

**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет имени М.В.Ломоносова**

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Уточнение кристаллической структуры минерала кридит
методом Ритвельда**

**Работа выполнена студенткой
3 курса 314 группы Шияповой Р.Р.**

Научные руководители:
н. с. Ксенофонов Д.А.
ст. н. с. Кабалов Ю.К.

Рецензент:
доцент Зубкова Н.В.

**МОСКВА
2009 г.**

Содержание

Введение	стр.3
Глава 1. Общие сведения о крите	стр.4
Глава 2. Минералогия и кристаллохимия крита	стр.7
Глава3. Описание методов исследований	стр.10
3.1. Метод Ритвельда	стр.10
3.2. Микронзондовый анализ	стр.13
Глава 4. Экспериментальная часть	стр.14
4.1 Химический анализ	стр.14
4.2. Рентгенофазовый анализ	стр.15
4.3. Уточнение структуры крита	стр.19
4.4. Структура крита	стр.24
Заключение	стр.27
Список использованной литературы	стр.28

Введение

Данная курсовая работа посвящена рентгенографическому исследованию структуры минерала кридит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{F}_8(\text{SO}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}$, впервые обнаруженного в США в 1916 г.

Целью курсовой работы являлось:

1. Освоение работы на дифрактомере системы STADI MP и ряда программ WinX^{POW} (входящих в ПО дифрактометра STOE) [12].
2. Овладение методикой уточнения структур методом Ритвельда.
3. Определение химического состава минерала путем микрозондового анализа.

Основной задачей данной работы являлось уточнение кристаллической структуры минерала кридит методом Ритвельда с использованием программы Wugriet 3.1 [11].

Работа была выполнена в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автор благодарит за руководство и советы своих научных руководителей: н. с. Ксенофонтова Дмитрия Александровича и ст. н. с. Кабалова Юрия Константиновича, а также Бычкова Андрея Юрьевича за предоставленный образец, Брызгалова Игоря Алексеевича за помощь в проведении микрозондового химического анализа.

Глава 1. Общие сведения о кридите

Кридит — минерал, сложный фторид кальция и алюминия. Впервые этот минерал был обнаружен горными инженерами Ларсеном и Уэльсом в 1916 г. на территории штата Колорадо (США) [10]. Произошло это в г. Крид-Квадрангл, наименование которого и подсказало, как назвать новый минерал. Обнаружен он был в ассоциации с галлуазитом, баритом и геарскутитом в верхних частях барито-флюоритовой жилы. Выделения его были представлены призматическими кристаллами, заключенными в галлуазите [10].

Позднее, в 1932 г. В. Фошаг [6] описал кридит из Невады, где этот минерал встречен в зоне окисления флюорито-кварцевой золотоносной жилы в ассоциации с галлуазитом и вадом в виде игольчатых кристаллов и их радиально-лучистых сростков. В 1949 г. Р. Герценберг описал кридит в хороших кристаллах из оловянной жилы в Боливии. В СССР минерал был найден в 1950г. и первоначально был назван «белянкитом», а потом в 1953г. уже, как кридит, в Казахстане[3], где он образует довольно крупные скопления. Помимо этого месторождения кридита обнаружены на территории Мексики, России (Забайкалье).

Кридит обычно образует множество мелких кристаллов, часто они собраны в друзы (фот.1), а также радиально-лучистые и параллельные сростки. Любопытный вид имеют сферолиты кридита (фот.2), которые своим внешним видом и игольчатыми кристаллами напоминают свернувшихся клубками «каменных ежей». Обычно кристаллы кридита бесцветны (фот.3) или же имеют бледно-лиловый и реже розоватый оттенок. Своим цветом кристаллы кридита порой напоминают адамит с повышенным содержанием кобальта. Примеси оксидов железа придают кридиту буровато-жёлтый или красноватый оттенок. Следы нонтронита добавляют в эту палитру зеленоватый отлив. Любопытно заметить, что в ультрафиолетовых лучах кристаллы кридита испускают бледное голубовато-белое свечение.

Что касается парагенетических ассоциаций кридита, то среди минералов зоны окисления месторождений, в которых он установлен, обычны каолинит, кварц, барит, ванаданит, касситерит, адамит, монтмориллонит, лимонит, гипс, часто встречается геарскутит и иногда гипергенный флюорит [2,3,8]. По отношению к основной массе кридит более ранний. С геарскутитом обнаруживает различные возрастные соотношения. Обращает на себя внимание постоянство состава и свойств кридита из различных месторождений. Парагенетические соотношения кридита с другими гипергенными минералами зоны окисления позволяют относить его к поздним минералам зоны окисления.



