenomenon of reflected alkalinity as a result of melt contact with limestone host rock.

Tourmaline in the form of long-prismatic (0.3-1.0 cm) crystals in the vein is a minor mineral most typical of the early mineral association, composed of potassium feldspar, quartz, and scapolite. It occurs as honey-yellow crystals (samples TS-297, 297_20, Z-1; Table A2.3) and forms intergrowths in scapolite, quartz and potassium feldspar. Tourmaline crystals in the endocontact part of the vein have a zonal structure (Figure 5A). They exhibit transverse colour zoning with clear colour change: honey-yellow central part and green peripheral part (samples TS-697, 297_4, Z-2; Table A2.3).



Figure 4. Geological structure of the pegmatite vein (in Russian).

3.2. Yellow tourmaline

3.2.1. Chemical composition

Results of chemical analyzes of yellow tourmaline of uniform colour from the central part of the main vein body (samples TS-297, 297_20, Z-1; Table A2.1) slightly differ in different laboratories (Tables 10, 11) that can be explained by different types of analysis (Table A2.3) and different amounts of material taken (Kuznetsova et al. 2011). The greatest differences are recorded in the content of the main components of the composition: SiO_2 and AlO_3 . It should be noted that central sections of zoned yellow tourmaline crystals from the endocontact part of the vein (samples 297_4, TS-496, Z-2; Table A2.1) have similar chemical composition with uniformly coloured yellow

tourmaline. Noteworthy is the very high water content (3.92 wt. % H₂O, Table 10) and the low amount of silicon (SiO₂ = 36.40 wt. %, Table 10) in the TS-496 sample according to Laboratory No. 2. At the same time, according to the data of Laboratory No. 4, the maximum silicon content (SiO₂ = 39.61 wt. %, Table 10) was obtained for the same sample. Significant variations in the chemical composition of this tourmaline sample, according to different laboratories, evidence that the established differences in composition largely depend on peculiar features of the analysis in a particular laboratory (different instruments and standards, different qualifications of the analyst and other reasons). It also should be noted that, according to Analytical Laboratory No. 2, the amount of water in sample TS-496 is significantly higher than required even with full occupancy of the *V* + *W* sites with hydroxyl groups. This can be explained either by analysis errors, or by assuming partial replacement of oxygen with a hydroxyl group in triangles (BO₃). The possibility of such a substitution in the tourmaline has never been discussed, although this substitution is very common in borate class minerals (Bubnova and Filatov 2008).

Differences in the results of chemical analysis are reflected in the calculated formulas of the studied samples of yellow tourmaline; they also depend on the method chosen for their calculation (Table 11).

Besides the difference in the content of the main components of the composition, silicon and aluminium, the calculated formulas of yellow tourmaline differ somewhat in the ratio between magnesium and lithium at the *Y* site. Some crystals show slight variations in the density of yellow, while the central parts of such crystals are slightly darker. Microprobe analyzes of such crystals showed that the darker areas are characterized by slightly higher iron content (Table 10). The maximum iron content was found in yellow tourmaline from the central part of the main vein body (samples TS-297, 297_20), the minimum, in the central yellow area of one of the zoned crystals (sample TS-496).

In general, the data on the chemical composition of yellow tourmaline make it possible to classify them as calcium varieties of this group of minerals. The coefficients in the formulas for calcium vary from 0.67 to 0.79 (samples 297_20 and TS-297, TS-496, respectively), for sodium, from 0.14 to 0.25 (samples TS-496 and TS-297, respectively). The octahedral *Y* site is dominated by magnesium (Mg content varies from 2.28 to 2.63 *apfu*; sample TS-496, Table 11), lithium is present in a subordinate amount (Li content varies from 0.29 to 0.72 *apfu*; sample TS-496, Table 11). The octahedral *Z* site is mainly occupied by aluminium. In most cases, for its complete occupation, a small amount of iron (sample 297_4, TS-496; Table 11), less often titanium (sample 297_20, Z-1Z-2, TS-496; Table 11) and even magnesium (samples 297_20, 297_4, Z-2, TS-496; Table 11) is required. The tetrahedral site is occupied by silicon, the calculated coefficient of which sometimes exceeds its theoretical amount - 6 (samples TS-297, 297_20, Z-1, Z-2, TS-496; Table

11), and sometimes suggests the entry at this site of other components of the composition: titanium, iron (samples 297_4, TS-496, Table 11). The *V* + *W* sites are mainly occupied by the hydroxyl group and fluorine, that is, by monovalent anions.

Table 10. Chemical composition (wt. %) of yellow tourmaline (Table A2.1) according to data from different laboratories (1-4 ***).

Component	Uniform color crystals			Central parts of zoned crystals			
	1		3	1	2	3	4
	TC-297**	297_20* (n=12)	Z-1* (n=10)	297_4	TC-496	Z-2* (n=7)	TC-496* (n=5)
SiO ₂	37.31	37.69	38.45	37.55	36.40	38.27	39.61
TiO ₂	0.18	0.20	0.20	0.15	0.20	0.19	0.22
Al ₂ O ₃	31.60	30.70	30.71	31.06	30.63	30.93	31.33
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
B ₂ O ₃	10.34	Not def.	Not def.	Not def.	10.69	Not def.	Not def.
FeO	0.80	0.76	0.54	0.53	0.44	0.59	0.42
MnO	0.03	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.00
MgO	10.31	10.80	10.47	11.85	11.05	10.17	10.24
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
CaO	4.54	3.89	4.45	4.04	4.37	4.45	4.74
SrO	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.78	0.67	0.65	0.76	0.64	0.64	0.48
K ₂ O	0.09	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00
Li ₂ O	0.74	Not def.	0.60	0.65	0.45	Not def.	Not def.
H ₂ O	2.46	Not def.	Not def.	Not def.	3.92	Not def.	Not def.
F	1.50	Not def.	1.90	Not def.	1.82	1.91	Not def.
Sum	100.68		87.39		100.70	87.21	
O=F ₂	0.63		0.80		0.77	0.81	
Sum	100.05	84.71	86.59	85.94	99.93	86.40	87.04

Notes: * - data averaged from *n* points of analysis; ** - structural studies have been carried out for the sample; *** - laboratories: 1, University of Leicester, England; 2, Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia; 3, Mineralogical Institute, Heidelberg University, Heidelberg, Germany; 4, Natural History Museum, London, UK. The analysis methods and equipment used are shown in Table A2.3.

Table 11. Coefficients in the formula of yellow tourmaline for different calculation methods (according to the data given in Table 10).

Site	Component	Uniform color crystals			Central parts of zoned crystals			
		1*		3*	1*	2*	3*	4*
		TC-297	297_20 (n=12)	Z-1 (n=10)	297_4	TC-496	Z-2 (n=7)	TC-496 (n=5)
		31 anion	15 cations	15 cations	15 cations	31 anion	15 cations	15 cations
X	Ca	0.79	0.67	0.77	0.68	0.75	0.76	0.79
	Na	0.25	0.21	0.20	0.23	0.20	0.20	0.14

	K	0.02						
	Sr			0.02				
	Sum	1.06	0.88	0.99	0.91	0.95	0.96	0.93
Y	Mg	2.49	2.54	2.51	2.59	2.63	2.34	2.28
	Li	0.48	0.46	0.39	0.41	0.29	0.66	0.72
	Fe ²⁺	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Al	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Sum	3.14	3.00	2.90	3.00	2.92	3.00	3.00
Z	Al	6.00	5.80	5.82	5.78	5.77	5.78	5.71
	Fe ²⁺		0.10	0.07	0.02	0.06	0.08	0.05
	Ti		0.02	0.02			0.02	0.03
	Mg		0.04		0.20		0.06	0.08
	Sum	6.00	5.96	5.91	6.00	5.83	5.94	5.87
T	Si	6.04	6.04	6.18	5.93	5.82	6.06	6.13
	Ti				0.02	0.02		
	Fe ²⁺				0.05			
	Sum	6.04	6.04	6.18	6.00	5.84	6.06	6.13
B		2.89	2.9	3.00	3.00	2.95	2.95	3.00
O		27	27	27	27	27	27	27
V+W	OH	2.66	4.00	2.43	3.86	4.18	3.04	4.00
	F	0.77		0.98		0.92	0.96	
	O	0.57		0.59				
	Sum	4.00	4.00	4.00	3.86	5.10	4.00	4.00
Note: * - 1, 2, 3, 4 - laboratories described in the Notes to Table 10.								

3.2.2. Crystal structure refinement

For refining the crystal structure, yellow tourmaline was selected from the central part of the main vein body (sample TS-297, Table 6), which, according to chemical analyzes (Tables 10, 11), was closest to fluor-uvite $\text{CaMg}_3(\text{MgAl}_5)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (Henry et al. 2011), but differed from it in a significant lithium content (probably at the Y site) and the absence of Mg at the Z site (Rozhdestvenskaya et al. 2007).

The obtained relative coordinates of the atoms, their isotropic thermal parameters, as well as the occupation of the crystallographic sites are given in Table A3.2, the bond lengths and angles in the main polyhedra of the structure are given in Table A4.2.

Results of refinement of the crystallographic site occupancies in the studied structure (Table 12, A3.2) confirmed the data of chemical analysis (Table 11) concerning the content of main cations (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Al^{3+}) at X, Y and Z sites. In addition, they showed that the ZO6 octahedra and Si tetrahedra contain admixtures of heavier (as compared to aluminium and silicon, respectively) elements.

Based on the data of chemical analysis, it is fair to assume that that they are admixtures of iron cations (at the *Z* site) and titanium (at the *Si* site).

Thus, the uniqueness of the studied structure consists in the fact that, in contrast to previously investigated uvite structures, the *ZO6* octahedra are almost completely occupied by aluminium, and at the *Y* octahedra, in addition to divalent magnesium cations, there are significant amounts of monovalent lithium cations (the ratio $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+} \sim 0.2$) (Table 12).

Table 12. Comparison of the occupation (*apfu*) and average bond lengths (Å) in the studied yellow tourmaline structure (sample TS-297) and previously studied uvite.

<i>X</i> - polyhedron			<i>YO6</i> - octahedron		<i>ZO6</i> - octahedron		References
Composition	<i>X</i> -O _{av.}	Composition	<i>Y</i> -O _{av.}	Composition	<i>Z</i> -O _{av.}		
1	Ca _{0.77} Na _{0.23}	2.629	Mg _{0.83} Li _{0.17}	2.061 2.049	Al _{0.99} Fe _{0.01}	1.914	Rozhdestvenskaya et al. 2007
2	Ca _{0.54} Na _{0.40}	2.651	Mg _{1.09} Fe _{0.07}	2.050	Al _{0.91} Mg _{0.08} Ti _{0.01}	1.929	Grice, Ercitis 1993
3	Ca _{0.81} Na _{0.18}	2.631	Mg _{0.97} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.02}	2.048	Al _{0.89} Mg _{0.11}	1.924	McDonald, Hawthorne 1995
4	Ca _{0.76} Na _{0.23}	2.634	Mg _{0.96} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.02}	2.045	Al _{0.92} Mg _{0.08}	1.921	McDonald, Hawthorne 1995
5	Ca _{0.70} Na _{0.29}	2.636	Mg _{0.95} Ti _{0.01} V _{0.02} Li _{0.03}	2.047	Al _{0.925} Mg _{0.075}	1.921	McDonald, Hawthorne 1995
6	Ca _{0.77} Na _{0.20}	2.631	Mg _{0.93} Ti _{0.01} V _{0.023} Li _{0.04}	2.043	Al _{0.95} Mg _{0.05}	1.919	McDonald, Hawthorne 1995
7	Ca _{0.67} Na _{0.33}	2.647	Mg _{1.0}	2.043	Al _{0.91} Mg _{0.09}	1.929	Camara et al. 2002
8	Ca _{0.43} Na _{0.40}	2.661	Mg _{0.57} Al _{0.43} Cr _{0.01}	2.003	Al _{0.86} Mg _{0.13} Cr _{0.01}	1.932	Taylor et al. 1995

Another distinctive feature of the studied structure is the splitting of the *W* site into two: *W1* and *W2*, revealed from the maps of Fourier syntheses (Table A3.2). Both positions are located on the three-fold axis at a distance of 0.14 Å from one another. The *Y*-*W1* bond length (2.059 Å, Table A4.2) is significantly greater than the *Y*-*W2* bond length (1.986 Å, Table A4.2), which, taking into account the results of previous studies of the uvite crystal structures (Table 13), suggests partial occupancy of the *W2* site by fluorine anions, and *W1*, by oxygen anions (Rozhdestvenskaya et al. 2007).

Table 13. Comparison of compositions of the *W* site (*apfu*) and *Y* - *W* distances, Å in the studied structure of yellow tourmaline (sample TS-297) and previously studied uvite.

Characteristic	Uvite (table 12)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Comp.	<i>W1</i> : F _{0.77} <i>W11</i> : O _{0.23}	O _{0.69} (OH) _{0.31}	(OH) _{0.03} F _{0.97}	(OH) _{0.17} F _{0.83}	(OH) _{0.17} F _{0.83}	(OH) _{0.26} F _{0.74}	O _{0.1} (OH) _{0.9}	O _{0.17} (OH) _{0.14} F _{0.69}

$Y - W$	$WI: 1.986(7)$ $WII: 2.059(3)$	1.950	2.042	2.035	2.036	2.027	2.025	2.036
---------	-----------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Notes: Here and in Tables 16, 17 numbers of the structures correspond to those in Table 12.

Refinement of the fluorine anion fraction at the WI site showed that it is occupied for 0.77 *apfu*, which is completely consistent with the data of chemical analysis. The oxygen anion fraction at the WII site (according to the refinement results) is 0.23 *apfu*. From which it follows that the total occupation of the WI and WII sites is equal to 1, which confirms the assumption made about the occupation of these sites by fluorine and oxygen anions, respectively.

Thus, the crystal chemical formula of the investigated uvite, refined as a result of the structural study, agree nicely with that calculated from the data of chemical analysis (Table 14).

Table 14. Crystal chemical formulas of the studied tourmalines from the rare-metal pegmatite vein with scapolite (Sangilen Upland, Tuva).

Sample		Crystallochemical formula
Uniform yellow crystal		
TS-297	1	$(Ca_{0.79}Na_{0.25}K_{0.02})_{1.06}(Mg_{2.49}Li_{0.48}Fe^{2+}_{0.11}Al_{0.04}Ti_{0.02})_{3.14}Al_{6.00}Si_{6.02}O_{27}B_{2.88}(OH_{3.23}F_{0.77})$
	2	$(Ca_{0.77}Na_{0.23})(Mg_{2.49}Li_{0.51})(Al_{5.93}Fe^{3+}_{0.04}Fe^{2+}_{0.03})[(Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(F_{0.77}O_{0.23})]$
Peripheral part of a dark green zoned crystal		
TS-697	1	$(Ca_{0.60}Na_{0.31}\square_{0.09})(Al_{1.00}Fe^{2+}_{0.76}Li_{0.67}Mg_{0.21}Zn_{0.01})Al_6(Si_{5.60}Al_{0.36}Ti_{0.04})B_{2.98}O_{27}(OH_{3.49}F_{0.74})_{4.23}$
	2	$(Ca_{0.62}Na_{0.32}\square_{0.06})(Al_{1.08}Li_{0.99}Fe_{0.66}Mg_{0.24}Ti_{0.03})Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH_{2.28}O_{0.72})(F_{0.84}O_{0.16})$

Notes: 1-preliminary crystal chemical formula; 2-structurally refined formula.

Table 15. Comparison of the unit cell parameters in the studied yellow tourmaline structure (sample TS-297) and previously studied uvite.

Parameter	Uvite (table 13)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$a, \text{Å}$	15.925(2)	15.973(1)	15.949(1)	15.950(2)	15.940(1)	15.940(1)	15.967(1)	15.917(2)
$c, \text{Å}$	7.1539(8)	7.213(1)	7.188(1)	7.174(1)	7.177(1)	7.163(1)	7.213(1)	7.189(1)
$V, \text{Å}^3$	1571.0(3)	1593.7(2)	1583.4(3)	1574.6(4)	1579.1(3)	1575.1(3)	1592.5(2)	1577.3(4)

Distinctive features of the chemical composition of the studied tourmaline are also observed in bond lengths of the corresponding polyhedra (Table 12, A4.2) and in the values of the crystal lattice parameters (Tables 6, 15). As is known, unit cell parameters of tourmaline are strongly influenced by the size of the ZO_6 octahedra (Frank-Kamenetskaya, Rozhdestvenskaya, 2001). The average sizes of ZO_6 octahedra in the studied structure ($Z-O_{av} = 1.914 \text{ Å}$) are significantly smaller than in the structures of other uvites ($Z-O_{av} = 1.919-1.932 \text{ Å}$, Table 12), which is due to their almost complete occupation by

small aluminium cations. The parameters and volume of the unit cell of the studied tourmaline ($a = 15.925(2)$ Å, $c = 7.1539(8)$ Å, $V = 1571.0(3)$ Å³) are significantly smaller than those of other uvites (Table 15): $a = 15.940-15.973$ Å, $c = 7.163-7.213$ Å, $V = 1576-1594$ Å³. Since the values of the a parameter of the tourmaline crystal lattice are also affected by the size of the YO_6 octahedra (Frank-Kamenetskaya and Rozhdestvenskaya 2001), the a parameter of uvite (No. 8 in Tables 12, 15), the Y site of which is almost half occupied by aluminium cations, even less (15.917 Å) than that of the studied crystal.

The ordered fluorine and oxygen anion assignment at the $W1$ and $W11$ sites indicates the presence in the studied structure of two types of octahedra statistically distributed in the ratio of $\sim 3:1$: [$YO_4(OH)F$] and [$YO_4(OH)O$], which are united into triads through a common vertex (F- or O²⁻, respectively), located on the three-fold symmetry axis (see Section 2.3). Average size of octahedra [$YO_4(OH)F$] (2.061 Å) is significantly larger than in the structure of other uvites, where $Y-O_{av}$ lies within 2.003-2.050 Å, (Table 12), which is well explained by significant amount of lithium cations at the Y site. The average size of octahedra [$YO_4(OH)O$] are much smaller (2.049 Å), i.e., are close in size to the magnesium octahedra of uvite, in which the W site is mainly occupied by oxygen (No. 2 in Table 12). The average value of the $X-O$ bond length (2.629 Å) is similar to that found in the structure of other uvites with a close Na⁺/Ca²⁺ ratio at the X site (Nos. 3, 4, 6; Table 12) (Rozhdestvenskaya et al. 2007).

The detailed analysis of the difference Fourier syntheses made it possible to find a hydrogen atom in the studied structure near the V (O3) site (Table A3.2). Parameters of the O(3) - H...O(5) hydrogen bond between the YO_6 octahedron and the tetrahedral ring of the antigorite fragment adjacent in height are close to those found in the structures of other uvites (Nos. 2, 8; Table 16).

Table 16. Comparison of hydrogen bond parameters in the studied structure of the yellow tourmaline (sample TS-297) and previously studied uvites.

Parameter	Uvite		
	1	2	8
H-O(3), Å	0.838	0.788	0.969
H...O(5), Å	2.564	2.511	2.252
O(3)-H-O(5), °	137.2	158.2	161.4
O(3)...O(5), Å	3.229(2)	3.256	3.185

3.2.3. Isomorphism and species membership

As follows from the above crystal chemical formulas (Table 14), the species membership of yellow tourmaline depends on the character of occupation of three structural sites: *X*, *Y* and *W*. According to the dominant-valence rule recommended by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association (Hatert, Burke 2008), in the ideal formula of this tourmaline at the *X* site, it should be written Ca^{2+} , and at the *Y* site, Mg^{2+} . However, the *W* site is dominated by F^- , and this violates the general electrical neutrality of the formula, requiring some changes to be made in the ideal formula of this tourmaline. Among mineral species known now in the tourmaline group, the mineral studied by the author most closely corresponded to fluor-uvite $\text{CaMg}_3(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$, where charge compensation in isomorphic substitution of sodium for calcium is achieved by replacing aluminium with magnesium at the *Z* site: $\text{Na}^+_X + \text{Al}^{3+}_Z = \text{Ca}^{2+}_X + \text{Mg}^{2+}_Z$. In our case, this type of charge compensation is not implemented. In terms of its chemical composition, the tourmaline studied by the author fundamentally differs from uvite in the smaller amount of magnesium and the presence of lithium at the *Y* site. Its chemical composition can be described as a three-component solid solution in the $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ and $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ system. The formula for sodium mineral corresponds to fluor-dravite. The formulas of the other two endmembers do not correspond to any of the mineral types known today in the tourmaline group. The transition from fluor-uvite to lithium-bearing uvite (endmember No. 1) follows the scheme: $\text{Mg}^{2+}_Y + \text{Mg}^{2+}_Z = \text{Li}^+_Y + \text{Al}^{3+}_Z$. The transition from the uvite to the calcium endmember No. 2 follows the scheme: $\text{Mg}^{2+}_Z + \text{OH}^- = \text{Al}^{3+}_Z + \text{O}^{2-}$ (Kuznetsova et al. 2011).

The amount of the first endmember is controlled by the lithium content and varies from 30 to 66 mol %. The amount of sodium endmember, fluor-dravite, is controlled by Na^+ content and varies from 14 to 39 mol %. The amount of the endmember $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, which can be estimated, for example, based on the oxygen coefficient at the *W* site, does not exceed 59 mol % (usually about 25 mol %). The dominance of the $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})\text{F}$ component in some yellow tourmaline samples makes it possible to consider it as a new independent mineral with the ideal formula given above (Rozhdestvenskaya et al. 2007).

3.3. Zoned tourmaline: variations in elemental and species composition

3.3.1. Chemical composition

In the studied pegmatite vein, in addition to the tourmaline of uniform colour in the endocontact part of the vein, zonally coloured crystals have been found. Central parts of such crystals are yellow and, according to their chemical composition, as shown above (see Tables 10, 11), correspond to yellow tourmaline from the central part of the pegmatite vein. Zoned crystal edges are dark green.

As follows from the data of chemical analyses of dark green tourmaline from zoned crystal edges (samples 297_4, TS-697, Z-2; Tables 17, 18), the occupancy of the *X* site in the studied samples is quite similar: coefficient in formula Ca^{2+} is 0.60-0.64, Na^+ is 0.29-0.31. Abundant aluminium in the dark green tourmaline allows it to occupy completely the octahedral *Z* site and partly *Y* site, which is characterized by the greatest variety of cations that occupy it. This site is dominated by aluminium; its coefficient ranges from 1.00 (sample TS-697) to 1.35 (sample 297_4). Lithium (0.67-0.90 *apfu*) and iron (0.58-0.76 *apfu*) are present in approximately equal amounts. Magnesium, which dominates at the *Y* site in the yellow central parts of the crystals, is sharply subordinate in the dark green edge zone (0.13-0.21 *apfu*). The tetrahedral site is occupied by silicon, but for sample TS-697, the chemical composition of which was studied in Laboratory No.2, significant aluminium amount is required for its complete occupation.

In zoned tourmaline crystals, in addition to the central (yellow) and peripheral (dark green) zones, two more intermediate zones can be distinguished – pale green and green (Figure 5).

Table 17. Chemical composition (wt. %) of dark green tourmaline (Table A2.1) from data of different laboratories (1-4*).

Component	1	2	3	4
	297_4	TS-697	Z-2 (n=3)	TS-697 (n=5)**
SiO ₂	35.79	34.48	36.39	38.03
TiO ₂	0.15	0.35	0.41	0.47
Al ₂ O ₃	38.50	38.45	37.77	38.43
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00
B ₂ O ₃	not def.	10.63	not def.	not def.
FeO	5.02	5.61	4.19	5.24

MnO	0.00	0.07	0.04	0.07
MgO	0.68	0.86	0.55	0.84
ZnO	0.00	0.11	0.00	0.00
CaO	3.45	3.47	3.55	3.80
Na ₂ O	0.95	0.99	0.98	0.94
K ₂ O	0.00	0.02	0.02	0.00
Li ₂ O	1.21	1.01	not def.	not def.
H ₂ O	1.97	3.22	not def.	not def.
F	1.45	1.44	1.50	not def.
Sum	89.17	100.72	85.40	
O=F ₂	0.61	0.61	0.63	
Sum	88.56	100.11	84.77	87.82

Notes. * - 1, 2, 3, 4 are laboratories described in the Notes below Table 10; ** - X-ray structural study was performed for the sample. Analytical methods and equipment used are shown in Table A2.3.

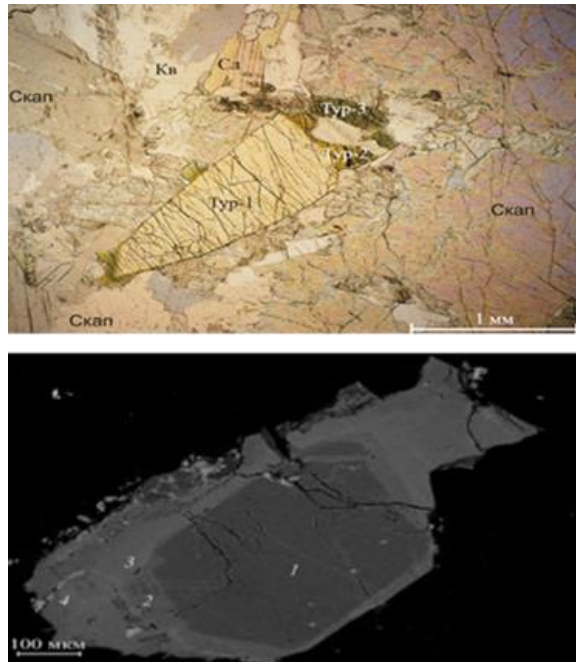


Figure 5. Zoned tourmaline crystals: (a) transparent thin section (Ck - scapolite, Kv - quartz, Mu - muscovite, Tur - tourmaline); (b) – sample Z-2 (Tables 10, 11; Tables 17, 18; Tables 19, 20), image in backscattered electrons (SEM), zones: 1- yellow, 2-pale green, 3-green, 4-dark green (in Russian).

Table 18. Coefficients in the formula of dark green tourmalines from different calculation methods (according to the data given in Table 17).

Site	Component	1	2	3	4
		297_4	TS-697	Z-2 (n=3)	TS-697 (n=5)
		15 cations	31 anion	6Si	6Si
X	Ca	0.61	0.60	0.63	0.64
	Na	0.30	0.31	0.31	0.29
	Sum	0.91	0.91	0.94	0.93
Y	Mg	0.16	0.21	0.13	0.20
	Li	0.80	0.67	0.89	0.90
	Fe ²⁺	0.69	0.76	0.58	0.69
	Ti			0.05	0.05
	Al	1.35	1.00	1.34	1.15
	Mn			0.01	0.01
	Zn		0.01		
	Sum	3.00	2.65	3.00	3.00
Z	Al	6.00	6.00	6.00	6.00
T	Si	5.88	5.60	6.00	6.00
	Ti	0.02	0.04		
	Al	0.10	0.36		
	Sum	6.00	6.00	6.00	6.00
B		3.00	2.98	3.00	3.00
O		27	27	27	27
V+W	OH	3.03	3.49	2.10	3.08
	F		0.74	0.78	
	O	0.97		1.12	0.92
	Sum	4.00	4.23	4.00	4.00
Notes: * - 1, 2, 3, 4 - laboratories, described in the notes under Table 10.					

Significant variations in composition are recorded in the transition from the central yellow zone of tourmaline crystals to pale green and green zones (Tables 19, 20). The proportion of sodium at the X site (0.24-0.39 *apfu*) slightly increases with a decrease in the amount of calcium (0.51-0.69 *apfu*; sample TS-697). Calcium domination at this site makes it possible to classify tourmaline in the intermediate zones as calcium varieties. Since the Z site is occupied entirely with aluminium,

the species membership of these tourmalines is controlled by the character of the *Y* site occupation. The amount of magnesium at this site decreases sharply (from 1.90 to 0.18 *apfu* in samples 297_4 and TS-697, respectively), which is compensated by entering iron and aluminium. The iron content reaches its maximum values in the green zone (0.93–1.12 *apfu*; in samples Z-2 and TS-697, respectively).

Table 19. Chemical composition (wt. %) of intermediate zones in zoned tourmaline crystals (Table A2.1) according to data from different laboratories (1-4 *).

Component	1	4	3	4	3
	297_4	TS-697 (n=2)	Z-2 (n=4)	TS-697 (n=4)	Z-2 (n=8)
	Pale green			Green	
SiO ₂	37.29	39.73	36.13	39.18	34.69
TiO ₂	0.43	0.94	0.84	0.31	0.99
Al ₂ O ₃	32.48	35.93	34.39	37.97	36.29
FeO	2.77	4.07	4.89	8.75	6.41
MnO	0.00	0.06	0.06	0.06	0.19
MgO	7.95	4.16	3.33	0.79	0.92
CaO	4.00	4.12	3.63	3.08	3.27
Na ₂ O	0.84	0.81	0.93	1.31	1.07
K ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02
Li ₂ O	0.86	not def.	not def.	not def.	not def.
F	not def.	not def.	1.44	not def.	1.27
Sum			85.64		85.13
O=F ₂			0.60		0.54
Sum	85.76	89.82	85.04	91.45	84.59
Notes: * - 1, 2, 3, 4 - laboratories described in the Notes under Table 10. Analytical methods and equipment used are shown in Table A2.3.					

It is difficult to say exactly how the lithium amount changes in the transition zones, as in most formulas its coefficient is obtained by calculation. Significant variations in the ratio of cations at this site, found in different tourmaline samples, do not allow them to be attributed to a specific mineral type.

Table 20. Coefficients in the formulas of zoned tourmaline crystals from intermediate zones calculated for 15 cations (according to the data in Table 19).

Site	Component	1	4	3	4	3
		297_4	TS-697 (n=2)	Z-2 (n=4)	TS-697 (n=4)	Z-2 (n=8)
		Pale green			Green	
		15 cations				
X	Ca	0.69	0.67	0.65	0.51	0.61
	Na	0.26	0.24	0.30	0.39	0.36
	Sum	0.95	0.91	0.95	0.90	0.97
Y	Mg	1.90	0.94	0.82	0.18	0.24
	Li	0.56	1.03	0.65	0.80	0.28
	Fe ²⁺	0.37	0.51	0.68	1.12	0.93
	Ti	0.05	0.11	0.10	0.04	0.13
	Al	0.12	0.40	0.74	0.85	1.40
	Mn		0.01	0.01	0.01	0.02
	Sum	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Z	Al	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
T	Si	5.98	6.00	6.00	6.00	6.00
	Al	0.02				
	Sum	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
B		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
O		27	27	27	27	27
V+W	OH	3.72	3.83	2.35	3.46	1.34
	F	0.28	0.17	0.89	0.54	1.96
	O			0.76		0.70
	Sum	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Note: * - 1, 2, 3, 4 - laboratories described in the Notes below Table 10.						

As results of calculating crystal chemical formulas of the tourmaline zoned crystal have shown, the yellow part (TS-496) corresponds to the previously studied composition (TS-297, Table 11) and is a "lithium-bearing" uvite; the light green zone (TS-697) can also be attributed to the "lithium-bearing" uvite (Table 19).

According to the chemical analysis, dark green tourmaline has a complex chemical composition. Calculation of the formula for endmembers allows this sample to be tentatively attributed to the oxy-liddicoatite $\text{Ca}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, proposed by Henry et.al. (2011) as hypothetical in the tourmaline group (Table 2), which differs from the also hypothetical liddicoatite $\text{Ca}(\text{Li}^+_2\text{Al}^{3+})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ according to the scheme $\text{Li}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Al}^{3+} + 2\text{O}^{2-}$.

Based on calculations, the share of the oxy-liddicoatite endmember in the studied sample is 64.0 mol %, schorl, 23.0 mol %, dravite, 6.7 mol %, and rossmanite, 6.0 mol %, the uncalculated balance was 0.3 mol %. Light green tourmaline from the intermediate zone is characterized by following mineral composition: lithium uvite 47.0 mol %, schorl 17.0 mol %, oxy-liddicoatite 11.0 mol %, liddicoatite 9.0 mol %, rossmanite 7.3 mol %, hypothetical endmember $\text{Na}(\text{Li}_2\text{Ti})\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, 7 mol %, the uncalculated balance was 1.7 mol %. According to the dominated endmember, light green tourmaline should be classified as “lithium-bearing” uvite.

3.3.2. Refinement of the dark-green tourmaline crystal structure

A sample of dark green tourmaline cut from a zoned crystal found in the endocontact part of the vein was selected for refining the crystal structure (Table 6, Section 2.3).

Final relative coordinates of atoms, their isotropic thermal parameters and occupancies of sites are given in Table A3.3; bond lengths are shown in Table A4.3.

Results of refining the occupancies of crystallographic sites in the studied structure (Table A3.3) confirmed a small fraction of vacancies at the *X* sites, which is mainly occupied by Ca^{2+} cations. In addition, the occupation of the *ZO6* octahedral by Al^{3+} cations and the presence of Al^{3+} , Li^+ и ($\text{Fe} + \text{Mg}$) cations in the *YO6* octahedra were confirmed. In order to make a conclusion about iron cations valence from results of the refinement of the *Y* site occupation (Table A3.3) from the ratio:

$$(Y-O)_{\text{cp}} = \sum(Y-O)_i c_i, \quad (1)$$

where $(Y-O)_i$ is the standard octahedral distance of the *i*-th cation, c_i is the fraction of the *i*-th cation at the *Y* site, the average distance in the *YO6* octahedron was calculated (as the first approximation) in two versions. Comparison of the calculated values (2.04 and 2.01 Å for Fe^{2+} и Fe^{3+} , respectively) with the tentatively obtained value of 2.040 Å (Table A4.3) showed that almost all iron in the studied tourmaline is in the divalent state. Then, in order to compensate the charge, when calculating the crystal chemical formula of our sample, it is necessary to accept the following composition of sites: $\text{O}(1)(W) + \text{O}(3)(V): ((\text{OH}, \text{F})_{3.28} \text{O}^{2-}_{0.72})$.

Similar to lithium-bearing uvite (Table A3.2), the *W* site in the studied structure is split into two parts: O(1) and O(11) (Table A3.3). The O(1) site is located on the three-fold symmetry axis, and O(11) is shifted from it to the axis plane. The O(1) - O(11) distance is 0.46 Å. The *Y* - O(1) bond length is

significantly greater than the $Y-O(11)$ bond length (~ 2.03 and 1.72 Å, respectively, Table A4.3). The refinement of the O(1) site occupancy showed that if we assume (by analogy with the yellow tourmaline described above (Rozhdestvenskaya et al. 2006)) its complete occupation by fluorine anions, then their share is ~ 0.8 *apfu*, which is in good agreement with the data of chemical analyzes (Table 18). The quantity of oxygen anions (or OH groups) at the O(11) site (according to the refinement results) is ~ 0.2 *apfu*. In this case, the total occupation of O(1) and O(11) sites (taking into account their multiplicities) equals to 1, which indicates the reliability of the obtained values.

The refined occupancy of the O(11) site does not allow all divalent oxygen anions to be arranged in it (0.72 *apfu* per refined formula) that evidences their entering also the V site, which is usually occupied mainly by OH groups.

Thus, the dark green tourmaline crystal chemical formula (sample TS_697, Version 2, Table 14), refined as a result of the structural study, agrees very well with the one calculated from the data of chemical analysis performed in Laboratory No. 4 (sample TS-697, option 1, Table 14). The formula of the same sample, calculated from the chemical analysis made in Laboratory No. 2 (Table 18), differs from the formula refined from the results of the structural study in entering of some Al^{3+} ions (0.36 *apfu*) the tetrahedral site.

The unit cell parameters of the studied tourmaline (Tables 6, 21) and the average bond lengths of main polyhedra of its structure (Table 22, A4.3) are similar to those found in the liddicoatite structure. Almost the same size of $YO6$ octahedra in the studied structure and in the structure without ferruginous liddicoatite (Nuber and Schmetzer, 1981) of ~ 2.04 Å is due to the similar sizes of Li^+ and Fe^{2+} cations (average cation-oxygen distances at the octahedron are ~ 2.16 , 2.14 Å, respectively (Frank-Kamenetskaya, Rozhdestvenskaya 2001)). An increase in the size of the Y octahedra in the liddicoatite structure from Aurisicchio et. al. (1999) to 2.06 - 2.07 Å is caused by entering of larger Mn^{2+} cations ($Mn-O_{av} = 2.24$ Å).

In the structures of the studied tourmaline and liddicoatite described in Nuber, Schmetzer (1981), the W site is mainly occupied by fluorine and V site by hydroxyl ions. In both structures, the bond lengths $Y-O(1)$ and $Y-O(3)$ are significantly different (2.03 and 2.19 Å, respectively, Table 22). In the structures of manganese-bearing liddicoatite (Aurisicchio et al., 1999), there are significantly fewer fluorine anions (only 0.3 *apfu*), and these distances are almost equal (~ 2.18 Å) that confirms the fluorine entering the O(1) site of the studied tourmaline.

Table 21. Parameters of the crystal lattice of calcium Li-Al-tourmaline, $R3m$ space group.

a, Å	c, Å	References
15.894(4)	7.115(2)	Rozhdestvenskaya et al. 2008
15.875(3)	7.126(2)	Nuber, Schmetzer 1981
15.880(1)	7.115(1)	Auricchio et al. 1999
15.882(1)	7.118(1)	Auricchio et al. 1999

Hydrogen bond parameters O(3)-H...O(5) in the studied dark green tourmaline structure (H-O(3) = 0.720; H...O(5) = 2.463; O(3)...O(5) = 3.182 Å; angle O(3)-H...O(5) = 177.6°) are similar to those found in the yellow tourmaline structure (Table 16).

Table 22. Comparison of the occupation (*apfu*) and average bond lengths (Å) in the studied dark green tourmaline structure (sample TS-697) and previously studied crystal structures of calcium Li-Al tourmaline.

X- polyhedron		YO6- octahedron			ZO6- octahedron		References
Compositi on	X-O _{av}	Composition	Y-O _{av}	Y-O(1) Y-O(3)	Composi tion	Z-O _{av}	
Ca _{0.62} Na _{0.32} □ _{0.06}	2.634	Al _{0.36} Li _{0.33} Fe _{0.22} Mg _{0.08} Ti _{0.01}	2.040	2.027 2.195	Al _{1.00}	1.906	Обр. TC-496 Rozhdestvenskaya et al. 2008
Ca _{0.65} Na _{0.35}	2.646	Al _{0.53} Li _{0.47}	2.044	2.027 2.186	Al _{1.00}	1.908	Nuber et al. 1981
Ca _{0.45} Na _{0.44} □ _{0.11}	2.645	Li _{0.41} Al _{0.40} Mn _{0.18} Mg _{0.01}	2.066	2.183 2.184	Al _{1.00}	1.907	Auricchio et al. 1999
Ca _{0.45} Na _{0.44} K _{0.04} □ _{0.07}	2.644	Li _{0.40} Al _{0.40} Mn _{0.18} Mg _{0.01}	2.063	2.178 2.185	Al _{1.00}	1.907	Auricchio et al. 1999
Ca _{0.57} Na _{0.29} □ _{0.14}	2.649	Al _{0.47} Li _{0.44} Mn _{0.03} □ _{0.06}	2.020	1.997 2.180	Al _{0.99} □ _{0.01}	1.904	Ertl et al. 2006
Ca _{0.64} Na _{0.29} Pb _{0.02} □ _{0.05}	2.632	Li _{0.54} Al _{0.42} Fe _{0.01} Mn _{0.03}	2.032	1.998 2.182	Al _{1.00}	1.904	Lussier et al. 2011

3.3.3. Isomorphism and species membership

From the calculated crystal chemical formulas and the result of the crystal structure refinement, it follows that the species membership of dark green tourmaline is controlled by the occupation pattern of the X and Y, sites, as well as V and W. This is the calcium tourmaline, in which the Y site is dominated by aluminium and lithium. The dark green tourmaline composition can be thought of as a mixture of the following four components: □(Al₂Li)Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃(OH), NaMg₃Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃(OH), NaFe₃Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃(F) and Ca(Al_{1.5}Li_{1.5})Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃(F).

The amount of the former, rossmanite endmember, is controlled by the vacancy at the *X* site and varies from 6 to 9 mol %. The amount of the dravite endmember assessed from the magnesium content (Mg^{2+} coefficient should be divided by 3 and multiplied by 100) is 4-8 mol %. According to the iron content, the amount of hypothetical fluor-schorl endmember is 19-26 mol %. The amount of the $Ca(A_{1.5}Li_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH_2O)(F)$ endmember is controlled by the calcium coefficient and in our case it is 60-64 mol %. Thus, in terms of its chemical composition, dark green tourmaline is closest to fluor liddicoatite with the ideal formula $Ca(Li_2Al)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$ (Table 1), but differs from it in the Li^+/Al^{3+} ratio at the *YO6* octahedra and the oxygen at the *V* site. The studied tourmaline differs from the hypothetical oxy-liddicoatite with the ideal formula $Ca(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(O)$ (Table 2) in the character of occupation of the *V* and *W* sites by additional anions, and mainly in dominating F^- at the *W* site. The identified differences in the chemical composition of dark green tourmaline from the pegmatite vein of the Sangilen Uplift, both from fluor liddicoatite and from hypothetical oxy-liddicoatite, allow us to consider it as a new mineral species in the tourmaline group, the ideal formula of which, according to the rule of the dominating endmember (Zolotarev, Bulakh 1999) is as follows: $Ca(A_{1.5}Li_{1.5})Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH_2O)(F)$ and results from liddicoatite according to the scheme: $Li^+ + 2OH^- = Al^{3+} + 2O^{2-}$.

Zoned tourmaline from the pegmatite vein of the Sangilen Uplift has a unique chemical composition. Variations in the composition of the zoned tourmaline crystals from the endocontact part of the pegmatite vein indicate pronounced change in the chemical environment during its formation. This mainly results in the decrease in the magnesium content at the octahedral *Y* site: $Mg^{2+} \leftarrow Fe^{2+}$, $2Mg^{2+} \leftarrow Li^+ + Al^{3+}$ и $Mg^{2+} + OH^- \leftarrow Al^{3+} + O^{2-}$.

The intermediate green zone in the tourmaline crystal (sample TS-697, Table 20), in accordance with the dominant valence rule, should be considered as a calcium analogue of schorl. Based on the formula for sample Z-2 (Table 20), green tourmaline, according to this rule, can be attributed to the calcium analogue of olenite. The pale green zone in the same tourmaline crystal is characterized by approximately equal amounts of Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} and Li^+ at the *Y* site. The existing rules do not provide clear recommendations for determining the species membership of tourmaline in such complicated cases.

In the transition to the marginal dark green zone of zoned crystals, first of all, variations in the contents of iron and titanium, as well as calcium and sodium are recorded (Figure 6), which indicates a pronounced change in the chemical environment of mineral formation and, apparently, a gap in the time of formation.

Generally, from the compositional variations in the zoned tourmaline crystals with respect to Mg^{2+} , Al^{3+} , Li^+ и Fe^{2+} it follows that chemical conditions changed quite sharply during their growth. The calcium/sodium ratio remains close throughout the entire process of mineral formation. The yellow zone

is gradually replaced by pale green and green, while the amount of magnesium sharply decreases, the iron and aluminium contents increase. The dark green edge zone of tourmaline crystals is characterized by high amounts of aluminium and lithium. The evolution of the chemical composition of zoned tourmaline crystals from the pegmatite vein is mainly related to the occupancy of the octahedral *Y* site. Such compositional change is controlled by the replacement of a part of magnesium with iron ($\text{Mg}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$) and especially the replacement of magnesium with lithium and aluminium ($2\text{Mg}^{2+} = \text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$ и $\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Al}^{3+} + \text{O}^{2-}$).

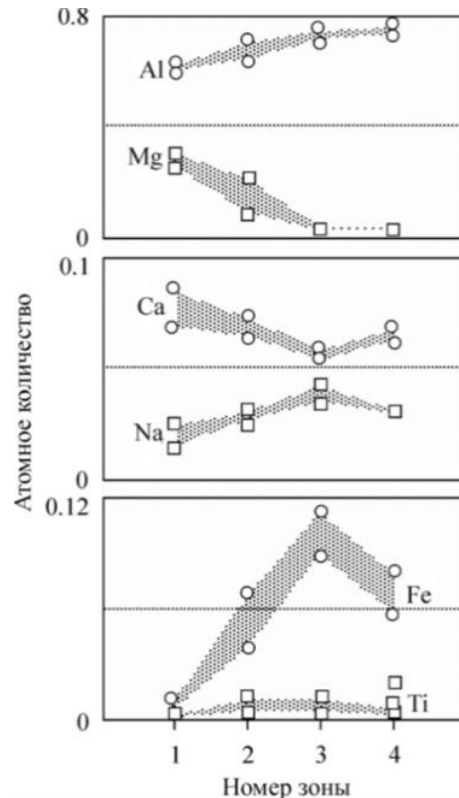


Figure 6. Variations in the chemical composition of zoned tourmaline crystals. Zones: (1) yellow; (2) pale green; (3) green; (4) dark green.