Φοτ.1



Φοτ.2



Φοτ.3

Данный минерал обычно находится в верхних частях флюорито-баритовых жил, также его рассматривают, как довольно редкий минерал, который может быть найден как акцессорный в сильно окисленных рудных телах.

Лучшими полевыми индикаторами кридита обычно являются его местоположение, кристаллический облик и его ассоциации с другими минералами.

Глава 2. Минералогия и кристаллохимия кридита

Состав кридита выражается в виде идеализированной формулы $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})\text{F}_8(\text{SO}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты химического исследования кридита из Казахстана и кридита из Колорадо [6] и Боливии [8] приведены в таблице 1

Таблица 1.

Окислы	Казахстан	Колорадо	Боливия
CaO	22.8	33.57	34.7
Al ₂ O ₃	33.75	21.89	25.9
SO ₃	16.57	15.29	16.5
F	11.97	12.78	11.4
H ₂ O	9.97	11.80	8.5
Σ	95.06	95.33	97.0

Кридит обладает стекляннным блеском, имеет раковистый излом. Твердость 3,5-4 по шкале Мооса. Плотность-2,70-2,735 г/см³. Минерал двуосный, оптически отрицательный, $2V=64-65^\circ$ [1]. Дисперсия заметная, до сильной, $r>v$. $N_g = 1,481-1,484$; $N_m=1,473-1,478$; $N_p=1,458-1,462$. $N_g-N_p=0,024-0,021$ [3]. Спайность средняя до совершенной по (100), по (110) несовершенная. В кислотах легко растворим, при нагревании с H_2SO_4 выделяет HF.

Кристаллы - короткопризматические до игольчатых, удлинённые по [001] (рис.1). Грани (110) нередко искривлены, обычно несут штриховку параллельно оси *c*. Грань (001) при хорошем развитии имеет ступенчатое или мозаичное строение. Развиты двойники по (100). Также кридит встречается в виде радиально-лучистых агрегатов, друз, сферолитов, включений отдельных зёрен в других минералах. Изредка - тонкозернистые агрегаты, округлые конкреции.

Впервые кристаллическая структура кридита была определена в 1964г. Борисовым С.В., Брусенцевым Ф.А. и др. [1] до R-фактора, равного 14%, а в 1983г. на кристалле из Боливии Giuseppetti G. и Tadini C. [8] уточнили структуру кридита до R-фактора=1.5%, разделив атомы O и F и определив координаты H.

Кристаллическая структура кридита соответствует пространственной группе $C 2/c$ с параметрами элементарной ячейки: $a=13.936$, $b=8,606$, $c=9,985\text{Å}$; $\beta=94^\circ39'$,

$V=1197.53\text{\AA}^3$. При рентгеноструктурном исследовании минерала в его структуре были локализованы атомы Са в двух независимых позициях, находящиеся в восьмивершинниках (томсоновских кубах). Атомы Al расположены в октаэдрах, атомы S в тетраэдрах, и занимают по одной независимой позиции, а атомы О, F находятся в четырех разных позициях, атомы Н присутствуют как в составе воды, так и в составе ОН-групп, и занимают три независимые позиции [8].

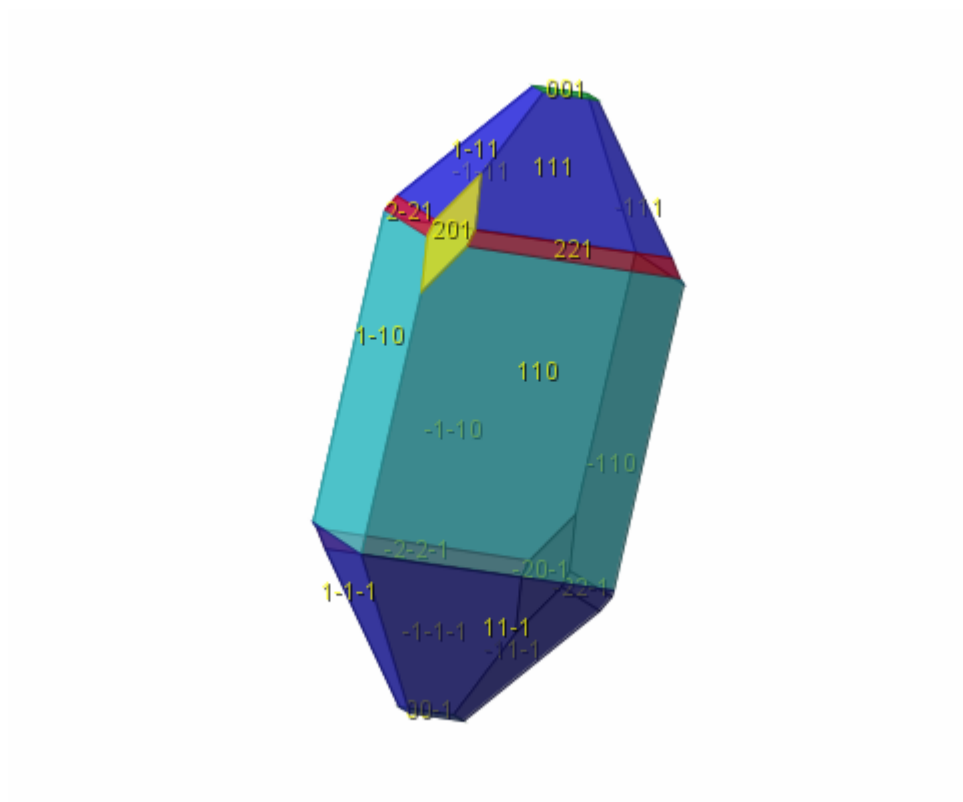


Рис. 1. Модельное изображение кристалла кридита.

Глава 3. Описание методов исследований

3.1 Метод Ритвельда

Многие минералы очень часто встречаются лишь в виде поликристаллов. Первым и основным методом для их рентгенографического исследования является метод, предложенный в 1969г. голландским исследователем Х.М. Ритвельдом и впервые использованный им для определения кристаллических структур окислов урана, образовавших полифазную смесь [4].

Суть метода состоит в расчете дифракционного спектра по заданной модели структуры и заданной форме профилей дифракционных линий. Параметры модели затем уточняются путем сопоставления интенсивностей непосредственно в каждой i -той точке 2θ -пространства дифрактограммы, которое осуществляется варьированием структурных параметров модели методом наименьших квадратов.

Дифрагированные интенсивности каждого рефлекса $ihkl$ получаются путем интегрирования дифракционного профиля рефлекса. Интегрирование является простым в случае, когда рефлексы не накладываются друг на друга. В противном случае интегрированные интенсивности могут быть получены путем тщательного уточнения профиля рефлекса. Выражение дифрагированной интенсивности зависит от геометрии съёмки (чаще всего используется схема Брэгга-Брентано).

Формула интегральной интенсивности рефлекса hkl может быть записана как:

$$I_{hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64\pi R} \frac{1}{\mu} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right) \frac{j_{hkl}}{V_c^2} LP(F_{hkl})^2$$

Где I_0 -интенсивность первичного пучка

l_s -высота щели счетчика

R -расстояние образец-счетчик

μ -коэффициент линейного поглощения

j_{hkl} -фактор повторяемости рефлекса hkl

L -фактор Лоренца

P -поляризационный фактор

F_{hkl} -структурная амплитуда

Группируя постоянные величины, получаем выражение для интегральной интенсивности:

$$I_{hkl} = S_{hkl} j_{hkl} LP |F_{hkl}|^2$$

Где S-фактор приведения или шкальный фактор, являющийся общим для всех рефлексов и первым уточняемым параметром.

Следует также иметь в виду, что расчетная интенсивность складывается из интенсивности *i*-той точки дифрактограммы и интенсивности фона. Таким образом, для построения теоретической дифрактограммы интенсивность каждой точки профиля определяется как сумма вклада интенсивностей двух соседних рефлексов и величины интенсивности фона:

$$I_{ic} = I_{ib} + \sum_{K=K_1}^{K_2} G_{ik} I_k$$

Где I_{ic} – интенсивность, рассчитанная в *i*-той точке

I_{ib} – интенсивность фона

G_{ik} – функция формы пика

I_k – брэгговская интенсивность

Во всех выражениях функции G фигурирует величина H_k – полная ширина дифракционного максимума на половине его высоты, которая в свою очередь зависит от угла θ :

$$H_k = (U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W)$$

Где U, V, W – параметры функции аппроксимации пика.

Ширина пика сильно зависит от условий эксперимента и возрастает при увеличении угла 2θ .

Уточняемые параметры делятся на:

- **профильные** (асимметрия пика, ширина пика на полувысоте, предпочтительная ориентация кристаллитов в веществе, параметры фона, ноль счетчика);
- **структурные** (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, заселенность позиций и тепловые факторы).