3.4. Resultant Conclusions

The identified differences in the chemical composition of tourmaline from the central and endocontact zones of the pegmatite vein reflect different conditions for the formation of the corresponding mineral associations. Yellow tourmaline, found in association with quartz, scapolite, potassium feldspar and spodumene widespread in the central part of the main vein body, is characterized by a constant chemical composition and the absence of obvious zoning. It is characterized by low Al content and high Mg, Ca, Li contents, which corresponds to main features of the chemical composition of this mineral assemblage crystallized at the early magmatic stage at the highest temperatures and

pressures.

Tourmaline with transverse colour and chemical zoning (honey-yellow central part and one or several peripheral zones of various shades of green) is found only in the thin endocontact zone of the main vein body. Significant compositional Variations in the zoned tourmaline crystals from the endocontact zone indicate a sharp and rapid change in the chemical composition of the mineral formation environment in relation to magnesium, iron, lithium and aluminium. In this zone, at the boundary of the penetrated melt and the host medium, the following factors could influence the compositional change of crystallizing tourmaline: a) sharper decrease in the crystallization temperature than in the inner part of the vein; b) relative enrichment of the pegmatite melt in the near-contact zone with alkaline elements and Al due to the phenomenon of reflected alkalinity; c) interaction of magmatogenic, boron-rich fluid with solutions circulating in the host rocks (Kuznetsova et al. 2011).

The study of tourmalines from the pegmatite vein of the Sangilen Upland with scapolite testifies to the unusualness of their chemical and mineral composition. The results obtained indicate specific and abrupt variable conditions of mineral formation and allow this vein to be considered an extremely interesting mineralogical target.

4. Features of short-range order in Li-Al-tourmaline with different $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ratios

The relationship between long-range (crystal structure) and short-range (atomic clusters) orders in the tourmaline is widely discussed (Bosi 2011; Skogby et al. 2012; Vereshchagin et al. 2014; Bosi et al. 2016; Bosi 2018).

Vibrational spectroscopy methods provide additional information on the local cationic environment of OH^- ions (Figure 7) located at the *V* and *W* sites in the tourmaline structure (Gebert, Zemann 1965; Nikolskaya, Samoylovich 1977; Kuzmin et al. 1979; Henry, Guidotti 1985; Gonzalez-Carreno et al. 1988; Mashkovtsev, Lebedev 1991; Castaneda et al. 2000; Skogby et al. 2012; Fantini et al. 2013; Bosi et al. 2016; Watenphul et al. 2016; Bronzova et al. 2019).

Unfortunately, in the IR studies of Li-Al tourmaline performed to date (Table 23), there is no consensus on the correlation of absorption bands in the region of stretching vibrations of OH^- groups ($3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) with certain cation arrangements. In most publications devoted to IR spectroscopic studies of elbaite, including that containing Ca^{2+} (Gonzalez-Carreno et al. 1988; Castaneda et al. 2000; Skogby et al. 2012; Fantini et al. 2013), the stretching vibration bands of the hydroxyl ion are correlated, as suggested in Gonzalez-Carreno et al. (1988), with three arrangements (clusters): ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Li}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$. Such correlations cannot be considered final, since the combination of these groups in any ratios does not allow obtaining compositions corresponding to elbaite (with the $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ ratio at the *YO6* octahedron close to 1). Mashkovtsev and Lebedev (1991) tried to solve this problem by shifting the boundary between high-frequency and low-frequency IR regions (Table 23), which made it possible to take into account one more coordination arrangement ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ around OH^- groups at the *W* site. Some authors (Gonzalez-Carreno et al. 1988, Fantini et al. 2013, Bosi et al. 2016) made an attempt to take into account the influence on the IR spectra of tourmaline (including elbaite) not only of octahedral cations (OH^- ions of the first coordinated sphere), but also cations and vacancies at the *X* site (OH^- ions of the second coordination sphere).

Skogby et al (2012) proposed to take into account the stability of coordination groups around the *W* and *V* sites ($3Y - W$ and $(Y + 2Z) - V$ clusters ; Fig. 71), obtained by calculation using the theory of valence forces by Hawthorn (1996, 2002) and Bozi (2011, 2018) to improve the band matching in the IR spectra of tourmaline. The correlation model proposed by Skogby assumes a local order at the *W* site, which resulted from the two clusters ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$, ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ occurring in a certain ratio. This approach makes it possible to obtain a $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ ratio at the *YO6* octahedron close to 1, but contradicts the theory of valence forces, according to which the stability of the ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ and ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ arrangements is rather similar (Hawthorne 2002) and this does not allow preferring

one of them. In general, we have to state that currently there is no reliable model for correlating absorption bands in the IR spectra of Li-Al tourmaline ($\text{Li}^+/\text{Al}^{3+} \approx 1$) in the region of stretching vibrations of OH^- ions.

The main goal of this research is to study short-range order in Li-Al-(OH^- , F^-) tourmaline with the $^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}] \approx 1$ ratio, which does not contradict the long-range order and is controlled by the theory of valence forces. The specific objectives of this study included: (1) refinement of the stability of the atomic coordination environment of *W* and *V* sites occupied by OH^- , F^- and O^{2-} ions; (2) proposal for a unified model for correlating absorption bands in the region of stretching vibrations of the OH^- ion in the IR spectra of the studied tourmaline, taking into account both the first and second coordination spheres; (3) determination of types of cluster groups around the *W* and *V* sites (OH^- and F^- ions), their ratio and assignment features in the structure of the studied tourmaline (Bronzova et al. 2019).

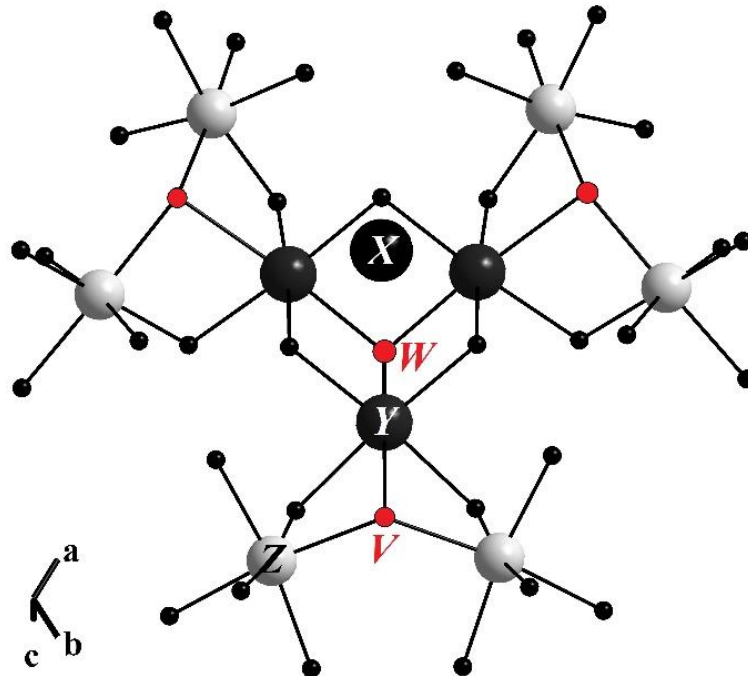


Figure 7. Coordination environment of the *W* and *V* sites in the tourmaline structure.

Table 23. Versions of correlating stretching vibrations bands of the OH⁻ ion (cm⁻¹) in the IR spectra of Ca²⁺-containing Li-Al tourmaline with coordination octahedral arrangements (from literature data).

Intervals of stretching vibrations (cm ⁻¹)	Powder				Monocrystal		
	<i>Gonzalez et al. 1988</i>		<i>Mashkovtsev, Lebedev 1991</i>		<i>Castaneda et al. 2000 (5 samp.)</i>	<i>Skogby et al. 2012</i>	<i>Fantini et al. 2013</i>
3680-3641	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3650) ¹	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3680) ${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3651)	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$ (3652)	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH})$ (3652)	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH}) / {}^Y(\text{AlAlAl}) - w(\text{OH})$ (3647-3641)	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3657)	${}^X_{\text{BaK}} - w(\text{OH})$ (3660)
3604-3580	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3583)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3604) ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3586)	${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3580)	${}^Y(\text{LiLiAl}) - w(\text{OH}) / {}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3610) ${}^Y(\text{LiAlAl}) - w(\text{OH})$ (3584)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH}) / {}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3582-3580)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3586)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3593)
3566-3457	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3464) ^v	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3507) ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3473)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3460)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH}) / {}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3506) ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH}) / {}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3462)	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH}) / {}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3460-3457)	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3475)	${}^X_{\text{Na}} - v(\text{OH})$ (3566) ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - v(\text{OH})$ (3481)
3380-3170	O3-H...O5 (3335)	O3-H...O5 (3340)	O3-H...O5 (3380)	O3-H...O5 (3380)	H ₂ O (3340-3170)	O3-H...O5 (~3380)	not def.
CaO, wt. %	0.28	3.37	1.21	2.68	0.05-0.41	~0.29	0.29

Notes: ¹ the position of the OH⁻ ion in the IR spectrum is indicated in brackets.

4.1. Stability of coordination atomic arrangements around W and V sites (calculation using the valence force theory)

The analysis of the stability of coordination atomic arrangements (clusters) in the structure of the Li-Al tourmaline around the W and V sites [$3Y - W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$ и $(Y + 2Z) - V(\text{OH}^-)$] was based on the local valence balance according to the Hawthorne method (2002). The cation-anion distances (D_{ij}) were calculated following the equation (Brown 1981, 2002):

$$D_{ij} = R_0 - 0.37 \cdot \ln s_{ij}, \text{ where} \quad (2)$$

s_{ij} – local valence forces for every cation in the cluster;

R_0 – empirical parameter (Brown and Shannon 1973).

Value s_{ij} was calculated based on the cation i fraction in the cluster (from 1/3 to 1), its valence (1^+ (Li) or 3^+ (Al)) and the anion j valence (1^- (OH, F) or 2^- (O)), following the valence-sum rule (Pauling 1929; Hawthorne 2002). In the case with OH⁻ ions participating in hydrogen bonds, according to Hawthorne (2002), the sum of the valence forces was taken to be 1.05 e и 1.15 e for W and V , respectively. The value of the empirical parameter R_0 (Table 24) for Al³⁺ – (O²⁻, OH⁻) and Li⁺ – (O, OH⁻) distances were taken from Brown (Brown 1981), for Al³⁺ – F⁻ and Li⁺ – F⁻ distances from Hawthorne (2002).

Clusters were ranked in terms of stability based on the difference (Δ) between the cation-anion distance D_{ij} calculated by Eq. (2) and the empirical distance equal to the sum of the corresponding effective ionic radii (Shannon 1976). In this case, the variability of the experimental interatomic distances and results of previous works (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018) were taken into account.

Table 24. Values of parameters for calculation according to equation (2) for interpreting the results obtained.

Bond	R_0	$r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}$ (Shannon 1976)
Li-O	1.29	2.16
Li-OH		2.13
Li-F	1.35	2.09
Al-O	1.64	1.94
Al-OH		1.91
Al-F	1.56	1.87

In the tourmaline crystal structure, the W site occupied by OH⁻, F⁻, O²⁻ anions is coordinated by three $YO6$ octahedra, and the V site occupied by OH⁻ and O²⁻ anions, is coordinated by two $ZO6$ and one $YO6$ octahedra (figure. 7). Accordingly, in the Li-Al tourmaline around the W site, twelve coordination clusters are possible: ${}^Y(\text{LiLiLi}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$. According to literature (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018), only five of them are stable: ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$, ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ и ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$. Four coordination clusters are possible around the V site: ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-, \text{O}^{2-})$ и ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-, \text{O}^{2-})$, of which three are stable: ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-, \text{O}^{2-})$ (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018).

The results of our calculations according to formula (2) of the cation-anion bond lengths (Table 25) are consistent with the literature data (Hawthorne 2002). The difference between the corresponding distances does not exceed 0.05 Å. Judging by the difference between D_{ij} and empirical distances equal to the sum of the corresponding effective ionic radii (Shannon 1976), the analyzed coordination clusters are ranked according to the degree of stability as follows:

Around the W site: ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-) \gg {}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-) \approx {}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-}) \gg {}^Y(\text{LiLiLi}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-}), {}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{O}^{2-}), {}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$.

Around the V site: ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-) > {}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-) > {}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{O}^{2-}) \gg {}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{O}^{2-})$.

Thus, according to the results of our calculations, the degree of stability of clusters ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ and ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$ is rather close and, at the same time, significantly less than clusters ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ (Bronzova et al. 2019). This is inconsistent with the data of predecessors (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018), who believed that clusters ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ and ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$ are stable, while clusters ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$ are unstable. Based on results of the calculations performed, the arrangements coordinating the W site should be divided into three groups: stable ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$, located on the boundary of stability ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-)$, ${}^Y(\text{AlAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, and unstable ${}^Y(\text{LiLiLi}) - {}^W(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$, ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{O}^{2-})$.

Table 25. Description of the stability of octahedron triads coordinating W and V sites in Li-Al-tourmaline.

Octahedral triad composition		$D_{ij}, \text{Å}^1$	${}^W\Delta, \text{Å}^2$	$D_{ij}, \text{Å}$	${}^W\Delta, \text{Å}$	$D_{ij}, \text{Å}$	${}^W\Delta, \text{Å}$
		Anion in W -site					
		$\text{OH}^{1.05-}$		$\text{F}^{1.0-}$		O^{2-}	
1	3Li ⁺	1.85 (1.78) ³	-0.28 (0.38)	1.77 (1.71)	-0.32 (0.38)	1.61 (1.52)	-0.55 (0.64)
		2	2Al ³⁺	1.95 (1.95)	0.04 (0.01)	1.86 (1.87)	-0.01 (0)
3	Li ⁺		2.17 (2.20)	0.04 (0.07)	2.09 (2.13)	0 (0.04)	1.92 (1.73)
	3	Al ³⁺	1.82 (1.81)	-0.09 (0.13)	1.73 (1.73)	-0.14 (0.14)	1.58 (1.55)
4		2Li ⁺	2.04 (2.02)	-0.09 (0.14)	1.96 (1.95)	-0.13 (0.14)	1.81 (1.73)
	4	3Al ³⁺	2.04 (2.07)	0.13 (0.16)	1.96 (1.98)	0.09 (0.11)	1.80 (1.78)
Anion in V -site							
Octahedral triad composition		$D_{ij}, \text{Å}$	${}^V\Delta, \text{Å}$	$D_{ij}, \text{Å}$	${}^V\Delta, \text{Å}$		
		$\text{OH}^{1.15-}$		O^{2-}			
5	Li ⁺	2.14 (2.13)	0.01 (0)	1.92 (1.87)		-0.24 (0.29)	
	2Al ³⁺	1.91 (1.92)	0 (0.01)	1.71 (1.68)		-0.23 (0.23)	
6	Al ³⁺	2.01 (2.03)	0.10 (0.12)	1.80 (1.78)		-0.14 (0.13)	
	2Al ³⁺	2.01 (2.03)	0.10 (0.12)	1.80 (1.78)		-0.14 (0.13)	

Notes: ¹ D_{ij} are calculated cation-anion distances; ² Δ is difference between D_{ij} and an empirical distance equal to the sum of the corresponding effective ionic radii (Table 24) (Shannon 1976); ³ in brackets shown are distances calculated in Hawthorne (2002) and Δ corresponding to them.

Results of assessing the stability of arrangements around the V site are in good agreement with the previous ones (Hawthorne 1996, 2002; Bosi 2011, 2018): clusters ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{OH}^-)$, ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{O}^{2-})$ are stable, the cluster ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - {}^V(\text{O}^{2-})$ is unstable.

4.2. Refinement of the local coordination environment around OH^- ions (from IR spectroscopic study)

4.2.1. Description of IR spectra

For analyzing the coordination environment of OH^- ions by IR spectroscopy, two Li-Al tourmalines were selected (Table 26) with a ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}]$ ratio close to 1 (1.08 and 1.22 for samples 1, 2, respectively) and different $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ ratio at the X site (3.09 and 0.38 for samples 1, 2, respectively). Na^+ -rich tourmaline (sample 1) is elbaite from miarole pegmatite of the Eastern Pamirs (sample T-17, Table A2.1). Ca^{2+} -enriched Li-Al tourmaline (sample 2) is a crystal fragment of ($2V = 0^\circ$) from the Central Transbaikalia pegmatite (sample 3B/2B, Table A2.2). Results of refining the structure of these tourmalines are given in tables A3.1, A3.4, A4.1, A4.4. In case of Na^+ -rich tourmaline (sample 1) (sample 1), hydrogen atoms were localized near the V site (Table 26) (Bronzova et al. 2019).

Table 26. Description of the studied tourmalines from X-ray structural data.

Tourmaline	Coefficients in the formula $X_{0-1}Y_3Z_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3V_3W$					Θ° ²	References
	X	Y	Z	V	W		
Na-rich (sample 1) ¹	$\text{Na}_{0.68}\text{Ca}_{0.22}\square_{0.10}$	$\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{1.44}$	$\text{Al}_{5.82}\text{Mn}^{3+}_{0.18}$	OH_3	$\text{OH}_{0.64}\text{F}_{0.36}$	14.9	Rozhdestvenskaya et al. 2005
Ca-rich (sample 2) ¹	$\text{Ca}_{0.65}\text{Na}_{0.25}\square_{0.10}$	$\text{Li}_{1.65}\text{Al}_{1.35}$	Al_6	$(\text{OH})_{2.75}\text{O}_{0.25}$	$\text{OH}_{0.40}\text{F}_{0.60}$	not def.	Shtukenberg et al. 2007

Notes: ¹ - samples: 1 - sample T-17 (Table A2.1), 2 - sample 3B/2B (Table A2.2); ² - Θ° is the angle between the O3-H^- vector and the c axis. Composition of sites in the structure of sample 2 were refined based on data of chemical analyzes taking into account the local valence balance.

Na⁺-rich tourmaline ($\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} = 3.09$). In the IR-spectrum of the Na^+ -rich tourmaline powder sample (sample 1, Table 26) in the region of hydroxyl ion stretching vibration ($3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), as in papers of Gonzalez-Carreno et al. (1988), Mashkovtsev, Lebedev (1991) (Table 23), there are four bands (Figure 8a, Table 27): one of low intensity ($3652\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$) and two high-intensity asymmetric broader bands ($3587\text{-}3580$ and $3469\text{-}3460\text{ cm}^{-1}$); the fourth one, a wide band of low-intensity ($3380\text{-}3297\text{ cm}^{-1}$), occurs in the stretching vibration region of hydroxyl ions involved in hydrogen bonds. In the spectrum of the powder sample in the paper of Castaneda et al. (2000), similar 4 lines are also observed, but the highest frequency is shifted by $5\text{-}9\text{ cm}^{-1}$ to the low-frequency region.

The spectrum obtained from a single-crystal plate cut perpendicular to the c axis in the same region with the polarized infrared radiation vector E parallel to the c axis ($\gamma = 0^\circ$) is practically analogous to the spectrum from the powder. The only difference is the appearance of two weak bands in the high-frequency region (3728, 3676 cm^{-1}). It is important to note that these bands are absent in the IR spectra obtained in a similar way in (Skogby et al. 2012; Fantini et al. 2013). In Skogby et al. (2012), the spectrum is completely close to the powder spectrum, and in Fantini et al. (2013), an additional band (3566 cm^{-1}) emerges.

In the IR-spectrum obtained from a single crystal plate of the Na^+ - rich tourmaline cut parallel to the c axis, in the range of hydroxyl ion vibrations at an angle of γ from 0° to 30° , from 10 to 12 bands emerged (Figure 8b, Table 27). Four of them (I_2, I_4, I_6, I_8) occur in all the spectra obtained without decomposition into components (further, these bands will be referred to as main bands). In this case, the positions of the highest-frequency bands I_{vac} and I_1 are close to the positions of two weak ones, which emerged in the IR spectrum obtained from a single-crystal plate cut perpendicular to the c axis. In the region of stretching vibrations of hydroxyl ions participating in hydrogen bonds, the number of bands varies from 2 to 4.

Ca²⁺ - rich tourmaline ($\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+} = 0.38$). The IR-spectra of Ca^{2+} - rich tourmaline (sample 2, Table 26) are very close to the spectra of sample 1 (Figure 9, Table 28 and Figure 8a, b, Table 27, respectively), which is due to the similarity in the YO_6 octahedron of the $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ ratio in the studied minerals (Table 26), that is, almost identical coordination environment of OH^- - ions. The spectrum of the Ca^{2+} - rich tourmaline powder (sample 2, Figure 9a), analogous to the spectrum of Na^+ - rich tourmaline, has following bands: 3657-3651, 3586-3584, 3475-3462 (shifted to the high-frequency region), 3340-3268 cm^{-1} (shifted to the low-frequency region). As in the case of Na^+ - rich tourmaline, the bands 3586-3584, 3475-3462 cm^{-1} are asymmetric. Additionally, there are intense absorption bands 3610-3604, 3509-3506 and 3406 cm^{-1} . The bands 3610-3604, 3509-3506 cm^{-1} were previously recorded in the spectra of Ca^{2+} - bearing elbaite ($\text{CaO} \sim 3$ wt. %; (Gonzalez-Carreno et al. 1988; Mashkovtsev, Lebedev 1991), Table 23). The IR-spectrum from the single crystal plate cut perpendicular to the c axis ($\gamma = 0^\circ$) is analogous to the spectrum from the powder (Table 28). The only difference is the emergence of two weak bands in the high-frequency region (3732, 3676 cm^{-1}) as in sample 1.

In the IR-spectrum obtained from the single-crystal plate cut parallel to the c axis, in the region of stretching vibrations of the hydroxyl ion with a change in the angle γ from 0° to 30° , from 10 to 13 bands emerged (Figure 9b, Table 28). The bands $I_{\text{vac}}-I_4, I_5-I_{10}$ (Table 28) are analogous to those obtained in the spectra from the single-crystal plate of sample 1 with $\gamma = 0^\circ$. The difference between the spectra of sample 2 and the spectra of sample 1 is the absence of bands in the range 3540-3536 cm^{-1} (I_{Na} in Figure 8b, Table 27) and the emergence of a band in the range 3518-3508 cm^{-1} (I_{Ca} in Figure 9b, Table

28). Besides, in the region of stretching vibrations of hydroxyl ions participating in hydrogen bonds, the bands in the spectra of sample 2 are shifted to the lower frequency region.

Thus, in the IR – spectra of Na^+ - rich and Ca^{2+} - rich tourmalines, the positions of the stretching vibration bands of the hydroxyl ion (I_1 - I_4 , I_5 - I_{10}), coordinated by octahedral cations of the first coordination sphere, are close. Participation in the balance of charges of cations and vacancies of the second coordination sphere located at the X site leads not only to the shift and splitting of the absorption bands ν_{OH^-} , corresponding to the cations of the first coordination sphere, but also to the emergence of additional bands: $I_{\text{vac}} = 3730$ - 3710 cm^{-1} (in spectra of samples 1, 2; Figure 8b, 9b; Tables 27, 28), $I_{\text{Na}} = 3540$ - 3536 cm^{-1} (in the spectrum of sample 1; Figure 8b, Table 27), $I_{\text{Ca}} = 3518$ - 3508 cm^{-1} (in the spectrum of sample 2; Figure 9b, Table 28).

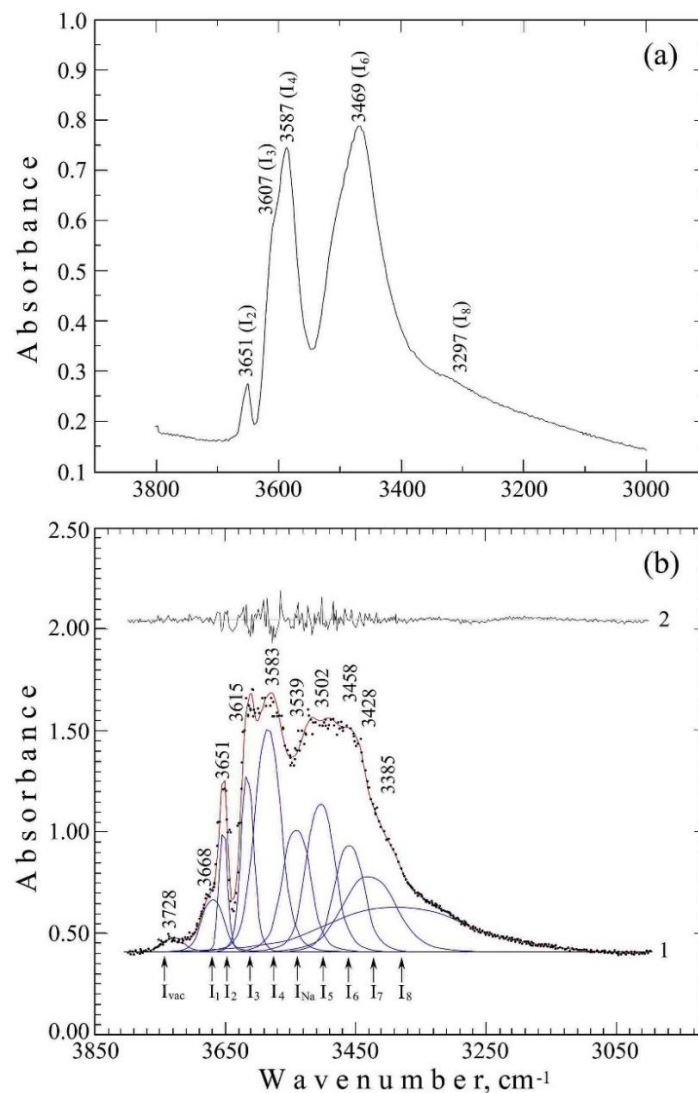


Figure 8. Examples of IR - spectra of the Na^+ - rich tourmaline (sample 1): (a) powder; (b) single crystal plate ($\gamma = 0^\circ$). Designations: 1 - experimental data; 2 - difference curves characterizing the magnitude of the residual errors between the experimental and approximated spectra; designations of the stretching vibration bands of the hydroxyl ion correspond to Table 27.

Table 27. Positions (cm^{-1}) and integral intensities of stretching vibration bands of the hydroxyl ion in IR-spectra of Na^+ -rich tourmaline and their correlating with local coordination arrangements.

Bond symbol (Figure 8)	Powder ²	Single crystal plate					Local arrangement (model 6, Table 29)
		$\perp c$				c	
		Angle $\gamma^{\circ 1}$					
		0^2	0	10	20	30	
I_{vac}	not def.	3728	3728 (5.0) ³	3734 (7.4)	3708 (10.8)	3708 (10.0)	$^y(\text{LiLiAl}) - ^w(\text{OH}) - ^x_{\text{vac}}$
I_1	not def.	3676 ⁴	3668 (19.4)	3670 (28.2)	3676 (3.0)	3676 (2.1)	$^y(\text{LiLiAl}) - ^w(\text{OH})$
I_2^5	3651	3650 ⁴	3651 (16.7)	3650 (31.3)	3656 (16.9)	3656 (19.3)	$^y(\text{LiAlAl}) - ^w(\text{OH})$
I_3	3607	no	3615 (37.9)	3614 (60.8)	3617 (10.2)	3616 (13.6)	$^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - ^v(\text{OH})$
I_4^5	3587 ⁴	3586 ⁴	3583 (97.3)	3586 (84.8)	3590 (89.1)	3587 (102.3)	$^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - ^v(\text{OH})$
I_{Na}	not def.	not def.	3539 (58.1)	3537 (162.4)	3536 (41.9)	3540 (27.5)	$^y\text{Li}^z\text{Al}^z\text{Al} - ^v(\text{OH}) - ^x_{\text{Na}}$
I_5	not def.	not def.	3502 (70.9)	3480 (79.9)	3495 (65.5)	3508 (55.3)	$^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - ^v(\text{OH})$
I_6^5	3469	3492 ⁴	3458 (53.1)	3460 (81.6)	3450 (52.6)	3468 (39.7)	$^y\text{Al}^z\text{Al}^z\text{Al} - ^v(\text{OH})$
I_7	not def.	not def.	3428 (67.3)	3424 (79.2)	3406 (18.9)	3435 (67.9)	O3-H...O5
I_8^5	3297	3350	3385 (104.3)	3357 (101.7)	3356 (47.8)	3350 (44.9)	O3-H...O5
I_9	not def.	not def.	not def.	3203 (13.8)	3219 (12.3)	3215 (10.9)	O3-H...O5
I_{10}	not def.	not def.	not def.	not def.	3081 (4.4)	3079 (3.4)	O3-H...O5

Notes: Here and in Table 28: ¹ - γ – polarization angle; ² - spectra are presented without decomposition into components; ³ - integral intensities of the bands are shown in brackets; ⁴ - asymmetric bands; ⁵ - main bands present in all IR spectra of Li-Al – tourmaline, including those obtained without decomposition (Table 23).

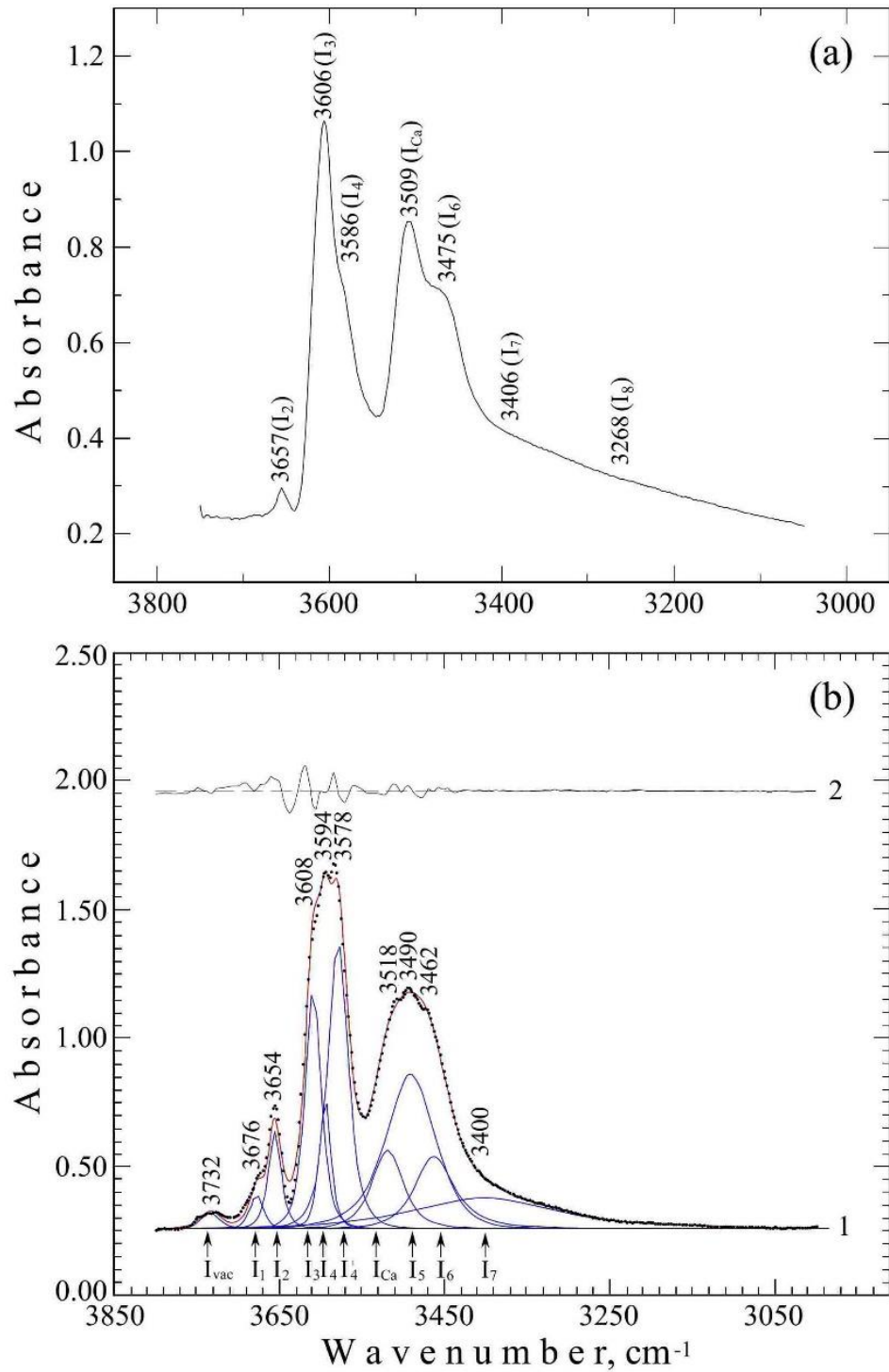


Figure 9. Examples of IR - spectra of Ca²⁺ - rich tourmaline (sample 2): (a) powder; (b) single crystal plate ($\gamma = 90^\circ$). Designations: 1—experimental data; 2—difference curves characterizing the value of residual errors between the experimental and approximated spectra. Designations of stretching vibration bands of the hydroxyl ion correspond to Table 28.

Table 28. Positions (cm^{-1}) and integral intensities of stretching vibration bands of the hydroxyl ion in IR-spectra of Ca^{2+} - rich tourmaline and their correlating with local coordination arrangements.

Band symbol (Figure 9)	Powder ²	Single crystal plate					Local arrangement (model 6, Table 29)
		$\perp c$	$\parallel c$				
		Angle γ° ¹					
		0²	0	10	25	30	
I_{vac}	not def.	3732	3732 (3.5) ³	3735 (5.2)	3724 (7.2)	3724 (9.1)	^Y (LiLiAl) – ^W (OH) – ^X _{vac}
I₁	not def.	3676 ⁴	3676 (5.0)	3672 (6.0)	3670 (18.0)	3674 (15.0)	^Y (LiLiAl) – ^W (OH)
I₂ ⁵	3657	3657	3654 (14.5)	3658 (7.0)	3654 (11.0)	3654 (16.0)	^Y (LiAlAl) - ^W (OH)
I₃	3606	3597	3608 (44.0)	3608 (22.0)	3605 (76.0)	3609 (58.0)	^Y Li ^Z Al ^Z Al - ^V (OH)
I₄ ⁵	3586 ⁴	3582 ⁴	3594 (17.0)	3582 (68.0)	3579 (99.0)	3579 (98.0)	^Y Li ^Z Al ^Z Al - ^V (OH)
			3578 (67.0)				
I_{Ca}	3509	3511	3518 (28.0)	3510 (41.0)	3511 (75.0)	3510 (66.0)	^Y Li ^Z Al ^Z Al - ^V (OH) – ^X Ca
I₅	not def.	not def.	3490 (88.0)	3480 (39.0)	3470 (60.0)	3482 (98.0)	^Y Al ^Z Al ^Z Al - ^V (OH)
I₆ ⁵	3475 ⁴	3471	3462 (31.0)	3456 (29.0)	3466 (87.0)	3471 (54.0)	^Y Al ^Z Al ^Z Al - ^V (OH)
I₇	3406 ⁴	3400	3400 (51.0)	3397 (6.7)	no	3398 (62.0)	O3-H...O5
I₈ ⁵	3268	3297	not def.	3325 (14.0)	3324 (21.0)	3328 (6.0)	O3-H...O5
I₉	not def.	3167	not def.	3207 (1.9)	3190 (8.4)	3188 (9.1)	O3-H...O5
				3176 (3.0)			O3-H...O5
I₁₀	not def.	not def.	not def.	3066 (3.6)	3058 (5.4)	3068 (8.0)	O3-H...O5

4.2.2. Models of correlating bands of stretching vibrations of hydroxyl ion

Correlating the absorption bands of stretching vibrations of hydroxyl ions (vOH^-) with three-fold arrangement of octahedral cations coordinating OH^- - ions at the W and V sites was carried out taking into account the stability of $3Y - \text{W}(\text{OH}^-)$ and $(Y + 2Z) - \text{V}(\text{OH}^-)$ clusters (Table 25), as well as results of previous IR-spectroscopic studies (Table 23). At the same time, according to previous studies (Babushkina et al. 1997; Martı́nez-Alonso et al. 2002; Bosi et al. 2012), it was assumed that the frequency of stretching vibrations of the absorption bands of OH^- - ions is inversely proportional to the sum of the charges of cations coordinating OH^- - groups. In addition, the author took into account the possibility of the shift and splitting of the absorption bands V_{OH^-} due to the participation in the charge

balance of the cations from the second coordination sphere, which occupies the X site that can lead to the formation of $3Y - {}^W(\text{OH}^-) - X$ and $(Y+2Z) - {}^V(\text{OH}^-) - X$ clusters.

As a result, models of correlating the stretching vibrations bands of the hydroxyl ion were obtained. The choice between different correlation models was made after comparing the average compositions of octahedra around the V and W sites, based on the data of IR – spectroscopy and X-ray structural analysis of single crystals. When calculating the occupancy of octahedral sites (from IR-spectral data), the author assumed that the ratio of the normalized integral intensities of the absorption bands of stretching vibrations ν_{OH^-} is equal to the ratio of the $3Y - {}^W(\text{OH}^-)$ or $(Y + 2Z) - {}^V(\text{OH}^-)$ clusters, corresponding to these bands. The angle between the c axis and the stretching vibration band of the hydroxyl ion (angle Θ) was used as an additional criterion for choosing a model. When determining the orientation of the OH^- - bond, it was taken into account that when directing the polarized infrared radiation E parallel to the direction of the OH^- - bond vector (if the angle γ is equal to the angle Θ), the relative intensities of the absorption bands of stretching vibrations in the IR-spectra reach their maximum. The preference was given to the model of correlation with the angle, the value of which was close to that obtained from the data of X-ray structural study (Bronzova et al. 2019).

The author has considered 6 models of band correlation (Table 29) divided into two groups: Group I (models 1-3) – main bands are correlated according to the paper of Mashkovtsev, Lebedev (1991); Group II (models 4-6) – main bands are correlated according to the paper of Gonzalez-Carreno et al. (1988). Within the groups, the proposed models differed in the ratio of clusters of different stability and the location of the boundary between high and low frequency regions.

Table 29. Models of correlating stretching vibration bands of the hydroxyl ion in the Li-Al – tourmaline (samples 1, 2) with coordination arrangements around the OH^- - ion at the W and V sites.

Band symbol (Figure 8, 9)	Models					
	<i>I group</i>			<i>II group</i>		
	1	2	3	4	5	6
I_{vac}	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}) - {}^X_{\text{vac}}$					
I_1	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$
I_2	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$
I_3	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH})$
I_4	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH})$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH})$
I_{Na}^1	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$			${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Na}}$
I_{Ca}^2	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$			${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$	${}^Y(\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) / {}^Y(\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}) - {}^V(\text{OH}) - {}^X_{\text{Ca}}$

I₅	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$
I₆	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$
I₇	O3-H...O5	O3-H...O5	${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH})$	O3-H...O5		
Notes: ¹ - the band is present only in the spectrum of Na ⁺ - rich tourmaline (sample 1); ² - the band is present in the spectrum of Ca ²⁺ - rich tourmaline (sample 2).						

The bands (I₁-I₄, I₅-I₁₀) present in the spectra of both samples were correlated with stable octahedral arrangements of the first coordination sphere and hydrogen bonds. In the high-frequency region, the bands were correlated with ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ and ${}^Y(\text{LiAlAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ clusters; in the low-frequency region with ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-)$ and ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-)$ clusters. The use of the ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ cluster (as in Mashkovtsev, Lebedev 1991), located on the boundary between stable and unstable arrangements, was caused by the need to obtain the ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}] \approx 1$ ratio. The supposition of Skogby et al. (2012) that the ${}^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}]$ ratio close to 1 can be obtained due to the ordered assignment of OH⁻ - groups in ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ clusters and fluor anions in ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ clusters would be justified only if the ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{F}^-)$ arrangements were more stable than the ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-)$ arrangements that contradicts the results of our calculations (Table 25).

The remaining stretching vibrations bands of the hydroxyl ion I_{vac}, I_{Na}, I_{Ca} (Tables 27, 28; Figures. 8, 9) were correlated with cations and vacancies at the X site (Table 29). According to Fantini et al. (2013), the high-frequency band I_{vac} = 3730-3710 cm⁻¹, which is present in the spectra of both Na⁺ - rich and Ca²⁺ - rich tourmalines, is correlated with the ${}^Y(\text{LiLiAl}) - {}^W(\text{OH}^-) - {}^X\text{vac}$ bond, and the low-frequency band I_{Na} = 3540-3536 cm⁻¹, which is present only in the spectrum of sample 1, is correlated with the ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-) - {}^X\text{Na}^+$ bond. By analogy, the band I_{Ca} = 3518-3508 cm⁻¹, which is present only in the spectrum of sample 2, can be correlated with the ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-) - {}^X\text{Ca}^{2+}$ bond. Since the studied sample of the Na⁺ - rich tourmaline contains an admixture of calcium (Table 26), and the sample of Ca²⁺ - rich tourmaline contains sodium (Table 26), it can be assumed that the I_{Na} and I_{Ca} bands correspond to the band ${}^Y\text{Li}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \nu(\text{OH}^-) - {}^X(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+})$, the position of which depends on the Na⁺/Ca²⁺ ratio.

Comparison of the average compositions of octahedra coordinating OH⁻ ions at the V and W sites, obtained from IR – spectroscopy and X-ray structural analysis, made it possible to immediately omit three models 1, 4, 5 ($0.05 \leq {}^W\Delta \leq 0.11$ и $0.03 \leq {}^V\Delta \leq 0.08$). In addition, the allowance for values of the angles of inclination of the O3-H⁻ ... O5 hydrogen bond, determined from the XRS analysis data, made it possible to exclude model 2, since, according to the XRS analysis data, the values of Θ in the case of sample 2 vary from 1.51 to 8.08°, while based on the ${}^V\Delta$ values they should be at least 10° (Table 30). Thus, at this stage, models 3 and 6 can be considered as a unified model for describing short-range order in the studied Li-Al – tourmalines.

In the low-frequency region, the average maximum total intensities of the stretching vibration bands of OH⁻ ions (I₃, I₄, I₅, I₆; Table 27), which were previously correlated with the (Y + 2Z) – V(OH⁻) arrangements, increase in the range of angles γ from 0° to 10°, and then decrease at angles $\gamma > 10^\circ$ (Table 27). Consequently, according to the IR spectroscopy data, the value of the angle Θ turned out to be close to 10°. However, in model 3, the average occupation of octahedra coordinating the V site is close to the values obtained by X-ray diffraction analysis, but only at $\gamma = 20^\circ$ ($V\Delta \leq 0.01$ apfu, Table 30) that contradicts the value of the angle Θ estimated from average maximum values of the integral intensities of the bands in the IR-spectra. In model 6, the occupation of octahedra coordinating the V site is close to the occupation obtained by X-ray diffraction analysis at γ values from 0° to 30° ($V\Delta \leq 0.02$ apfu, Table 30) that does not contradict the estimate of the angle Θ from average maximum values of integral intensities of bands in IR-spectra. This makes model 6 more preferable, since the angle between the O3-H vector and the direction of the *c* axis lies in the range $0^\circ < \Theta < 20^\circ$, which corresponds to the X-ray structural analysis data obtained when refining the structure of sample 1 ($\Theta = 14.9^\circ$, Table 26).

Results of good agreement of the average compositions of octahedra coordinating OH⁻ ions, obtained from IRS (model 6) and XRS analysis in a wide range of γ angles (Table 30), indicate the probability of a disordered assignment of protons associated with dissymmetrization of crystal structures of the Li-Al tourmaline (see Chapter 5, Section 5.2).

The region of stretching vibrations of the hydroxyl ion participating in hydrogen bonds (I₇-I₁₀ 3435-3058 cm⁻¹), is rather difficult to interpret, since it may contain overtones and composite frequencies of other tourmaline vibrations.

Table 30. Comparison of the average compositions of octahedra coordinating OH⁻ ions at the W and V sites, obtained using the base correlation models (single crystal plate) and the X-ray structural analysis.

γ°	Na ⁺ -rich tourmaline (sample 1)				Ca ²⁺ -rich tourmaline (sample 2)			
	3Y - w(OH) 0.64	w Δ , Å ³	(Y + 2Z) - v(OH) 1.00	v Δ , Å ³	3Y - w(OH) 0.30	w Δ , Å ³	(Y + 2Z) - v(OH) 0.92	v Δ , Å ³
Model 2								
0	Li _{0.31} Al _{0.33}	-0.02	Li _{0.19} Al _{0.81}	+0.02	Li _{0.14} Al _{0.16}	-0.03	Li _{0.22} Al _{0.70}	+0.05
10	Li _{0.34} Al _{0.30}	+0.01	Li _{0.16} Al _{0.84}	-0.01	Li _{0.14} Al _{0.16}	-0.04	Li _{0.17} Al _{0.75}	+0
20	Li _{0.27} Al _{0.37}	-0.06	Li _{0.18} Al _{0.82}	+0.01	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.12} Al _{0.80}	-0.05
30	Li _{0.27} Al _{0.37}	-0.06	Li _{0.19} Al _{0.81}	+0.02	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.19} Al _{0.73}	+0.02
Boundary 2	I ₄ -I ₇ 3590 - 3470 sm ⁻¹							
Model 3								
0	Li _{0.31} Al _{0.33}	-0.02	Li _{0.12} Al _{0.88}	-0.05	Li _{0.14} Al _{0.16}	-0.03	Li _{0.16} Al _{0.76}	-0.01
10	Li _{0.34} Al _{0.30}	+0.01	Li _{0.11} Al _{0.89}	-0.06	Li _{0.13} Al _{0.17}	-0.04	Li _{0.16} Al _{0.76}	-0.01
20	Li _{0.27} Al _{0.37}	-0.06	Li _{0.16} Al _{0.84}	-0.01	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.11} Al _{0.81}	-0.06
30	Li _{0.27} Al _{0.37}	-0.06	Li _{0.11} Al _{0.89}	-0.06	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.14} Al _{0.78}	-0.03
Boundary	I ₄ -I ₇ 3590 - 3470 sm ⁻¹							
Model 6								
0	Li _{0.33} Al _{0.31}	+0	Li _{0.17} Al _{0.83}	+0	Li _{0.13} Al _{0.17}	-0.04	Li _{0.16} Al _{0.76}	-0.01
10	Li _{0.31} Al _{0.33}	-0.02	Li _{0.16} Al _{0.84}	-0.01	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.17} Al _{0.75}	+0
20	Li _{0.24} Al _{0.40}	-0.09	Li _{0.15} Al _{0.85}	-0.02	Li _{0.16} Al _{0.14}	-0.01	Li _{0.17} Al _{0.75}	+0
30	Li _{0.23} Al _{0.41}	-0.10	Li _{0.18} Al _{0.82}	+0.01	Li _{0.15} Al _{0.15}	-0.02	Li _{0.15} Al _{0.77}	-0.02

Boundary	I ₂ -I ₃ 3658 - 3605 cm ⁻¹			
XRS data	Li _{0.33} Al _{0.31}	Li _{0.17} Al _{0.83}	Li _{0.17} Al _{0.13}	Li _{0.17} Al _{0.75}
Notes: ¹ - polarization angle; ² - boundary between high and low frequency regions in the IR-spectrum; ^c WΔ, ^v Δ - difference between the Li ⁺ ions content at the Y site, according to IRS and XRS data.				

4.3. Types of clusters around OH⁻ - and F⁻ - ions, their ratio and assignment

The comprehensive study allowed the description of the short-range order in Li-Al-(OH⁻, F⁻) tourmaline, which is controlled by the valence force theory and does not contradict the occupation (determined by X-ray structural analysis) of crystallographic sites (Bronzova et al. 2019).

As follows from the chosen correlation model (Tables 27, 28, 30), OH⁻ ions, surrounding the W site in the studied Li-Al – tourmaline (samples 1, 2), are represented by the following 3Y – ^W(OH⁻) clusters: ^Y(LiAlAl) – ^W(OH⁻), ^Y(LiLiAl) – ^W(OH⁻). OH⁻ ions, surrounding the V site, are represented by the (Y + 2Z) – ^V(OH⁻) clusters: ^YLi^ZAl^ZAl – ^V(OH⁻) and ^YAl^ZAl^ZAl – ^V(OH⁻). In the Ca²⁺ - rich tourmaline (sample 2), in addition to (Y + 2Z) – ^V(OH⁻) clusters, there are (Y+2Z) – ^V(O²⁻) clusters in an insignificant amount (in a ratio of 1:11).

According to the calculations, the stability of ^Y(LiAlAl) – ^W(OH⁻), ^Y(LiAlAl) – ^W(F⁻) and ^Y(LiLiAl) – ^W(OH⁻), ^Y(LiLiAl) – ^W(F⁻) clusters is close (Table 25). This suggests that the F⁻ - ions, surrounding the W site in the studied Li-Al – tourmaline, are represented by 3Y – ^W(F⁻) clusters: ^Y(LiAlAl) – ^W(F⁻), ^Y(LiLiAl) – ^W(F⁻). Since the W site in the studied tourmaline is split due to the ordering of the OH⁻ и F⁻ - anions (see Chapter 2, Section 2.3), the 3Y – ^W(OH⁻) clusters are distributed relative to the Y – ^W(F⁻) clusters in an orderly manner. In accordance with the occupation of the W sites of the studied tourmaline (Table 26), the ratio of the 3Y – ^W(OH⁻) and 3Y – ^W(F⁻) clusters is 1.8 and 0.67 for the Na⁺ - rich (sample 1) and Ca²⁺ - rich (sample 2) tourmalines, respectively. According to the occupations of the Y site (Table 26), the ratio between statistically distributed ^Y(LiLiAl) – W, ^Y(LiAlAl) – W and (^YLi^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻), (^YAl^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻) clusters is 1.06 and 1.31 for the Na⁺ - rich (sample 1) and the Ca²⁺ - rich (sample 2) tourmalines, respectively.

On the basis of the proposed unified model of correlation (Tables 27, 28), one can assume the presence of larger 3Y – W – X and (Y+2Z) – V – X clusters in the studied Li-Al tourmaline: ^Y(LiLiAl) – ^W(OH⁻) – ^Xvac (^Y(LiLiAl) – ^W(F⁻) – ^Xvac is also possible), (^YLi^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻) – ^XNa⁺, (^YLi^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻) – ^XCa²⁺. In accordance with the occupation of the X site (Table 26), the ratio between the clusters ^Y(LiLiAl) – ^W(OH⁻, F⁻) – ^Xvac, (^YLi^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻) – ^XNa⁺ and (^YLi^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻) – ^XCa²⁺ are: 1:6.8: 2.2 and 1:2.5: 6.5 for the Na⁺ - rich (sample 1) Ca²⁺ - rich (sample 2) tourmaline, respectively. The Na⁺ - rich tourmaline is dominated by the (^YLi^ZAl^ZAl) – ^V(OH⁻) – ^XNa⁺ cluster, the Ca²⁺ - rich tourmaline is dominated by the Ca²⁺ – ^YLi^ZAl^ZAl – ^V(OH⁻) – ^XCa²⁺ cluster.

4.4. Resultant conclusions

The short-range order in Li-Al – (OH⁻, F⁻) tourmaline with the $^Y[\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}]$ ratio close to 1 and different Na⁺/Ca²⁺ contents was studied using the valence forces theory and IRS and XRS experimental data.

The stability of coordination arrangements around the *W* and *V* sites occupied by OH⁻, F⁻ и O²⁻ - ions has been refined based on the valence forces theory. For the first time, a unified model was proposed for correlating absorption bands in the region of stretching vibrations of the OH⁻ - ion in the IR-spectra of Li-Al – tourmaline controlled by the valence force theory and not contradicting the long-range order in the tourmaline structure. The applied combined approach made it possible to determine types of coordination atomic arrangements around the *W* and *V* sites (OH⁻ and F⁻ - ions) in the studied tourmaline structures and to analyze their ratio and assignment. It is shown that the short-range order observed in the studied Li-Al – tourmaline is controlled not only by the valence force theory, but also by long-range order (occupation of crystallographic sites).

Larger clusters have also been proposed to describe the short-range order in the tourmaline structure: $WY_3V_3Z_6$ (Bosi 2011) and $(W) - (YYY) - [(V)(V)(V)] - (ZZZZZZ)$ (Watenphul et al. 2016; Bosi et al. 2016).

5. Anomalous biaxiality and dissymmetrization of tourmaline from deposits of the Eastern Pamirs² and Central Transbaikalia

5.1. Malkhan pegmatite field (Central Transbaikalia)

Central Transbaikalia is the largest source of jewelry tourmaline in Russia. The Malkhan pegmatite field, located in the Krasno-Chikoisky District, the Chita Region, in the Chikoy River Basin (Figure 10), is a unique geological target as concerns the amount of miarolitic pegmatite containing tourmaline (Zagorsky, Peretyazhko 1992).

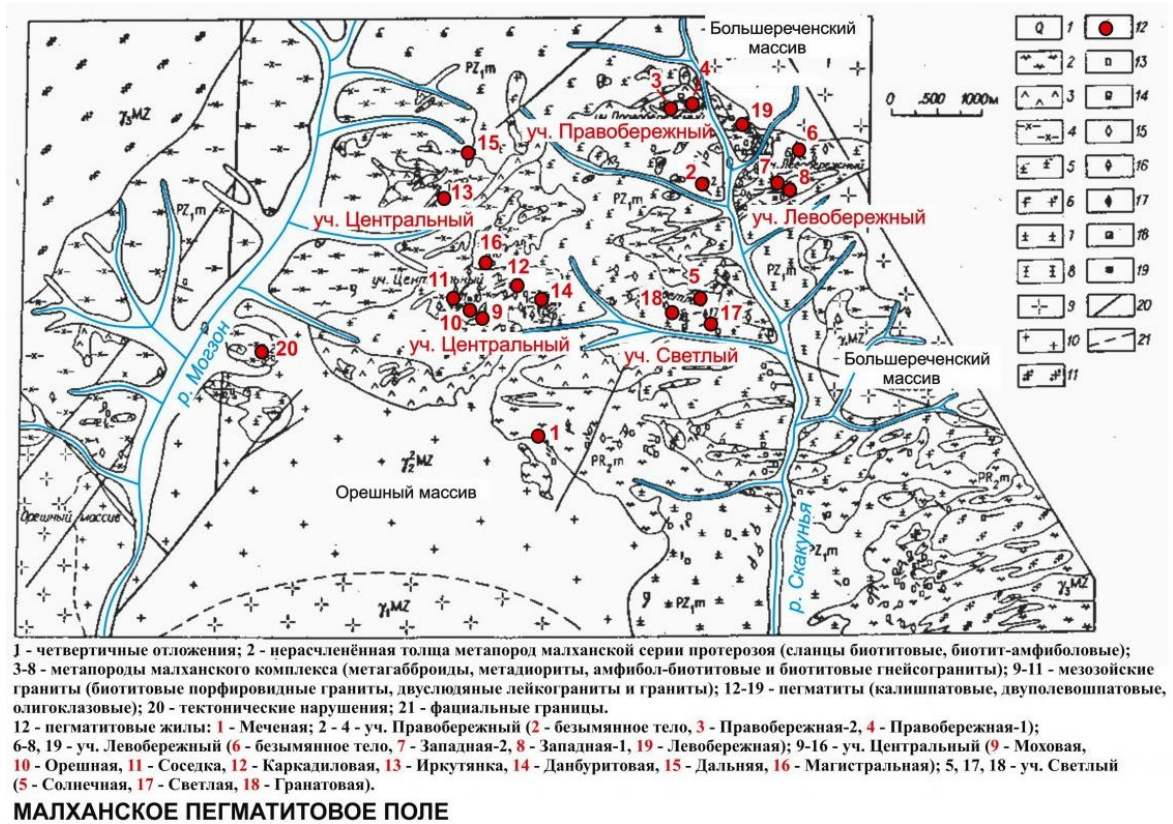


Figure 10. Geological map of the Malkhan pegmatite field. The map shows the location of some of the known pegmatite veins (Zagorskiy, Peretyazhko 1992).

The *Malkhan field* of miarolitic pegmatite occupies an area of about 60 km² in the southern slope of the Malkhan Ridge. Pegmatite has been known in the region for over 60 years, but gemstone mineralization has not been recorded or predicted in them. In 1980, the Sosnovgeologia Expedition discovered the *Oreshnaya vein*, rich in polychrome tourmaline, on the top of the mountain of the same name, on the watershed of the Mogzon and Skakun'ya rivers. In 1983, the "Baikalkvartssamotsvety" Expedition began exploration for coloured tourmaline and discovered the *Mokhovaya vein*. The field is

² Miarolitic pegmatite of the Eastern Pamirs is described in section 2.1.

confined to the roof pendant of porphyritic biotite granite and two-mica leucogranite occurring in metamorphic rocks of the amphibolite facies. Three types of pegmatite have been identified: K-feldspar, two-feldspar, and oligoclase. The overwhelming majority of highly productive veins belong to the two-feldspar type of pegmatite; only three veins were attributed to the oligoclase type, but all of them are productive for tourmaline; in potassium feldspar pegmatite, tourmaline occurs only in minor quantities in single bodies (Zagorskiy, Peretyazhko 1992). The pegmatite structure is dominated by graphic, obscure and small-pegmatoid structural varieties of quartz-K-spar and quartz-oligoclase composition. In central parts of the productive bodies, there are internal zones rich in block K-spar with miarole, which are surrounded by tourmaline-lepidolite-albite assemblages. The miarole shape varies from spherical to tubular with “pockets” (Zagorskiy et al. 1999). Along with tourmaline, the druse assemblages contain quartz, topaz, vorobyevite, feldspars, lepidolite, danburite, hambergite, and zeolite. Tourmaline is the main gem in the pegmatite of the Malkhan field. In terms of the abundance of colour shades, perfection and variety of crystal shapes, and the diversity of zoning, the Malkhan-field tourmaline can successfully compete with tourmaline from well-known deposits of the world.

The author investigated the anomalous biaxiality of tourmaline from the Oreshnaya and Mokhovaya veins (Section 5.2). The detailed X-ray structural study was carried out for three sections of the 3B/2B sample from the Mokhovaya vein (Section 5.3).

The *Oreshnaya vein* (Figure 11) is an intricately branching body with numerous bends and sharply varying dip angles of contacts with host metagabbroid and metadiorite. In the central part, the body is rounded in plan and lenticular in section. Two branches extend from the central part (90 and 40 m long), each of which is complicated by additional apophyses. The central part of the body is zoned. The outer annular zone is composed of coarse-graphic oligoclase pegmatite with numerous schorl crystals (up to 5-7 cm in length) and small blocks of K-spar, the size and number of which increase towards the central zone. The inner zone is represented by an assemblage of minerals (quartz, tourmaline, lepidolite, albite, etc.) occurring in various proportions. Rubellite-lepidolite-albite fine-grained aggregate often contains larger rubellite crystals (up to 5-7 cm) or polychrome tourmaline. Pollucite, danburite, microlite, tantalite, and columbite have been found in crushed samples from the assemblage. The majority of miaroles (1.7×0.8 m in size) are located in the inner zone. They are usually filled with clay-feldspar material with abundant polychrome tourmaline. Rubellite in a thin dark green envelope is particularly widespread. The most valuable gemstone material is confined to free-volume miarole. Druse assemblages with polychrome tourmaline, cleavelandite, quartz, and danburite occur on the walls of cavities (Zagorskiy et al. 1999).

The *Mokhovaya vein* (Figure 11) is a steeply dipping (40-85°) tabular body 350 m long. The vein thickness decreases from 15 m at the surface to 7 m at a depth of 100 m. The internal structure of the vein is zonal, the thickness of the zones in different sections of the body is different. The central

productive part of the body hosts the maximum amount of K-spar. Its length is about 45 m, and the thickness of the productive central zone in it decreases from 6 m at the surface to 1 m at a depth of 100 m. In general, the productive part of the vein is dominated by oligoclase pegmatite of irregular-grained, graphic and fine-grained textures with fine disseminations (2-5 cm) of K-spar. Late tourmaline-lepidolite-albite assemblage is widespread in this zone. This assemblage is characterized by inequigranular varieties, which contain fine-scaled (lighter) and large-scaled (intensely coloured in violet tones) lepidolite in association with rubellite, polychrome tourmaline, bluish-greenish cleavelandite, bluish-gray or light pink vorobyevite, and fine colourless pollucite (Zagorskiy et al. 1999). Abundant miaroles bordered by later mineral assemblages, block K-spar and quartz were exposed in the productive zone. Usually, druses of cleavelandite, lepidolite, smoky quartz and rubellite crystals, sometimes K-spar grow on miarole walls. The miaroles are often filled with clay-mica material with a large number of well-formed rubellite crystals, including gem-quality. Isometric miaroles (cavities 1-1.5 m across) prevail.



Figure 11. Geological sketch-map of the Mokhovaya and Oreshnaya veins (Zagorskiy, Peretyazhko 1992).

5.2. Anomalous tourmaline biaxiality

The $2V$ angles and the position of optic axial planes (o.a.p.) in Li-Al tourmaline from various deposits (Table A2.2) were determined by the Mallard method (accuracy $\pm 0.5^\circ$) using the following formula (Tatarsky 1965):

$$2V_{\text{turm}} = 2\arcsin [D_{\text{turm}} \times n_{\text{mflog}} \times \sin 8^\circ / (n_{\text{mturm}} \times D_{\text{flog}})], \text{ where} \quad (3)$$

D_{turm} is maximum discrepancy of hyperbolas (division of an ocular with a ruler);

$n_{mflog} = 1.584$, $n_{mturm} = 1.635$ are refractive indices (Fleischer et al. 1987);

$D_{flog} = 19$ is the maximum divergence of hyperbolas in the fluor-phlogopite crystal.

To recalculate the obtained distances to angles $2V$, a standard was used - a fluor-phlogopite crystal with the known $2V$ angle = 16° .

Results of the study showed that, within the cross-sections of one crystal, the orientation of the optic axial planes (o.a.p.) and the magnitude of the $2V$ angles vary greatly (Figure 14, Table 31). Due to the defectiveness of some samples, conoscopy was poorly visible and the divergence of the “cross” was recorded only in several areas of the crystal (Bronzova 2005).

In most crystals, the $2V$ angle does not exceed 10° . In 42% of crystals (Nos. 1, 3 - 6, 8, 10 - 13, 14, 21, 23; Table 31) the value of the $2V$ angle is not more than 5° ; in 48% crystals (Nos. 2, 7, 9, 15-20, 22, 24-28), it is $5^\circ \leq 2V \leq 10^\circ$. The maximum value of $2V \sim 26^\circ$ was observed in the Ca^{2+} -rich Li-Al tourmaline crystal from the Malkhan pegmatite field, Central Transbaikalia (No. 14 (sample 3B/2B), Table 31). According to the literature (Shtukenberg et al. 2006), it can be assumed that the anomalous biaxiality of the studied tourmaline with an angle of $2V \leq 10^\circ$ is mainly associated with stresses, while that of the tourmaline from Central Transbaikalia, in which the $2V$ angle reaches 26° (No. 14, Table 31), is due to the growth dissymetrization.

Below are results of the detailed study in the nature of optical anomalies of the tourmaline in which the optic axial angle did not exceed 8° (No. 9 (M-2), Table 31) and the tourmaline, in which the optic axial angle reached 26° (No. 14 (3B/2B), Table 31).

The tourmaline crystal from the Eastern Pamirs (No. 9, Table 31) is optically inhomogeneous (Figure 12). It contains growth sectors of $\{02-21\}$ and $\{10-11\}$ (pink) pyramids, as well as $\{01-10\}$ prism (dark blue) (Figure 14). There are a lot of various inclusions and cracks in the crystal. In the section normal to $[0001]$, there are transparent, opaque, uniaxial and biaxial areas. In the outer zone of the crystal, in the growth sector of $\{01-10\}$ prism it was impossible to measure the $2V$ angles because of its opacity. The incidence of non-birefringent areas is $\sim 12\%$. The most common (in 25% of 122 observations) is the $2V$ angle equal to 6° (Figure 13, 14). Quite often (with an incidence of 7 to 16%) there are $2V$ values from 4.0° to 6.6° . $2V$ angles = 7.0° - 8.0° are scarce. In the growth sectors of $\{10-11\}$ pyramid, $2V$ angles vary from 5.9° to 6.6° , and in the growth sectors of $\{02-21\}$ pyramid it ranges from 3.7° to 8.0° (Figure 14).

The colour difference in faces of the prism and the pyramid implies the heterogeneity of the composition in different growth sectors, and, consequently, the intersectoral heterometry, which should be displayed in differences in the unit cell parameters, i.e., as we assumed, the anomalous biaxiality of the studied tourmaline is mainly associated with stresses.

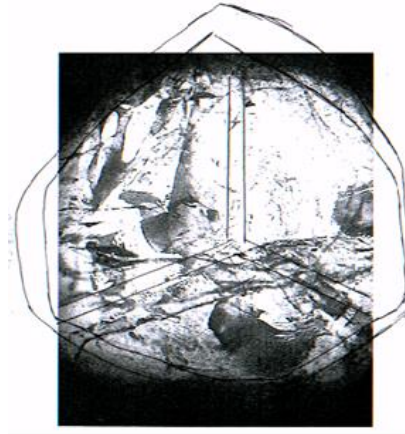


Figure 12. Cross-section of the polychrome tourmaline crystal from the Eastern Pamirs (sample 9, Table 31) \perp to the c axis [0001].

Table 31. Variation of the $2V$ angles in the studied tourmaline.

Sample ¹		Angle range $2V^\circ$	Sample ¹		Angle range $2V^\circ$
Eastern Pamir			Central Transbaikalia		
1	Пр – П 52/1	0-2	15	ЗБ/1А	0-8
2	П – 7/1	5-7	16	ЗБ-3	4-6.5
3	Пр – П 10/1	0-1	17	ЗБ-5	5-8
4	П – 9	1-3	18	ЗБ-7	3-6.5
5	МШ – П6/1	2-3	19	ЗБ-9	2-6
6	МП 2/1	1-5	20	ЗБ-10	4-7
7	МП 2/2	5-6	21	ЗБ-12	1-4
8	М – 1	1-3	22	ЗБ-14	2-7
9	М – 2	0-8	23	ЗБ-15	1-3
10	СТ-П5/1	1-4	24	ЗБ-16	5-8
Brazil			25	ЗБ-17	4-7
11	Бр – П1/1	1-2	26	ЗБ-19	2-6.5
Central Transbaikalia			27	ЗБ-22	4-8

12	ОР – Б5/1	0-2	28	ЗБ-23	3-7
13	Б – 1	2-5			
14	ЗБ/2Б ²	0-26			

Notes: ¹The sample numbers are the same as in Table A2.2; ² measurements were carried out in six sections cut from one crystal (interval ~ 0.5 mm).

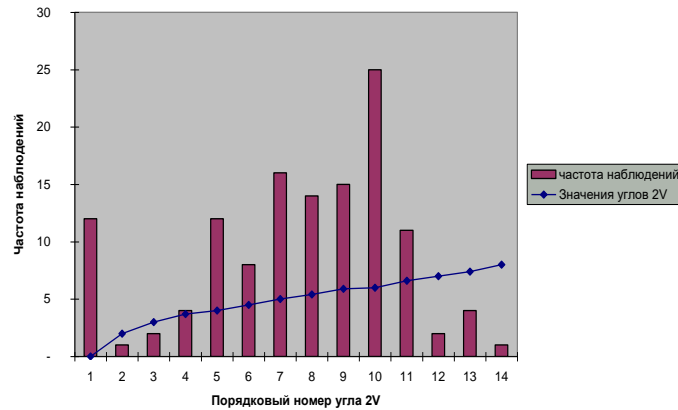


Figure 13. Histogram of 2V angles assignment in sample.

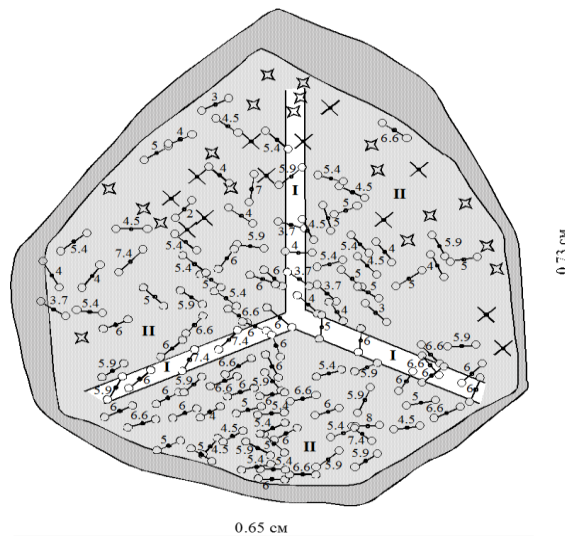


Figure 14. Typical pattern of optical anomaly distribution in sections along the (0001) plane. Optic axial planes are indicated by dumb-bell shaped figure; numbers are values of optical axial angle on the crystal surface; crosses show uniaxial sections of the crystal; asterisks indicate severely defective areas where measurement of optical characteristics is difficult; I - growth sector of {10-11}, II - growth sector of {02-21}.

The crystal from Central Transbaikalia (No. 14, Table 31) is mainly composed of the growth sectors of {02-21} pyramid; the growth sectors of {01-10} prism and {10-11} pyramid are less evolved. The sample has a very distinct sectoriality in the distribution of optical anomalies. The crystal was cut

into six parts normal to the three-fold axis. This allowed the assessment of the optical axial angle value in sections located at different heights (from the base to the top) (Figure 15a).

According to X-ray spectral microanalysis (Tables 32-35), the studied sample is a solid solution of elbaite $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ and fluor-liddicoatite $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$ with minor rossmanite $(\square)(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (Henry et al., 2011). It is noteworthy that the crystal chemical composition varies widely. From the base of the crystal to the apex along the [0001] growth orientation (from section S3 to S5), the Ca content increases, while that of Na decreases (Figures 15b, c). Thus, the deepest growth zones are mainly composed of elbaite, while those closest to the apex predominantly consist of liddicoatite (Figure 15b). At any height, {01-10} prism compared to {02-21} pyramid is slightly enriched in the elbaite component (Figure 15c), as already reported (Akizuki et al., 2001).

The value of the 2V angles in the studied crystal varies from 0° to 26° (Table 36, Figures 16, 17). Optical anomalies are distributed heterogeneously. The highest values of the 2V angles are recorded in the predominant growth sector of {02-21} pyramid. Sectors of {10-11} pyramid and {01-10} prism have lower 2V angle values. This pattern is best seen in the upper S6 and S5 sections (Figure 17).

In each section within one growth sector, the optical axial planes have a close orientation varying by no more than 10° (Figure 16). Compared to the data presented by Akizuki et al. (2001), the correlation between the orientation of the optical axial planes and the direction of the growth front is not so clear, but it is present. The 2V angle increases significantly along [0001] growth direction from section S3 to section S5 (Figure 17), i.e. as the Ca content increases and the Na content in the crystal decreases.

Thus, in the studied crystal, features of the optical anomalies are related to the chemical composition. The 2V angles increase from the base to the apex of the crystal. There is no relationship between crystal fissuring and the optical anomaly distribution. Section S5, which contains the largest number of fissures, is characterized by the highest biaxiality (Figure 16d). In general, the data obtained support the hypothesis of growth dissymmetrization, but they do not categorically exclude the influence of internal stresses on anomalous biaxiality in the deepest sections (S3, S2, S4) with the 2V angles from 0° to 8°.

Table 32. Chemical composition of the tourmaline crystal (sample 3B/2B, Table A2.2) in different sections of the {01-10} prism growth sector.

Sample (Figure 15a)	h, mm	Component (wt. %)						
		Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	F
S1	11.5	1.48	2.93	38.96	41.78	0.12	0.08	1.96
S6	14.5	1.30	2.79	40.10	43.60	0.09	0.04	1.28

		1.12	3.27	39.54	43.46	0.09	0.02	1.40
S5	16.5	1.06	3.23	37.78	41.27	0.03	0.03	1.36
		1.05	3.44	38.81	41.98	0.08	0.04	1.23

Table 33. Coefficients in the formula (apfu) of the tourmaline crystal $X_{0-1}Y_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ (sample 3B/2B, Table 31) in different sections of the {01-10} prism growth sector.

Sample	h, mm	Component (apfu)										
		Na	Ca	□	Al	Li	Fe	Ti	O _v	OH _v	F _w	OH _w
S1	11.5	0.44	0.48	0.08	1.60	1.37	0.02	0.01	1.59	1.41	0.95	0.05
S6	14.5	0.38	0.45	0.17	1.69	1.29	0.01	0.01	1.31	1.69	0.61	0.39
		0.33	0.53	0.14	1.79	1.18	0.02	0.01	1.68	1.32	0.67	0.33
S6 _{av.*}		0.36	0.49	0.15	1.74	1.24	0.02	0.01	1.50	1.51	0.64	0.36
S5	16.5	0.33	0.55	0.12	1.74	1.24	0.01	0.01	1.63	1.37	0.68	0.32
		0.32	0.57	0.11	1.65	1.33	0.01	0.01	1.40	1.60	0.60	0.40
S5 _{av.*}		0.33	0.56	0.11	1.70	1.29	0.01	0.01	1.52	1.49	0.64	0.36

Notes: * is average content of elements in the studied samples; formulas were calculated for 6Si, the ratio of di- and monovalent anions was calculated from the charge balance.

Table 34. Chemical composition (wt. %) of tourmaline crystal (sample 3B/2B, Table A2.2) in different sections of the {01-10} pyramid growth sector.

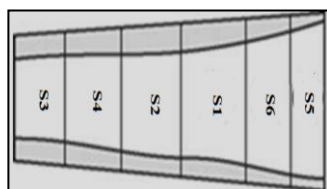
Sample (Figure 15a)	h, mm	Component (apfu)						
		Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	F
S3	1.5	1.56	1.87	38.92	43.04	0.49	0.07	1.19
		1.39	2.10	38.68	43.44	0.26	0.06	1.36
S4	4.6	1.41	2.16	38.97	43.25	0.27	0.04	1.35
		1.49	1.90	39.36	43.49	0.47	0.08	1.16
S2	7.5	1.23	2.62	38.98	42.14	0.21	0.07	1.34
		1.00	3.39	38.65	41.90	0.16	0.10	1.48
S1	11.5	0.78	4.03	38.24	42.33	0.13	0.08	1.74
		0.99	3.54	39.10	41.94	0.18	0.06	1.61
		0.86	4.02	38.84	42.13	0.13	0.08	1.44
S6	14.5	0.72	4.28	38.81	41.56	0.09	0.07	1.93
		0.79	4.17	39.15	41.71	0.12	0.06	1.57
		0.83	3.98	38.68	41.97	0.10	0.05	1.54

S5	16.5	0.75	4.15	38.01	42.05	0.08	0.04	1.80
		0.82	4.08	38.72	42.02	0.09	0.07	1.22
		0.79	3.98	38.07	41.80	0.07	0.05	1.20

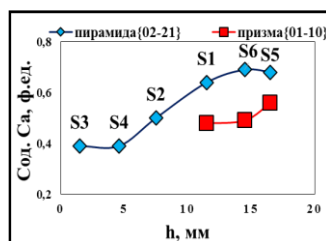
Table 35. Coefficients in the formula (apfu) of the tourmaline crystal $X_{0-1}Y_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ (sample 3B/2B, Table A2.2) in different sections of the {02-21} pyramids growth sector.

Sample	h, mm	Component (apfu)										
		Na	Ca	□	Al	Li	Fe	Ti	O _V	OH _V	F _W	OH _W
S3	1.5	0.47	0.31	0.22	1.82	1.10	0.06	0.01	1.42	1.58	0.58	0.42
		0.42	0.35	0.23	1.94	1.02	0.03	0.01	1.73	1.27	0.67	0.33
S3_{av.*}		0.45	0.33	0.23	1.88	1.06	0.05	0.01	1.58	1.43	0.63	0.38
S4	4.6	0.42	0.36	0.22	1.85	1.10	0.04	0.01	1.57	1.43	0.66	0.34
		0.44	0.31	0.25	1.82	1.11	0.06	0.01	0.35	1.65	0.56	0.44
S4_{av.*}		0.43	0.34	0.35	1.84	1.11	0.05	0.01	0.96	1.54	0.61	0.39
S2	7.5	0.37	0.43	0.20	1.65	1.30	0.03	0.01	1.25	1.75	0.65	0.35
		0.30	0.56	0.14	1.67	1.30	0.02	0.01	1.54	1.46	0.73	0.27
S2_{av.*}		0.34	0.50	0.17	1.66	1.30	0.03	0.01	1.40	1.76	0.69	0.31
S1	11.5	0.24	0.68	0.08	1.83	1.14	0.02	0.01	2.17	0.83	0.86	0.14
		0.30	0.58	0.12	1.59	1.36	0.03	0.01	1.49	1.51	0.78	0.22
		0.26	0.67	0.07	1.67	1.30	0.02	0.01	1.69	1.31	0.70	0.30
S1_{av.*}		0.27	0.64	0.09	1.70	1.27	0.02	0.01	1.78	1.22	0.78	0.22
S6	14.5	0.22	0.71	0.07	1.57	1.40	0.01	0.01	1.77	1.23	0.94	0.06
		0.24	0.69	0.07	1.54	1.42	0.02	0.01	1.52	1.48	0.76	0.24
		0.25	0.66	0.09	1.68	1.30	0.01	0.01	1.73	1.27	0.76	0.24
S6_{av.*}		0.24	0.69	0.08	1.60	1.37	0.01	0.01	1.67	1.33	0.82	0.18
S5	16.5	0.23	0.70	0.07	1.83	1.15	0.01	0.01	2.23	0.77	0.90	0.10
		0.25	0.68	0.07	1.68	1.29	0.01	0.01	1.62	1.38	0.60	0.40
		0.24	0.67	0.09	1.77	1.20	0.01	0.01	1.77	1.23	0.60	0.40
S5_{av.*}		0.24	0.68	0.08	1.76	1.21	0.01	0.01	1.87	1.13	0.70	0.30

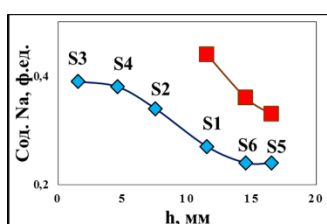
Notes: * is average content of elements in the studied samples; formulas were calculated for 6Si, the ratio of di- and monovalent anions was calculated from the charge balance.



a



b



c

Figure 15. Compositional variation of the tourmaline crystal of the elbaite - liddicoatite series from Central Transbaikalia (sample 3B/2B, Table II.2) along the [0001] growth direction: (a) sketch of the studied crystal. Grey and white zones correspond to the growth sectors of the prisms and pyramids, respectively; (b) variation of the Ca content; (c) variation of the Na content.

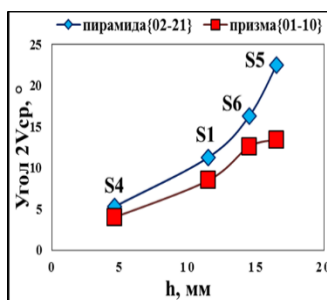


Figure 17. Variations in 2V optical angles in the tourmaline crystal of the elbaite - liddicoatite series from Central Transbaikalia (sample 3B/2B, Table A2.2) along the [0001] growth direction.

Table 36. Variation of 2V angle values in the tourmaline crystal of the elbaite - liddicoatite series from Central Transbaikalia (sample 3B/2B, Table A2.2) along the [0001] growth direction.

Slice number (Figure 15a)	h, mm	Angle of optical axes 2V, °		
		Range	Average value	
			Pyramid {02-20}	Prism {01-10}
S3	1.5	0 - 1.0	0.5	
S4	4.6	2.0 - 7.0	5.3	4.0

S2	7.5	4.0 - 7.0	5.5	
S1	11.5	6.5 - 14.0	11.3	8.5
S6	14.5	6.5 - 18.0	16.3	12.6
S5	16.5	3.0 – 26.0	22.5	13.4

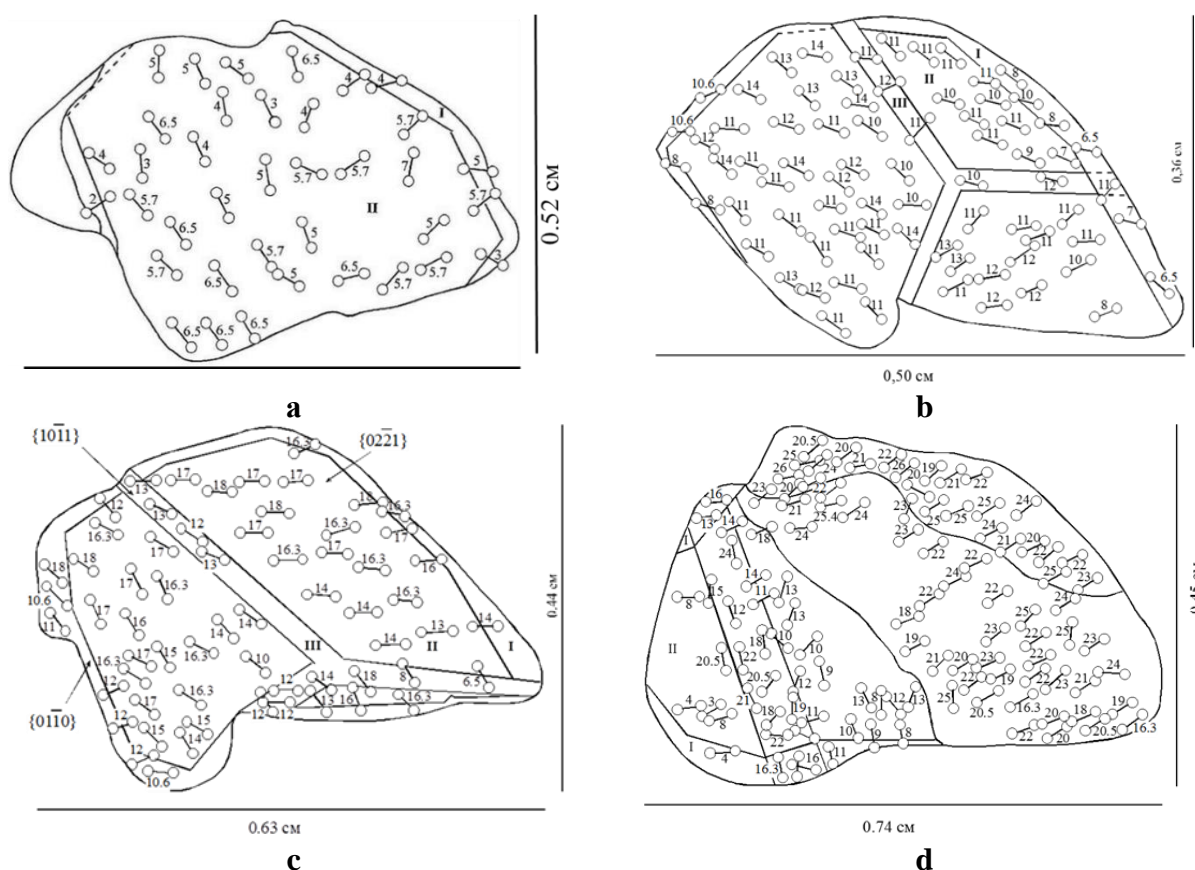


Figure 16. Variation of the optical anomaly patterns in the tourmaline crystal of the elbaite - liddicoatite series from Central Transbaikalia (sample 3B/2B, Table A2.2) along the [0001] growth direction: (a) S4 section ($h = 4.5$ mm); (b) S1 section ($h = 11.5$ mm); (c) - S6 section ($h = 14.5$ mm); (d) S5 section ($h = 16.5$ mm). Numbers correspond to $2V$ angles values in degrees; dumbbells show the orientation of optical axial planes. Black circles are places of S1, S6, S5 sampling for XRS analysis.

5.3. Dissymmetrization of the tourmalines from the Malkhan pegmatite field

To confirm the crystal growth dissymmetrization, in which the $2V$ angle reaches 26° (sample 3B/2B, Tables 31, 36), the author analyzed the symmetry and refined the crystal structure (in space groups of the $R3m$, Cm и $R1$ symmetry) of the samples from sections S1 ($2V_{\max} = 11^\circ$), S6 ($2V_{\max} = 16^\circ$), S5 ($2V_{\max} = 23^\circ$) (Schtukenberg et al. 2007).

5.3.1. Symmetry analysis based on diffraction pattern

The symmetry analysis of the studied samples began with a comparison of their *unit cell parameters* (Table 37) obtained in the highest $R3m$ space group and its $R1$ and Cm subgroups. Although the unit cell parameters of the studied samples are close to trigonal, there are significant differences between a and b constants (up to 6 st. err.) as well as less pronounced deviations of the angles α , β and γ from 90° and 120° , respectively (up to 4 st. err., Table 37). These data suggest a decrease in symmetry to triclinic, or at least monoclinic. The detected lattice distortions are close to those reported by Akizuki et al. (2001) for a fragment of the {02-21} biaxial growth sector of the tourmaline crystal ($2V_{\max} = 30^\circ$), in which the deviations of the angles from ideal values were even more pronounced (Table 37).

Table 37. Variations in the unit cell parameters of samples corresponding to different sections of the tourmaline from Central Transbaikalia (sample 3B/2B).

Sample	S1	S6	S5	Akizuki et al. (2001)
h, mm (see Figure 15a)	11.6	14.5	16.5	no data
$2V, ^\circ$	11(1)	16(1)	23(1)	30
Unit cell parameters				
Trigonal syngony (sp. gr. $R3m$)				
$a_{\text{trig}}, \text{Å}$	15.845(1)	15.840(1)	15.833(1)	
$c_{\text{trig}}, \text{Å}$	7.110(1)	7.109(1)	7.103(1)	
Triclinic (pseudotrigonal) syngony (sp. gr. $R1$ и $P1$)				
$a_{\text{tricl}}, \text{Å}$	15.854(3)	15.853(3)	15.845(4)	15.863(2)
$b_{\text{tricl}}, \text{Å}$	15.843(3)	15.834(3)	15.822(4)	15.851(2)
$(a-b)/\sigma$	3.7	6.3	5.75	6.0
$c_{\text{tricl}}, \text{Å}$	7.108(1)	7.109(1)	7.103(2)	7.107(1)
$\alpha, ^\circ$	89.944(14)	89.989(14)	89.97(3)	90.12(1)
$ \alpha - 90^\circ /\sigma$	4.0	0.8	1.0	12.0
$\beta, ^\circ$	90.045(15)	90.043(14)	90.07(3)	89.88(1)
$ \beta - 90^\circ /\sigma$	3.0	3.1	2.3	12.0
$\gamma, ^\circ$	119.975(12)	119.949(12)	119.92(2)	120.22(1)

$ \gamma - 90^\circ /\sigma$	2.1	4.3	4.0	22.0
Monoclinic syngony * (sp. gr. <i>Cm</i>)				
$a_{\text{mon}}, \text{\AA}$	27.467(10)	27.472(10)	27.466(16)	no data
$b_{\text{mon}}, \text{\AA}$	15.843(3)	15.834(3)	15.822(4)	
$[(a_{\text{mon}}^2 + b_{\text{mon}}^2)^{1/2} - b_{\text{mon}}]/\sigma$	3.4	2.02	1.7	
$c_{\text{mon}}, \text{\AA}$	7.108(1)	7.109(1)	7.103(2)	
$\beta, ^\circ$	90.045(15)	90.043(14)	90.07(3)	
$(\beta - 90)/\sigma$	3.0	3.1	2.3	
Notes: * is $a_{\text{mon}} = 2a_{\text{tric}} + b_{\text{tric}}$, $b_{\text{mon}} = b_{\text{tric}}$, $c_{\text{mon}} = c_{\text{T tric}}$, see Figure 19.				

The next step was to *analyze overtone intensities* in the diffraction pattern, which are equivalent in the *R3m* space group. Such overtones were gathered into groups corresponding to the symmetry elements in the diffraction class $-3m$ ($3, m_x, m_y, m_z$), and each group was analyzed separately. If the difference in intensities ($F_{\text{max}}^2 - F_{\text{min}}^2$) within a group was 4 times higher than a certain threshold value, it was considered that the group in question breaks the symmetry operation. The author assessed this threshold value in two variants, using the maximum value of the standard deviation (st. err. σ) of the intensity of reflexes in the group ($F_{\text{max}}^2 - F_{\text{min}}^2 > 4\sigma_{\text{max}}$) and the greatest difference in the intensities of Friedel pairs of overtones (hkl and $-\bar{h}-\bar{k}-\bar{l}$): $F_{\text{max}}^2 - F_{\text{min}}^2 > 4|F_{\text{hkl}}^2 - F_{-\bar{h}-\bar{k}-\bar{l}}^2|$.

The results of comparing the overtone intensities, equivalent in the Laue class $-3m$, showed violations of the three-fold axis and two of their three planes of mirror symmetry (m_x и m_i) (Figure 18). The number of overtone groups that break these symmetry elements is at least 20%. At the same time, the number of overtone groups that break the trigonal symmetry of S5 sample with a maximum 2V angle, is much more than samples S1 and S6 that indicates the maximum degree of its dissymmetrization. The percentage of overtone groups that break the plane, which is perpendicular to the Y (m_y) axis, did not exceed ~ 3%. Hence, the symmetry of the studied crystals is not higher than monoclinic.

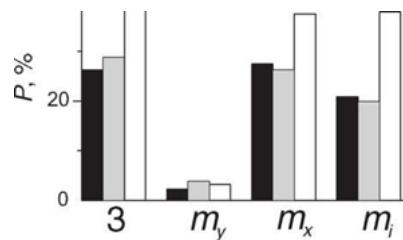


Figure 18. Percentage of reflection groups (P) that break Laue class symmetry operations $-3m$ (three-fold axis and mirror planes, Figure 19). Black, grey, and white columns correspond to samples S1, S6, and S5, respectively.

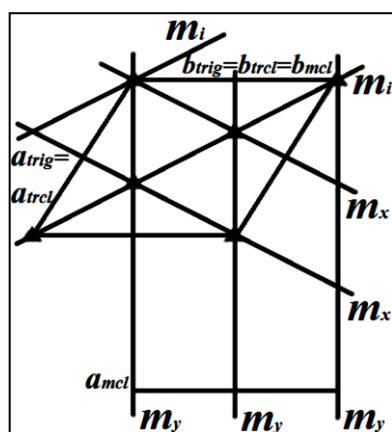


Figure 19. Relationships between trigonal ($R3m$ space group), pseudotrigoal (triclinic, $P1$ and $R1$ space groups) and monoclinic unit cells (Cm space group) of the studied samples.

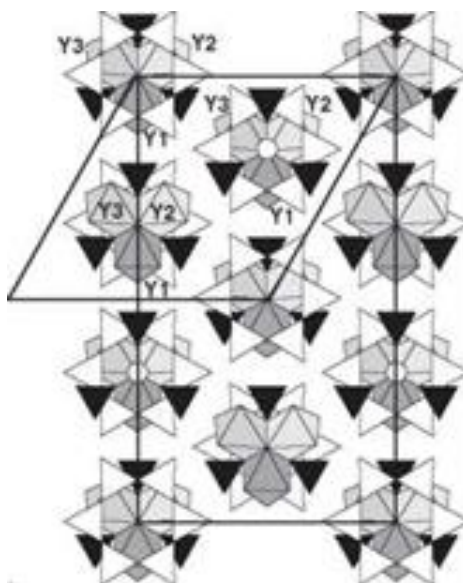


Figure 20. Schematic projection of the tourmaline structure on the (0001) plane. Different grey shades correspond to different contents of Al and Li in YO_6 octahedra (refinement in $R1$ space group). White and black triangles represent SiO_4 tetrahedra and BO_3 groups, respectively.

Extinction laws. The third stage in the dissymmetrization analysis was the identification of overtones forbidden in $R3m$ space group.

Analysis of the diffraction reflections obtained from samples S1, S6, and S5 revealed 74, 34, and 52 weak overtones with $F^2_{\text{obs.}} > 4\sigma (F^2_{\text{obs.}})$, respectively, which broke the $R3m$ space group ($h-k+l=3n$ extinction law). However, a more thorough check of the overtone intensities using the ψ -scan carried out for sample S5 allowed the author to leave only 3-5 forbidden reflections, which practically did not break the R -lattice. It turned out that the origin of the most of the observed forbidden reflections is associated with the phenomenon of multiple scattering and with the $\lambda/2$ contribution, which is strong for the data obtained by means of the Bruker diffractometer.

Thus, the analysis of the diffraction patterns obtained from sample S1, S6, and S5, showed a decrease in symmetry to monoclinic (Cm space group), or pseudotrigonal triclinic ($R1$ or $P1$ space group): $a_{\text{mon}} = 2a_{\text{tric}} + b_{\text{tric}}$, $b_{\text{mon}} = b_{\text{tric}}$, $c_{\text{mon}} = c_{\text{tric}}$ (see Figure 19). Selection of $R1$ space group among the triclinic groups seems to be most probable, since, according to the analysis of extinction laws, the R -lattice in the structures of the tourmalines studied is almost not broken.

5.3.2. Crystal structure refinement

Refinement of the birefringent crystal (Schtukenberg et al. 2007) symmetry and the identification of dissymmetrization reasons were based on refining their crystal structures in the $R3m$ space group and in its three subgroups: monoclinic Cm (with the corresponding orientation of the mirror plane, for which the least number of disturbance in the intensity of equivalent overtones was observed; Figure 19), and triclinic $R1$ and $P1$ (Table 38). The nonstandard $R1$ space group was designed taking into account the pseudo-hexagonal triclinic cell and additional translations $(1/3, 2/3, 2/3)$ and $(2/3, 1/3, 1/3)$ that were added to all atoms in the asymmetric part of the cell, i.e., two equivalent atoms were added, as if it were actually a rhombohedral lattice in the hexagonal assembly. That is, $R1$ meant that, although the cell is triclinic, each atom has translational equivalents: $(x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3)$ and $(x + 2/3, y + 1/3, z + 1/3)$. The introduction of this space group turned out to be very useful for describing the dissymmetrization of the tourmaline crystal structure and its comparison with the original trigonal structure ($R3m$).

Table 38. Characteristics of X-ray diffraction experiment of birefringent crystals (samples S1, S6, S5) in different space groups.

Sample (Table 36)	The number of independent ref. ($I > 2\sigma_I$)	The number of independent ref. ($F > 4\sigma_F$)	$R(F > 4\sigma_F)$	R_w	S	K_1, K_2 (weight scheme) *	Sample size (r, mm)	Diffractometer
Sp. gr. $R3m$								
S1	1579	1570	0.0220	0.0872	1.119	0.0640 2.7360	0.16	APEX II
S6	1307	1301	0.0205	0.0785	1.070	0.0571 3.9506	0.16	APEX II
S5	1654	1644	0.0270	0.0686	1.211	0.0272 0.5702	0.125	Nicolet-P3/R3
Sp. gr. Cm								
S1	11922	4004	0.0211	0.0760	1.038	0.0260 8.0217	0.16	APEX II
S6	10258	3404	0.0193	0.0905	0.946	0.0400 11.0217	0.16	APEX II
S5	13470	5293	0.0388	0.1032	1.088	0.0260 18.0217	0.125	Nicolet-P3/R3
Sp. gr. $P1$								

S1	22000	7337	0.0211	0.0777	1.139	0.0200 8.0000	0.16	APEX II
S6	18760	6206	0.0186	0.0749	1.093	0.0200 8.0000	0.16	APEX II
S5	16505	6525	0.0315	0.0903	1.300	0.0066 8.0217	0.125	Nicolet-P3/R3
Sp. gr. R1 (†)								
S1	7246	7230	0.0214	0.0629	1.126	0.0240 6.3787	0.16	APEX II
S6	6161	6152	0.0197	0.0621	1.131	0.0280 5.5295	0.16	APEX II
S5	5653	5615	0.0281	0.0748	1.067	0.0452 5.9190	0.125	Nicolet-P3/R3
Notes: * shows weighting scheme: $1/[\{\sigma(F^2)\}^2 + (K_1P)^2 + K_2P]$, where $P = [\max(F^2, 0) + 2F^2]/3$;								
† R1 space group was created using the pseudohexagonal triclinic cell, with the addition of translations (1/3, 2/3, 2/3) and (2/3, 1/3, 1/3) to each atom in the asymmetric cell.								

Atomic coordinates, displacement parameters, and site occupations for *R3m*, *Cm* and *R1* space groups are given in Tables A3.4, A3.5, A3.6, respectively; bond lengths in Tables A4.4, A4.5, A4.6).

The results obtained confirmed a decrease in the symmetry of biaxial Li-Al-tourmaline below the trigonal one. It is shown that the general topology of the trigonal crystal structure is preserved in them (Figure 20). The decrease in symmetry is mainly due to the partial cation ordering at the *Y* sites.

In the monoclinic *Cm* space group, the *Y* site is split into six independent sites (Table A3.5). In this case, the occupations of these six sites can be arranged into two groups with significantly different occupations, which can be characterized by the parameter $x_{Al} = Al/(Al + Li)$. The differences in x_{Al} values in these groups for samples S1, S6, and S5 are 0.14, 0.14, and 0.29, respectively. The differences within these groups are small (for samples S1 and S6, less than $0.004 = 2$ st. err.; for sample S5, they reach $0.034 = 17$ st. err.). Sites belonging to the same group are linked to each other by pseudo *R* translation. Thus, the *R* symmetry is still present in the crystal structure. The most significant disturbances of the “*R* translation” were found in sample S5. However, these deviations were not confirmed by subsequent refinement in the less symmetric triclinic *P1* space group. Apparently, they are a consequence of errors made in the crystal structure refinement.

In the *P1* space group, each *Y* site is split into nine non-equivalent sites. However, site occupancies linked by *R* symmetry differ by no more than 0.016 *apfu*, which corresponds to 3 st. err., and also confirms the preservation of *R* translations. This conclusion was further confirmed by the *Y-O* bond lengths for all the three samples (Tables A4.4, A4.5, A4.6), for which, in the *P1* space group, the maximum difference between the sizes of *YO6* octahedra linked by *R* translation does not exceed 0.005 Å (i.e., less than 1 st. err.). For this reason, the description of the studied tourmaline crystal structure should be considered in the *R1* space group.

In the triclinic *R1* space group, the *Y* site is split into three independent sites, so that three *Y* sites in the same antigorite fragment can be characterized by different occupations (Figure 20). The observed

Y site occupations (X_{Al}) correlate well with the average octahedral cation - oxygen $\langle Y-O \rangle$ distances (Tables A4.6, A3.6; Figures 21, 15). The $Y1$ site contains significantly more Al than $Y2$ and $Y3$, in which the Al contents are very close (Tables A3.4, A3.5 and Figures 22, 15). The difference in the occupation of the Y sites, characterized by the $\Delta Al = x_{Y3} - (x_{Y1} + x_{Y2})/2$ value, increases with increasing $2V$ angles, reaching 0.32 for sample S5 (Figures 22, 16).

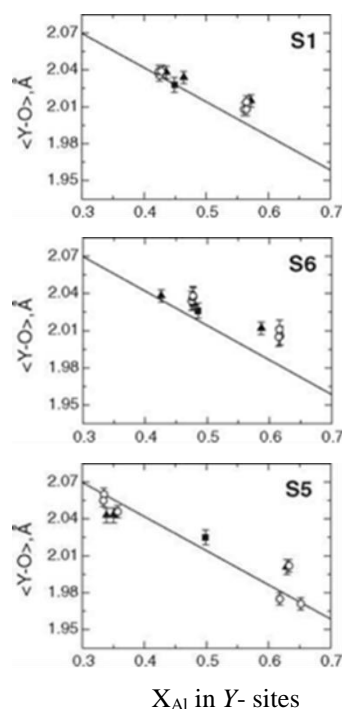


Figure 21. Dependence of the $Y-O_{av}$ bond lengths on the Al proportion at the Y sites (X_{Al}) in samples S1, S6, S5. Squares are results of the structure refinement in the $R3m$ space group, circles in Cm , triangles in $R1$. Solid lines show the averaged literature data for four samples of Li-Al-tourmaline with insignificant (total less than 0.08 *apfu*) impurities of Mn, Mg, Fe and other elements occupying Y sites (Nuber & Schmetzer 1981; Burns et al. 1994; MacDonald & Hawthorne 1995a).

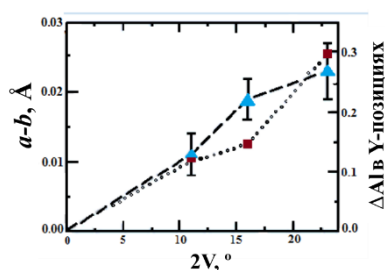


Figure 22. Dependence between the $2V$ optical angle, the value $(a - b)$, where a , b are unit cell parameters (u.c.p.) (triangles) and the difference in the Al content in the $YO6$ octahedra (monoclinic approximation) $\Delta Al = x_{Y3} - (x_{Y1} + x_{Y2})/2$ (squares). The lines are drawn approximately.

Thus, the insignificant difference in the occupations of the $Y2$ and $Y3$ sites allows, in a certain approximation, the studied structures consider as monoclinic. This monoclinic approximation is in good

agreement with results of analysis of equivalent overtone intensities (Figure 18) and looks quite reliable. However, a more detailed analysis shows that the *Y2* site always contains less Al than *Y3* (Tables A3.4, II3.5; Figure 20). For samples S1, S6, and S5, the differences are 0.028, 0.052, and 0.011, which corresponds to 5, 9, and 2 st. err., respectively. Differences in occupations also correlate with the average *Y-O* bond lengths (Tables A3.5, A3.6; Figure 20). Thus, for samples S1 and S6, the best model corresponds to triclinic symmetry. However, for sample S5, the differences in the *Y2* and *Y3* octahedron occupations are too small to confirm the decrease in symmetry to triclinic. Hence, the symmetry of this sample can formally be regarded as monoclinic. Nevertheless, the author believes that the symmetry of this sample is triclinic, but with a very small deviation from monoclinic.

In general, the crystal symmetry of the studied crystal should be considered as close to monoclinic with some degree of triclinic distortions. To characterize the degree of these distortions, the author introduces the parameter $\xi = (x_{Y3} - x_{Y2}) / (x_{Y1} - x_{Y2})$, which is close to 0 for monoclinic symmetry and 1 for a triclinic structure without pseudomonoclinicity. This value is 0.20, 0.37, and 0.04 for samples S1, S6, and S5, respectively, which indicates significant triclinic disturbances in samples S1 and S6 and very insignificant disturbances for sample S5. A similar variability in symmetry was observed for isomorphic series of ugrandite garnets (Wildner and Andrut 2001; Shtukenberg et al. 2005) and sodium chlorate bromate (Shtukenberg et al. 2004).

In the refined structures, the *Z* sites are completely occupied by Al³⁺, and the average length of the cation-oxygen $\langle Z-O \rangle$ bonds for three samples varies within an error from 1.903 to 1.906 Å (Table 39). The results obtained are consistent with the average $\langle Z-O \rangle$ bond length in the structure of other Li-Al-tourmalines with *Z* polyhedra, completely occupied by Al, and *Y* sites, almost completely occupied by Al and Li (Tables 7, 22, A1.2). The same applies to the $\langle T-O \rangle$ and $\langle B-O \rangle$ bond lengths: 1.615-1.620 and 1.372-1.380 Å, respectively, as compared to 1.616-1.621 and 1.370-1.379 Å in the structures of other Li-Al-tourmalines.

Table 39. Composition and average bond lengths of polyhedra of biaxial tourmaline structures (*R3m*, *Cm*, *R1*space groups).

Polyhedron	Sp.gr.	Sample		
		S1	S6	S5
$\langle X-O \rangle$	<i>R3m</i>	2.628(123)	2.624(127)	2.623(128)
	<i>Cm</i>	2.629(63)-2.630(63)	1.629(63)	2.624(61)-2.633(65)
	<i>R1</i>	2.629(63)	2.629(63)	2.627(63)
	<i>R3m</i>	1.906(17)	1.903(17)	1.904(17)

$\langle Z-O \rangle$	<i>Cm</i>	1.905(18)	1.905(16)-1.906(18)	1.904(16)-1.907(19)
	<i>R1</i>	1.906(18)-1.907(17)	1.905(16)-1.907(18)	1.904(18)-1.905(19)
$\langle B-O \rangle$	<i>R3m</i>	1.375(6)	1.376(7)	1.377(4)
	<i>Cm</i>	1.375(6)-1.377(10)	1.376(5)-1.377(9)	1.372(3)-1.380(6)
	<i>R1</i>	1.376(6)-1.377(10)	1.376(6)-1.376(12)	1.374(7)-1.377(11)
$\langle T-O \rangle$	<i>R3m</i>	1.620(11)	1.618(11)	1.617(11)
	<i>Cm</i>	1.617(10)-1.619(12)	1.617(10)-1.619(12)	1.615(9)-1.620(15)
	<i>R1</i>	1.618(12)-1.620(10)	1.618(12)-1.620(10)	1.617(13)-1.618(12)
Notes: Standard errors in determining the bond lengths are calculated from the scatter of individual bond lengths refined in <i>R3m</i> , <i>Cm</i> , <i>R1</i> space groups, respectively.				

From the values of the ranges of average bond lengths $\langle Z-O \rangle$, $\langle B-O \rangle$ and $\langle T-O \rangle$ in the *R1* space group, it follows that ZO_6 , BO_3 and TO_4 individual coordinate polyhedra are not affected by the decrease in symmetry. Only the $\langle X-O \rangle$ values varying between 2.623-2.633 Å (Table 39) are somewhat shorter than those reported earlier 2.645-2.675 Å (Tables 7, 22, A1.2). This suggests a smaller number of vacancies at *X* sites in the studied samples (0.07-0.13 *apfu* (Tables 33, 35; Section 5.2)) compared to 0.26-0.44 *apfu* in most crystal structures of the studied Li-Al-tourmaline. The observed $\langle T-O \rangle$ bonds are somewhat shorter than the typical *Si-O* bond lengths. A possible explanation is partial occupation of the *T* site by boron, which was reported in several papers (Hughes et al. 2000; Schreyer et al. 2002; Marshall et al. 2004; Bosi et al. 2005a; Ertl et al. 2005, 2006; Ertl et al. 2008; Lussier et al. 2008). Indeed, the refinement of the corresponding occupations (Table 39) indicates the possibility of minimum (up to 0.06 *apfu*) B impurity at the *T* site in all the studied structures.

5.4. Resultant conclusions

According to the data obtained, the anomalous biaxiality of the studied Li-Al-tourmalines from various deposits ($2V \leq 10^\circ$) is mainly due to the stresses of heterometry. In the anomalously birefringent tourmaline crystal from Central Transbaikalia, the $2V$ angle significantly increases along the [0001] growth direction as the Ca content increases and the Na content decreases, the anomalous biaxiality is associated with a decrease in crystal symmetry: from trigonal (*R3m* space group) to monoclinic (*Cm* space group) or triclinic (pseudomonoclinic) (*R1* space group), due to the partially ordered assignment of Li and Al cations at the YO_6 octahedra.

Shtukenberg et al. (2006) showed that the growth dissymmetrization hypothesis correctly predicts the crystal symmetry and the distribution of YO_6 octahedra with different occupations relative to each other. On the projection of the tourmaline crystal structure on the (20-21) face (Figure 23), it can be seen that relative to this growth face, the Y_2 and Y_3 octahedra have the same orientation and environment. The orientation and environment of the third Y_1 octahedron are different. This situation creates the basis for an ordered cations assignment at two types of Y sites. With respect to any growth step on the faces (20-21) (which are not parallel to $[-12-10]$ direction), all the three Y_1 , Y_2 and Y_3 octahedra are different and can have different occupations.

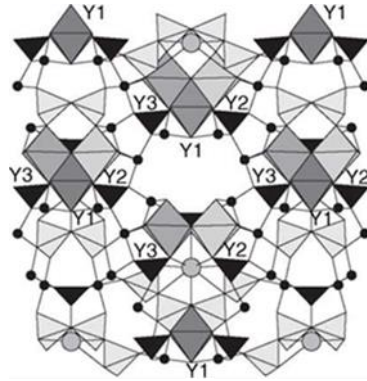


Figure 23. Projection of the tourmaline crystal structure on the (20-21) growth face ($[-12-10]$ direction is horizontal). Light grey tetrahedra denote SiO_4 groups, black triangles BO_3 groups, grey circles X (Na, Ca) sites, black circles Z (Al) sites. Variations in the YO_6 octahedra occupations are shown in different shades of grey.

As shown above, the difference in the $a - b$ unit cell parameters and differences at the Y site occupation ($\Delta Al = x_{Y1} - (x_{Y2} + x_{Y3}) / 2$), correlate with the $2V$ angle of the optical axes (Figure 22). Thereunder, it can be assumed that the ordering of cations is the main reason for the anomalous biaxiality of crystals with an angle $2V > 10^\circ$. Internal stresses can also affect the observed optical pattern, but their effect is less significant. At the same time, the internal stresses arising from zoned and sectorial compositional inhomogeneities can cause variations in the orientation of the optical axial plane within the growth sectors (Figure 17a-d).

The identification of growth ordering is also confirmed by a strong increase in the optic axial angle in different sections of the same crystal as the $2V$ angle increases (Figure 16). Since the total chemical composition of different sections is almost the same, significant variations in the optic axial angle, as well as in the degree of Al/Li order, can be explained by variations of growth conditions, for example, by a decrease in temperature or growth rate at late stages of crystal growth.

6. Description of Li-Al–tourmaline structural deformations

Structural deformations were analyzed based on 11 Li-Al–tourmaline structural determinations with impurity content of no more than 0.05 *apfu* (Table A5.1). These requirements were met by the studied elbaite from the Eastern Pamirs (sample T-17, Table A2.1) and 10 Li-Al–tourmalines from the ICSD database (nos. 3, 15, 36, 39, 46-48, 65, 79, 89 in Table A1.1). When analyzing the tourmaline structural deformations, the author studied the effect of the variation of their chemical composition (Al^Y , B^T , F^{O1} content) on bond lengths, distortions of polyhedra calculated using the equations proposed by Ertl et al. (2002) (Table 40), as well as on the unit cell parameters. The values of the analyzed parameters are given in Table A5.2 and matched coefficients of determination (r^2) calculated from them are shown in Tables 41, 42.

Table 40. Equations describing the polyhedron distortion in the tourmaline structure (Ertl et al. 2002).

Parameter	The equation *
Linear distortion octahedron	$\Delta_{oct} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{((N-O)_i - \langle N-O \rangle)^2}{\langle N-O \rangle} \right]^2$
Linear distortion tetrahedron	$\Delta_{tet} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \left[\frac{((T-O)_i - \langle T-O \rangle)^2}{\langle T-O \rangle} \right]^2$
Notes: * N = Y, Z.	

The aluminium content (Al^Y) at the *YO6* octahedron of the analyzed tourmalines varies from 2.43 to 1.30 *apfu*; lithium content (Li^Y) from 0.33 to 1.56 *apfu* (Table A5.1, A5.2); the $[Li/Al]^Y$ ratio from 0.14 to 1.20 *apfu*. The fluorine (F^{O1}) content at the O1 site varies from 0 to 0.74 *apfu*, and that of boron at the silicon tetrahedron (B^T) from 0 (in most tourmalines) to 1.23. Some tourmalines contain trace amounts (less than 0.05 *apfu*) of Mn^{2+} , Fe^{2+} и Ti^{4+} cation impurities.

6.1. Octahedron deformations

Correlation analysis showed that the increase in the aluminium content in the *YO6* octahedron is inversely related to the lithium content ($r^2 = 0.89$). Significant feedbacks were found between the aluminium content and $\langle Y-O \rangle$, Y-O1 (OH), O3-O6, Y-O6 bond lengths ($r^2 = 0.67, 0.74, 0.92, 0.85$, respectively; Table 41, Figure 24) due to the ratio of the ionic radii of the Li^+ и Al^{3+} ($R_{Li^+} = 0.76$, $R_{Al^{3+}} = 0.54$ Å cations (Shannon 1976). The strongest correlations were found with the length of the common

edge between the *YO6* and *ZO6* octahedra O3-O6 (Figure 24c), and with the Y-O6 bond length (Figure 24b), i.e. *c* with oxygen, which is the common vertex of *Y*, *Z*, and *T* polyhedra. In addition, direct relationships were revealed between the O3-O6 distance and the following characteristics: $\langle Y-O \rangle$, Y-O1(OH), Y-O6, Z-O6 ($r^2 = 0.74, 0.85, 0.81, 0.92$, respectively). Due to the common O3-O6 edge and common O6 vertex, an increase in the aluminium content in the *YO6* octahedron significantly affects the characteristics of the *ZO6*-octahedron. Its average size $\langle Z-O \rangle$ decreases ($r^2 = 0.53$), while the Z-O6 bond length and angular distortion ($\sigma^2 Z$) increase ($r^2 = 0.88, 0.62$, respectively).

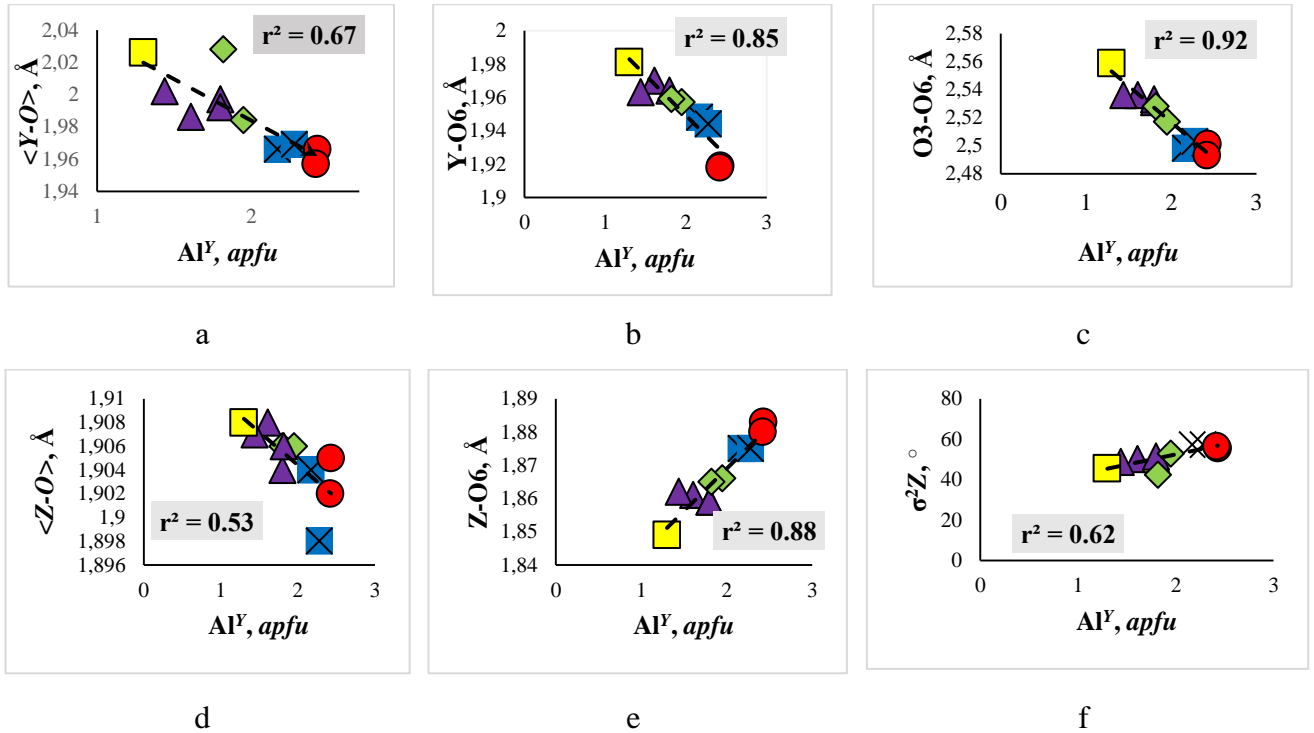
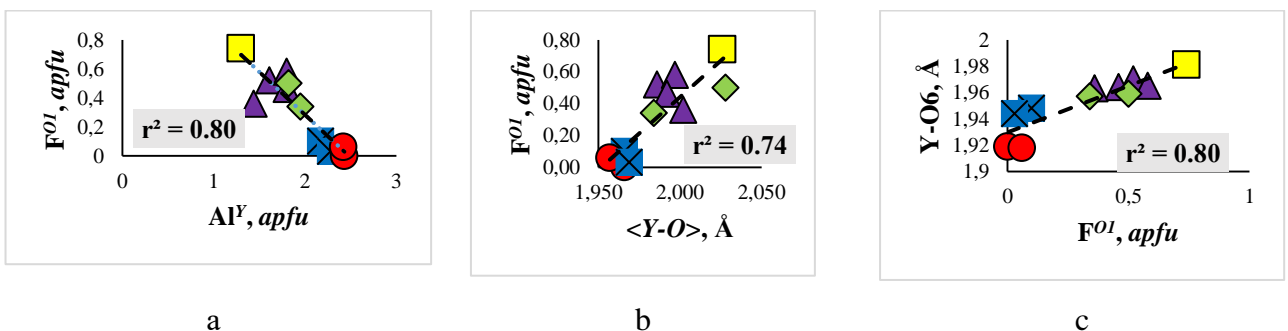


Figure 24. Relationships between the aluminum content in the *YO6*-octahedron (Al^Y) and the geometric characteristics of *YO6*- and *ZO6*-octahedrons: a – average bond lengths in the *Y*-site; b – Y-O6 bond length; c - length of the edge O3-O6; d – average bond lengths in the *Z*-site; e – Z-O6 bond length; f – angular distortion in *ZO6* – octahedron. Here and below, the designations of the compositions of tourmalines coincide: ● - olenite; ■ - rossmanite; ◆ - darrellhenryite ; ▲ - elbaite; ■ - fluor-liddicoatite; r^2 – correlation coefficients.



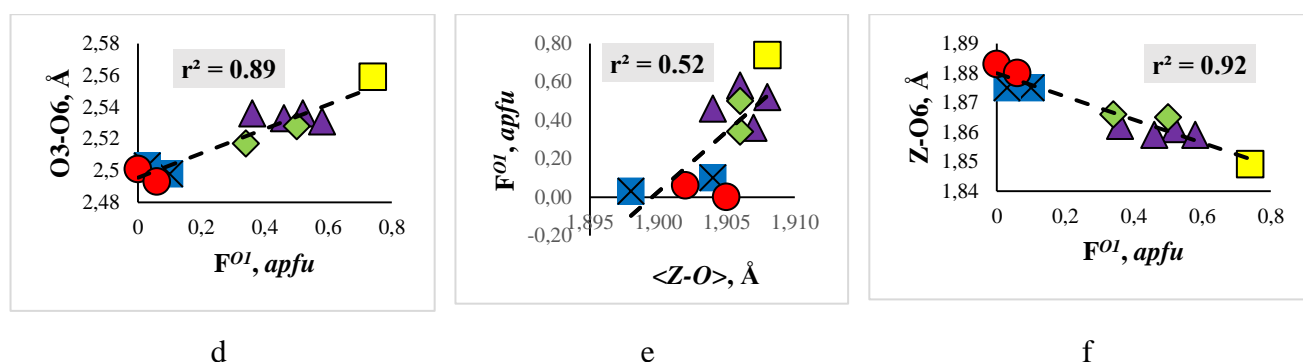


Figure 25. Relationships between the fluorine content in the O1 position and the characteristics of *YO6* and *ZO6* octahedra: a – Al^{Y} content; b – average bond lengths in the *YO6* octahedron; (c) Y-O6 bond length; d – edge length O3-O6; e – average bond lengths in the *ZO6* octahedron, f – Z-O6 bond length.

Table 41. Coefficients of determination (r^2) between crystal chemical characteristics of Li-Al tourmaline.

Al^{Y}	F^{O1}	$\langle \text{Y-O} \rangle$	Y- O1(OH)	Y-O6	$\langle \text{Z-O} \rangle$	Z-O6	Y/Z	O3-O6	
1.00	-0.80	-0.67	-0.74	-0.85	-0.53	0.88	-0.62	-0.92	Al^{Y}
	1.00	0.74	0.70	0.80	0.52	0.92	0.69	0.89	F^{O1}
		1.00	0.58	0.60	0.38	-0.67	0.99	0.74	$\langle \text{Y-O} \rangle$
			1.00	0.60	0.63	-0.67	0.52	0.85	Y-O1(OH)
				1.00	0.60	-0.91	0.57	0.81	Y-O6
					1.00	0.39	0.29	0.39	$\langle \text{Z-O} \rangle$
						1.00	-0.63	0.92	Z-O6
							1.00	0.70	Y/Z
								1.00	O3-O6

Notes: With probability $P \geq 0.90$, the bonds are significant when $r^2 \geq 0.52$.

There is a strong inverse correlation ($r^2 = 0.80$, Figure 2a) between the aluminium content at the *YO6* octahedron and the fluorine content at the O1 site, which is probably due to the rare-metal pegmatite generation conditions. The O1 site is split due to the tendency of fluorine to an ordered assignment. The Y-F⁻ distance (1.836-1.897 Å) is significantly shorter than that of the Y-OH⁻ (1.920-1.976 Å), which also suggests the inverse correlation between the fluorine content and the geometric characteristics of *YO6* octahedra. Indeed, in four of the eleven structures in which fluorine was localized, the tendency towards inverse relationship between the Y-F⁻ distance and the fluorine content is traced. The fact that such a relationship actually exists is indicated by the direct correlation between the Y-O1 (OH) bond and the geometric characteristics of the *YO6* octahedron ($\langle \text{Y-O} \rangle$, Y-O6, O3-O6 ($r^2 = 0.58, 0.60, 0.85$, respectively, Figure 25 b, c, d). The strong direct correlation between the fluorine content and the O3-

O6 distance leads to significant relationship between the fluorine content of medium-sized ZO_6 octahedron ($\langle Z-O \rangle$) and the Z-O6 bond length ($r^2 = 0.52, 0.92$; Figure 25 e, f).

The size ratio of the YO_6 and ZO_6 octahedra ($\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$) is inversely dependent on the aluminium content and directly dependent on the fluorine content ($r^2 = 0.62, 0.69$, Figure 26 a, b): an increase in the aluminium content leads to the similarity in the octahedron sizes, and vice versa with fluorine. The angular distortion of the ZO_6 octahedron increases with an increase in their proportionality ($r^2 = 0.91$, Figure 26 c).

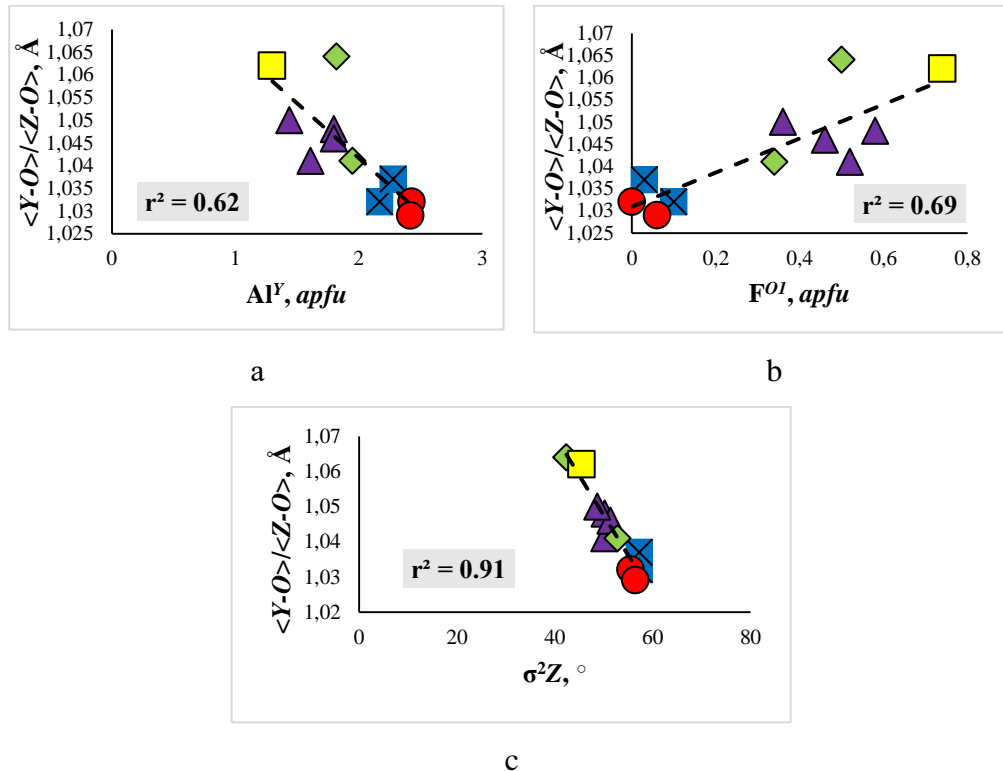


Figure 26. Relationships between $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$ ratio and characteristics of Li-Al – tourmaline octahedra: a- Al^Y , b- F^{O1} , c- $\sigma^2 Z$.

6.2. Tetrahedral deformations

The average $\langle T-O \rangle$ tetrahedral distance depends inversely on the boron content ($r^2 = 0.75$, Figure 27), which can be due to the fact that the trivalent boron radius in tetrahedral coordination (0.11 Å, Shannon 1976) is far less than the Si^{4+} radius (0.26 Å, Shannon 1976). The impact of the aluminium content in the YO_6 octahedron on the geometric characteristics of the tetrahedron is manifested in weak direct correlations between Al^Y and the T-O6 bond ($r^2 = 0.53$, Table A5.3), as well as between Y-O6 and the mean size of the tetrahedron $\langle T-O \rangle$ ($r^2 = 0.63$). Inverse correlations are observed between $\langle Y-O \rangle$ and T-O6, and O3-O6 – T-O6 ($r^2 = 0.73, 0.61$, respectively).

The angular and linear distortions of tetrahedra depend on the T-O6 distance (Figure 28) and on the occupation and geometric characteristics of the YO_6 and ZO_6 octahedra, primarily their

incommensurability (Table 42; Figure 29). As the *YO6* and *ZO6* octahedra match in size, the tetrahedral distortion decreases (Figure 29 g, h). There is the direct dependence between the linear and angular tetrahedral distortions (Figure 30 a), and the inverse dependence between the tetrahedron and the *ZO6* octahedron distortions (Figure 30 b, c).

Table 42. Correlation coefficients between crystal chemical characteristics in the Li-Al tourmaline (tetrahedra and unit cell parameters).

B^T	Al^Y	F^{O1}	<T-O>	T-O6	<Y-O>	Y-O6	Z-O6	Y/Z	O3-O6	a	c	
1.00	0.40	0.23	-0.75	0.009	0.15	0.56	0.41	0.15	0.26	-0.63	-0.69	B^T
	1.00	-0.80	0.42	0.53	0.67	0.85	0.88	0.62	0.92	-0.73	-0.79	Al^Y
		1.00	0.29	-0.57	0.74	0.80	0.92	0.69	0.69	0.66	0.67	F^{O1}
			1.00	0.000	0.14	0.63	0.43	0.14	0.36	0.85	-0.76	<T-O>
				1.00	-0.73	0.31	0.52	-0.70	-0.61	0.13	0.17	T-O6
					1.00	0.002	0.67	0.99	0.74	0.58	0.52	<Y-O>
						1.00	0.91	0.57	0.81	0.88	0.92	Y-O6
							1.00	-0.63	0.92	0.75	0.75	Z-O6
								1.00	0.70	0.58	0.48	Y/Z
									1.00	0.58	0.48	O3-O6
										1.00	0.95	a
											1.00	c

Notes: The bonds are significant at $r^2 \geq 0.52$ ($P = 0.90$).

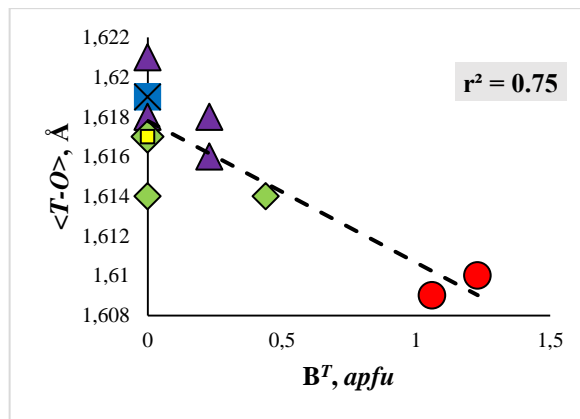
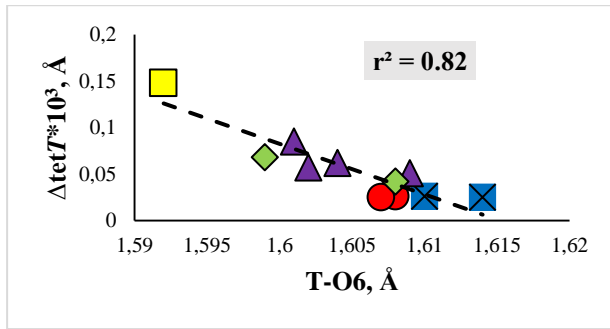
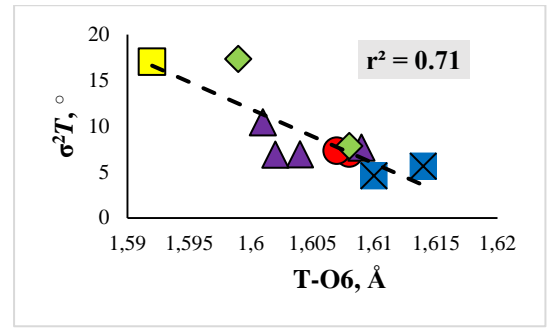


Figure 27. Relationships between boron content and mean tetrahedron size.

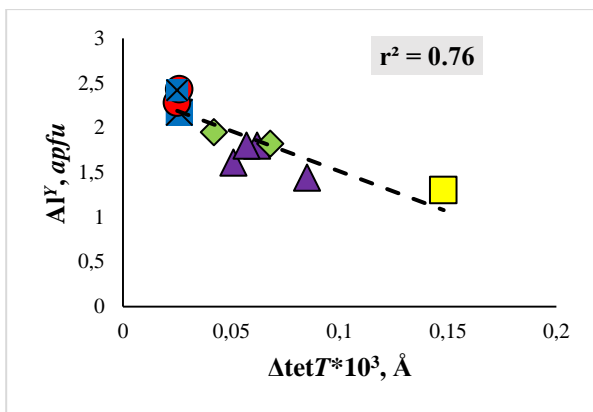


a

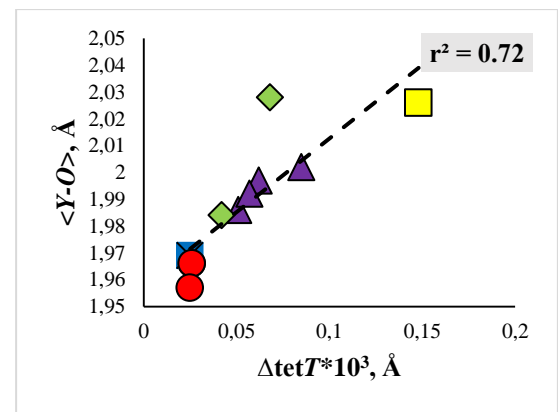


b

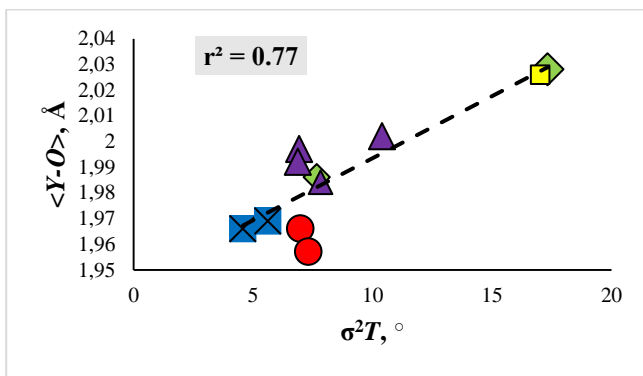
Figure 28. Dependence of the T-O6 bond length on tetrahedron distortions: a – linear distortion of the tetrahedron ($\Delta_{tet}T \cdot 10^3$); b – angular distortion of the tetrahedron (σ^2T).



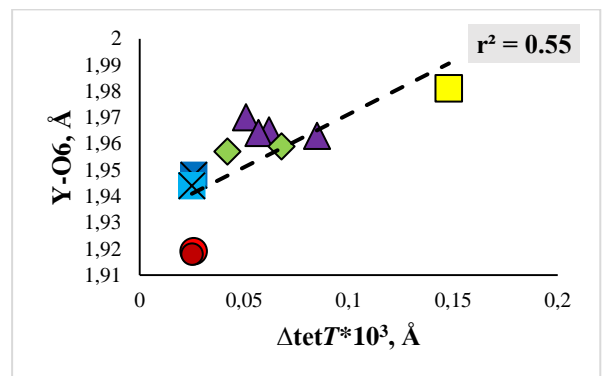
a



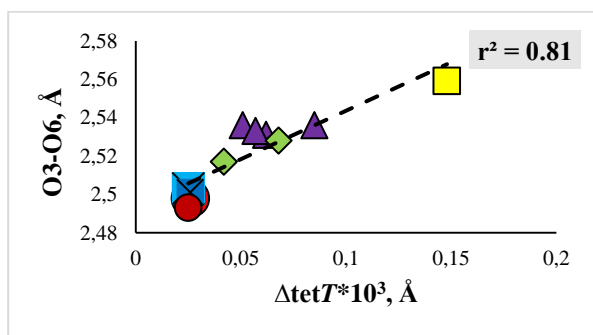
b



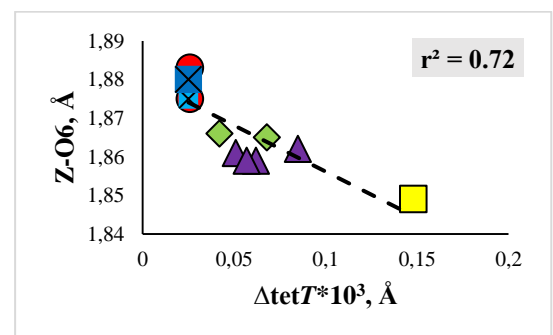
c



d



e



f

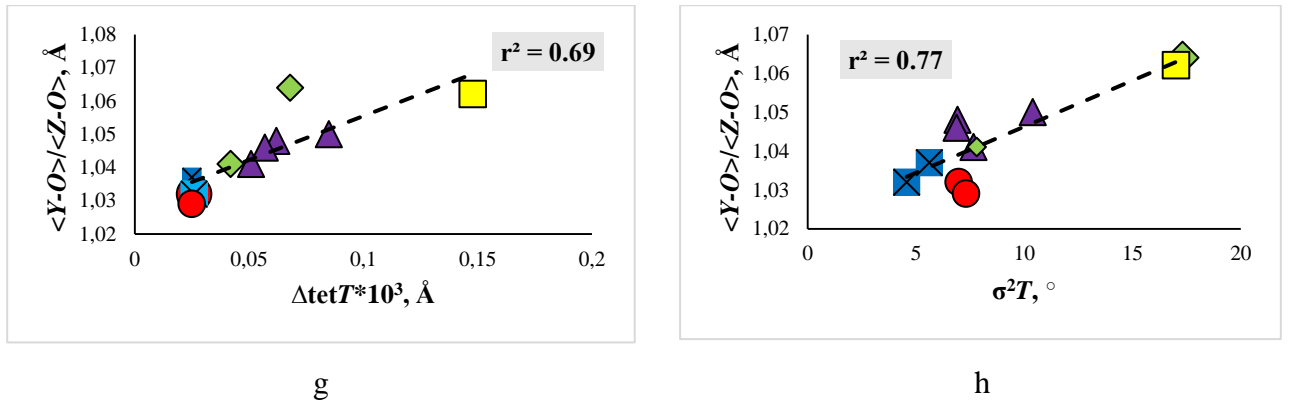


Figure 29. Dependence of tetrahedron distortions on geometric characteristics of the *YO6* and *ZO6* octahedra: a-angular distortion of the tetrahedron ($\sigma^2 T$) on the aluminum content in the *YO6* octahedron; b - linear distortion of the tetrahedron ($\Delta tet T * 10^3$) on the size of the *YO6*- octahedron; c- angular distortion of the tetrahedron ($\sigma^2 T$) on the size of the *YO6*-octahedron; d - $\Delta tet T * 10^3$ on Y-O6 bond length; e - $\Delta tet T * 10^3$ from the length of the edge O3-O6; f - $\Delta tet T * 10^3$ on the Z-O6 bond length; g - $\Delta tet T * 10^3$ from $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$ ratio; h - $\sigma^2 T$ from the ratio $\langle Y-O \rangle / \langle Z-O \rangle$.

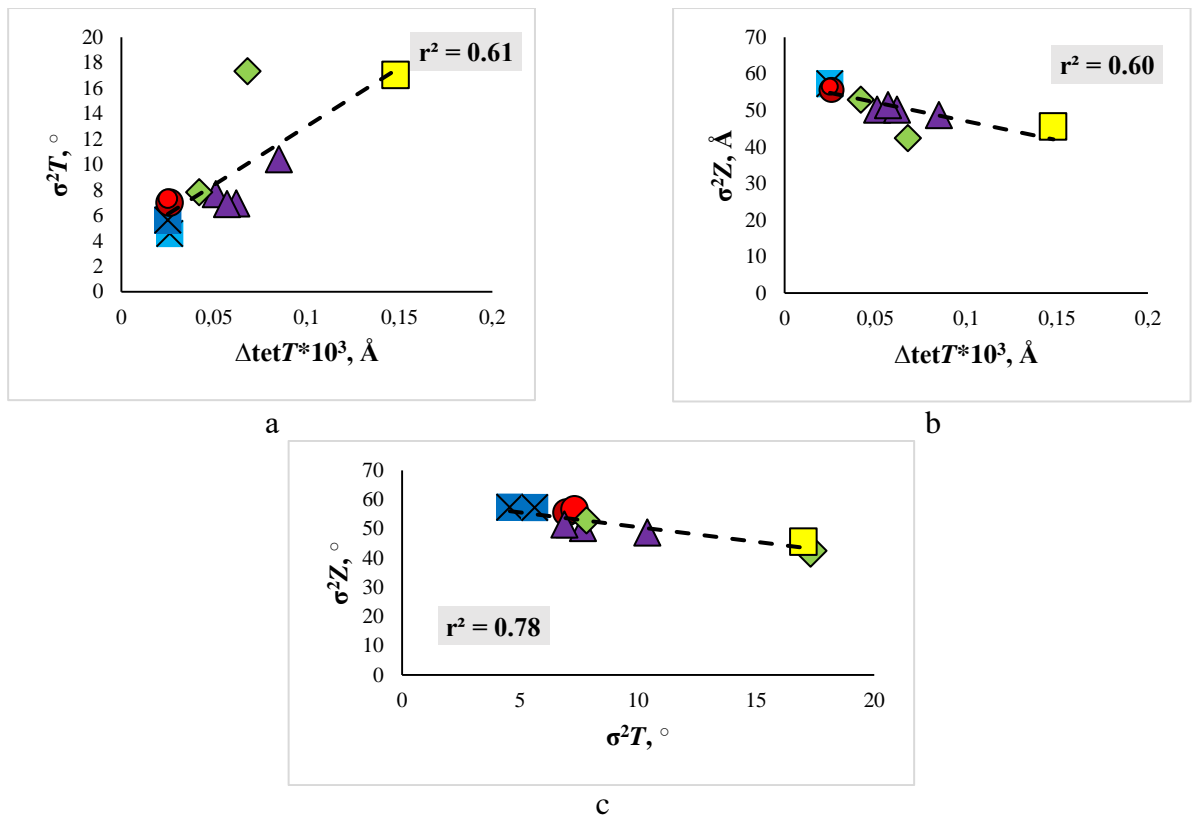


Figure 30. Relationships between linear and angular distortions of polyhedra in the tourmaline structure: a – linear ($\Delta tet T * 10^3$) and angular ($\sigma^2 T$) distortions of the tetrahedron; b - linear distortion of the tetrahedron ($\Delta tet T * 10^3$) on the angular distortion of the *ZO6*-octahedron ($\sigma^2 Z$); c - angular distortion of the tetrahedron ($\sigma^2 T$) vs. angular distortion of the *ZO6*-octahedron ($\sigma^2 Z$).

6.3. Variations in unit cell parameters

It is known that the unit cell parameters of the tourmaline significantly depend on the *YO6* and *ZO6* - octahedron sizes (Frank-Kamenetskaya, Rozhdestvenskaya 2001, Ertl et al 2002, etc.). In the studied tourmaline, direct relationships are observed between the *a* parameter value and the mean sizes of the *YO6* octahedron $\langle Y-O \rangle$ and tetrahedron $\langle T-O \rangle$ ($r^2 = 0.58, 0.85$, respectively; Figure 31 a, b) and, consequently, feedbacks between the *a* parameter value and the aluminium content in the *YO6* octahedron and boron in the *TO4* tetrahedron ($r^2 = 0.73, 0.63$, respectively; Figure 31 c, d). Angular coefficient values in regression equations indicate that the impact of the tetrahedron size $\langle T-O \rangle$ on the *a* parameter is greater than the impact of the octahedron $\langle Y-O \rangle$. Dependences of the *a* parameter on other geometric characteristics influencing $\langle Y-O \rangle$ and $\langle T-O \rangle$ are also observed.

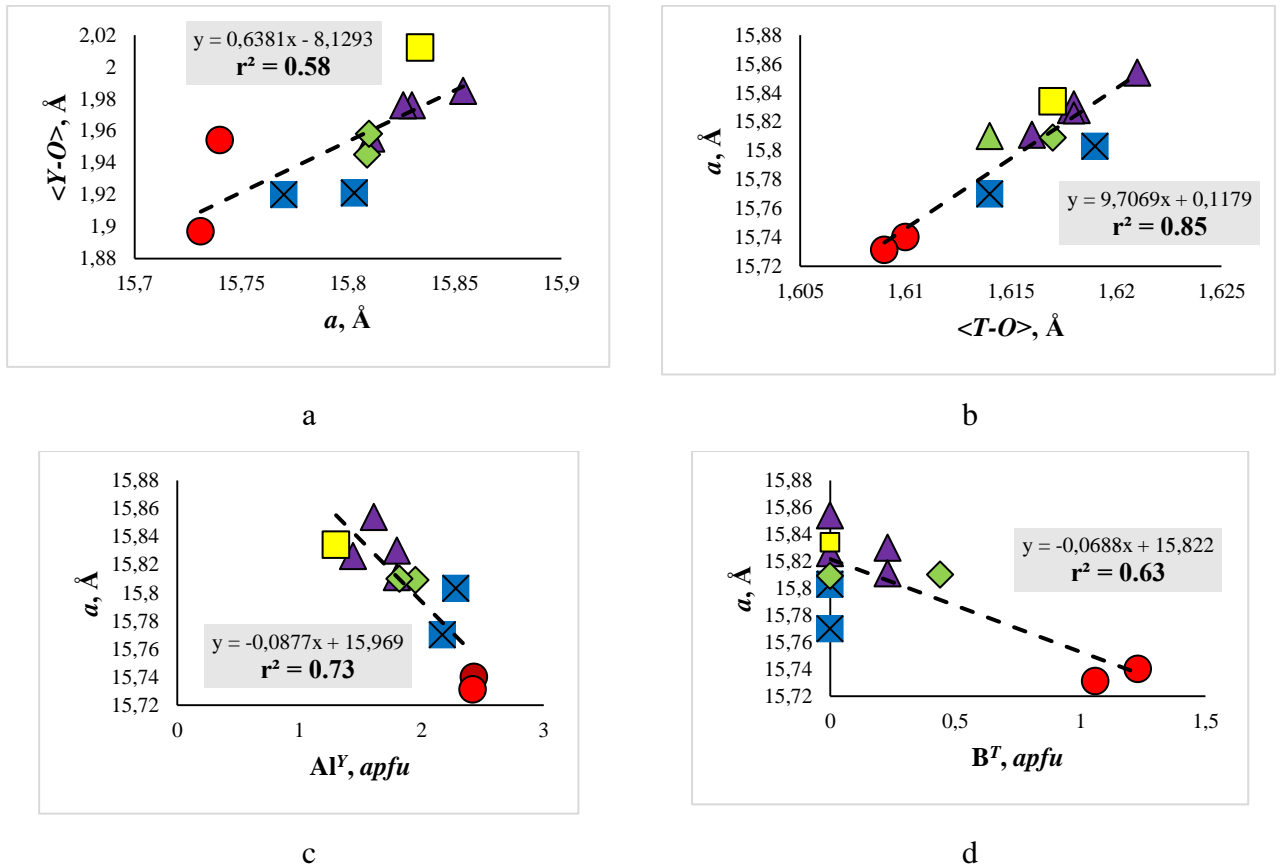


Figure 31. Dependence of the *a* parameter on occupancies and sizes of polyhedra in the Li-Al-tourmaline structure: a - *YO6*-octahedron size; b - size *TO4* - tetrahedron; c - aluminum content in *YO6*-octahedron; d - boron content in *TO4*-tetrahedron.

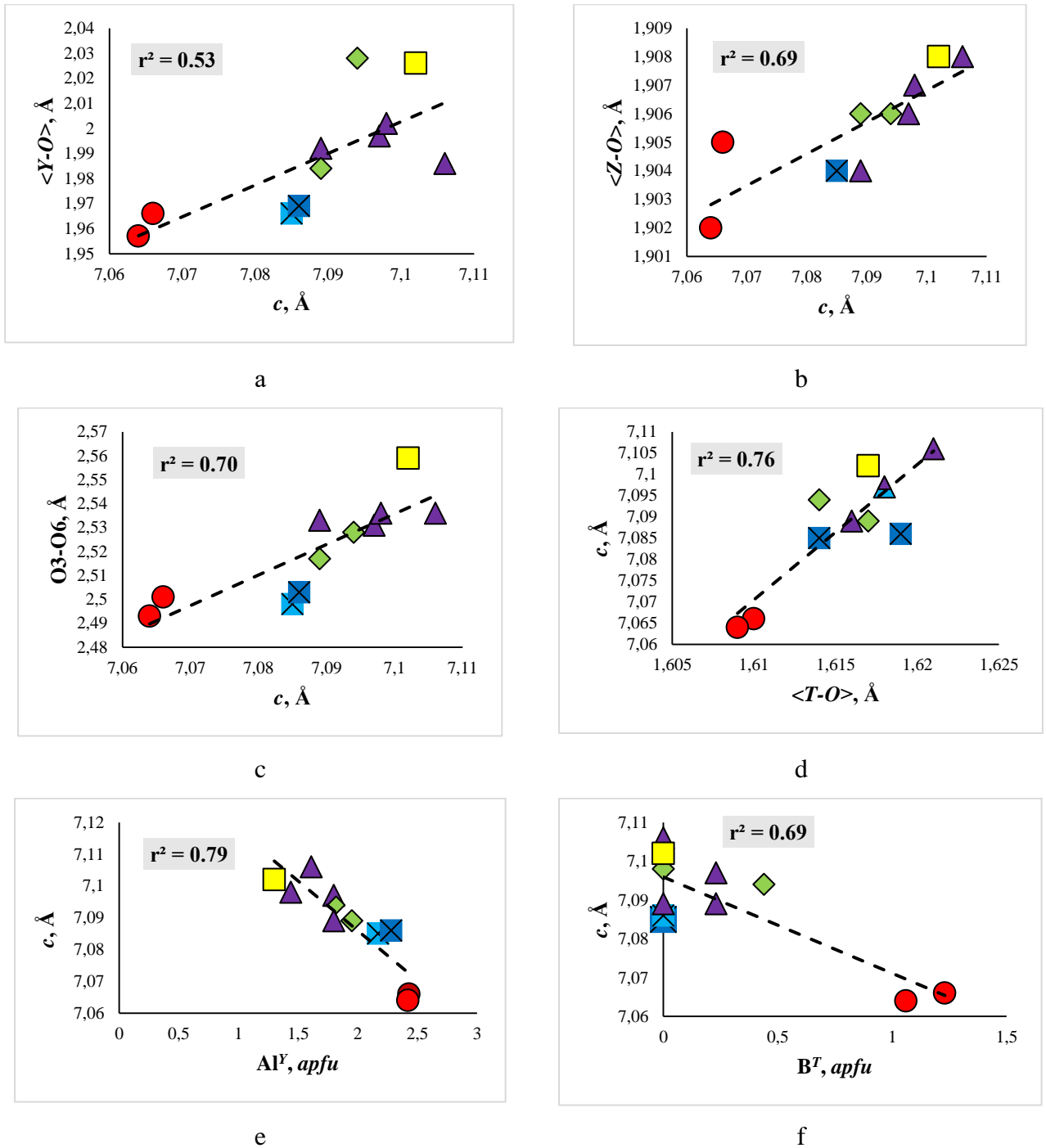


Figure 32. Dependence of the c parameter on occupancies and sizes of polyhedra in the Li-Al-tourmaline structure: a – $YO6$ -octahedron size; b – $ZO6$ -octahedron size; c – edge length $O3-O6$; d – size $TO4$ - tetrahedron; e – aluminum content in $YO6$ -octahedron; f – boron content in $TO4$ -tetrahedron.

The c parameter of the studied tourmaline depends on the sizes of $YO6$, $ZO6$ octahedra and tetrahedra ($r^2 = 0.52, 0.69, 0.76$, respectively; Figure 32 a, b, d). The corresponding direction coefficient values in regression equations indicate that the dependence of the c parameter on $\langle T-O \rangle$ is greater than on $\langle Z-O \rangle$ and even more than on $\langle Y-O \rangle$. Accordingly, feedbacks are observed between the c parameter and the aluminium content in the $YO6$ octahedron ($r^2 = 0.79$; Figure 32 e) and between the c parameter

and the boron content ($r^2 = 0.69$; Figure 32 f). The dependence of the c parameter on the $ZO6$ octahedron size, in almost all cases occupied by aluminium, is due to the strong inverse correlation between the Al^Y content and the length of the common edge between $YO6$ and $ZO6$ octahedra O3-O6 ($r^2 = 0.92$). As a consequence, a strong direct correlation of the c parameter with this distance was revealed ($r^2 = 0.70$, Figure 32 c).

There is a strong direct correlation between the a and c parameters of the studied tourmaline ($r^2 = 0.95$), which, apparently, is a consequence of their dependence, in most cases, on the same crystal chemical characteristics. A distinctive feature of the analyzed tourmalines is a significant effect of geometric characteristics and occupations of tetrahedra on their unit cell parameters.

6.4. Resultant conclusions

The study of structural deformations in Li-Al-tourmaline showed that the increase in the aluminium cation content in the $YO6$ octahedron leads to a decrease in its size, as well as to the decrease in the size of the $ZO6$ octahedron (as a consequence of shortening the O3-O6 edge, which is common for $YO6$ и $ZO6$ octahedra). The $YO6$ and $ZO6$ octahedra attain similar sizes. The distortion of the $ZO6$ octahedra increases; it is caused, first of all, by the displacement of the O3 and O6 oxygen, coordinating both $YO6$ and $ZO6$ octahedra. This is evidenced by significant multidirectional correlations between the angular distortion of the $ZO6$ octahedra and the O3-O6 and Z-O6 distances.

An increase in the aluminium content in the $YO6$ octahedron also affects the geometric characteristics of the $TO4$ tetrahedron, which is due to the displacement of the O6 oxygen atom, which coordinates the tetrahedron. The T-O6 bond length substantially depends on $YO6$ and $ZO6$ geometric characteristics. Its increase with an increase in the aluminium content in the $YO6$ octahedron leads to the decrease in their distortion. Thus, there is an inverse dependence between the degree of distortion of $ZO6$ octahedra and $TO4$ tetrahedra. At the same time, the deformations of $ZO6$ octahedra are significantly less than those of tetrahedra (maximum distortion of angular tetrahedra— 17.02° ; minimum distortion— 4.57°).

The unit cell parameters of Li-Al-tourmaline decrease with the increase in the aluminium content in the $YO6$ octahedron and boron in the $TO4$ tetrahedron. The a parameter is directly dependent on mean sizes of $YO6$ octahedra and $TO4$ tetrahedra, and the c parameter depends on the sizes of $YO6$ and $ZO6$ octahedra and $TO4$ tetrahedra. A distinctive feature of the studied Li-Al-tourmaline is a significant effect of the tetrahedral occupations and sizes on their parameters.

The results obtained make it possible to consider variations in the deformation characteristics of Li-Al-tourmaline with an increase in aluminium in them along the following series: fluor-liddicoatite < elbaite, fluor-elbaite < darrellhenryite, rossmanite < Li-bearing olenite. According to the data obtained,

the maximum incommensurability of the octahedra is typical of fluor-liddicoatite and minimum of olenite; the maximum distortion of the *ZO6* octahedra is typical of olenite and minimum of fluor-liddicoatite; the maximum distortion of the tetrahedron is typical of fluor-liddicoatite and minimum of olenite. In general, as the aluminium content increases, the degree of structural deformation decreases.

Conclusions

Main results of the work are as follows:

1. Mineral composition and isomorphism of Li-bearing tourmaline from mineral deposits of Russia and Tajikistan (Sangilen Upland, Central Transbaikalia, Eastern Pamir) were studied.

1.1. The elemental composition was determined and the crystal structures of three fluorine-bearing elbaite from pegmatite of the Eastern Pamirs were refined. It is shown that the name elbaite is superspecies, including at least two mineral species: a new mineral species fluor-elbaite (the author made the proposal in 2005) with the ideal formula $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (approved by IMA CNMNC in 2013) and hydroxyl-elbaite with the ideal formula $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$ (approved by IMA CNMNC in 1951). According to the new nomenclature, approved in 2011, a solid solution with such an ideal formula is assigned to the elbaite mineral species, discovered in 1913 and described in 1951.

1.2. Isomorphic substitution patterns and the species membership of Li-bearing mainly calcium tourmaline from the rare metal pegmatite vein with scapolite (Sangilen Upland, Tuva) were studied.

1.2.1. The elemental composition was examined and the crystal structure of yellow tourmaline of uniform colour from the central part of the main vein body was refined. It is shown that the studied solid solution is close in composition to fluor-uvite: $\text{CaMg}_3(\text{Al}_5\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$, but differs from it in a smaller amount of magnesium and the presence of lithium at the Y site. This solid solution can be described as consisting of three components: $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (Li-rich fluor-uvite), $\text{CaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ (hypothetical oxy-uvite), and $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ (fluor-dravite). The transition from fluor-uvite to Li-rich fluor-uvite follows the scheme: $\text{Mg}^{2+}_Y + \text{Mg}^{2+}_Z = \text{Li}^+_Y + \text{Al}^{3+}_Z$. The transition from fluor-uvite to hypothetical oxy-uvite follows the scheme: $\text{Mg}^{2+}_Z + \text{F}^-_W = \text{Al}^{3+}_Z + \text{O}^{2-}_W$. The endmember $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ content can reach 66 mol %; so, it makes it possible to consider Li-rich uvite as a new mineral species.

1.2.2. Patterns of variations in the chemical composition (from the periphery to the center) of tourmaline zoned crystals from the endocontact part of the vein were revealed.

Refinement of the crystal structure of dark green tourmaline (edge) showed that its composition can be represented as a mixture of the following four components: $\square(\text{Al}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (rossmanite), $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (dravite), $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$ (hypothetical fluor-schorl) and $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_2\text{O})(\text{F})$ (unknown mineral species). The composition of the calcium component of the studied solid solution is closest to that of fluor-liddicoatite with the ideal formula $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ and is derived from it following the scheme: $\text{Li}^+_Y + 2\text{OH}^-_V = \text{Al}^{3+}_Y + 2\text{O}^{2-}_V$. The endmember $\text{Ca}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_2\text{O})(\text{F})$

content is 60-64 mol %, which allows this tourmaline to be considered as a new mineral species. The species composition of the central (yellow) part of the zoned crystal is close to the Li-rich fluor-uvite $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ from the central part of the main vein body. Thus, the evolution of the tourmaline chemical composition from the periphery to the center (from dark green to yellow) is mainly due to the occupancy of the Y octahedral site, as well as the anionic one at the V site: $i^+_Y + \text{Al}^{3+_Y} = 2\text{Mg}^{2+_Y}$; $\text{Al}^{3+_Y} + (\text{O}^{2-})^V = \text{Mg}^{2+} + (\text{OH}^-)^V$; $\text{Fe}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$.

1.3. Features of OH^- and F^- ion arrangements, jointly occupying the W(O1) site in the tourmaline structure, have been analyzed.

Refinement of five crystal structures of F-bearing lithium tourmaline (three elbaïtes and two unknown calcium tourmalines, similar in composition to fluor-uvite and fluor-dicoatite) revealed the splitting of the crystallographic W(O1) site into two parts (W1 and W2, statistically occupied by OH and F anions, respectively), which indicates the tendency of OH^- and F^- ions toward an ordered distribution. OH^- ions are located on the three-fold axis, and F^- ions are displaced from it. Accordingly, two types of octahedra appear in the structure: $[\text{YO}_4(\text{OH})_2]$ combined into triads through the common W1 vertex located on the three-fold symmetry axis; $[\text{YO}_4(\text{OH})_2]$ united in triads via the common W2 vertex and statistically distributed around this axis.

2. The short-range order in the Li-Al tourmaline ($[\text{Li}/\text{Al}]^Y \approx 1$) with different Na/Ca ratio at the X site was studied.

The stability of the $3Y-W$, $(Y+2Z)-V$ atomic groups coordinating the W and V sites occupied by OH^- , F^- and O^{2-} ions, has been refined by means of calculations performed using the valence-force theory. Based on experimental studies by IR spectroscopy, a unified model has been proposed for correlating absorption bands in IR spectra of the tourmaline with local arrangements coordinating OH ions consistent with the valence force theory and the X-ray structural analysis data.

It is shown that the second coordination sphere has a significant effect on the short-range order in Li-Al tourmaline around the W (OH^- , F^-) and V (OH^-) sites. The W site environment is represented by stable clusters: $(\text{LiLiAl})^Y - W$ and $(\text{LiAlAl})^Y - W$. The V site environment is represented by following clusters: $\text{Li}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z - (\text{OH})^V$, $\text{Al}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z - (\text{OH})^V$ and (due to the effect of the second coordination sphere) $(\text{LiLiAl})^Y - (\text{OH})^W - \square$, $(\text{Li}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z) - (\text{OH})^V - \text{Na}^+$, $(\text{Li}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z) - (\text{OH})^V - \text{Ca}^{2+}$. The interaction of W and V anions through the cations in Y octahedra leads to the formation of large clusters: $[(\text{OH})^W\text{Y}_3(\text{OH})_3^V\text{Al}_6]$ and $[(\text{F})^W\text{Y}_3(\text{OH})_3^V\text{Al}_6]$. The elemental composition, ratio and ordering of the distribution of cluster arrangements are controlled by requirements of local valence balance and the crystal structure.

3. The anomalous biaxiality of Li-Al tourmaline from various deposits and reasons of its occurrence were studied.

Values of optical axial angles ($2V$) in 28 Li-Al tourmaline specimens (elbaite, fluor-liddicoatite) have been determined. It is shown that $2V$ angles can vary significantly within one crystal (from 0 to 26°); the orientation of the optical axes can change greatly. The maximum value of $2V \sim 26^\circ$ was found in a zoned tourmaline crystal from the Malkhan pegmatite field (Central Transbaikalia), the chemical composition of which can be represented as a mixture of three components: $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (elbaite), $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F})$ (fluor-liddicoatite) and $(\square)(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (rossmanite). The deep growth zones of this crystal are predominantly composed of elbaite and those closest to the top mainly consist of fluor-liddicoatite.

According to the data obtained, the anomalous biaxiality of the studied Li-Al tourmalines ($2V \leq 10^\circ$) is mainly due to heterometry stresses. In the anomalously birefringent tourmaline crystal from Central Transbaikalia, the $2V$ angle in which reaches 26° and significantly increases along the [0001] growth direction as the Ca content increases and the Na content decreases, the anomalous biaxiality is mainly caused by decrease in crystal symmetry: from trigonal ($R3m$ space group) to monoclinic (Cm space group) or triclinic (pseudomonoclinic) ($R1$ space group), which is due to the partially ordered distribution of Li and Al cations at the YO_6 octahedra. The difference in the occupancy of the Y sites increases with increasing $2V$ angles. The internal stresses present in this crystal, arising from small zoned and sectorial compositional inhomogeneities, can cause variations in the orientation of the optical axial plane within the growth sectors.

4. Structural deformation patterns of Li-Al tourmaline were analyzed.

On the basis of original and published structural data (eleven Li-Al-tourmaline specimens with an impurity content of no more than 0.05 *apfu*), structural deformation patterns of Li-Al tourmalines (olenite, rossmanite, elbaite, darrellhenryite, and fluor-liddicoatite) were studied using correlation analysis.

It was identified that the increase in the aluminium cation contents in the YO_6 octahedron leads to approximation of YO_6 and ZO_6 octahedron sizes. The distortion of the ZO_6 octahedra increases, while the distortion of TO_4 tetrahedra decreases. Since the deformations of ZO_6 octahedra are significantly less than those of tetrahedra, the degree of structural deformation decreases along the series: fluor-liddicoatite > elbaite, fluor-elbaite > darrellhenryite, rossmanite > Li-bearing olenite. A distinctive feature of the studied Li-Al tourmaline is a significant effect on its occupation parameters and size of tetrahedra.

References

1. Afonina G.G., Makagon V.M., Bogdanova L.A. Tourmaline. Radiography and typomorphism // Novosibirsk: Nauka. 1990. 130 p.
2. Akizuki M., Kuribayashi T., Kitakaze A. Triclinic liddicoatite and elbaite in growth sectors of tourmaline from Madagascar // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86. P. 364-369.
3. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD - Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment // 12-th European crystallographic meeting. Abstract of papers. 1989. Vol. 3. P. 155.
4. Aurisicchio C., Demartin F., Ottolini L., Pezzotta F. Homogeneous liddicoatite from Madagascar: a possible reference material, first EMPA, SIMS and SREF data // *European Journal of Mineralogy*. 1999. Vol. 11. P. 237-242.
5. Babushkina M.S., Nikitina L.P., Ovchinnikov N.O. Composition and structural characteristics of phlogopite lamproites of Kostomuksha // *ZVMO*. 1997. No. 2. S. 71-84.
6. Belov N.V., Belova E.N. // *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*. 1949. T. 69. S. 185.
7. Belov N.V. *Essays on structural mineralogy* // M.: Nedra. 1976. 344 p.
8. Belokoneva E.L., Tsirelson V.G. Distribution of electron density and features of chemical bonding in tourmaline-elbaite according to precision X-ray diffraction data // *Journal of Inorganic Chemistry*. 1993. Vol. 38 (No. 8). S. 1351-1358.
9. Bosi F., Areozzi G. B., Federico M., Graziani G., Lucchesi S. Crystal chemistry of the elbaite-schorl series // *American Mineralogist*. 2005a. V. 90. P. 1784-1792.
10. Bosi F., Agrosi G., Lucchesi S., Melchiorre G., Scandale E. Mn-tourmaline from island of Elba (Italy): Crystal chemistry // *American Mineralogist*. 2005b. Vol. 90. P. 1661-1668.
11. Bosi F., Lucchesi S. Crystal chemical relationships in the tourmaline group: Structural constraints on chemical variability // *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. P. 1054-1063.
12. Bosi F. Stereochemical constraints in tourmaline: from a short-range to a long-range structure // *Canadian Mineralogist*. 2011. V. 49. P. 17-27.
13. Bosi F., Andreozzi G.B., Skogby H., Lussier A.J., Abdu Y., Hawthorne F.C. Fluor-elbaite, Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃F, a new mineral species of the tourmaline supergroup // *American Mineralogist*. 2013. Vol. 98. P. 297-303.
14. Bosi F., Skogby H., Balic-Žunier T. Thermal stability of extended clusters in dravite: a combined EMP, SREF and FTIR study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2016. Vol. 43. P. 395-407.
15. Bosi F. Tourmaline crystal chemistry // *American Mineralogist*. 2018. Vol. 103. P. 298-306.
16. Breaks F.W., Tindle A.G., Selway J.B. Electron microprobe and bulk rock and mineral compositions from rare-element pegmatites and peraluminous, S-type granitic rocks from the Fort Hope pegmatite

field, north-central Superior Province of Ontario // Ontario Geological Survey, Miscellaneous Release Data. 2008. Vol. 235.

17. Bronzova Yu.M. Optical anomalies in natural tourmaline crystals // Bulletin of St. Petersburg University. Series 7. Geology. Geography. 2005. No. 2. S. 98-99.

18. Bronzova Y., Babushkina M., Frank-Kamenetskaya O., Vereshchagin O., Rozhdestvenskaya I., Zolotarev A. Short-range order in Li–Al - tourmalines: IR - spectroscopy, X-ray single crystal diffraction analysis and a bond - valence theory approach // Physics and Chemistry of Minerals. 2019. Vol. 46 (№ 9). P. 815-825.

19. Brown I.D. The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding // Structure and Bonding in Crystals II (M. O’Keeffe and A. Navrotsky, eds.). 1981. - NY: Academic Press. P. 1-30.

20. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model // Oxford University Press, Oxford, U.K. 2002. 372 p.

21. Brown I.D., Shannon R.D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // Acta Crystallographica. 1973. A 29. P. 266–282.

22. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates // St. Petersburg: Nauka. 2008. 760 p.

23. Buerger M.J., Parrish W. The unit cell and space group of tourmaline // American Mineralogist. 1937. V. 22. P. 1139-1150.

24. Burns P.C., MacDonald J., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite // Canadian Mineralogist. 1994. Vol. 32. P. 31-41.

25. Cámara F., Ottolini L., Hawthorne F.C. Crystal chemistry of three tourmalines by SREF, EMPA, SIMS // American Mineralogist. 2002. Vol. 87. P. 1437-1442.

26. Castaneda C., Oliveira E. F., Gomes N., Soares A.C.P. Infrared study of OH sites in tourmaline from the elbaite-schorl series // American Mineralogist. 2000. Vol. 85. P. 1503-1507.

27. Cempirek J., Novak M., Ertl A., Hughes J.M., Rossman G.R., Dyar M.D. Fe-bearing olenite with tetrahedrally coordinated Al from an abyssal pegmatite at Kutna Hora, Czech Republic: structure, crystal chemistry, optical и XANES spectra // Canadian Mineralogist. 2006. Vol. 44. P. 23-30.

28. Donnay G., Barton R. Jr. Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1972. Vol. 18. P. 273-286.

29. Dufour M.S., Popova V.A., Krivets T.N. Alpine metamorphic complex of the Eastern part of the Central Pamir // L.: Publishing House of Leningrad State University. 1985. 268 p.

30. Dunn P.J., Appleman D.E., Nelen J.E. Liddicoatite, a new calcium end-member of the tourmaline group // American Mineralogist. 1977. Vol. 62. P. 1121-1124.

31. Ertl A., Pertlik F., Bernhardt H.-J. Investigations on olenite with excess boron from the Koralpe, Styria, Austria // Österreichische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse Abt. I, Anzeiger. 1997. Vol. 134. P. 3-10.
32. Ertl A., Hughes J.M., Pertlik F., Foit F.F. Jr., Wright S.E., Brandstätter F., Marler B. Polyhedron distortions in tourmaline // The Canadian Mineralogist. 2002. V. 40. P. 153–162.
33. Ertl A., Hughes J.M., Brandstaetter F., Dyar M.D., Prasad P.S.R. Disordered Mg – bearing olenite from a granitic pegmatite at Goslarn, Austria: a chemical, structural and infrared spectroscopic study // The Canadian Mineralogist. 2003a. Vol. 41. P. 1363-1370.
34. Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S., Rossman G.R., London D., Fritz E.A. Mn – rich tourmaline from Austria: structure, chemistry, optical spectra and relations to synthetic solid solutions // American Mineralogist. 2003b. Vol. 88. P. 1369-1376.
35. Ertl A., Schuster R., Prowatke S., Brandstätter F., Ludwig T., Bernhardt H.J., Koller F., Hughes J.M. Mn-rich tourmaline and fluorapatite in a Variscan pegmatite from Eibenstein an der Thaya, Bohemian massif, Lower Austria // European Journal of Mineralogy. 2004a. Vol. 16. P. 551–560.
36. Ertl A., Pertlik F., Dyar M.D., Prowatke S., Hughes J.M., Ludwig T., Bernhardt H.J. Fe – rich olenite with tetrahedrally coordinated Fe³⁺ from Eibenstein, Austria: structural, chemical and Moessbauer data // The Canadian Mineralogist. 2004b. Vol. 42. P. 1057-1063.
37. Ertl A., Rossman G.R., Hughes J.M., Prowatke S., Ludwig, T. Mn-bearing «oxy-rossmanite» with tetrahedrally-coordinated Al and B from Austria: structure, chemistry, and infrared and optical spectroscopic study // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 481-487.
38. Ertl A., Hughes G.M., Prowatke S., Ludwig T., Prasad P.S.R., Brandstätter F., Körner W., Schuster R., Pertlik F., Marschall H. // Tetrahedrally coordinated boron in tourmalines from the liddicoatite-elbaite series from Madagascar: Structure, chemistry, and infrared spectroscopic studies. American Mineralogist. 2006. Vol. 91. P. 1847-1856.
39. Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S., Ludwig T., Brandstätter F., Körner W., Dyar M.D. Tetrahedrally coordinated boron in Li-bearing olenite from “mushroom” tourmaline from Momeik, Myanmar // The Canadian Mineralogist. 2007. Vol. 45 (4). P. 891-899.
40. Ertl A., Tillmanns E., Ntaflos T., Francis C., Giester G., Korner W., Hughes J.M., Lengauer C., and Prem M.. Tetrahedrally coordinated boron in Al-rich tourmaline and its relationship to the pressure-temperature conditions of formation. European Journal of Mineralogy. 2008. Vol. 20. P. 881–888.
41. Ertl A., Rossman G.R., Hughes J.M., London D., Wang Ying, O'Leary J.A., Dyar M.D., Prowatke S., Ludwig T., Tillmanns E. Tourmaline of the elbaite-schorl series from the Himalaya mine, Mesa Grande, California: a detailed investigation // American Mineralogist. 2010. Vol. 95. P. 24-40.
42. Ertl A., Tillmanns E. The [9]-coordinated X site in the crystal structure of tourmaline-group minerals // Z. Krist. 2012a. Vol. 227. P. 456-459.

43. Ertl A., Schuster R., Hughes J.M., Ludwig T., Meyer H.P., Finger F., Dyar M.D., Ruschel K., Rossman G.R., Klötzi U., Brandstätter F., Lengauer C.L., and Tillmans E. Li-bearing tourmalines in Variscan granitic pegmatites from the Moldanubian nappes, Lower Austria // *European Journal of Mineralogy*. 2012b. Vol. 24. P. 695–715.
44. Fantini C., Tavares M.C., Krambrock K., Moreira R.L., Righi A. Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, fluor uvite, magnesio foitite, dravite and elbaite tourmalines // *Phy Chem Miner*. 2013. Vol. 21. P. 811–816.
45. Federico M., Andreozzi G.B., Lucchesi S., Graziani G., Cesar-Mendes J. Compositional variation of tourmaline in the granitic pegmatite dykes of the Cruzeiro Mine, Minas Gerais, Brazil // *Canadian Mineralogist*. 1998. Vol. 36. P. 415–431.
46. Fleisher M., Wilcox R.E., Matzko J. Microscopic determination of transparent minerals // L.: Nedra. 1987. 647 p.
47. Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V. Atomic defects and crystal structure of minerals // *Results of science and technology. Ser. Crystal chemistry*. Moscow: Kosmosinform. 2001. T. 33. 240 p.
48. Gatta G.D., Danisi R.M., Adamo I., Meven M., Diella V. A singlecrystal neutron and X-ray diffraction study of elbaite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. Vol. 39. P. 577–588.
49. Gebert W., Zemann J. Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen II. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Turmalin // *Neues Jahrb Mineral Monatsh*. 1965. Vol. 8. P. 232–235.
50. Gonzalez-Carren˜o T., Fernandez M., Sanz J. Infrared and electron microprobe analysis of tourmalines // *Phy Chem Miner*. 1988. Vol. 15. P. 452–460.
51. Gorskaya M.G., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskii V.A. Refinement of the crystal structure of Al-rich elbaite and some aspects of the crystal chemistry of tourmalines. *Sov. Phys. Crystallogr*. 1982. Vol. 27. P. 63-66.
52. Gorskaya M.G. Influence of isomorphic substitutions on the structure of tourmaline: dissertation for the degree of candidate of geological and mineralogical sciences: 25.00.05 // Leningrad. 1985. 210 p.
53. Gorskaya M.G., Frank-Kamenetskaya O.V. Guidelines for the X-ray study of tourmalines by the powder method // L.: Publishing House of Leningrad State University. 1988. 37 p.
54. Gorskaya M.G., Punin Yu.O., Sokolov P.B., Kretser Yu.A. Compositional inhomogeneity and heterometry in crystals of polychrome tourmalines // *Mineralogical journal*. 1992. Vol. 14 (No. 3). pp. 8–20.
55. Grice J. D. & Robinson G. W. Feruvite, a new member of the tourmaline group, and its crystal structure // *Canadian Mineralogist*. 1989. V. 27. P. 199-203.
56. Grice J.D., Ercit T.S. Ordering of Fe и Mg in the tourmaline crystal structure: The correct formula // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhulungen*. 1993. Vol. 165. P. 245–266.

57. Hamburger G.E, Buerger M.J. The structure of tourmaline // *American Mineralogist*. 1948. Vol. 33. P. 532-540.
58. Hatert F. and Burke E.A.J. The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended // *Canadian Mineralogist*. 2008. Vol. 46. P. 717–728.
59. Hawthorne F.C. Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline // *Canadian Mineralogist*. 1996. Vol. 34. P. 123–132.
60. Hawthorne F.C. & Henry D.J. Classification of the minerals of tourmaline group // *European Journal of Mineralogy*. 1999. Vol. 11. P. 201–215.
61. Hawthorne F.C. Bond valence constraints on the chemical composition of tourmaline // *The Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 789-797.
62. Henry D.J., Guidotti C.V. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine // *American Mineralogist*. 1985. Vol. 70. P. 1-15.
63. Henry D.J., Lu G., McCabe C. Epigenetic tourmaline in sedimentary red-beds: An example from the Silurian Rose Hill Formation, Virginia // *Canadian Mineralogist*. 1994. Vol. 32. P. 599-605.
64. Henry D.J., Novak M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // *American Mineralogist*. 2011. V. 96. P. 895–913.
65. Hughes J.M., Ertl A., Dyar M.D., Grew E.S., Shearer C.K., Yates M.G., Guidotti C.V. Tetrahedrally coordinated boron in a tourmaline: boron – rich olenite from Stoffhuetten, Koralpe, Austria // *The Canadian Mineralogist*. 2000. Vol. 38. P. 861-868.
66. Ito T. & Sadanaga R. A Fourier analysis of the structure of tourmaline // *Acta Crystallographic*. 1951. Vol. 4. P. 385-390.
67. Kuzmin V.I., Dobrovolskaya I.V., Solntseva L.S. Tourmaline and its use in prospecting and appraisal work // M.: Nedra. 1979. 286 p.
68. Kuznetsova L.G., Sizykh Yu.I. On the nature of scapolite in rare-metal pegmatites of Sangilen // *Doklady RAN*. 2004. T.395. No. 5. S. 655-660.
69. Kuznetsova L.G., Prokofiev V.Yu. The role of fluids in the formation of lithium-rich aplites and pegmatites occurring in limestones // *Proceedings of the XIII International Conference on Thermobarogeochimistry and the IV APIFIS Symposium*. Moscow: IGEM RAN. 2008. V. 1. S. 102-105.
70. L.G. Kuznetsova, A.A. Zolotarev, O.V. Frank-Kamenetskaya, I.V. Rozhdestvenskaya, Yu.M. Bronzova, J. Spratte, and A. Ertl. veins with scapolite (Sangilen highlands, Tuva) // *ZRMO*. 2011. V. 140 (No. 1). pp. 102-116. [Translated version: Kuznetsova L.G., Zolotarev A.A., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Bronzova Y.M., Spratte J., Ertl A. Chemical composition and species attribution of tourmalines from a rare-metal pegmatite vein with scapolite, Sangilen upland, Tuva // *Geology of Ore deposits*. 2011 Vol. 53 (No. 8). P. 806-817].

71. Lussier A.J., Aguiar P.M., Michaelis V.K., Kroeker S., Herwig S., Abdu Y., Hawthorne F.C. Mushroom elbaite from the Kat Chay mine, Momeik, near Mogok, Myanmar: I. Crystal chemistry by SREF, EMPA, MAS NMR and Moessbauer spectroscopy // *Mineralogical Magazine*. 2008. Vol. 72. P. 747-761.
72. Lussier A.J., Abdu Y., Hawthorne F.C., Michaelis V.K., Aguiar P.M., Kroeker S. Oscillatory zoned liddicoatite from Anjanabonoina, central Madagascar. I. Crystal chemistry and structure by SREF and ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy // *Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. P. 63-88.
73. MacDonald D.J., Hawthorne F.C. Cu-bearing tourmaline from Paraiba, Brazil // *Acta Crystallographica*. 1995a. Vol. 51. P. 555-557.
74. MacDonald D.J., Hawthorne F.C., The crystal chemistry of Si-Al substitution in tourmaline // *Canadian Mineralogist*. 1995b. Vol. 33. P. 849-858.
75. Marshall H.R., Ertl A., Hughes J.M., McCammon C. Metamorphic Na- and OH-rich disordered dravite with tetrahedral boron, associated with omphacite from Syros, Greece; chemistry and structure // *European Journal of Mineralogy*. 2004. Vol. 16. P. 817-823.
76. Martí`nez-Alonso S., Rustad J.R., Goetz A.F.H. Ab initio quantum mechanical modeling of infrared vibrational frequencies of the OH group in dioctahedral phyllosilicates. Part II: main physical factors governing the OH vibrations // *American Mineralogist*. 2002. Vol. 87. P. 1224-1234.
77. Mashkovtsev R.I., Lebedev A.S. IR-spectroscopy of OH-groups in tourmaline // *Soviet Geol Geophys*. 1991. Vol. 32. P. 80-84.
78. Nikolskaya L.V., Samoilovich M.I. Optical spectra of tourmaline in the near infrared region (1000-2500 nm) // *Report of the Academy of Sciences of the USSR*. 1977. Vol. 232 (No. 5). pp. 1185-1188.
79. Novák M., Ertl A., Povondra P., Galiová M.V., Rossman G.R., Pristacz H., Prem M., Giester G., Gadas P., Škoda R. Darrellhenryite, Na(LiAl₂)Al₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH)₃O, a new mineral from the tourmaline supergroup // *American Mineralogist*. 2013. Vol. 98. P. 1886-1892.
80. Nuber B. & Schmetzer K. Structural refinement of liddicoatite // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1981. H5, P. 215-219.
81. Nuber B., Schmetzer K. Structural refinement of tsilaisite (manganese tourmaline) // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. 1984. P. 301-304.
82. Ovchinnikov N.O., Zolotarev A.A. Peculiarities of calculation of crystallochemical formulas of iron-containing tourmalines // *ZVMO*. 1997. No. 4. pp. 66-70.
83. Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals // *J Am Chem Soc*. 1929. Vol. 51. P. 1010-1026.
84. Pyatenko Yu.A. On a unified approach to the analysis of the local balance of valences in inorganic structures // *Crystallography*. 1974. Volume 17. No. 4. pp. 773-779.

85. Rossovsky L.N., Morozov S.A., Skrigitel A.M. Features of the formation of miarolitic pegmatites of the Eastern Pamir // *Izvestiya AN SSSR. Geological series*. 1991. No. 5. S. 92-103.
86. Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Shtukenberg A.G., Bannova I.I. Triclinic structure of a birefringent alum crystal // *Journal of Structural Chemistry*. 2001. V. 42. No. 4. S. 754-766.
87. Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Bronzova Yu.M., Bannova I.I. Refinement of the crystal structures of three fluorine-containing elbaïtes // *Crystallography*. 2005. V. 50. No. 6. S. 981-988. [Translated version: Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Bronzova Yu.M., Bannova I.I. Refinement of the crystal structures of three fluorine-bearing elbaïtes // *Crystallography Reports*. 2005. V. 50. No. 6. S. 907-913].
88. I.V. Rozhdestvenskaya, O.V. Frank-Kamenetskaya, L.G. Kuznetsova, I.I. Bannova, and Bronzova Yu.M. Refinement of the crystal structure of lithium-containing uvit // *Crystallography*. 2007. V. 52. No. 2. S. 227-231. [Translated version: Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Bannova I.I., Bronzova Yu.M., Kuznetsova L.G. Refinement of the crystal structure of Lithium-bearing Uvite // *Crystallography Reports*. 2007. V. 52. No. 2. S. 203-207].
89. Rozhdestvenskaya I.V., Bronzova Yu.M., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Kuznetsova L.G., Bannova I.I. Refinement of the crystal structure of calcium-lithium-aluminum tourmaline from a pegmatite vein of the Sangilen highland (Tuva) // *Crystallography*. 2008. V. 53 (No. 2). pp. 250-254. [Translated version: Rozhdestvenskaya I.V., Bronzova Yu.M., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A., Bannova I.I., Kuznetsova L.G. Refinement of the crystal structure of Calcium-Lithium-Aluminum tourmaline from the pegmatite vein in the Sangilen upland (Tuva republic) // *Crystallography Reports*. 2008. V. 53. No. 2. S. 223-227].
90. Sadarsanan K., Young R. Structural interactions of F, Cl and OH in apatites // *Acta Crystallographica*. B. 1978. Vol. 34. P. 1401-1407.
91. Schreyer W., Hughes J.M., Bernhardt H.-J., Kalt A., Prowatke S., Ertl A. Reexamination of olenite from the type locality: detection of boron in tetrahedral coordination // *European Journal of Mineralogy*. 2002. Vol. 14. P. 935-942.
92. Selway J.B., Novák M., Hawthorne F.C., Černý P., Ottolini L., Kyser T.K. Rossmanite, $\square[\text{LiAl}_2]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline: description and crystal structure // *American Mineralogist*. 1998. Vol. 83. P. 896-900.
93. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. Vol. 32. P. 751-767.
94. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for the Solutions and Refinement of Crystal Structures // University of Göttingen, Germany. 1997.

95. Shtukenberg A.G., Rozhdestvenskaya I.V., Popov D.Yu., Punin Yu.O. Kinetic ordering of atoms in sodium chlorate-bromate solid solutions // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177. P. 4732–4742.
96. Shtukenberg A.G., Popov D.Yu., Punin, Yu.O. Growth ordering and anomalous birefringence in ugrandite garnets // *Mineralogical Magazine*. 2005. Vol. 69. P. 537–550.
97. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-Kamenetskaya O.V. Kinetic ordering and the growth dissymmetrisation in crystalline solid solutions // *Russian Chemical Reviews*. 2006. Vol. 75. P. 1212–1236.
98. Shtukenberg A.G., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Bronzova J.M., Euler H., Kirfel A., Bannova I.I., and Zolotarev A.A. Symmetry and crystal structure of biaxial elbaite-liddicoatite tourmaline from the Transbaikalia region, Russia // *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. P. 675–686.
99. Skogby H., Bosi F., Lazor P. Short-range order in tourmaline: a vibrational spectroscopic approach to elbaite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012. Vol. 39. P.811–816.
100. Skrigitel A.M. Geological criteria for evaluating miarolitic pegmatites with precious stones in the Muzkol-Rangkul region of the Central Pamir // *Abstracts of the Second All-Union Gemological Conference*. Chernogolovka. 1989. S. 47-48.
101. Tatarsky V.B. *Crystal optics and immersion method* // M.: Nedra. 1965. 308 p.
102. Taylor M.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C. Local charge-compensation in hydroxyl-deficient uvite // *Canadian Mineralogist*. 1995. Vol. 33. P. 1215-1221.
103. Tippe A., Hamilton W.C. A neutron – diffraction study of the ferric tourmaline buergerite // *American Mineralogist*. 1971. Vol. 50. P. 101-113.
104. van Hinsberg V.J., Henry D.J., Marschall H.R. Tourmaline: an ideal indicator of its host environment // *Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. P. 1–16.
105. Vereshchagin O.S., Rozhdestvenskaya I.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zolotarev A.A. Ion substitutions and structural adjustment in Cr-bearing tourmalines // *European Journal of Mineralogy*. 2014. Vol. 26 (№ 2). P. 309-321.
106. Vereshchagin O.S., Khudoley A.K., Ershova V.B., Prokopiev A.V., Schneider G.V. Provenance of Jurassic-Cretaceous siliciclastic rocks from the northern Siberian Craton: an integrated heavy mineral study // *Journal of Geosciences*. 2018. Vol. 63. P. 199–213.
107. Vďačný M, Bacik P. Provenance of the Permian Malužiná Formation sandstones (Malé Karpaty Mountains, Western Carpathians): evidence of garnet and tourmaline mineral chemistry // *Geologica Carpathica*. 2015. Vol. 66 (2). P. 83-97.
108. Watenphul A., Schleter 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. Vol. 101. P. 970–985.
109. Wildner M., Andrut, M. The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part II. Single-crystal X-ray structures // *American Mineralogist*. 2001. Vol. 86. P. 1231–1251.
110. Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S. Pegmatites with gems of Central Transbaikalia // Novosibirsk: Nauka. 1992. 224 p.
111. Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S. Tourmaline deposits in Russia and Tajikistan // *Geology and geophysics*. Irkutsk. 1996. V. 37. No. 10. S. 36-50.
112. Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S., Shmakin B.M. Granite pegmatites, Volume 3. Mirolitic pegmatites. Novosibirsk: Science. 1999. 488 p.
113. Zagorsky V.E. Malkhan tourmaline deposit: types and nature of miarols // *Report of the Academy of Sciences*. 2010. No. 1. C. 81-84.
114. Zolotarev A.A. Jewelry and collection tourmaline from the Pamirs (crystal morphology, coloring, crystal chemistry) // *VMO Notes*. 1996. No. 4. S. 32-46.
115. Zolotarev A.A., Bulakh A.G. Rossmanite, deerite, elbaite and the 50% rule when choosing boundaries between mineral species among Li-Al-tourmalines // *ZVMO*. 1999. No. 2. p. 32-38.

APPENDIX 1

Crystal chemical characteristics of Li-Al-tourmalines

Table A1.1. Crystal chemical formulas of the structurally studied

Li-Al – tourmalines

Mineral name	Crystal chemical formula	[Li/Al] ^Y	R	References
1 Elbaite	(Na _{0.88} Ca _{0.13})(Al _{2.01} Li _{0.99})(Al _{5.76} Fe _{0.06} Mn _{0.06})(Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{1.83} O _{1.17})(O _{0.68} OH _{0.32})	0.49	0.032	Ito & Sadagana 1951
2 Elbaite	(Na _{0.69} Mn _{0.15} Ca _{0.14} K _{0.02} □ _{0.13})(Al _{1.59} Li _{1.26} Mn _{0.12} Fe ²⁺ _{0.03}) Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{2.49} O _{0.51})(F _{0.60} OH _{0.40})	0.79	0.042	Donnay et al. 1972
3 Al-rich elbaite	(Na _{0.37} Ca _{0.08} K _{0.01} □ _{0.54})(Al _{2.28} Li _{0.69} Mn _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{1.86} O _{1.14})(OH _{0.97} F _{0.03})	0.30	0.028	Gorskaya et al. 1982
4 Elbaite	(Na _{0.85} Ca _{0.04} □ _{0.11})(Al _{1.53} Mn _{0.93} Li _{0.42})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{2.9} O _{0.1})(O)	0.27	0.030	Nuber & Schmetzer 1984
5 Elbaite	(Na _{0.82} Ca _{0.01} □ _{0.17})(Al _{1.14} Li _{0.84} Fe ²⁺ _{0.84} Mn _{0.15} Fe ³⁺ _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.83} O _{0.17})	0.74	0.025	Gorskaya 1989
6 Elbaite	(Na _{0.66} Ca _{0.03} □ _{0.31})(Al _{1.50} Li _{1.02} Mn _{0.42} Fe ²⁺ _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{2.82} O _{0.18})(F _{0.62} OH _{0.34} O _{0.04})	0.68	0.023	Grice & Ercitis 1993
7 Elbaite	(Na _{0.85} Ca _{0.05} □ _{0.10})(Al _{1.50} Li _{1.14} Fe ²⁺ _{0.42} Mn _{0.21} Mg _{0.12})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH _{2.82} O _{0.18})(OH _{0.92} O _{0.08})	0.76	0.024	Belokoneva et al. 1993
8 Mn-bearing elbaite	(Na _{0.68} Ca _{0.20} □ _{0.12})(Al _{1.07} Li _{1.05} Mn ²⁺ _{0.84} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.83} Al _{0.17})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.66} OH _{0.34})	0.98	0.022	Burns et al. 1994
9	(Na _{0.74} Ca _{0.16} □ _{0.10})(Al _{1.02} Li _{1.04} Mn ²⁺ _{0.74} Fe _{0.16} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.88} Al _{0.12})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.64} OH _{0.36})	1.02	0.023	
10	(Na _{0.70} Ca _{0.15} □ _{0.15})(Al _{0.84} Li _{0.9} Fe _{0.66} Mn ²⁺ _{0.49} Ti ⁴⁺ _{0.11})Al ₆ (Si _{5.86} Al _{0.14})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.56} OH _{0.44})	1.07	0.024	
11	(Na _{0.78} Ca _{0.06} □ _{0.16})(Al _{1.11} Li _{1.04} Mn ²⁺ _{0.89} Ti ⁴⁺ _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.65} OH _{0.35})	0.94	0.025	
12	(Na _{0.75} Ca _{0.05} □ _{0.20})(Al _{1.07} Li _{0.99} Mn ²⁺ _{0.83} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.94} Al _{0.06})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.56} OH _{0.44})	0.93	0.023	
13	(Na _{0.78} Ca _{0.04} □ _{0.18})(Al _{1.05} Li _{1.00} Mn ²⁺ _{0.86} Fe _{0.05} Ti ⁴⁺ _{0.04})Al ₆ (Si _{5.99} Al _{0.01})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.68} OH _{0.32})	0.95	0.023	
14	(Na _{0.70} Ca _{0.08} □ _{0.22})(Al _{1.33} Li _{1.22} Fe _{0.30} Mn ²⁺ _{0.15})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.67} OH _{0.33})	0.92	0.020	
15	(Na _{0.49} Ca _{0.17} □ _{0.34})(Al _{1.61} Li _{1.34} Mn ²⁺ _{0.05})Al ₆ (Si _{5.90} Al _{0.10})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.52} OH _{0.48})	0.83	0.018	
16 Mn-bearing elbaite	(Na _{0.57} □ _{0.43})(Al _{1.66} Li _{1.20} Mn _{0.14})Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	0.72	0.022	McDonald et al. 1995
17	(Na _{0.57} □ _{0.43})(Al _{1.71} Li _{1.20} Mn _{0.10})Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	0.70	0.023	
18 Fluor-elbaite	(Na _{0.81} K _{0.01} Ca _{0.01})(Fe ²⁺ _{0.90} Al _{0.80} Li _{0.70} Mg _{0.61} Mn _{0.03} Ti _{0.06})Al ₆ (Si _{5.97} Al _{0.03})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH) _{0.42} F _{0.55} O _{0.03})	0.88	0.014	Camara et al. 2002
19 Elbaite	(Na _{0.84} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.12})(Al _{1.44} Mn _{0.93} Li _{0.54} Fe _{0.06} Ti _{0.03})Al ₆ (Si _{5.76} Al _{0.24})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.54} O _{0.46})	0.38	0.021	Ertl et al. 2004
20 Mn-bearing elbaite	(Na _{0.56} Ca _{0.13} □ _{0.32})(Al _{1.67} Li _{1.25} Fe ²⁺ _{0.04} Mn _{0.05})Al ₆ (Si _{5.91} B _{0.09})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH _{2.85} O _{0.15})(F _{0.51} OH _{0.49})	0.75	0.025	Bosi et al. 2005
21	(Na _{0.79} Ca _{0.02} K _{0.01} □ _{0.19})(Al _{1.27} Li _{0.85} Mn _{0.84} Ti _{0.04}) (Al _{5.95} Mn _{0.05})(Si _{5.97} Al _{0.02} B _{0.01})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.65} OH _{0.35})	0.69	0.024	
22	(Na _{0.78} Ca _{0.03} □ _{0.20})(Al _{1.26} Li _{0.78} Mn _{0.92} Ti _{0.03})(Al _{5.94} Mn _{0.06}) (Si _{5.92} Al _{0.05} B _{0.03})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.53} OH _{0.39} O _{0.08})	0.62	0.022	
23	(Na _{0.76} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.20})(Al _{1.24} Mn _{1.01} Li _{0.71} Ti _{0.04}) (Al _{5.93} Mn _{0.07})(Si _{5.95} Al _{0.05})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.54} OH _{0.39} O _{0.07})	0.56	0.025	
24	(Na _{0.74} Ca _{0.02} □ _{0.22})(Al _{1.30} Mn _{1.08} Li _{0.57} Ti _{0.04})(Al _{5.92} Mn _{0.08}) (Si _{5.92} Al _{0.08})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.43} OH _{0.38} O _{0.19})	0.44	0.021	
25	(Na _{0.69} Ca _{0.03} □ _{0.28})(Al _{1.32} Mn _{1.20} Li _{0.45} Ti _{0.04})(Al _{5.90} Mn _{0.10})	0.36	0.022	

		$(\text{Si}_{5.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.39}\text{O}_{0.36}\text{OH}_{0.25})$			
26		$(\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.02}\text{K}_{0.01}\square_{0.30})(\text{Al}_{1.30}\text{Mn}_{1.21}\text{Li}_{0.45}\text{Ti}_{0.04})$ $(\text{Al}_{5.90}\text{Mn}_{0.10})(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.08})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ $(\text{F}_{0.41}\text{OH}_{0.39}\text{O}_{0.20})$	0.35	0.022	
27	Fluor-elbaite	$(\text{Na}_{0.67}\square_{0.33})(\text{Al}_{1.51}\text{Li}_{1.25}\text{Fe}^{2+}_{0.19}\text{Mn}_{0.04})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.96}\text{B}_{0.04})\text{O}_{18}$ $(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.63}\text{O}_{0.37})$	0.83	0.024	Bosi et al. 2005
28		$(\text{Na}_{0.63}\square_{0.37})(\text{Al}_{1.46}\text{Li}_{1.28}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Mn}_{0.10}\text{Mg}_{0.04})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.97}\text{B}_{0.03})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.51}\text{O}_{0.49})$	0.88	0.022	
29		$(\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.30})(\text{Al}_{1.37}\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.11})$ $(\text{Al}_{5.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.52}\text{O}_{0.48})$	0.82	0.026	
30	Elbaite	$(\text{Na}_{0.53}\text{Ca}_{0.09}\square_{0.38})(\text{Al}_{2.00}\text{Li}_{0.90}\text{Mn}^{2+}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.01})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3$ $(\text{Si}_{5.61}\text{B}_{0.39})\text{O}_{18}(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.60}\text{O}_{0.40})$	0.45	0.017	Ertl et al. 2008
31	Elbaite	$(\text{Na}_{0.63}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.34})(\text{Al}_{1.67}\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.13}\text{Fe}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.81}\text{B}_{0.19})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.79}\text{F}_{0.21})$	0.70	0.019	Lussier et al. 2008
32		$(\text{Na}_{0.65}\text{Ca}_{0.07}\square_{0.28})(\text{Al}_{1.42}\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.43}\text{Ti}_{0.08}\text{Fe}_{0.07})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.62}\text{B}_{0.38})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.90}\text{F}_{0.10})$	0.70	0.032	
33		$(\text{Na}_{0.64}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.33})(\text{Al}_{1.48}\text{Li}_{1.00}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}_{0.06}\text{Ti}_{0.04})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.72}\text{B}_{0.28})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$	0.68	0.033	
34	Fluor-elbaite	$(\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.07}\text{K}_{0.01}\square_{0.16})(\text{Al}_{1.14}\text{Mn}_{0.50}\text{Li}_{0.49}\text{Fe}^{2+}_{0.45}$ $\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Zn}_{0.09}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.21})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.77}\text{Al}_{0.20}\text{B}_{0.03})\text{O}_{18}$ $(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.26}\text{O}_{0.05})$	0.43	0.015	Ertl et al. 2010
35		$(\text{Na}_{0.74}\text{Ca}_{0.12}\square_{0.14})(\text{Al}_{1.30}\text{Mn}_{0.80}\text{Li}_{0.67}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Fe}^{2+}_{0.01}$ $\text{Ti}_{0.01}\square_{0.19})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.78}\text{Al}_{0.17}\text{B}_{0.05})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ $(\text{F}_{0.77}\text{OH}_{0.19}\text{O}_{0.04})$	0.52	0.017	
36		$(\text{Na}_{0.51}\text{Ca}_{0.16}\square_{0.33})(\text{Al}_{1.80}\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{0.01}\square_{0.11})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.77}\text{B}_{0.23})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.58}\text{OH}_{0.32}\text{O}_{0.10})$	0.60	0.015	
37		$(\text{Na}_{0.51}\text{Ca}_{0.19}\square_{0.30})(\text{Al}_{1.62}\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\square_{0.15})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.89}\text{B}_{0.11})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.66}\text{OH}_{0.34})$	0.70	0.013	
38		$(\text{Na}_{0.59}\text{Ca}_{0.28}\square_{0.13})(\text{Al}_{1.38}\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}^{2+}_{0.21}\text{Ti}_{0.02}\square_{0.21})$ $(\text{Al}_{5.92}\text{Mg}_{0.08})(\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.08}\text{B}_{0.07})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3$ $(\text{F}_{0.79}\text{OH}_{0.21})$	0.66	0.018	
39		$(\text{Na}_{0.53}\text{Ca}_{0.1}\square_{0.37})(\text{Al}_{1.80}\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.02}\square_{0.13})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.77}\text{B}_{0.23})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.54}\text{F}_{0.46})$	0.58	0.013	
40	Elbaite	$(\text{Na}_{0.73}\text{Ca}_{0.06}\square_{0.21})(\text{Al}_{1.24}\text{Li}_{1.02}\text{Fe}_{0.41}\text{Mn}_{0.18}\text{Mg}_{0.07})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.54}\text{OH}_{0.46})$	0.82	0.025	Gatta et al. 2012
41	Fluor-elbaite	$(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.14})(\text{Al}_{1.35}\text{Li}_{0.78}\text{Mn}_{0.65}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.21})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.04}\text{B}_{0.04})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.81}\text{OH}_{0.19})$	0.58	0.017	Ertl et al. 2012
42		$(\text{Na}_{0.89}\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.01}\square_{0.05})(\text{Al}_{1.15}\text{Li}_{0.59}\text{Fe}^{2+}_{0.56}\text{Mn}_{0.48}\text{Ti}_{0.04})$ $\text{Al}_6(\text{Si}_{5.87}\text{Al}_{0.07}\text{B}_{0.06})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.79}\text{O}_{0.18}\text{OH}_{0.03})$	0.51	0.018	
43		$(\text{Na}_{0.76}\text{Ca}_{0.12}\square_{0.12})(\text{Al}_{1.52}\text{Li}_{0.69}\text{Mn}_{0.43}\text{Fe}^{2+}_{0.09}\square_{0.27})$ $(\text{Al}_{5.98}\text{Ti}_{0.02})(\text{Si}_{5.71}\text{B}_{0.29})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	0.45	0.018	
44	Fluor-elbaite	$(\text{Na}_{0.78}\text{Ca}_{0.06}\text{K}_{0.01}\square_{0.15})(\text{Al}_{1.15}\text{Li}_{1.02}\text{Fe}^{2+}_{0.46}\text{Mn}^{2+}_{0.28}\text{Zn}_{0.03})$ $\text{Al}_6(\text{Si}_{6.02}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.76}\text{OH}_{0.24})$	0.89	0.015	Bosi et al. 2013
45		$(\text{Na}_{0.83}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.15})(\text{Al}_{1.20}\text{Fe}^{2+}_{0.91}\text{Li}_{0.74}\text{Mn}^{2+}_{0.09}\text{Zn}_{0.06})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.94}\square_{0.06}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.70}\text{OH}_{0.19}\text{O}_{0.11})$	0.62	0.018	
46	Darrellhenryite	$(\text{Na}_{0.58}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.41})(\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{1.95})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3$ $(\text{OH})_3(\text{O}_{0.66}\text{F}_{0.34})$	0.54	0.021	Novak et al. 2013
47	Enriched with boron olenite	$(\text{Na}_{0.43}\text{Ca}_{0.24}\square_{0.33})(\text{Al}_{2.43}\text{Li}_{0.33}\square_{0.28})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{4.87}\text{B}_{1.23})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.64}\text{OH}_{0.36})$	0.14	0.018	Ertl et al. 1997
48	Enriched with boron olenite	$(\text{Na}_{0.40}\text{Ca}_{0.29}\square_{0.31})(\text{Al}_{2.42}\text{Li}_{0.36}\square_{0.22})(\text{Al}_{5.92}\square_{0.08})$ $(\text{Si}_{4.85}\text{B}_{1.06}\text{Al}_{0.08})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.63}\text{OH}_{0.31}\text{F}_{0.06})$	0.15	0.014	Hughes et al. 2000
49	Olenite	$(\text{Na}_{0.54}\text{Ca}_{0.02}\square_{0.44})(\text{Al}_{2.07}\text{Li}_{0.63}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}_{0.04}\square_{0.17})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.45}\text{B}_{0.40}\text{Al}_{0.14})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.83}\text{F}_{0.16}\text{O}_{0.01})$	0.30	0.014	Schreyer et al. 2002
50	Enriched with manganese olenite	$(\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.19})(\text{Al}_{1.28}\text{Mn}^{2+}_{1.21}\text{Li}_{0.37}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\square_{0.12})\text{Al}_6$ $(\text{Si}_{5.80}\text{Al}_{0.20})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.43}\text{O}_{0.32}\text{OH}_{0.25})$	0.30	0.036	Ertl et al. 2003
51		$(\text{Na}_{0.77}\text{Ca}_{0.03}\square_{0.20})(\text{Al}_{1.23}\text{Mn}^{2+}_{1.14}\text{Li}_{0.48}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\square_{0.12})$ $\text{Al}_6(\text{Si}_{5.83}\text{Al}_{0.17})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.48}\text{OH}_{0.33}\text{O}_{0.19})$	0.40	0.025	
52	Mg - bearing olenite	$(\text{Na}_{0.64}\text{Ca}_{0.11}\text{K}_{0.02}\square_{0.23})(\text{Al}_{1.58}\text{Mg}_{0.91}\text{Fe}^{2+}_{0.41}\text{Ti}_{0.10})$ $(\text{Al}_{4.90}\text{Mg}_{1.10})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.90}\text{OH}_{0.07}\text{F}_{0.03})$	no	0.014	Ertl et al. 2003
53		$(\text{Na}_{0.71}\text{Ca}_{0.10}\text{K}_{0.01}\square_{0.18})(\text{Al}_{1.42}\text{Mg}_{1.10}\text{Fe}^{2+}_{0.39}\text{Ti}_{0.09})(\text{Al}_{4.94}$ $\text{Mg}_{1.06})(\text{Si}_{5.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.92}\text{OH}_{0.05}\text{F}_{0.03})$		0.014	

54	Fe – rich olenite	$(\text{Na}_{0.52}\text{Ca}_{0.01}\square_{0.47})(\text{Al}_{1.62}\text{Fe}^{2+}_{0.83}\text{Mn}^{2+}_{0.42}\text{Li}_{0.05}\text{Ti}^{4+}_{0.03}\square_{0.05})(\text{Al}_{5.87}\text{Mg}_{0.13})(\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.17}\text{Fe}^{3+}_{0.10})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.54}\text{OH}_{0.32}\text{F}_{0.14})$	0.03	0.031	Ertl et al. 2004
55	Mn – rich olenite	$(\text{Na}_{0.84}\text{Ca}_{0.03}\text{K}_{0.01}\square_{0.12})(\text{Al}_{1.33}\text{Mn}^{2+}_{0.86}\text{Li}_{0.51}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.02}\square_{0.22})\text{Al}_{6.00}(\text{Si}_{5.74}\text{Al}_{0.26})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.54}\text{OH}_{0.37}\text{O}_{0.09})$	0.38	0.021	Ertl et al. 2004
56	Fe - bearing olenite	$(\text{Na}_{0.54}\text{Ca}_{0.14}\text{K}_{0.01}\square_{0.31})(\text{Al}_{2.15}\text{Fe}^{2+}_{0.78}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Ti}^{4+}_{0.01})(\text{Al}_{5.90}\text{Mg}_{0.10})(\text{Si}_{5.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{2.49}\text{O}_{0.51})(\text{O}_{0.99}\text{F}_{0.01})$	no	0.017	Cempirek et al. 2006
57	Li - bearing olenite	$(\text{Na}_{0.55}\text{Ca}_{0.08}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.36})(\text{Al}_{2.13}\text{Li}_{0.75}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\square_{0.11})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.34}\text{B}_{0.66})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.50}\text{O}_{0.26}\text{F}_{0.24})$	0.35	0.017	Ertl et al. 2007
58	«Liddicoatite»	$(\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.27})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.13}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.03})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{6.02}\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{F}_{0.87}\text{OH}_{0.86}\text{O}_{0.27})$	1.40	0.025	Dunn et al. 1977
59	«Liddicoatite»	$(\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.27})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.13}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.03})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{6.02}\text{O}_{18})(\text{OH})_3(\text{F}_{0.87}\text{OH}_{0.86}\text{O}_{0.27})$	1.41	0.033	Nuber & Schmetzer 1981
60	«Liddicoatite»	$(\text{Ca}_{0.48}\text{Na}_{0.41}\square_{0.11})(\text{Li}_{1.20}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}_{0.61})(\text{Al}_{5.94}\square_{0.06})(\text{Si}_{5.88}\square_{0.12}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.63}\square_{0.37})$	1.01	0.021	Aurisicchio et al. 1999
61		$(\text{Ca}_{0.48}\text{Na}_{0.41}\square_{0.11})(\text{Li}_{1.23}\text{Al}_{1.21}\text{Mn}_{0.61})(\text{Al}_{5.88}\square_{0.12})(\text{Si}_{5.88}\square_{0.12}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.60}\square_{0.40})$	1.02	0.025	
62	Fluor-liddicoatite	$(\text{Ca}_{0.57}\text{Na}_{0.29}\square_{0.14})(\text{Al}_{1.41}\text{Li}_{1.33}\text{Mn}^{2+}_{0.07}\square_{0.19})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.86}\text{B}_{0.14})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.76}\text{OH}_{0.24})$	0.94	0.017	Ertl et al. 2006
63		$(\text{Ca}_{0.50}\text{Na}_{0.34}\square_{0.16})(\text{Al}_{1.55}\text{Li}_{1.15}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.02}\square_{0.23})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.73}\text{B}_{0.27})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.56}\text{OH}_{0.44})$	0.74	0.015	
64		$(\text{Ca}_{0.41}\text{Na}_{0.10}\square_{0.18})(\text{Al}_{1.62}\text{Li}_{1.09}\text{Mn}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\square_{0.23})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.69}\text{B}_{0.31})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.51}\text{OH}_{0.49})$	0.67	0.013	
65		$(\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.30}\square_{0.24})(\text{Al}_{1.82}\text{Li}_{0.89}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\square_{0.27})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.56}\text{B}_{0.44})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.50}\text{F}_{0.50})$	0.49	0.013	
66	Fluor-liddicoatite	$(\text{Ca}_{0.49}\text{Na}_{0.44}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.29}\text{Al}_{1.24}\text{Mn}^{2+}_{0.36}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$	1.04	0.018	Lussier et al. 2011
67		$(\text{Ca}_{0.56}\text{Na}_{0.35}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.46}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.11})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	1.22	0.017	
68		$(\text{Ca}_{0.52}\text{Na}_{0.39}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.07})(\text{Li}_{1.40}\text{Al}_{1.17}\text{Mn}^{2+}_{0.23}\text{Mg}_{0.10}\text{Fe}^{2+}_{0.10})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.59}\text{OH}_{0.41})$	1.19	0.018	
69		$(\text{Ca}_{0.63}\text{Na}_{0.30}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.58}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.21}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.70}\text{OH}_{0.30})$	1.33	0.017	
70		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.29}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.61}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.18}\text{Fe}^{2+}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.70}\text{OH}_{0.30})$	1.34	0.017	
71		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.22}\text{Mn}^{2+}_{0.14}\text{Fe}^{2+}_{0.05})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$	1.30	0.016	
72		$(\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.29}\text{Al}_{1.17}\text{Mn}^{2+}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.68}\text{OH}_{0.32})$	1.10	0.017	
73		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.02}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.59}\text{Al}_{1.22}\text{Mn}^{2+}_{0.14}\text{Fe}^{2+}_{0.05})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$	1.14	0.017	
74		$(\text{Ca}_{0.44}\text{Na}_{0.47}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.28}\text{Al}_{1.17}\text{Mn}^{2+}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.68}\text{OH}_{0.32})$	1.23	0.020	
75		$(\text{Ca}_{0.51}\text{Na}_{0.41}\text{Pb}_{0.03}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.36}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.42}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.75}\text{OH}_{0.25})$	1.34	0.022	
76		$(\text{Ca}_{0.58}\text{Na}_{0.35}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.49}\text{Al}_{1.21}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.65}\text{OH}_{0.35})$	1.26	0.014	
77		$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.23}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.68}\text{Al}_{1.26}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.67}\text{OH}_{0.33})$	1.20	0.016	
78		$(\text{Ca}_{0.69}\text{Na}_{0.25}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.62}\text{Al}_{1.29}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.04})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	1.20	0.016	
79		$(\text{Ca}_{0.65}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.56}\text{Al}_{1.34}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$	1.25	0.017	
80		$(\text{Ca}_{0.69}\text{Na}_{0.24}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.05})(\text{Li}_{1.60}\text{Al}_{1.34}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mn}^{2+}_{0.03})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.73}\text{OH}_{0.27})$	1.23	0.017	
81		$(\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.57}\text{Al}_{1.25}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.13}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.67}\text{OH}_{0.33})$	1.25	0.016	

82		$(\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.25}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.63}\text{Al}_{1.24}\text{Mg}_{0.03}\text{Mn}^{2+}_{0.04}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.64}\text{OH}_{0.36})$	1.32	0.030	
83		$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.24}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.57}\text{Al}_{1.32}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.06})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.68}\text{OH}_{0.32})$	1.19	0.015	
84		$(\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.24}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.07})(\text{Li}_{1.62}\text{Al}_{1.29}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{2+}_{0.04})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.71}\text{OH}_{0.29})$	1.25	0.016	
85		$(\text{Ca}_{0.61}\text{Na}_{0.32}\text{Pb}_{0.01})(\text{Li}_{1.61}\text{Al}_{1.14}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.63}\text{OH}_{0.37})$	1.42	0.018	
86		$(\text{Ca}_{0.66}\text{Na}_{0.27}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.06})(\text{Li}_{1.65}\text{Al}_{1.19}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Fe}^{2+}_{0.09}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.56}\text{F}_{0.43})$	1.35	0.018	
87		$(\text{Ca}_{0.61}\text{Na}_{0.31}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.07})(\text{Li}_{1.48}\text{Al}_{1.27}\text{Fe}^{2+}_{0.16}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.63}\text{OH}_{0.37})$	1.17	0.017	
88		$(\text{Ca}_{0.63}\text{Na}_{0.34}\text{Pb}_{0.01}\square_{0.02})(\text{Li}_{1.52}\text{Al}_{1.20}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	1.27	0.015	
89	Rossmannite	$(\square_{0.57}\text{Na}_{0.43})(\text{Li}_{0.71}\text{Al}_{2.17})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.92}\square_{0.08})\text{O}_{18}(\text{B}_{2.92}\square_{0.08}\text{O}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.10}\text{OH}_{0.83}\text{O}_{0.07})$	0.33	0.017	Selwey et al. 1998
90	Mn - bearing «oxy-rossmanite»	$(\square_{0.53}\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.01})(\text{Al}_{2.37}\text{Li}_{0.33}\text{Mn}^{2+}_{0.25}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Ti}^{4+}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.47}\text{Al}_{0.28}\text{B}_{0.25})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{2.85}\text{O}_{0.15})(\text{O}_{0.86}\text{OH}_{0.10}\text{F}_{0.04})$	0.139	0.017	Ertl et al. 2005
91		$(\square_{0.53}\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.01})(\text{Al}_{2.37}\text{Li}_{0.32}\text{Mn}^{2+}_{0.28}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Ti}^{4+}_{0.01})\text{Al}_6(\text{Si}_{5.51}\text{Al}_{0.25}\text{B}_{0.24})\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}_{2.80}\text{O}_{0.20})(\text{O}_{0.86}\text{OH}_{0.10}\text{F}_{0.04})$	0.136	0.017	
Mineral name		Crystal chemical formula	[Li/Mg]^Y	R	References
92	Feruvite	$(\text{Ca}_{0.62}\text{Na}_{0.39}\square_{0.01})(\text{Fe}^{2+}_{1.53}\text{Mg}_{1.21}\text{Ti}^{4+}_{0.29}\text{Mn}_{0.01})(\text{Al}_{4.72}\text{Mg}_{0.82}\text{Fe}^{3+}_{0.34}\text{Fe}^{2+}_{0.12})_6(\text{Si}_{5.83}\text{Al}_{0.10})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$	no	0.016	Grice & Robinson 1989
93	Feruvite	$(\text{Ca}_{0.62}\text{Na}_{0.40})(\text{Fe}^{2+}_{1.26}\text{Mg}_{1.21}\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Al}_{0.08}\text{Mn}_{0.01})(\text{Al}_{4.72}\text{Mg}_{0.82}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Ti}^{4+}_{0.18})_6(\text{Si}_{5.77}\text{B}_{0.12}\text{Ti}^{4+}_{0.10})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}_{0.60}\square_{0.40})$	no	0.016	Grice & Ercitis 1993
94	Fluor-uvite	$(\text{Ca}_{0.54}\text{Na}_{0.42}\square_{0.04})(\text{Mg}_{3.01}\text{Li}_{0.01})(\text{Al}_{5.46}\text{Mg}_{0.50}\text{Ti}^{4+}_{0.05})_6(\text{Si}_{5.99}\text{Ti}^{4+}_{0.01})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.62}\text{OH}_{0.33}\text{O}_{0.05})$	0.003	0.018	
95	Uvite	$(\text{Ca}_{0.43}\text{Na}_{0.40}\square_{0.17})(\text{Mg}_{1.70}\text{Al}_{1.28}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.16}\text{Mg}_{0.78}\text{Cr}_{0.06})_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.69}\text{OH}_{0.31})$	no	0.018	Taylor et al. 1995
96	V - bearing fluor-uvite	$(\text{Ca}_{0.81}\text{Na}_{0.17}\square_{0.02})(\text{Mg}_{2.92}\text{V}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{Li}_{0.02})(\text{Al}_{5.33}\text{Mg}_{0.67})_6(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.97}\text{OH}_{0.03})$	0.007	0.025	McDonald & Hawthorne 1995
97		$(\text{Ca}_{0.76}\text{Na}_{0.23}\square_{0.01})(\text{Mg}_{2.88}\text{V}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{Li}_{0.02})(\text{Al}_{5.33}\text{Mg}_{0.67})_6(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.97}\text{OH}_{0.03})$	0.007	0.022	
98		$(\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.29}\square_{0.01})(\text{Mg}_{2.84}\text{Li}_{0.08}\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.03}\text{Cr}_{0.01})(\text{Al}_{5.55}\text{Mg}_{0.45})_6(\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.27})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.84}\text{OH}_{0.16})$	0.028	0.021	
99		$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.21}\square_{0.02})(\text{Mg}_{2.79}\text{Li}_{0.11}\text{V}_{0.06}\text{Ti}_{0.03})(\text{Al}_{5.68}\text{Mg}_{0.32})_6(\text{Si}_{5.55}\text{Al}_{0.45})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.74}\text{OH}_{0.26})$	0.039	0.020	
100		$(\text{Ca}_{0.60}\text{Na}_{0.37}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.77}\text{V}_{0.11}\text{Li}_{0.09}\text{Ti}_{0.02}\text{Cr}_{0.01})(\text{Al}_{5.57}\text{Mg}_{0.43})_6(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.78}\text{OH}_{0.22})$	0.032	0.022	
101		$(\text{Ca}_{0.72}\text{Na}_{0.26}\square_{0.02})(\text{Mg}_{2.69}\text{V}_{0.20}\text{Li}_{0.06}\text{Ti}_{0.03}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.50}\text{Mg}_{0.50})_6(\text{Si}_{5.58}\text{Al}_{0.42})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.92}\text{OH}_{0.08})$	0.022	0.025	
102		$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.20}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.74}\text{V}_{0.13}\text{Li}_{0.08}\text{Ti}_{0.04}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.60}\text{Mg}_{0.40})_6(\text{Si}_{5.51}\text{Al}_{0.49})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.81}\text{OH}_{0.19})$	0.029	0.023	
103		$(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.20}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.78}\text{V}_{0.12}\text{Li}_{0.06}\text{Ti}_{0.04}\text{Cr}_{0.01})(\text{Al}_{5.49}\text{Mg}_{0.51})_6(\text{Si}_{5.63}\text{Al}_{0.38})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.81}\text{OH}_{0.19})$	0.022	0.020	
104		$(\text{Ca}_{0.75}\text{Na}_{0.22}\square_{0.03})(\text{Mg}_{2.73}\text{V}_{0.16}\text{Li}_{0.07}\text{Ti}_{0.03}\text{Cr}_{0.02})(\text{Al}_{5.52}\text{Mg}_{0.48})_6(\text{Si}_{5.60}\text{Al}_{0.40})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{F}_{0.85}\text{OH}_{0.15})$	0.026	0.020	
105	Feruvite	$(\text{Ca}_{0.48}\text{Na}_{0.49}\text{K}_{0.01}\square_{0.02})(\text{Mg}_{1.35}\text{Fe}^{2+}_{0.94}\text{Fe}^{3+}_{0.49}\text{Ti}_{0.20})(\text{Al}_{4.58}\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}^{3+}_{0.62})_6(\text{Si}_{5.99}\text{Al}_{0.01})_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{O}_{0.64}\text{OH}_{0.18}\text{F}_{0.18})$	no	0.013	Camara et al. 2002

Table A1.2. Main structural parameters of Li-Al – tourmalines

Sam ple	Structural parameters, Å								References	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>X-O_{av}</i>	<i>Y-O_{av}</i>	<i>Z-O_{av}</i>	<i>B-O_{av}</i>	<i>T-O_{av}</i>	<i>Y-O_{av} / Z-O_{av}</i>		
1	16.000(2)	7.170(1)	2.712	2.002	1.972	no	1.663	1.02	Ito & Sadagana 1951	
2	15.838(2)	7.103(1)	2.670	2.018	1.905	no	1.617	1.06	Donnay et al. 1972	
3	15.803(1)	7.086(1)	2.677	1.969	1.898	1.373	1.619	1.04	Gorskaya et al. 1982	
4	15.916(2)	7.130(1)	2.676	2.040	1.909	1.372	1.620	1.07	Nuber & Schmetzer 1984	
5	15.901(2)	7.121(1)	2.680	2.061	1.907	no	1.620	1.08	Gorskaya 1989	
6	15.846(1)	7.119(1)	2.670	1.980	1.895	no	1.616	1.04	Grice & Ercitis 1993	
7	15.887(2)	7.150(1)	2.670	2.055	1.910	no	1.617	1.08	Belokoneva et al. 1993	
8	15.932(2)	7.135(1)	2.666	2.045	1.910	1.374	1.625	1.07	Burns et al. 1994	
9	15.928(1)	7.137(2)	2.669	2.046	1.909	1.375	1.623	1.07		
10	15.938(7)	7.133(5)	2.675	2.048	1.908	1.374	1.624	1.07		
11	15.872(2)	7.138(4)	2.668	2.040	1.905	1.371	1.619	1.07		
12	15.882(7)	7.123(5)	2.668	2.036	1.904	1.389	1.618	1.07		
13	15.926(7)	7.106(4)	2.674	2.043	1.906	1.375	1.620	1.07		
14	15.802(3)	7.121(1)	2.664	2.014	1.902	1.369	1.615	1.06		
15	15.854(2)	7.106(1)	2.667	2.003	1.908	1.377	1.621	1.05		
16	15.818(2)	7.087(1)	2.602	1.992	1.904	1.370	1.617	1.05		McDonald et al. 1995
17	15.805(2)	7.084(1)	2.603	1.988	1.903	1.370	1.616	1.04		Camara et al. 2002
18	15.921(3)	7.137(2)	2.679	2.036	1.911	1.376	1.619	1.07		
19	15.9158(2)	7.1201(1)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07	Ertl et al. 2004	
20	15.8232(7)	7.0960(4)	2.666	1.996	1.906	1.374	1.616	1.05	Bosi et al. 2005	
21	15.9055(6)	7.1270(3)	2.674	2.035	1.908	1.375	1.619	1.07		
22	15.9137(6)	7.1302(3)	2.675	2.038	1.909	1.376	1.620	1.07		
23	15.9243(5)	7.1323(3)	2.676	2.040	1.909	1.376	1.620	1.07		
24	15.9303(6)	7.1341(3)	2.682	2.039	1.910	1.376	1.621	1.07		
25	15.9398(6)	7.1363(3)	2.685	2.041	1.911	1.376	1.620	1.07		
26	15.9461(5)	7.1380(3)	2.688	2.042	1.911	1.376	1.621	1.07		
27	15.8468(6)	7.1058(3)	2.670	2.007	1.907	1.375	1.617	1.05		Bosi et al. 2005
28	15.8528(8)	7.1083(5)	2.671	2.011	1.906	1.376	1.617	1.06		
29	15.8801(6)	7.1169(3)	2.671	2.023	1.907	1.376	1.619	1.06		
30	15.777(1)	7.086(1)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07	Ertl et al. 2008	
31	15.8063(16)	7.0923(7)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07	Lussier et al. 2008	
32	15.8402(16)	7.1015(13)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
33	15.8375(18)	7.0996(10)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
34	15.9224(3)	7.1250(3)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		Ertl et al. 2010
35	15.9096(3)	7.1235(2)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
36	15.8304(3)	7.0968(3)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
37	15.8405(3)	7.1016(2)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
38	15.8775(3)	7.1169(3)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
39	15.8111(4)	7.0892(4)	2.677	2.032	1.907	1.375	1.622	1.07		
40	15.8560(3)	7.1079(1)	2.674	2.011	1.907	1.372	1.618	1.05	Gatta et al. 2012	
41	15.8887(2)	7.1202(1)	2.670	2.007	1.907	1.375	1.617	1.05	Ertl et al. 2012	
42	15.9107(1)	7.1267(1)	2.671	2.011	1.906	1.376	1.617	1.06		
43	15.8430(1)	7.1051(1)	2.671	2.023	1.907	1.376	1.619	1.06		
44	15.8933(2)	7.1222(1)	2.671	2.030	1.908	1.377	1.619	1.06		

45	15.9083(6)	7.1229(3)	2.677	2.036	1.907	1.379	1.620	1.07	Bosi et al. 2013
46	15.809(2)	7.089(1)	2.674	1.984	1.906	1.373	1.616	1.04	Novak et al. 2013
47	15.7395(2)	7.0656(2)	2.652	1.957	1.905	1.372	1.610	1.03	Ertl et al. 1997
48	15.731(3)	7.0638(9)	2.647	1.957	1.902	1.371	1.609	1.03	Hughes et al. 2000
49	15.792(1)	7.0878(1)	2.676	1.969	1.906	1.372	1.617	1.03	Schreyer et al. 2002
50	15.9466(3)	7.1384(3)	2.683	2.050	1.908	1.374	1.624	1.07	Ertl et al. 2003
51	15.941(1)	7.136(1)	2.684	2.045	1.910	1.376	1.622	1.07	
52	15.9238(4)	7.1822(2)	2.682	2.010	1.926	1.374	1.620	1.04	Ertl et al. 2003
53	15.9149(3)	7.1757(2)	2.682	2.006	1.926	1.373	1.619	1.04	
54	15.938(1)	7.136(1)	2.754	2.019	1.913	1.374	1.624	1.06	Ertl et al. 2004
55	15.9158(1)	7.1201(1)	2.754	2.019	1.913	1.374	1.624	1.06	Ertl et al. 2004
56	15.8838(3)	7.1056(2)	2.686	1.992	1.910	1.373	1.626	1.04	Cempirek et al. 2006
57	15.938(1)	7.136(1)	2.754	2.019	1.913	1.374	1.624	1.06	Ertl et al. 2007
58	15.867(4)	7.135(4)	2.645	2.045	1.906	1.372	1.620	1.07	Dunn et al. 1977
59	15.875(1)	7.126(1)	2.646	2.044	1.908	1.378	1.620	1.07	Nuber & Schmetzer 1981
60	15.880(1)	7.118(1)	2.645	2.045	1.906	1.372	1.620	1.07	Auricchio et al. 1999
61	15.882(2)	7.115(1)	2.644	2.043	1.907	1.374	1.619	1.07	
62	15.8322(3)	7.1034(3)	2.649	2.020	1.904	1.376	1.618	1.06	Ertl et al. 2006
63	15.8204(3)	7.0955(2)	2.639	2.011	1.904	1.374	1.617	1.06	
64	15.8119(3)	7.0925(2)	2.644	2.004	1.904	1.374	1.616	1.05	
65	15.8095(9)	7.0941(8)	2.652	1.996	1.906	1.375	1.614	1.05	
66	15.8636(16)	7.1119(9)	2.641	2.037	1.905	1.377	1.617	1.07	
67	15.8529(13)	7.1101(8)	2.635	2.033	1.905	1.377	1.617	1.07	
68	15.8548(14)	7.1099(8)	2.638	2.032	1.905	1.376	1.617	1.07	Lussier et al. 2011
69	15.8456(12)	7.1066(7)	2.633	2.032	1.905	1.377	1.617	1.07	
70	15.8418(17)	7.1044(10)	2.632	2.032	1.904	1.377	1.617	1.07	
71	15.8363(15)	7.1040(9)	2.629	2.030	1.904	1.375	1.617	1.07	
72	15.8675(13)	7.1135(8)	2.644	2.041	1.905	1.376	1.618	1.07	
73	15.853(7)	7.120(4)	2.640	2.037	1.905	1.377	1.618	1.07	
74	15.8449(15)	7.1053(9)	2.636	2.029	1.905	1.376	1.617	1.07	
75	15.8248(16)	7.0993(9)	2.627	2.025	1.905	1.376	1.615	1.06	
76	15.8307(10)	7.1013(6)	2.626	2.026	1.904	1.377	1.617	1.06	
77	15.8337(12)	7.1023(7)	2.629	2.026	1.904	1.376	1.617	1.06	
78	15.8293(11)	7.1003(6)	2.626	2.025	1.904	1.376	1.617	1.06	
79	15.8343(11)	7.1012(7)	2.628	2.026	1.905	1.378	1.617	1.06	
80	15.8303(11)	7.1017(6)	2.625	2.026	1.904	1.376	1.617	1.06	
81	15.8399(11)	7.1030(6)	2.631	2.026	1.905	1.378	1.617	1.06	
82	15.8306(16)	7.0999(9)	2.626	2.024	1.904	1.375	1.617	1.06	
83	15.8299(13)	7.1009(7)	2.626	2.026	1.904	1.377	1.617	1.06	
84	15.8286(14)	7.1012(8)	2.627	2.026	1.904	1.375	1.617	1.06	
85	15.8438(14)	7.1043(8)	2.630	2.030	1.905	1.378	1.617	1.07	
86	15.8368(11)	7.1014(6)	2.629	2.028	1.904	1.377	1.617	1.07	
87	15.8333(14)	7.1025(8)	2.627	2.029	1.904	1.376	1.617	1.07	
88	15.8404(13)	7.1039(7)	2.630	2.030	1.904	1.376	1.617	1.07	
89	15.770(2)	7.085(1)	2.678	1.966	1.904	1.371	1.614	1.03	Selwey et al. 1998
90	15.8031(3)	7.0877(3)	2.687	1.962	1.908	1.372	1.6189	1.03	Ertl et al. 2005
91	15.8171(3)	7.0935(3)	2.690	1.964	1.910	1.373	1.6199	1.03	
92	16.012(2)	7.245(2)	2.654	2.055	1.944	1.374	1.622	1.06	Grice & Robinson 1989
93	16.000(2)	7.248(2)	2.654	2.055	1.944	1.375	1.622	1.06	

94	15.973(3)	7.213(2)	2.651	2.050	1.929	1.377	1.623	1.06	Grice & Ercitis 1993
95	15.917(2)	7.189(1)	2.661	2.003	1.930	1.374	1.621	1.04	Taylor et al. 1995
96	15.949(1)	7.188(1)	2.631	2.048	1.924	1.376	1.624	1.06	McDonald & Hawthorne 1995
97	15.950(2)	7.174(1)	2.634	2.045	1.921	1.375	1.625	1.06	
98	15.940(1)	7.177(1)	2.636	2.047	1.920	1.375	1.624	1.07	
99	15.940(1)	7.183(1)	2.631	2.043	1.919	1.373	1.627	1.06	
100	15.938(2)	7.179(1)	2.645	2.038	1.922	1.377	1.623	1.06	
101	15.959(1)	7.175(1)	2.637	2.045	1.922	1.375	1.627	1.06	
102	15.955(1)	7.170(1)	2.636	2.047	1.920	1.376	1.627	1.07	
103	15.958(2)	7.180(1)	2.636	2.047	1.922	1.375	1.627	1.07	
104	15.957(1)	7.175(1)	2.634	2.046	1.921	1.377	1.628	1.07	
105	16.017(2)	7.256(2)	2.662	2.055	1.944	1.377	1.622	1.06	Camara et al. 2002

APPENDIX 2

Characteristics of the objects of study

Table A2.1. Objects of study: Li - containing tourmalines from various deposits

Sample		Description of crystals	Admission	
Eastern Pamir, Rangul pegmatite field (Mika vein)				
1	T-7 ¹	An elongated prismatic green crystal (up to 1 cm long).	A.A. Zolotarev (St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Mineralogy)	
2	T-14 ¹	A thickened prismatic crystal with zoning (up to 1 cm in diameter): the center is pink, the border is dark blue. The rim of the crystal was studied.		
3	T-17 ¹	A thickened prismatic crystal with zoning (up to 1 cm in diameter): the center is pink, the border is dark blue. The central part of the crystal was studied.		
Sangilen Uplands, Tuva (scapolite vein at the Nadezhda site)				
4	297_20	Transparent grain of uniform yellow color.	L.G. Kuznetsova (Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk)	
5	297_4	Zoned transparent crystal: light yellow center, pale green transition zone and dark green border.		
6	Z-1	Transparent grain of yellow color of irregular shape.		
7	Z-2	Zoned clear crystal: honey yellow center, pale green transition zone and dark green border. The central part was examined.		
8	TS-496	Zoned transparent crystal: light yellow center, pale green transition zone and dark green border. The yellow grain from the central part was studied.		
9	TS-297 ¹	Zoned clear crystal: dark yellow center, pale green transition zone and light yellow edge. The yellow grain from the central part was studied.		
10	TS-697 ¹	Zoned clear crystal: yellow center, pale green transition zone and dark green border. The grain from the dark green border was studied.		
¹ - the crystal structures have been refined.				

Table A2.2. Objects of study: Li-Al - tourmalines with optical anomalies from various deposits

Sample		Description of crystals ¹	Admission
Eastern Pamir, Rangul pegmatite field (vein Pleasant)			A.A. Zolotarev (St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Mineralogy)
1	Pr-P 52/1	Polychrome transparent, slightly fissured crystal of prismatic habit (diameter 1 cm). The center is honey-yellow to brown, the border is pale pink.	
2	P-7/1	Transparent crystal of prismatic habit (diameter 2 mm), uniform brown-green color.	
3	Pr-P 10/1	Polychrome transparent crystal (diameter 1 cm): center - pink, transition zone - pale pink, border - light green.	
4	P-9	Transparent polychrome crystal (diameter 1 cm): center - pale yellow, border - brown.	

Eastern Pamir, Rangul pegmatite field (vein Malysh)			
5	Msch-P6/1	Crystal of uniform pale blue color, prismatic habitus (diameter 1 cm).	
Eastern Pamir, Rangul pegmatite field (Mika vein)			
6	MP 2/1	Zoned crystal (diameter 1.5 cm): center - pink, border - dark blue. Thin sections 1.5 mm thick were made; border was studied.	
7	MP 2/2		
8	M-1	Polychrome transparent crystal (diameter 9 mm): dark pink middle, intermediate zone - brown-green, border - dark green.	
9	M-2	Polychrome transparent crystal (diameter 6 mm): dark pink middle, pale pink intermediate zone, dark blue border.	
Eastern Pamir, Rangul pegmatite field (Studencheskaya vein)			
10	ST-P5/1	Transparent polychrome crystal (diameter 5 mm): light green middle, blue - periphery.	
Brazil, Paraiba			
11	Br-P1/1	Transparent crystal of prismatic habit (diameter 3 mm), uniform blue color, slightly fissured.	
Central Transbaikalia, Malkhan pegmatite field (Oreshnaya vein)			
12	OR-B5/1	Transparent crystal of uniform light yellow color, prismatic habitus (diameter 4 mm).	
13	B-1	Transparent fractured crystal with longitudinal zoning (diameter 1.5 cm): color transition from colorless part to brown to brown-yellow.	
Central Transbaikalia, Malkhan pegmatite field (vein Mokhovaya)			E.V. Badanina (St. Petersburg State University, Institute of Geosciences, Department of Geochemistry)
14	3B/2B ²	Transparent crystal, slightly fissured with color zoning (diameter 4 mm): center - pale pink, periphery - intense pink.	
15	3B/1A	Transparent crystal, strongly fissured with color zoning (diameter 7 mm): center - pale pink, periphery - dark pink.	
16	3B-3	Transparent crystal, strongly fractured with color zoning (diameter 9 mm): center - pink, periphery - green.	
17	3B-5	Transparent crystal, strongly fissured with color zoning (diameter 2 cm): center - pink, periphery - grass-green.	
18	3B-7	Transparent crystal, slightly fissured with color zoning (diameter 5 mm): center - pink, periphery - light green. The central part was examined.	
19	3B-9	Transparent crystal, slightly fissured with color zoning (diameter 7 mm): center - pink, light green thin border.	

20	3B-10	Transparent crystal, fissured with color zoning (diameter 9 mm): center - pink, periphery - light green.
21	3B-12	Transparent crystal (diameter 4 mm) of uniform brown-green color.
22	3B-14	Transparent crystal, strongly fissured with color zoning (diameter 1.8 cm): center - pale pink, periphery - light pink.
23	3B-15	Transparent crystal, strongly fissured with color zoning (diameter 2.2 cm): center - pale blue, periphery - green.
24	3B-16	Transparent crystal, strongly fissured with longitudinal color zoning (diameter 1.9 cm): from light yellow to pink.
25	3B-17	Transparent crystal (diameter 1 cm), slightly fissured, uniform yellow color.
26	3B-19	Transparent crystal, strongly fissured with color zoning (diameter 1.9 cm): center - pale pink, periphery - pink.
27	3B-22	Transparent crystal (diameter 5 mm), slightly fissured, uniform yellow color.
28	3B-23	Transparent crystal (diameter 5 mm), slightly fissured, uniform pink color.

¹ – the crystals were sawn into sections up to 0.5 mm thick perpendicular to the crystallographic axis *c*; ² - measurements were carried out in six sections (samples S3, S2, S4, S1, S6, S5) cut from one crystal (step ~0.5 mm). For samples S1, S6, S5, the crystal structures were refined in sp. gr. symmetries R3m, Cm and R1.

Table A2.3. Locations of chemical analyzes and used equipment

Laboratory	Equipment	Analyst	Sample (Tables A2.1, A2.2)
Microprobe analysis			
University of Leicester, England	JEOL SXA-8600S, Japan, with wave spectrometers	A.N. Zaitsev, R. Wilson	T-14, T-17 ¹ , T-7
Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia	JCXA-733, JEOL Ltd, Japan, with wave spectrometers	L.N. Matveeva	297_20, 297_4
Mineralogical Institute of Heidelberg University, Heidelberg, Germany	Cameca SX-51 with wave spectrometers	A.N. Zaitsev	TS-496, TS-697
Natural History Museum, London, UK	Cameca SX-50 with wave spectrometers	A.N. Zaitsev	Z-1, Z-2
Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia	ATB-55 Japan, with X- ray energy dispersive spectrometer LINK AN 10000/85S, England	M.R. Pavlov	TS-496, TS-697
OOO MEHANOBR ENGINEERING ANALIT	Cameca SX-50 with wave spectrometers	Yu.L. Kretzer	3B/2B (S3, S2, S4, S1, S6, S5)
Classic "wet chemistry" method			

Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia	–	G.A. Pogudina	TS-297
Flame photometry (contents of Li⁺)			
OOO MEHANOBR ENGINEERING ANALIT	–	S.N. Zimina	T-14, T-17 ¹
Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia	–	L.G. Kuznetsova	297_4
Mass spectrometry of secondary ions (contents of H⁺, Li⁺, B³⁺)			
Mineralogical Institute of Heidelberg University, Heidelberg, Germany	Cameca IMS 3f ion microanalyzer	A.N. Zaitsev	TS-496, TS-697
ICP with laser ablation (content of Li⁺ and possible traces)			
Natural History Museum, London, UK	Thermo Elemental PQ3+S plasma mass spectrometer, New Wave UP213AI laser	T. Jeffries, A.N. Zaitsev	Z-1
Potentiometric titration (B content)			
OOO MEHANOBR ENGINEERING ANALIT	–	S.N. Zimina	T-14, T-17 ¹
Institute of Chemistry Silicates RAS, Laboratory of Analytical and Inorganic Chemistry	–	M.P. Semenov	T-14, T-17 ¹
¹ – Structural deformations were calculated for the sample based on the structural data.			

APPENDIX 3

Coordinates, temperature factors, and site occupancies in the structures of the studied tourmalines

Table A3.1. Occupancy of positions, atomic coordinates, and temperature factors in the structures of fluorine-containing elbaïtes (samples T-17, T-14, T-7) (sp. gr. R3m)

Sample	Site	Occupancy, <i>apfu</i> ¹	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} /is ² × 10 ⁰ , Å ⁻²
T-17	X 3 <i>a</i>	Na _{0.68} Ca _{0.22} □ _{0.10}	0	0	0.2358(4)	1.37(5)
T-14		Na _{0.89} Ca _{0.03} K _{0.01} □ _{0.07}	0	0	0.2344(5)	2.12(8)
T-7		Na _{0.97} Ca _{0.03}	0	0	0.2357(8)	2.40(1)
T-17	Y 9 <i>b</i>	Li _{0.52} Al _{0.48}	0.1230(1)	1/2 <i>x</i>	0.6362(3)	0.42(4)
T-14		Al _{0.36} Li _{0.35} Fe _{0.29}	0.12417(8)	1/2 <i>x</i>	0.6284(2)	1.02(3)
T-7		Li _{0.38} Al _{0.34} (Fe + Mn) _{0.28}	0.1241(1)	1/2 <i>x</i>	0.6275(3)	0.69(4)
T-17	Z 18 <i>c</i>	Al _{0.97} Mn _{0.03}	0.29677(5)	0.25990(5)	0.6102(1)	0.57(2)
T-14		Al _{0.99} Fe _{0.01}	0.29778(6)	0.26092(6)	0.6114(1)	0.83(2)
T-7		Al _{1.0}	0.29751(8)	0.26082(8)	0.6116(2)	0.46(3)
T-17	B 9 <i>b</i>	B	0.1090(1)	2 <i>x</i>	0.4546(4)	0.60(7)
T-14		B	0.1097(1)	2 <i>x</i>	0.4561(5)	0.98(9)
T-7		B	0.1090(2)	2 <i>x</i>	0.4550(8)	0.44(1)
T-17	Si 18 <i>c</i>	Si	0.19186(4)	0.18986(4)	0	0.43(2)
T-14		Si	0.19195(5)	0.18998(5)	0	0.75(2)
T-7		Si	0.19191(7)	0.18997(7)	0	0.38(3)
T-17	W1 (O1) 3 <i>a</i>	OH _{0.64} □ _{0.36} ³	0	0	0.772(3)	2.0(3)
T-14		OH _{0.43} □ _{0.57} ³	0	0	0.784(5)	3.9(1)
T-7		OH _{0.40} □ _{0.60} ³	0	0	0.762(1)	2.1(5)
T-17	W2 9 <i>b</i>	F _{0.12} □ _{0.88}	0.022(1)	1/2 <i>x</i>	0.801(3)	0.5(5)
T-14		F _{0.19} □ _{0.81}	0.028(2)	1/2 <i>x</i>	0.787(3)	0.7(2)
T-7		F _{0.20} □ _{0.80}	0.024(1)	1/2 <i>x</i>	0.798(2)	0.5(5)
T-17	O(2) 9 <i>b</i>	O	0.06012(9)	2 <i>x</i>	0.4870(4)	1.43(7)
T-14		O	0.0607(1)	2 <i>x</i>	0.4848(5)	1.98(9)
T-7		O	0.0610(2)	2 <i>x</i>	0.4850(7)	1.7(1)
T-17	V O(3) 9 <i>b</i>	OH ³	0.2659(2)	1/2 <i>x</i>	0.5086(3)	1.22(7)
T-14		OH ³	0.2690(2)	1/2 <i>x</i>	0.5096(4)	1.19(7)
T-7		OH ³	0.2698(2)	1/2 <i>x</i>	0.5100(6)	0.9(1)
T-17	O(4) 9 <i>b</i>	O	0.09310(9)	2 <i>x</i>	0.0744(3)	0.86(6)
T-14		O	0.0929(1)	2 <i>x</i>	0.0718(4)	1.09(7)
T-7		O	0.0931(2)	2 <i>x</i>	0.0714(5)	0.7(1)
T-17	O(5) 9 <i>b</i>	O	0.1860(2)	1/2 <i>x</i>	0.0964(3)	0.88(6)
T-14		O	0.1865(2)	1/2 <i>x</i>	0.0948(4)	1.05(7)
T-7		O	0.1859(3)	1/2 <i>x</i>	0.0932(6)	0.7(1)
T-17	O(6) 18 <i>c</i>	O	0.1951(1)	0.1847(1)	0.7751(2)	0.69(5)
T-14		O	0.1970(1)	0.1868(1)	0.7758(3)	0.96(5)
T-7		O	0.1973(2)	0.1867(2)	0.7759(4)	0.58(8)
T-17	O(7) 18 <i>c</i>	O	0.2862(1)	0.2857(1)	0.0793(2)	0.59(4)
T-14		O	0.2854(1)	0.2856(1)	0.0809(3)	0.89(5)
T-7		O	0.2857(2)	0.2858(2)	0.0805(4)	0.54(8)
T-17	O(8) 18 <i>c</i>	O	0.2096(1)	0.2702(1)	0.4398(2)	0.72(4)
T-14		O	0.2097(1)	0.2703(1)	0.4416(3)	1.00(6)

T-7		O	0.2097(2)	0.2703(2)	0.4412(4)	0.68(8)
T-17	H	9b	H	1/2x	0.398	5.4(7)
T-14			H	1/2x	0.386(9)	4.2(9)
T-7			H	1/2x	0.395	3.5(2)

¹ - standard error of determining the percentage of an element in a site ≤ 0.01 apfu;
² - $U_{\text{eqKB}} = 1/3[U_{11}(a^1)^2a^2 + \dots 2U_{23}b^1c^1b\cos\alpha]$; ³ - occupancy site V and W with monovalent anions confirmed by valency balance analysis (Table 5).

Table A3.2. Position occupancies, atomic coordinates, and temperature factors in the structure of Li-bearing uvit (sample TS-297) (sp. gr. R3m)

Site	Occupancy, apfu ₁	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}^1 \times 100, \text{\AA}^{-2}$
X	3a Ca _{0.77} Na _{0.23}	0	0	0.2303(1)	1.12(1)
Y	9b Mg _{0.83} Li _{0.17}	0.12522(6)	0.06261	0.6302(1)	0.50(2)
Z	18c Al _{0.99} Fe _{0.01}	0.29750(3)	0.26085(3)	0.61354(7)	0.48(1)
B	9b B	0.10963(7)	0.21926	0.4534(3)	0.49(4)
Si	18c Si _{0.99} Ti _{0.01}	0.19214(2)	0.19046(2)	0	0.39(1)
W1 (O1)	3a O _{0.23}	0	0	0.767(2)	0.8(1) ³
W2	3a F _{0.77}	0	0	0.7868(7)	1.45(6)
O(2)	9b O	0.06055(5)	0.1211	0.4729(2)	0.71(3)
V3 (O3)	9b OH	0.2703(1)	0.13515	0.5117(2)	0.67(3)
O(4)	9b O	0.09209(5)	0.18418	0.0732(2)	0.77(3)
O(5)	9b O	0.1824(1)	0.0912	0.0932(2)	0.70(3)
O(6)	18c O	0.19666(7)	0.18775(6)	0.7777(1)	0.56(2)
O(7)	18c O	0.28510(6)	0.28472(6)	0.0832(1)	0.52(2)
O(8)	18c O	0.21012(6)	0.27084(7)	0.4434(1)	0.62(2)
H	9b H	0.2815	0.14075	0.3966	5.0 ³

¹ - standard error of determining the percentage of an element in a site ≤ 0.01 apfu; ² - $U_{\text{eqKB}} = 1/3[U_{11}(a^1)^2a^2 + \dots 2U_{23}b^1c^1b\cos\alpha]$; ³ - for these sites, temperature factors were used in the isotropic approximation.

Table A3.3. Position occupancies, atomic coordinates, and temperature factors in the structure of calcium Li-Al-tourmaline (sample TS-697) (sp. gr. R3m)

Site	Occupancy, apfu	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq/iso}}^1 \times 100, \text{\AA}^{-2}$ ₂
X	3a Ca _{0.62} Na _{0.32} □ _{0.06}	0	0	0.2289(3)	1.30(3)
Y	9b Al _{0.36} Li _{0.33} Fe _{0.22} Mg _{0.08} Ti _{0.01}	0.12379(8)	0.06190	0.6319(2)	0.44(3)
Z	18c Al _{1.00}	0.29735(5)	0.26050(5)	0.6113(1)	0.52(2)
B	9b B _{1.00}	0.1094(1)	0.2188	0.4533(5)	0.58(7)
Si	18c Si _{1.00}	0.19223(4)	0.19026(4)	0	0.44(2)
W1 (O1)	3a OH _{0.05}	0.0329(12)	0.0165	0.797(2)	1.00(3)
W2	9b F _{0.84}	0	0	0.7861(13)	3.30(3)
O2	9b O _{1.00}	0.0600(1)	0.1200	0.4784(4)	1.51(7)

V (O3) 9b	OH _{0.76} O _{0.24}	0.2702(2)	0.1351	0.5097(3)	0.84(6)
O(4) 9b	O _{1.00}	0.0921(1)	0.1842	0.0727(3)	0.87(6)
O(5) 9b	O _{1.00}	0.1840(2)	0.0920	0.0947(3)	0.87(6)
O(6) 18c	O _{1.00}	0.1968(1)	0.1868(1)	0.7754(2)	0.67(5)
O(7) 18c	O _{1.00}	0.2859(1)	0.2857(1)	0.0813(2)	0.60(4)
O(8) 18c	O _{1.00}	0.2097(1)	0.2702(1)	0.4408(3)	0.69(5)
H 9b	H _{1.00}	0.252	0.126	0.415	4.00

¹ - $U_{\text{eq}} = 1/3[U_{11}(a^1)^2a^2 + \dots 2U_{23}b^1c^1b\cos\alpha]$.

Table A3.4. Occupancy of positions, atomic coordinates and temperature factors in the structures of biaxial Li-Al – tourmalines (samples: S1 - upper, S6 - middle, S5 - lower lines, respectively) (sp. gr.

R3m)

Site	Occupancy, apfu	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^{-2}$
X 3a	Ca _{0.79(2)} Na _{0.21(2)}	0	0	0.23764(18)	0.0165(4)
	Ca _{0.81(2)} Na _{0.19(2)}	0	0	0.2381(2)	0.0186(5)
	Ca _{0.53(2)} Na _{0.47(2)}	0	0	0.23855(17)	0.0108(4)
Y 9b	Li _{0.502(9)} Al _{0.498(9)}	0.12400(11)	x/2	0.6343(2)	0.0084(5)
	Li _{0.515(9)} Al _{0.485(9)}	0.12413(12)	x/2	0.6339(2)	0.0079(5)
	Li _{0.551(7)} Al _{0.449(7)}	0.12432(11)	x/2	0.6349(2)	0.0068(4)
Z 18c	Al _{1.00}	0.29679(4)	0.25969(4)	0.61176(10)	0.00512(14)
	Al _{1.00}	0.29675(4)	0.25965(4)	0.61145(12)	0.00528(16)
	Al _{1.00}	0.29680(4)	0.25967(4)	0.61180(9)	0.00578(11)
B 9b	B _{1.00}	0.10906(9)	2x	0.4548(4)	0.0054(4)
	B _{1.00}	0.10898(11)	2x	0.4544(4)	0.0055(4)
	B _{1.00}	0.10909(10)	2x	0.4553(3)	0.0062(3)
T 18c	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19212(3)	0.19013(3)	0	0.00356(16)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.19210(3)	0.19012(4)	0	0.00332(19)
	Si _{0.95(1)} B _{0.05(1)}	0.19208(3)	0.19004(3)	0	0.00393(13)
O1 W (F) ¹ 3a	F _{0.98(2)}	0	0	0.7892(7)	0.052(2)
	F _{0.93(2)}	0	0	0.7877(7)	0.049(2)
	F _{0.77}	0	0	0.8219(6)	0.037(2)
O(2) 9b	O _{1.00}	0.05982(8)	2x	0.4810(3)	0.0167(4)
	O _{1.00}	0.05972(8)	2x	0.4801(4)	0.0159(5)
	O _{1.00}	0.05959(7)	2x	0.4804(3)	0.0163(4)
O(3) 9b	O _{1.00}	0.26907(16)	x/2	0.5094(3)	0.0096(3)
	O _{1.00}	0.26893(18)	x/2	0.5101(3)	0.0099(4)
	O _{1.00}	0.26944(16)	x/2	0.5100(3)	0.0101(3)
O(4) 9b	O _{1.00}	0.09223(7)	2x	0.0748(3)	0.0074(3)
	O _{1.00}	0.09230(8)	2x	0.0750(3)	0.0080(4)
	O _{1.00}	0.09223(7)	2x	0.0748(2)	0.0079(3)
O(5) 9b	O _{1.00}	0.18395(14)	x/2	0.0966(2)	0.0078(3)
	O _{1.00}	0.18399(16)	x/2	0.0964(3)	0.0083(4)
	O _{1.00}	0.18372(14)	x/2	0.0959(2)	0.0086(3)
O(6) 18c	O _{1.00}	0.19606(9)	0.18617(10)	0.7758(2)	0.0067(2)
	O _{1.00}	0.19596(10)	0.18618(11)	0.7758(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.19603(9)	0.18608(9)	0.77598(16)	0.0073(2)

O(7)	18c	O _{1.00}	0.28600(9)	0.28539(9)	0.08139(17)	0.0059(2)
		O _{1.00}	0.28594(10)	0.28535(10)	0.08155(19)	0.0059(3)
		O _{1.00}	0.28604(9)	0.28522(8)	0.08147(15)	0.0067(2)
O(8)	18c	O _{1.00}	0.20937(9)	0.26982(10)	0.44136(19)	0.0068(2)
		O _{1.00}	0.20955(11)	0.26990(10)	0.4413(2)	0.0067(3)
		O _{1.00}	0.20951(9)	0.27013(9)	0.44175(18)	0.00751(19)
H	9b	H _{1.00}	0.20937(9)	0.26982(10)	0.44136(19)	0.0068(2)
		H _{1.00}	0.20955(11)	0.26990(10)	0.4413(2)	0.0067(3)
		H _{1.00}	0.20951(9)	0.27013(9)	0.44175(18)	0.00751(19)
¹ - in the structure of tourmaline S5, the position is split into two: $W(OI) (F) + W(OI) (OH^-, O^{2-})$: (0.033, 1/2x, 0.813) (OH ⁻ , O ²⁻)0.12.						

Table A3.5. Occupancy of positions, atomic coordinates and temperature factors in the structures of biaxial Li-Al – tourmalines (samples: S1 - upper, S6 - middle, S5 - lower lines, respectively) (sp. gr.

Cm)

Site	Occupancy, <i>apfu</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ⁻²
X1	Ca _{0.59(1)} Na _{0.41(1)}	0	0	0.23813(12)	0.0136(2)
	Ca _{0.67(1)} Na _{0.33(1)}	0	0	0.23827(12)	0.0153(2)
	Ca _{0.58(1)} Na _{0.42(1)}	0	0	0.23951(7)	0.01419(10)
X2	Ca _{0.61(1)} Na _{0.39(1)}	0.16655(3)	0.5	0.90485(12)	0.0124(2)
	Ca _{0.67(1)} Na _{0.33(1)}	0.16658(3)	0.5	0.90497(12)	0.0151(2)
	Ca _{0.50(1)} Na _{0.50(1)}	0.16620(2)	0.5	0.90592(6)	0.00975(10)
X3	Ca _{0.60(1)} Na _{0.40(1)}	0.83322(3)	0.5	0.57159(12)	0.0134(2)
	Ca _{0.67(1)} Na _{0.33(1)}	0.83328(3)	0.5	0.57165(13)	0.0154(2)
	Ca _{0.47(1)} Na _{0.53(1)}	0.83313(2)	0.5	0.57283(6)	0.00724(9)
Y11	Al _{0.565(4)} Li _{0.435(4)}	0.06246(5)	0	0.6351(2)	0.0067(3)
	Al _{0.616(4)} Li _{0.384(4)}	0.06260(5)	0	0.6351(2)	0.0089(4)
	Al _{0.633(2)} Li _{0.367(2)}	0.06284(3)	0	0.63566(10)	0.00484(14)
Y12	Al _{0.565(4)} Li _{0.435(4)}	0.22914(5)	0.5	0.3015(2)	0.0058(4)
	Al _{0.615(4)} Li _{0.385(4)}	0.22924(5)	0.5	0.3017(2)	0.0082(4)
	Al _{0.618(2)} Li _{0.382(2)}	0.22974(3)	0.5	0.30348(11)	0.00574(15)
Y13	Al _{0.561(4)} Li _{0.439(4)}	0.89589(5)	0.5	0.9682(2)	0.0083(4)
	Al _{0.617(4)} Li _{0.383(4)}	0.89594(5)	0.5	0.9684(2)	0.0088(4)
	Al _{0.652(2)} Li _{0.348(2)}	0.89667(3)	0.5	0.96943(10)	0.00757(16)
Y21	Li _{0.575(2)} Al _{0.425(2)}	-0.03086(4)	0.09290(8)	0.63471(18)	0.0085(3)
	Li _{0.525(3)} Al _{0.475(3)}	-0.03068(4)	0.09274(9)	0.63469(19)	0.0119(3)
	Li _{0.643(2)} Al _{0.357(2)}	-0.03073(3)	0.09246(6)	0.63539(13)	0.01126(18)
Y22	Li _{0.572(3)} Al _{0.428(3)}	0.13583(4)	0.59283(9)	0.30126(19)	0.0080(3)
	Li _{0.523(3)} Al _{0.477(3)}	0.13601(4)	0.59280(9)	0.30136(18)	0.0118(4)
	Li _{0.665(2)} Al _{0.335(2)}	0.13622(3)	0.59273(5)	0.30388(11)	0.00471(15)
Y23	Li _{0.576(3)} Al _{0.424(3)}	0.80248(4)	0.40707(9)	0.96795(19)	0.0087(3)
	Li _{0.523(3)} Al _{0.477(3)}	0.80265(4)	0.40720(9)	0.96804(19)	0.0114(4)
	Li _{0.666(2)} Al _{0.334(2)}	0.80283(3)	0.40686(5)	0.96672(12)	0.00651(17)
Z1	Al _{1.00}	-0.01828(2)	0.27766(4)	0.61194(9)	0.00572(13)
	Al _{1.00}	-0.01814(2)	0.27757(5)	0.61192(9)	0.00534(15)
	Al _{1.00}	-0.017996(13)	0.27699(2)	0.61290(5)	0.00578(7)
Z2	Al _{1.00}	0.14891(2)	0.88816(4)	0.61228(9)	0.00571(13)
	Al _{1.00}	0.14905(2)	0.88815(5)	0.61241(9)	0.00521(15)
	Al _{1.00}	0.149577(13)	0.88750(2)	0.61349(5)	0.00501(7)
Z3	Al _{1.00}	0.87053(2)	0.83273(4)	0.61199(9)	0.00563(13)
	Al _{1.00}	0.87070(2)	0.83276(5)	0.61202(9)	0.00520(15)
	Al _{1.00}	0.871025(13)	0.83240(2)	0.61273(5)	0.00523(7)
Z4	Al _{1.00}	0.14840(2)	0.77764(5)	0.27858(9)	0.00567(14)
	Al _{1.00}	0.14852(2)	0.77759(5)	0.27860(9)	0.00535(15)
	Al _{1.00}	0.14931(13)	0.77713(2)	0.27908(5)	0.00502(7)

Z5	Al _{1.00}	0.31558(2)	0.38815(4)	0.27891(9)	0.00574(14)
	Al _{1.00}	0.31571(2)	0.38816(5)	0.27906(9)	0.00535(15)
	Al _{1.00}	0.316111(13)	0.38761(2)	0.27974(5)	0.00623(7)
Z6	Al _{1.00}	0.03720(2)	0.33274(4)	0.27861(9)	0.00564(14)
	Al _{1.00}	0.03737(2)	0.33273(5)	0.27867(9)	0.00532(15)
	Al _{1.00}	0.037741(13)	0.33262(2)	0.28000(5)	0.00489(7)
Z7	Al _{1.00}	0.81505(2)	0.77765(5)	0.94524(9)	0.00577(14)
	Al _{1.00}	0.81519(2)	0.77757(5)	0.94528(9)	0.00541(16)
	Al _{1.00}	0.815349(13)	0.77709(2)	0.94579(5)	0.00589(7)
Z8	Al _{1.00}	-0.01776(2)	0.38820(5)	0.94561(9)	0.00577(15)
	Al _{1.00}	-0.01762(2)	0.38813(5)	0.94575(9)	0.00534(16)
	Al _{1.00}	-0.017213(13)	0.38772(2)	0.94692(5)	0.00504(7)
Z9	Al _{1.00}	0.70387(2)	0.33274(5)	0.94527(9)	0.00568(15)
	Al _{1.00}	0.70404(2)	0.33275(5)	0.94531(9)	0.00528(16)
	Al _{1.00}	0.704299(14)	0.33260(2)	0.94584(5)	0.00616(7)
B1	B _{1.00}	0.05504(8)	0.16340(14)	0.4556(3)	0.0059(4)
	B _{1.00}	0.05515(8)	0.16336(17)	0.4551(3)	0.0059(5)
	B _{1.00}	0.05610(4)	0.16379(8)	0.45790(17)	0.00522(17)
B2	B _{1.00}	0.89133(10)	0	0.4547(4)	0.0064(6)
	B _{1.00}	0.89151(12)	0	0.4546(5)	0.0060(7)
	B _{1.00}	0.89156(6)	0	0.4560(2)	0.0060(3)
B3	B _{1.00}	0.22172(8)	0.66339(16)	0.1222(3)	0.0061(5)
	B _{1.00}	0.22182(8)	0.66329(17)	0.1219(3)	0.0054(6)
	B _{1.00}	0.22222(4)	0.66318(8)	0.12222(18)	0.00653(18)
B4	B _{1.00}	0.05795(11)	0.5	0.1213(5)	0.0062(7)
	B _{1.00}	0.05816(12)	0.5	0.1208(5)	0.0050(8)
	B _{1.00}	0.05931(6)	0.5	0.1204(3)	0.0067(3)
B5	B _{1.00}	0.88835(8)	0.33657(17)	0.7889(3)	0.0057(5)
	B _{1.00}	0.88854(8)	0.33658(18)	0.7886(3)	0.0059(6)
	B _{1.00}	0.88896(4)	0.33741(8)	0.78994(18)	0.00593(18)
B6	B _{1.00}	0.72461(11)	0.5	0.7875(5)	0.0051(7)
	B _{1.00}	0.72480(12)	0.5	0.7877(5)	0.0050(8)
	B _{1.00}	0.72411(6)	0.5	0.7897(2)	0.0047(2)
T1	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	-0.00071(2)	0.19087(3)	0	0.00456(12)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	-0.00059(2)	0.19083(4)	0	0.00426(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	-0.000322(12)	0.190633(19)	0	0.00520(6)
T2	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.096359(19)	0.90585(4)	0.00090(8)	0.00441(13)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.09653(2)	0.90586(4)	0.00101(8)	0.00418(15)
	Si _{1.00(1)}	0.096886(11)	0.906056(19)	0.00266(4)	0.00466(6)
T3	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.905096(19)	0.90293(4)	-0.00011(8)	0.00451(13)
	Si _{1.00(1)}	0.90522(2)	0.90289(4)	-0.00002(8)	0.00419(15)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.90531(11)	0.90287(2)	-0.00058(4)	0.00399(6)
T4	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.16596(2)	0.69087(4)	0.66668(8)	0.00455(13)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.16608(2)	0.69085(4)	0.66676(9)	0.00424(15)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.166377(12)	0.690740(19)	0.66713(5)	0.00433(6)
T5	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.26302(2)	0.40585(4)	0.66758(8)	0.00445(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.26317(2)	0.40587(4)	0.66768(8)	0.00405(16)
	Si _{1.00(1)}	0.263468(11)	0.40573(2)	0.66871(4)	0.00459(6)
T6	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.07177(2)	0.40290(4)	0.66657(8)	0.00440(14)
	Si _{1.00(1)}	0.07190(2)	0.40289(4)	0.66660(8)	0.00457(16)
	Si _{1.00(1)}	0.071962(12)	0.402759(19)	0.66684(4)	0.00450(6)
T7	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.83262(2)	0.69086(4)	0.33331(9)	0.00438(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.83277(2)	0.69082(4)	0.33334(9)	0.00460(16)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.833103(12)	0.690434(18)	0.33423(5)	0.00424(6)
T8	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.92971(2)	0.40585(4)	0.33425(8)	0.00442(14)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.92984(2)	0.40585(4)	0.33435(9)	0.00394(16)
	Si _{1.00(1)}	0.930136(12)	0.40578(2)	0.33543(4)	0.00421(6)
T9	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.73845(2)	0.40290(4)	0.33323(8)	0.00452(14)
	Si _{1.00(1)}	0.73858(2)	0.40288(4)	0.33330(9)	0.00466(16)
	Si _{0.99(1)} B _{0.01(1)}	0.739077(12)	0.40291(2)	0.33367(5)	0.00491(6)

O11W	F _{1.03(1)}	0	0	0.7891(3)	0.0537(13)
	F _{1.22(1)}	0	0	0.7888(3)	0.0579(14)
	F _{0.97(1)}	0	0	0.7899(3)	0.0499(5)
O12W	F _{1.03(1)}	0.16822(15)	0.5	0.4554(4)	0.0524(11)
	F _{1.19(1)}	0.16823(15)	0.5	0.4578(4)	0.0673(10)
	F _{1.01(1)}	0.17384(6)	0.5	0.4560(3)	0.0347(4)
O13W	F _{1.03(1)}	0.83500(15)	0.5	0.1222(4)	0.0531(11)
	F _{1.19(1)}	0.83495(14)	0.5	0.1223(4)	0.0670(12)
	F _{0.98(1)}	0.84030(7)	0.5	0.1227(3)	0.0363(4)
O(21)	O _{1.00}	0.03129(6)	0.08863(11)	0.4816(2)	0.0170(4)
	O _{1.00}	0.03147(6)	0.08845(12)	0.4822(2)	0.0166(4)
	O _{1.00}	0.03247(3)	0.08759(6)	0.48234(13)	0.01178(15)
O(22)	O _{1.00}	-0.05969(7)	0	0.4790(3)	0.0161(6)
	O _{1.00}	-0.05947(8)	0	0.4794(3)	0.0149(6)
	O _{1.00}	-0.05895(5)	0	0.4774(2)	0.0190(4)
O(23)	O _{1.00}	0.19793(6)	0.58864(12)	0.1484(2)	0.0166(4)
	O _{1.00}	0.19814(6)	0.58852(12)	0.1489(2)	0.0167(5)
	O _{1.00}	0.19971(4)	0.58713(7)	0.14815(15)	0.0206(2)
O(24)	O _{1.00}	0.10694(8)	0.5	0.1454(3)	0.0157(6)
	O _{1.00}	0.10721(8)	0.5	0.1462(3)	0.0155(6)
	O _{1.00}	0.10702(5)	0.5	0.14566(18)	0.0138(3)
O(25)	O _{1.00}	0.86460(6)	0.58870(12)	0.8150(2)	0.0171(4)
	O _{1.00}	0.86472(6)	0.58849(12)	0.8155(2)	0.0163(5)
	O _{1.00}	0.86607(3)	0.58736(7)	0.81801(14)	0.01359(17)
O(26)	O _{1.00}	0.77373(7)	0.5	0.8123(3)	0.0166(6)
	O _{1.00}	0.77384(8)	0.5	0.8128(3)	0.0156(7)
	O _{1.00}	0.77389(4)	0.5	0.81083(19)	0.0118(3)
O(31)	O _{1.00}	0.13399(8)	0	0.5104(3)	0.0107(5)
	O _{1.00}	0.13390(8)	0	0.5112(3)	0.0095(5)
	O _{1.00}	0.13322(5)	0	0.51091(19)	0.0110(3)
O(32)	O _{1.00}	-0.06727(5)	0.20242(10)	0.5096(2)	0.0101(3)
	O _{1.00}	-0.06710(5)	0.20239(11)	0.5101(2)	0.0103(4)
	O _{1.00}	-0.06737(3)	0.20278(6)	0.50986(12)	0.00988(18)
O(33)	O _{1.00}	0.30065(8)	0.5	0.1771(3)	0.0103(5)
	O _{1.00}	0.30054(8)	0.5	0.1778(3)	0.0101(6)
	O _{1.00}	0.30070(4)	0.5	0.17849(17)	0.00790(19)
O(34)	O _{1.00}	0.09940(5)	0.70244(11)	0.1762(2)	0.0102(4)
	O _{1.00}	0.09957(5)	0.70238(11)	0.1768(2)	0.0102(4)
	O _{1.00}	0.09955(3)	0.70362(6)	0.17775(12)	0.01136(19)
O(35)	O _{1.00}	-0.03268(8)	0.5	0.8437(3)	0.0102(5)
	O _{1.00}	-0.03271(8)	0.5	0.8445(3)	0.0102(6)
	O _{1.00}	-0.03289(5)	0.5	0.84534(17)	0.0107(3)
O(36)	O _{1.00}	0.76606(5)	0.29761(11)	0.8428(2)	0.0102(4)
	O _{1.00}	0.76623(5)	0.29767(11)	0.8434(2)	0.0101(4)
	O _{1.00}	0.76629(3)	0.29725(6)	0.84240(12)	0.00845(18)
O(41)	O _{1.00}	0.04638(5)	0.13818(10)	0.0752(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.04647(5)	0.13805(11)	0.0753(2)	0.0079(4)
	O _{1.00}	0.04664(3)	0.13772(7)	0.07674(13)	0.0128(2)
O(42)	O _{1.00}	-0.09243(7)	0	0.0746(3)	0.0083(4)
	O _{1.00}	-0.09227(8)	0	0.0747(3)	0.0078(5)
	O _{1.00}	-0.09232(4)	0	0.07576(17)	0.0072(2)
O(43)	O _{1.00}	0.21307(5)	0.63815(11)	0.7417(2)	0.0079(3)
	O _{1.00}	0.21314(5)	0.63808(11)	0.7420(2)	0.0077(4)
	O _{1.00}	0.21364(3)	0.63834(5)	0.74346(12)	0.00645(13)
O(44)	O _{1.00}	0.07426(7)	0.5	0.7413(3)	0.0080(5)
	O _{1.00}	0.07445(8)	0.5	0.7414(3)	0.0079(5)
	O _{1.00}	0.07397(5)	0.5	0.74201(18)	0.0117(3)
O(45)	O _{1.00}	0.87973(5)	0.36188(11)	0.4084(2)	0.0080(4)
	O _{1.00}	0.87980(5)	0.36194(11)	0.4086(2)	0.0077(4)
	O _{1.00}	0.87979(3)	0.36307(5)	0.40881(11)	0.00420(12)

O(46)	O _{1.00}	0.74097(7)	0.5	0.4080(3)	0.0084(5)
	O _{1.00}	0.74107(8)	0.5	0.4081(3)	0.0078(5)
	O _{1.00}	0.74180(4)	0.5	0.40801(16)	0.0049(2)
O(51)	O _{1.00}	0.09285(8)	0	0.0972(3)	0.0081(5)
	O _{1.00}	0.09290(8)	0	0.0974(3)	0.0082(5)
	O _{1.00}	0.09385(5)	0	0.09842(17)	0.0102(3)
O(52)	O _{1.00}	-0.04572(5)	0.13772(10)	0.0960(2)	0.0084(3)
	O _{1.00}	-0.04553(5)	0.13768(11)	0.0960(2)	0.0083(4)
	O _{1.00}	-0.04532(3)	0.13736(6)	0.09596(12)	0.00929(17)
O(53)	O _{1.00}	0.25950(7)	0.5	0.7638(3)	0.0086(5)
	O _{1.00}	0.25957(8)	0.5	0.7641(3)	0.0078(5)
	O _{1.00}	0.26006(4)	0.5	0.76602(18)	0.0094(3)
O(54)	O _{1.00}	0.12095(5)	0.63780(11)	0.7626(2)	0.0084(3)
	O _{1.00}	0.12117(5)	0.63761(11)	0.7627(2)	0.0081(4)
	O _{1.00}	0.12150(3)	0.63764(6)	0.76305(12)	0.00913(18)
O(55)	O _{1.00}	0.92611(7)	0.5	0.4303(3)	0.0081(5)
	O _{1.00}	0.92623(8)	0.5	0.4307(3)	0.0083(6)
	O _{1.00}	0.92664(4)	0.5	0.43148(17)	0.0067(2)
O(56)	O _{1.00}	0.78763(5)	0.36231(11)	0.4293(2)	0.0083(4)
	O _{1.00}	0.78780(5)	0.36236(11)	0.4293(2)	0.0080(4)
	O _{1.00}	0.78805(3)	0.36320(5)	0.42983(12)	0.00626(13)
O(61)	O _{1.00}	-0.00436(4)	0.19103(10)	0.77639(18)	0.0075(3)
	O _{1.00}	-0.00420(4)	0.19080(12)	0.77638(19)	0.0076(4)
	O _{1.00}	-0.00351(3)	0.19146(5)	0.77681(11)	0.00633(16)
O(62)	O _{1.00}	0.09822(5)	0.91229(10)	0.7764(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.09825(5)	0.91243(11)	0.7766(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.09871(3)	0.91294(5)	0.77741(12)	0.00705(16)
O(63)	O _{1.00}	0.90691(5)	0.89698(10)	0.7764(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.90713(5)	0.89695(11)	0.7764(2)	0.0072(4)
	O _{1.00}	0.90683(3)	0.89642(5)	0.77646(12)	0.00759(17)
O(64)	O _{1.00}	0.16236(5)	0.69093(10)	0.4431(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.16246(6)	0.69084(10)	0.4431(2)	0.0068(4)
	O _{1.00}	0.16275(3)	0.69063(6)	0.44319(12)	0.00845(14)
O(65)	O _{1.00}	0.26491(5)	0.41222(11)	0.4431(2)	0.0074(3)
	O _{1.00}	0.26492(5)	0.41243(11)	0.4432(2)	0.0075(4)
	O _{1.00}	0.26524(3)	0.41262(6)	0.44416(12)	0.00900(18)
O(66)	O _{1.00}	0.07358(5)	0.39701(10)	0.4432(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.07381(5)	0.39697(11)	0.4431(2)	0.0075(4)
	O _{1.00}	0.07375(3)	0.39710(6)	0.44389(12)	0.00849(17)
O(67)	O _{1.00}	0.82901(6)	0.69096(10)	0.1096(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.82913(6)	0.69083(10)	0.1099(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.82973(3)	0.69029(5)	0.11016(12)	0.00772(14)
O(68)	O _{1.00}	0.93156(5)	0.41225(11)	0.1098(2)	0.0073(4)
	O _{1.00}	0.93161(5)	0.41238(11)	0.1098(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.93177(3)	0.41264(5)	0.11004(11)	0.00576(16)
O(69)	O _{1.00}	0.74028(5)	0.39691(11)	0.1097(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.74048(5)	0.39697(11)	0.1099(2)	0.0073(4)
	O _{1.00}	0.74067(3)	0.39686(6)	0.11080(11)	0.00639(17)
O(71)	O _{1.00}	-0.00013(5)	0.28551(9)	0.08194(19)	0.0064(3)
	O _{1.00}	-0.00001(5)	0.28549(10)	0.0819(2)	0.0058(4)
	O _{1.00}	-0.00008(3)	0.28546(5)	0.08325(11)	0.00587(16)
O(72)	O _{1.00}	0.14323(5)	0.85718(10)	0.0815(2)	0.0065(3)
	O _{1.00}	0.14341(5)	0.85719(10)	0.0817(2)	0.0062(3)
	O _{1.00}	0.14392(3)	0.85753(5)	0.08121(12)	0.00688(16)
O(73)	O _{1.00}	0.85762(4)	0.85654(10)	0.0818(2)	0.0065(3)
	O _{1.00}	0.85779(5)	0.85652(11)	0.0818(2)	0.0065(3)
	O _{1.00}	0.85803(3)	0.85659(5)	0.08314(11)	0.00587(16)
O(74)	O _{1.00}	0.16656(5)	0.78554(10)	0.7486(2)	0.0062(3)
	O _{1.00}	0.16668(5)	0.78558(10)	0.7486(2)	0.0063(4)
	O _{1.00}	0.16698(3)	0.78502(5)	0.75018(12)	0.00739(17)

O(75)	O _{1.00}	0.30988(5)	0.35714(10)	0.7481(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.31008(5)	0.35722(11)	0.7484(2)	0.0062(4)
	O _{1.00}	0.31011(3)	0.35590(6)	0.74858(12)	0.00813(17)
O(76)	O _{1.00}	0.02428(5)	0.35661(10)	0.7784(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.02448(5)	0.35651(10)	0.7485(2)	0.0060(4)
	O _{1.00}	0.02458(3)	0.35646(6)	0.74749(12)	0.00781(17)
O(77)	O _{1.00}	0.83322(5)	0.78549(10)	0.4153(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.83337(5)	0.78549(11)	0.4153(2)	0.0061(4)
	O _{1.00}	0.83357(3)	0.78536(5)	0.41565(11)	0.00533(16)
O(78)	O _{1.00}	-0.02343(5)	0.35715(10)	0.4149(2)	0.0068(3)
	O _{1.00}	-0.02324(5)	0.35723(11)	0.4149(2)	0.0059(4)
	O _{1.00}	-0.02338(3)	0.35703(5)	0.41628(11)	0.00424(16)
O(79)	O _{1.00}	0.69095(5)	0.35655(10)	0.4152(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.69113(5)	0.35652(11)	0.4152(2)	0.0059(4)
	O _{1.00}	0.69139(3)	0.35645(5)	0.41649(12)	0.00519(16)
O(81)	O _{1.00}	0.03040(5)	0.23908(10)	0.4414(2)	0.0077(3)
	O _{1.00}	0.03053(5)	0.23891(11)	0.4413(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.03063(3)	0.23841(5)	0.44118(12)	0.00741(13)
O(82)	O _{1.00}	0.10531(5)	0.83437(10)	0.4426(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.10545(5)	0.83442(11)	0.4426(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.10607(3)	0.83348(5)	0.44439(11)	0.00632(16)
O(83)	O _{1.00}	0.86516(5)	0.92536(10)	0.4418(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.86538(5)	0.92530(11)	0.4417(2)	0.0068(3)
	O _{1.00}	0.86554(3)	0.93528(5)	0.44119(12)	0.00716(17)
O(84)	O _{1.00}	0.19706(5)	0.73903(10)	0.1079(2)	0.0077(3)
	O _{1.00}	0.19719(5)	0.73892(11)	0.1079(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.19725(3)	0.73883(5)	0.10820(12)	0.00724(16)
O(85)	O _{1.00}	0.27199(5)	0.33432(5)	0.1092(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.27211(5)	0.33443(5)	0.1093(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.27232(3)	0.33434(2)	0.10981(12)	0.00912(18)
O(86)	O _{1.00}	0.03184(5)	0.42535(4)	0.1085(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.03206(5)	0.42537(4)	0.1084(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.03188(3)	0.42529(3)	0.10978(12)	0.00850(18)
O(87)	O _{1.00}	0.86374(5)	0.73899(5)	0.7747(2)	0.0078(4)
	O _{1.00}	0.86386(5)	0.73892(5)	0.7746(2)	0.0076(4)
	O _{1.00}	0.86405(3)	0.73764(2)	0.77570(12)	0.00769(17)
O(88)	O _{1.00}	0.93863(5)	0.33438(5)	0.7759(2)	0.0072(4)
	O _{1.00}	0.93879(5)	0.33449(5)	0.7759(2)	0.0070(4)
	O _{1.00}	0.93903(3)	0.33350(2)	0.77891(12)	0.00655(14)
O(89)	O _{1.00}	0.69849(5)	0.42539(4)	0.7752(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.69873(5)	0.42537(4)	0.7751(2)	0.0067(4)
	O _{1.00}	0.69867(3)	0.42547(3)	0.77620(12)	0.00613(13)

Table A3.6. Occupancy of positions, atomic coordinates and temperature factors in the structures of biaxial Li-Al - tourmalines (samples: S1 - upper, S6 - middle, S5 - lower lines, respectively) (sp. gr.

R1)

Site	Occupancy, <i>apfu</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ⁻²
X	Ca _{0.69(1)} Na _{0.31(1)}	0	0	0.23724(10)	0.01543(19)
	Ca _{0.70(1)} Na _{0.30(1)}	0	0	0.23736(11)	0.0165(2)
	Ca _{0.53(1)} Na _{0.47(1)}	0	0	0.23734(3)	0.0108(2)
Y1	Al _{0.572(5)} Li _{0.428(5)}	0.12508(8)	0.06264(7)	0.63408(15)	0.0072(3)
	Al _{0.587(6)} Li _{0.413(6)}	0.12527(8)	0.06264(8)	0.63388(16)	0.0076(3)
	Al _{0.629(6)} Li _{0.371(6)}	0.12648(9)	0.06322(9)	0.63391(18)	0.0064(3)
Y2	Li _{0.564(5)} Al _{0.436(5)}	0.93855(10)	0.06204(9)	0.63349(18)	0.0097(4)
	Li _{0.574(6)} Al _{0.426(6)}	0.93865(10)	0.06199(11)	0.6335(2)	0.0102(4)
	Li _{0.661(6)} Al _{0.339(6)}	0.93888(3)	0.06221(13)	0.6333(3)	0.0074(5)

Y3	Li _{0.536(5)} Al _{0.464(5)}	0.93842(9)	0.87634(9)	0.63378(18)	0.0095(4)
	Li _{0.522(6)} Al _{0.478(6)}	0.93856(10)	0.87639(10)	0.6336(2)	0.0106(4)
	Li _{0.650(6)} Al _{0.350(6)}	0.93900(13)	0.87681(13)	0.6332(3)	0.0078(5)
Z1	Al _{1.00}	0.29802(6)	0.26085(6)	0.61144(11)	0.00563(10)
	Al _{1.00}	0.29821(6)	0.26094(6)	0.61135(11)	0.00546(11)
	Al _{1.00}	0.29934(7)	0.26196(7)	0.61113(13)	0.00588(12)
Z2	Al _{1.00}	0.74136(6)	0.03789(5)	0.61101(11)	0.00550(10)
	Al _{1.00}	0.74160(6)	0.03797(6)	0.61098(11)	0.00549(11)
	Al _{1.00}	0.74240(7)	0.03855(7)	0.61054(14)	0.00577(12)
Z3	Al _{1.00}	0.96367(6)	0.70413(6)	0.61101(10)	0.00562(10)
	Al _{1.00}	0.96382(6)	0.70418(6)	0.61093(12)	0.00556(11)
	Al _{1.00}	0.96444(7)	0.70504(7)	0.61037(13)	0.00582(12)
Z4	Al _{1.00}	0.74117(6)	0.70330(6)	0.61116(10)	0.00550(10)
	Al _{1.00}	0.74127(6)	0.70329(6)	0.61101(12)	0.00545(11)
	Al _{1.00}	0.74230(7)	0.70352(7)	0.61064(13)	0.00569(12)
Z5	Al _{1.00}	0.29793(6)	0.03715(5)	0.61138(11)	0.00571(10)
	Al _{1.00}	0.29805(6)	0.03713(6)	0.61137(12)	0.00556(12)
	Al _{1.00}	0.29924(7)	0.03713(7)	0.61112(13)	0.00568(12)
Z6	Al _{1.00}	0.96356(6)	0.25936(6)	0.61100(11)	0.00563(10)
	Al _{1.00}	0.96364(6)	0.25928(6)	0.61085(11)	0.00555(12)
	Al _{1.00}	0.96450(7)	0.26920(7)	0.61042(13)	0.00597(12)
B1	B _{1.00}	0.11029(16)	0.21846(15)	0.4543(3)	0.0058(3)
	B _{1.00}	0.11051(17)	0.21844(17)	0.4539(3)	0.0058(3)
	B _{1.00}	0.11137(19)	0.2188(2)	0.4539(4)	0.0064(4)
B2	B _{1.00}	0.78296(16)	0.89139(14)	0.4536(3)	0.0060(3)
	B _{1.00}	0.78329(17)	0.89142(17)	0.4535(3)	0.0059(3)
	B _{1.00}	0.78386(19)	0.89179(19)	0.4531(4)	0.0061(4)
B3	B _{1.00}	0.11012(16)	0.89164(14)	0.4545(3)	0.0059(3)
	B _{1.00}	0.11026(17)	0.89188(17)	0.4543(3)	0.0060(3)
	B _{1.00}	0.11152(19)	0.89251(19)	0.4543(4)	0.0060(4)
T1	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19296(3)	0.19063(5)	0	0.00384(16)
	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.19313(3)	0.19070(6)	0	0.00403(18)
	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19393(3)	0.19104(7)	0	0.00414(17)
T2	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.81041(6)	0.00228(5)	-0.00111(10)	0.00384(16)
	Si _{1.00(1)}	0.81054(6)	0.00231(6)	-0.00123(11)	0.00453(18)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.81114(7)	0.00260(7)	-0.00180(13)	0.00416(18)
T3	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.99872(6)	0.80850(5)	-0.00073(10)	0.00393(16)
	Si _{0.95(1)} B _{0.05(1)}	0.99885(6)	0.80855(6)	-0.00080(11)	0.00362(18)
	Si _{0.94(1)} B _{0.06(1)}	0.99960(7)	0.80913(7)	-0.00168(13)	0.00392(18)
T4	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.81037(6)	0.80806(5)	-0.00085(9)	0.00395(16)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.81046(6)	0.80804(6)	-0.00090(11)	0.00360(18)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.81109(7)	0.80831(7)	-0.00179(12)	0.00389(17)
T5	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.19287(6)	0.00232(5)	0.00005(10)	0.00412(16)
	Si _{0.97(1)} B _{0.03(1)}	0.19302(6)	0.00239(6)	0.00001(10)	0.00363(18)
	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.19391(7)	0.00275(7)	0.00008(13)	0.00392(17)
T6	Si _{0.96(1)} B _{0.04(1)}	0.99873(6)	0.19022(5)	-0.00100(10)	0.00385(16)
	Si _{0.98(1)} B _{0.02(1)}	0.99886(6)	0.19021(6)	-0.00108(10)	0.00429(18)
	Si _{0.94(1)} B _{0.06(1)}	0.99961(7)	0.19029(7)	-0.00184(12)	0.00379(17)
O1W	F _{1.05(1)}	0	0	0.7879(3)	0.0559(9)
	F _{1.08(1)}	0	0	0.7874(3)	0.0573(9)
	F _{1.02(1)}	0	0	0.7879(4)	0.0561(12)
O(21)	O _{1.00}	0.06269(15)	0.11992(11)	0.4807(2)	0.0167(3)
	O _{1.00}	0.06327(13)	0.12005(15)	0.4808(3)	0.0163(3)
	O _{1.00}	0.06583(17)	0.12040(15)	0.4813(3)	0.0163(4)
O(22)	O _{1.00}	0.88106(13)	0.94009(13)	0.4777(3)	0.0158(3)
	O _{1.00}	0.88108(15)	0.93987(15)	0.4782(3)	0.0155(3)
	O _{1.00}	0.88189(15)	0.94070(17)	0.4757(3)	0.0150(4)
O(23)	O _{1.00}	0.06243(15)	0.94251(14)	0.4808(2)	0.0167(3)
	O _{1.00}	0.06250(15)	0.94245(13)	0.4814(3)	0.0167(3)
	O _{1.00}	0.06578(18)	0.94516(18)	0.4811(3)	0.0162(4)

O(31)	O _{1.00}	0.26810(13)	0.13407(11)	0.5096(2)	0.0102(3)
	O _{1.00}	0.26790(12)	0.13390(12)	0.5098(2)	0.0101(3)
	O _{1.00}	0.26767(15)	0.13368(14)	0.5092(3)	0.0101(3)
O(32)	O _{1.00}	0.86551(12)	0.13534(11)	0.5088(2)	0.0101(3)
	O _{1.00}	0.86555(12)	0.13532(14)	0.5086(2)	0.0105(3)
	O _{1.00}	0.86596(14)	0.13607(14)	0.5078(3)	0.0106(3)
O(33)	O _{1.00}	0.86567(12)	0.73066(12)	0.5089(2)	0.0102(3)
	O _{1.00}	0.86608(14)	0.73086(12)	0.5089(2)	0.0104(3)
	O _{1.00}	0.86577(14)	0.72993(16)	0.5078(3)	0.0100(3)
O(41)	O _{1.00}	0.09303(11)	0.18469(11)	0.0743(2)	0.0081(2)
	O _{1.00}	0.09302(12)	0.18462(11)	0.0742(2)	0.0080(3)
	O _{1.00}	0.09372(13)	0.18450(14)	0.0741(3)	0.0083(3)
O(42)	O _{1.00}	0.81547(12)	0.90778(10)	0.0739(2)	0.0084(2)
	O _{1.00}	0.81554(11)	0.90772(11)	0.0737(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.81581(14)	0.90771(14)	0.0732(3)	0.0082(3)
O(43)	O _{1.00}	0.09281(11)	0.90839(10)	0.0747(2)	0.0082(2)
	O _{1.00}	0.09286(12)	0.90842(12)	0.0746(2)	0.0082(3)
	O _{1.00}	0.09364(13)	0.90907(13)	0.0740(3)	0.0083(3)
O(51)	O _{1.00}	0.18576(12)	0.09287(11)	0.0964(2)	0.0081(2)
	O _{1.00}	0.18597(12)	0.09300(12)	0.0965(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.18743(15)	0.09374(14)	0.0960(3)	0.0087(3)
O(52)	O _{1.00}	0.90897(11)	0.09211(10)	0.0950(2)	0.0083(2)
	O _{1.00}	0.90911(12)	0.09206(13)	0.0947(2)	0.0083(3)
	O _{1.00}	0.91004(14)	0.09213(14)	0.0942(3)	0.0084(3)
O(53)	O _{1.00}	0.90876(11)	0.81664(11)	0.0955(2)	0.0085(2)
	O _{1.00}	0.90890(13)	0.81665(12)	0.0954(2)	0.0085(3)
	O _{1.00}	0.90001(14)	0.81760(15)	0.0943(3)	0.0087(3)
O(61)	O _{1.00}	0.19663(11)	0.18599(10)	0.7756(2)	0.0074(2)
	O _{1.00}	0.19672(12)	0.18597(12)	0.7755(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.19744(13)	0.18576(13)	0.7752(3)	0.0073(3)
O(62)	O _{1.00}	0.81406(11)	0.01001(11)	0.7752(2)	0.0076(2)
	O _{1.00}	0.81422(12)	0.01005(12)	0.7754(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.81449(13)	0.01048(14)	0.7749(3)	0.0076(3)
O(63)	O _{1.00}	0.99138(12)	0.80479(10)	0.7755(2)	0.0075(2)
	O _{1.00}	0.99148(12)	0.80497(12)	0.7753(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.99276(14)	0.80547(14)	0.7752(3)	0.0079(3)
O(64)	O _{1.00}	0.81408(11)	0.80393(10)	0.7755(2)	0.0076(2)
	O _{1.00}	0.81431(12)	0.80401(12)	0.7753(2)	0.0075(3)
	O _{1.00}	0.81444(13)	0.80388(14)	0.7752(3)	0.0080(3)
O(65)	O _{1.00}	0.19654(11)	0.01054(11)	0.7756(2)	0.0073(2)
	O _{1.00}	0.19650(12)	0.01058(12)	0.7753(2)	0.0074(3)
	O _{1.00}	0.19724(13)	0.01131(14)	0.7753(3)	0.0074(3)
O(66)	O _{1.00}	0.99147(12)	0.18670(10)	0.7755(2)	0.0075(2)
	O _{1.00}	0.99170(12)	0.18678(12)	0.7755(2)	0.0073(3)
	O _{1.00}	0.99283(14)	0.18715(14)	0.7751(3)	0.0080(2)
O(71)	O _{1.00}	0.28671(11)	0.28615(10)	0.0806(2)	0.0065(2)
	O _{1.00}	0.28685(11)	0.28618(12)	0.0807(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.28738(13)	0.28683(13)	0.0802(2)	0.0069(3)
O(72)	O _{1.00}	0.71562(11)	0.00128(10)	0.0810(2)	0.0065(2)
	O _{1.00}	0.71573(12)	0.00131(12)	0.0808(2)	0.0064(3)
	O _{1.00}	0.71632(13)	0.00160(14)	0.0806(2)	0.0065(3)
O(73)	O _{1.00}	-0.00006(11)	0.71439(10)	0.0812(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.00003(12)	0.71439(11)	0.0810(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.00068(13)	0.71488(14)	0.0810(2)	0.0067(3)
O(74)	O _{1.00}	0.71541(11)	0.71427(10)	0.0809(2)	0.0065(2)
	O _{1.00}	0.71551(12)	0.71422(12)	0.0808(2)	0.0063(2)
	O _{1.00}	0.71626(13)	0.71448(13)	0.0805(2)	0.0066(3)
O(75)	O _{1.00}	0.28662(11)	0.00052(10)	0.0806(2)	0.0064(2)
	O _{1.00}	0.28679(11)	0.00060(11)	0.0805(2)	0.0064(2)
	O _{1.00}	0.28737(13)	0.00043(14)	0.0799(3)	0.0068(3)

O(76)	O _{1.00}	-0.00011(11)	0.28543(10)	0.0812(2)	0.0064(2)
	O _{1.00}	0.00007(11)	0.28549(12)	0.0809(2)	0.0062(2)
	O _{1.00}	0.00061(13)	0.28545(13)	0.0811(3)	0.0065(3)
O(81)	O _{1.00}	0.21085(11)	0.27106(11)	0.4415(2)	0.0071(2)
	O _{1.00}	0.21110(12)	0.27111(12)	0.4414(2)	0.0070(3)
	O _{1.00}	0.21233(13)	0.27226(14)	0.4417(3)	0.0077(3)
O(82)	O _{1.00}	0.73080(11)	0.93991(10)	0.4408(2)	0.0072(2)
	O _{1.00}	0.73099(12)	0.93997(12)	0.4406(2)	0.0071(3)
	O _{1.00}	0.73102(14)	0.94001(14)	0.4406(3)	0.0074(3)
O(83)	O _{1.00}	0.06089(11)	0.79145(10)	0.4403(2)	0.0077(2)
	O _{1.00}	0.06109(12)	0.79156(12)	0.4403(2)	0.0077(3)
	O _{1.00}	0.06177(14)	0.79258(14)	0.4394(3)	0.0079(3)
O(84)	O _{1.00}	0.73040(11)	0.79055(10)	0.4410(2)	0.0070(2)
	O _{1.00}	0.73060(12)	0.79052(12)	0.4411(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.73104(14)	0.79088(14)	0.4405(3)	0.0077(3)
O(85)	O _{1.00}	0.21066(11)	0.93980(10)	0.4414(2)	0.0074(2)
	O _{1.00}	0.21081(12)	0.93985(12)	0.4415(2)	0.0072(3)
	O _{1.00}	0.21215(13)	0.93989(14)	0.4419(3)	0.0077(3)
O(86)	O _{1.00}	0.06087(11)	0.26930(11)	0.4402(2)	0.0076(2)
	O _{1.00}	0.06103(12)	0.26924(12)	0.4400(2)	0.0076(3)
	O _{1.00}	0.06179(14)	0.26900(14)	0.4391(3)	0.0078(3)
Sp. gr. <i>R</i> 1 is constructed using a pseudohexagonal triclinic cell and adding (1/3, 2/3, 2/3) and (2/3, 1/3, 1/3) translational elements to each of the atoms in the asymmetric cell.					

APPENDIX 4

Structural characteristics of the studied tourmalines

Table A4.1. Bond lengths (Å) in the main polyhedra of fluoroelbaite structures (Eastern Pamir)

Samples	Bond lengths, values	Bond lengths, values	Bond lengths, values
	<i>Y-O(1)</i>	<i>Z-O(6)</i>	<i>X-O(2)×3</i>
T-17	1.940(1)	1.862(4)	2.429(4)
T-14	2.040(2)	1.855(5)	2.446(5)
T-7	1.960(4)	1.848(6)	2.444(7)
	<i>Y-O(6)×2</i>	<i>Z-O(8)</i>	<i>X-O(4)×3</i>
T-17	1.963(4)	1.884(4)	2.799(4)
T-14	2.020(5)	1.886(5)	2.809(5)
T-7	2.026(7)	1.886(6)	2.820(7)
	<i>Y-O(2)×2</i>	<i>Z-O(7)</i>	<i>X-O(5)×3</i>
T-17	1.976(4)	1.953(4)	2.736(5)
T-14	1.977(5)	1.959(4)	2.755(5)
T-7	1.975(7)	1.954(6)	2.755(8)
	<i>Y-O(3)</i>	<i>Z-O(3)</i>	<i>X-O_{cp}</i>
T-17	2.158(6)	1.954(5)	2.655
T-14	2.167(6)	1.964(5)	2.670
T-7	2.171(7)	1.962(6)	2.673
	<i>Y-O_{cp}</i>	<i>Z-O(8)</i>	
T-17	2.022	1.903(4)	
T-14	2.033	1.912(5)	
T-7	2.053	1.912(6)	
	<i>Y-F</i>	<i>Z-O(7)</i>	
T-17	1.82(3) [2.20(3)]×2	1.886(3)	
T-14	1.75(3) [2.24(2)]×2	1.878(4)	
T-7	1.84(4) [2.25(4)]×2	1.882(6)	
T-17	<i>Y-F_{cp}</i>	<i>Z-O_{cp}</i>	
	2.07	1.907	
T-14	2.08	1.909	
T-7	2.11	1.907	

Table A4.2. Bond lengths (Å) and angles (deg) in the main polyhedra of the structure

Li - containing uvit (Sangilen Highland)

Bond lengths [multiplicity]	Bond length	Angle [multiplicity]	Angle value
B-O(2) [1]	1.361(2)	O(2)- B -O(8) [2]	121.0(2)
-O(8) [2]	1.388(3)	O(8)- B -O(8) [1]	118.0(2)

average	1.379	average	120.0
Si-O(4) [1]	1.632(2)	O(4)-Si-O(5)	100.99(12)
-O(5) [1]	1.650(2)	O(4)-Si-O(6)	111.99(12)
-O(6) [1]	1.593(1)	O(4)-Si-O(7)	110.74(11)
-O(7) [1]	1.605(2)	O(5)-Si-O(6)	111.18(12)
average	1.620	O(5)-Si-O(7)	110.29(12)
		O(6)-Si-O(7)	111.24(12)
		average	109.45
X-O(2) [3]	2.409(2)	Z-O(3) [1]	1.964(2)
-O(4) [3]	2.778(2)	-O(6) [1]	1.856(2)
-O(5) [3]	2.700(3)	-O(7) [1]	1.970(2)
average	2.629	-O(7) [1]	1.893(2)
		-O(8) [1]	1.914(2)
Y-W1 [1]	2.059(3)	-O(8) [1]	1.886(2)
-W2 [1]	1.986(7)	average	1.914
-O(2) [2]	2.038(2)		
-O(3) [1]	2.173(3)		
-O(6) [2]	2.028(2)		
average	2.061; 2.049		

Table A4.3. Bond lengths (Å) in the main polyhedra of the calcium
Li-Al - tourmaline (Sangilen Highlands)

YO6 - octahedron		ZO6 - octahedron		Si - tetrahedron	
<i>Y-O1</i>	2.027(6)	<i>Z-O(3)</i>	1.955(4)	Si-O(4)	1.630(4)
<i>Y-O(11)</i>	1.720(2)	<i>Z-O(6)</i>	1.849(4)	Si-O(5)	1.645(4)
<i>Y-O(2) x 2</i>	2.003(4)	<i>Z-O(7)</i>	1.959(4)	Si-O(6)	1.602(4)
<i>Y-O(3)</i>	2.195(5)	<i>Z-O(7)</i>	1.859(4)	Si-O(7)	1.610(4)
<i>Y-O(6) x 2</i>	2.006(4)	<i>Z-O(8)</i>	1.911(4)	Si-O _{av}	1.622
<i>Y-O_{av}</i>	2.040; 1.989	<i>Z-O(8)</i>	1.885(4)	X - polyhedron	
BO3 - triangle		<i>Z-O_{av}</i>	1.906	<i>X-O(2) x 3</i>	2.426(4)
B-O(2)	1.370(4)			<i>X-O(4) x 3</i>	2.768(4)
B-O(8) x 2	1.383(5)			<i>X-O(5) x 3</i>	2.707(5)
B-O _{av}	1.379			<i>X-O_{av}</i>	2.634

Table A4.4. Bond lengths (Å) in YO6 octahedra in the structures of biaxial
Li-Al tourmalines (sp. gr. *R3m*)

Y-O	Sample S1	Sample S6	Sample S5

<i>Y-O6</i> ×2	1.9849(18)	1.9835(19)	1.9787(16)
<i>Y-O2</i> ×2	1.9963(18)	1.9961(19)	1.9986(16)
<i>Y-O1W</i>	2.0270(32)	2.0222(33)	2.0213(27)
<i>Y-O3</i>	2.1797(27)	2.1710(30)	2.1785(27)
<i>Y-O_{av}</i>	2.028(31)	2.025(30)	2.026(31)

Table A4.5. Bond lengths (Å) in *YO6* octahedra in the structures of biaxial Li–Al tourmalines (sp. gr. *Cm*)

<i>Y-O</i>	Sample S1	Sample S6	Sample S5	<i>Y-O</i>	Sample S1	Sample S6	Sample S5
<i>Y11-O21</i> × 2	1.9722(20)	1.9673(20)	1.9477(11)	<i>Y21-O21</i>	2.0252(20)	2.0231(21)	2.0563(13)
<i>Y11-O62</i> × 2	1.9750(17)	1.9727(19)	1.9710(10)	<i>Y21-O11W</i>	2.0209(18)	2.0155(18)	2.0152(15)
<i>Y11-O11W</i>	2.0348(19)	2.0369(19)	2.0449(14)	<i>Y21-O32</i>	2.1899(20)	2.1903(22)	2.2044(13)
<i>Y11-O31</i>	2.1552(25)	2.1471(26)	2.1269(15)	<i>Y21-O_{av}</i>	2.036(32)	2.034(32)	2.046(33)
<i>Y11-O_{av}</i>	2.014(30)	2.011(29)	2.002(29)	<i>Y22-O64</i>	1.9894(20)	1.9873(21)	1.9782(12)
<i>Y12-O23</i> × 2	1.9714(20)	1.9678(21)	1.9482(12)	<i>Y22-O66</i>	1.9912(19)	1.9898(19)	1.9902(12)
<i>Y12-O65</i> × 2	1.9772(18)	1.9727(19)	1.9656(11)	<i>Y22-O24</i>	2.0039(20)	1.9999(21)	2.0156(12)
<i>Y12-O12W</i>	1.9990(41)	2.0016(40)	1.8797(19)	<i>Y22-O23</i>	2.0234(21)	2.0226(21)	2.0661(13)
<i>Y12-O33</i>	2.1539(26)	2.1475(26)	2.1421(14)	<i>Y22-O12W</i>	2.0370(27)	2.0357(27)	2.0958(15)
<i>Y12-O_{av}</i>	2.008(29)	2.005(29)	1.975(36)	<i>Y22-O34</i>	2.1911(21)	2.1897(22)	2.2136(13)
<i>Y13-O25</i> × 2	1.9735(21)	1.9691(21)	1.9434(11)	<i>Y22-O_{av}</i>	2.039(31)	2.038(31)	2.060(36)
<i>Y13-O68</i> × 2	1.9751(19)	1.9732(19)	1.9597(10)	<i>Y23-O67</i>	1.9880(21)	1.9878(22)	1.9875(12)
<i>Y13-O13W</i>	1.9986(41)	2.0003(38)	1.8933(21)	<i>Y23-O69</i>	1.9896(19)	1.9895(20)	1.9973(12)
<i>Y13-O35</i>	2.1524(27)	2.1485(26)	2.1265(16)	<i>Y23-O26</i>	2.0025(20)	2.0004(21)	2.0083(12)
<i>Y13-O_{av}</i>	2.008(29)	2.006(29)	1.971(33)	<i>Y23-O25</i>	2.0240(21)	2.0216(22)	2.0354(13)
<i>Y21-O61</i>	1.9889(20)	1.9879(21)	2.0063(12)	<i>Y23-O13W</i>	2.0402(28)	2.0359(27)	2.1127(16)
<i>Y21-O63</i>	1.9901(18)	1.9896(19)	1.9945(12)	<i>Y23-O36</i>	2.1894(22)	2.1891(22)	2.1907(12)
<i>Y21-O22</i>	2.0033(20)	1.9995(21)	2.0006(14)	<i>Y23-O_{av}</i>	2.039(31)	2.037(31)	2.055(33)

Table A4.6. Bond lengths (\AA) in *YO6* octahedra in the structures of biaxial
Li–Al tourmalines (sp. gr. *R1*)

<i>Y-O</i>	Sample S1	Sample S6	Sample S5	<i>Y-O</i>	Sample S1	Sample S6	Sample S5
<i>Y1-O21</i>	1.9708(20)	1.9668(22)	1.9445(25)	<i>Y2-O21</i>	2.0228(24)	2.0256(23)	2.0534(28)
<i>Y1-O65</i>	1.9768(16)	1.9734(18)	1.9633(20)	<i>Y2-O32</i>	2.1944(20)	2.1964(23)	2.1995(28)
<i>Y1-O61</i>	1.9761(16)	1.9774(18)	1.9633(20)	<i>Y2-O_{av}</i>	2.038(32)	2.038(32)	2.043(33)
<i>Y1-O1W</i>	2.0366(16)	2.0350(16)	2.0538(18)	<i>Y3-O63</i>	1.9880(17)	1.9865(19)	1.9931(24)
<i>Y1-O23</i>	1.9770(20)	1.9763(22)	1.9492(25)	<i>Y3-O64</i>	1.9895(20)	1.9861(19)	1.9940(24)
<i>Y1-O31</i>	2.1545(21)	2.1459(20)	2.1327(23)	<i>Y3-O22</i>	1.9979(20)	1.9941(22)	2.0003(27)
<i>Y1-O_{av}</i>	2.015(30)	2.012(29)	2.001(31)	<i>Y3-O1W</i>	2.0206(17)	2.0200(18)	2.0152(23)
<i>Y2-O62</i>	1.9915(20)	1.9887(20)	1.9904(24)	<i>Y3-O23</i>	2.0218(24)	2.0160(23)	2.0516(28)
<i>Y2-O66</i>	1.9925(17)	1.9954(20)	1.9920(24)	<i>Y3-O33</i>	2.1881(20)	2.1875(22)	2.2025(28)
<i>Y2-O22</i>	2.0081(21)	2.0098(23)	2.0079(27)	<i>Y3-O_{av}</i>	2.034(31)	2.032(32)	2.043(33)
<i>Y2-O1W</i>	2.0182(17)	2.0145(19)	2.0151(23)				

APPENDIX 5

Characterization of structural deformations of Li-Al-tourmalines

Table A5.1. Crystal chemical formulas of Li-Al-tourmalines with sod. impurities not more than 0.05 apfu

Mineral		Crystal chemical formula	[Li/Al] ^Y	R-factor
1 (89) ¹	Rossmannite	(□ _{0.57} Na _{0.43})(Li _{0.71} Al _{2.17})Al ₆ (Si _{5.92} □ _{0.08})O ₁₈ (B _{2.92} □ _{0.08} O ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.10} OH _{0.83} O _{0.07})	0.33	0.017
2 (3)		(□ _{0.54} Na _{0.37} Ca _{0.08} K _{0.01})(Al _{2.28} Li _{0.69} Mn _{0.03})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH _{1.86} O _{1.14})(OH _{0.97} F _{0.03})	0.30	0.028
3 (47)	Olenite	(Na _{0.43} Ca _{0.24} □ _{0.33})(Al _{2.43} Li _{0.33} □ _{0.28})Al ₆ (Si _{4.87} B _{1.23})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.64} OH _{0.36})	0.14	0.018
4 (48)		(Na _{0.40} Ca _{0.29} □ _{0.31})(Al _{2.42} Li _{0.36} □ _{0.22})(Al _{5.92} □ _{0.08}) (Si _{4.85} B _{1.06} Al _{0.08})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.63} OH _{0.31} F _{0.06})	0.15	0.014
5 (15)	Elbaite	(Na _{0.49} Ca _{0.17} □ _{0.34})(Al _{1.61} Li _{1.34} Mn ²⁺ _{0.05})Al ₆ (Si _{5.90} Al _{0.10})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.52} OH _{0.48})	0.83	0.018
6 (36)	Fluor-elbaite	(Na _{0.51} Ca _{0.16} □ _{0.33})(Al _{1.80} Li _{1.08} Mn _{0.01} □ _{0.11})Al ₆ (Si _{5.77} B _{0.23})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.58} OH _{0.32} O _{0.10})	0.60	0.015
7 (39)	Elbaite	(Na _{0.53} Ca _{0.1} □ _{0.37})(Al _{1.80} Li _{1.05} Mn _{0.02} □ _{0.13})Al ₆ (Si _{5.77} B _{0.23})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.54} F _{0.46})	0.58	0.013
8 (sample T-17, Table A2.3)	Elbaite	(Na _{0.68} Ca _{0.22} □ _{0.10})(Li _{1.56} Al _{1.44})(Al _{5.82} Mn ³⁺ _{0.18})(Si ₆ O ₁₈) (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.64} F _{0.36})	1.08	0.029
9 (46)	Darrellhenryite	(Na _{0.58} Ca _{0.01} □ _{0.41})(Li _{1.05} Al _{1.95})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (O _{0.66} F _{0.34})	0.54	0.021
10 (65)		(Na _{0.46} Ca _{0.30} □ _{0.24})(Al _{1.82} Li _{0.89} Fe ²⁺ _{0.01} Mn ²⁺ _{0.01} □ _{0.27})Al ₆ (Si _{5.56} B _{0.44})O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH _{0.50} F _{0.50})	0.49	0.013
11 (79)	Fluor-liddicoatite	(Ca _{0.65} Na _{0.28} Pb _{0.01} □ _{0.06})(Li _{1.56} Al _{1.34} Mn ²⁺ _{0.03} Fe ²⁺ _{0.01} Ti _{0.01}) Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (F _{0.71} OH _{0.29})	1.20	0.016
¹ - in parentheses are the sample numbers corresponding to Table A1.1.				

Table A5.2. Crystal chemical characteristics of Li-Al-tourmalines (with impurity content less than 0.05) used in the correlation analysis.

	Al ^Y	[Li/Al] ^Y	F ^{O1}	B ^T	<Y-O>	Y-O1	Y-O6	<Z-O>	Z-O6	<Y/Z>
1	2.17	0.33	0.10	0	1.966	1.920	1.948	1.904	1.875	1.032
2	2.28	0.30	0.03	0	1.969	1.921	1.944	1.898	1.875	1.037
3	2.43	0.14	0	1.23	1.966	1.954	1.919	1.905	1.883	1.032
4	2.42	0.15	0.06	1.06	1.957	1.897	1.918	1.902	1.880	1.029
5	1.61	0.83	0.52	0	1.986	1.985	1.970	1.908	1.861	1.041
6	1.80	0.60	0.58	0.23	1.997	1.976	1.965	1.906	1.859	1.048
7	1.80	0.58	0.46	0.23	1.992	1.955	1.964	1.904	1.859	1.046
8	1.44	1.08	0.36	0	2.002	1.976	1.963	1.907	1.862	1.050
9	1.95	0.54	0.34	0	1.984	1.945	1.957	1.906	1.866	1.041
10	1.82	0.49	0.50	0.44	2.028	1.958	1.959	1.906	1.865	1.064
11	1.30	1.20	0.74	0	2.026	2.012	1.981	1.908	1.849	1.062

Table A5.2 (continued)

	O3-O6	<T-O>	T-O6	a, Å	c, Å
1	2.498	1.614	1.610	15.770	7.085
2	2.503	1.619	1.614	15.803	7.086
3	2.501	1.610	1.608	15.740	7.066
4	2.493	1.609	1.607	15.731	7.064
5	2.536	1.621	1.609	15.854	7.106
6	2.531	1.618	1.604	15.830	7.097
7	2.533	1.616	1.602	15.811	7.089
8	2.536	1.618	1.601	15.826	7.098
9	2.517	1.617	1.608	15.809	7.089
10	2.528	1.614	1.599	15.810	7.094
11	2.559	1.617	1.592	15.834	7.102

Table A5.3. Squared pair correlation coefficients (r^2) between the crystal chemical characteristics of
Li-Al – tourmalines

Al^Y	Li/Al^Y	F^{O1}	<Y-O>	Y-O1	Y-O6	<Z-O>	Z-O6	Y/Z	O3-O6	
1.00	-0.95	-0.80	-0.67	-0.74	-0.85	-0.53	0.88	-0.62	-0.92	Al^Y
	1.00	0.64	0.53	0.71	0.74	0.47	-0.78	0.49	0.85	Li/Al^Y
		1.00	0.74	0.70	0.80	0.52	0.92	0.69	0.89	F^{O1}
			1.00	0.58	0.60	0.38	-0.67	0.99	0.74	<Y-O>
				1.00	0.60	0.63	-0.67	0.52	0.85	Y-O1
					1.00	0.60	-0.91	0.57	0.81	Y-O6
						1.00	0.39	0.29	0.39	<Z-O>
							1.00	-0.63	0.92	Z-O6
								1.00	0.70	Y/Z
									1.00	O3-O6

С вероятностью $P \geq 0.90$ Связи являются значимыми при $r^2 \geq 0.52$.