Правильный выбор модели структуры и функции формы пика - одни из наиболее важных задач уточнения структуры по методу Ритвельда. В настоящее время в основном используются две функции, характеризующие форму пика – псевдо-Войта и Пирсона. Функция псевдо-Войта представляет собой сочетание аналитических функций Гаусса и Лоренца, форма которого определяется «коэффициентом смешения» η :

$$I_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1 - \eta) G_{i,k}$$

Где $\eta = N_a + N_b 2\theta$

Функция Пирсон-VII:

$$I_{i,k} = \frac{2\sqrt{m\Gamma(2^{1/m}-1)}}{\pi\Gamma(m-0,5H)H_k} \left[1 + \frac{4(2^{1/m}-1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^L \right]^m$$

Где $m = N_a + N_b / 2\theta + N_c / (2\theta)^2$

Для оценки качества проведенного уточнения и правильности выбранной модели используются числовые значения таких критериев, как факторов расходимости:

- профильный

$$R_p = \sum |Y_{oi} - Y_{ic}| / |Y_{oi}| * 100$$

- весовой профильный

$$R_{wp} = [\sum \omega_i (Y_{oi} - Y_{ic})^2 / \sum \omega_i Y_{oi}^2]^{1/2} * 100$$

- ожидаемый

$$R_e = [(N-P) / (\sum \omega_i Y_{oi}^2)]^{1/2} * 100$$

где N и P – число экспериментально измеренных точек и число уточняемых параметров соответственно

- Брэгговский

$$R_b = \sum |Y_{ki} - Y_{kc}| / |Y_{ki}| * 100$$

где Y_{ki} и Y_{kc} обозначают экспериментальное и расчетное значения интегральной интенсивности брэгговских отражений

- GOF (goodness of fit) = $\sum \omega_i |Y_{oi} - Y_{ic}| / (N-P) = R_{wp} / R_e$

3.2 Микронзондовый анализ

Микронзонд — общепринятое название локального рентгеноспектрального микроанализа - метода определения состава вещества в малом объеме.

Принцип действия микронзонда следующий: генерируется пучок электронов, который собирается электромагнитными линзами в узкий пучок - электронный зонд, который, попадая на образец, выбивает электроны с оболочек атомов исследуемого вещества, и вызывают рентгеновское излучение. Каждый элемент излучает на характерном для него наборе частот, и может быть по нему идентифицирован. Концентрации элементов определяются по интенсивности излучения.

Для выполнения качественного микронзондового анализа поверхность образца должна быть отполирована и очищена, неровности приводят к нетипичному рассеиванию рентгеновских лучей и значительным ошибкам в определении концентрации элементов. Для того чтобы на поверхности образца не накапливался заряд, на него напыляют тонкую токопроводящую пленку, обычно углерод или золото.

Ограничения метода

1. Невозможно определить различные валентные состояния атомов.
2. Не определяются самые легкие элементы, с атомной массой меньше углерода.
3. Высокий предел обнаружения, можно определить концентрации элементов не ниже 0.05 %.

Глава 4. Экспериментальная часть

4.1. Химический анализ образца

Химический состав кридита определялся методом микрозондового анализа на приборе Camebax SX50, режим 15 kV/30 нА. Сканирование образца велось по площади 40×40 микрон.

Результаты усреднялись по шести точкам. В качестве стандартов использовались: на Al – плагиоклаз, на S – барит (BaSO₄), на Ca – волластонит (Ca₃(Si₃O₉)), на F – селлаит (MgF₂).

Результаты химического анализа образца представлены в табл.2

Таблица 2. Результаты химического анализа минерала кридит

Оксиды, мас. %	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6
Al ₂ O ₃	20.969	20.540	20.876	20.854	20.999	21.228
CaO	33.313	33.997	32.949	33.783	33.477	32.742
SO ₃	15.099	15.990	15.915	15.756	15.945	15.591
F	15.257	15.018	14.622	15.364	14.586	13.744
Σ	84.638	85.545	84.362	85.757	85.277	83.305

По результатам химического анализа нашего минерала (таблица 2) была рассчитана химическая формула, которая имеет вид **Ca_{2.97}Al_{2.05}(OH)_{1.69}F_{8.52}S_{0.94}O₄*2H₂O**.

4.2 Рентгенофазовый анализ.

Рентгенодифракционный спектр кридита (рис.2) ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{F}_8(\text{SO}_4)\times 2\text{H}_2\text{O}$) получен на порошковом дифрактометре STOE – STADI MP с изогнутым Ge(111) первичным монохроматором, обеспечивающим строго монохроматизированное $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучение. Тщательно растертый образец был помещен в кристаллодержатель, где подвергался постоянному вращению. Сбор данных проходил в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора, угол захвата которого составлял 5° по 2θ с шириной канала 0.02° . Контроль над юстировкой дифракционной системы осуществлялся по внутреннему стандарту $\alpha\text{-SiO}_2$.

Межплоскостные расстояния (d) и интенсивности (I) (табл.3) были получены в результате расчета рентгенодифракционного спектра кридита в программе WinX^{Pow}. Сопоставление наших данных с данными карточки JSPDS 75-1689 приводит к хорошему соответствию. Расчет параметров ячейки проводился по программе X^{Pow}INDEX, включающей в себя: Werner`s TREOR, Visser`s ITO и Louer`s DICVOL.

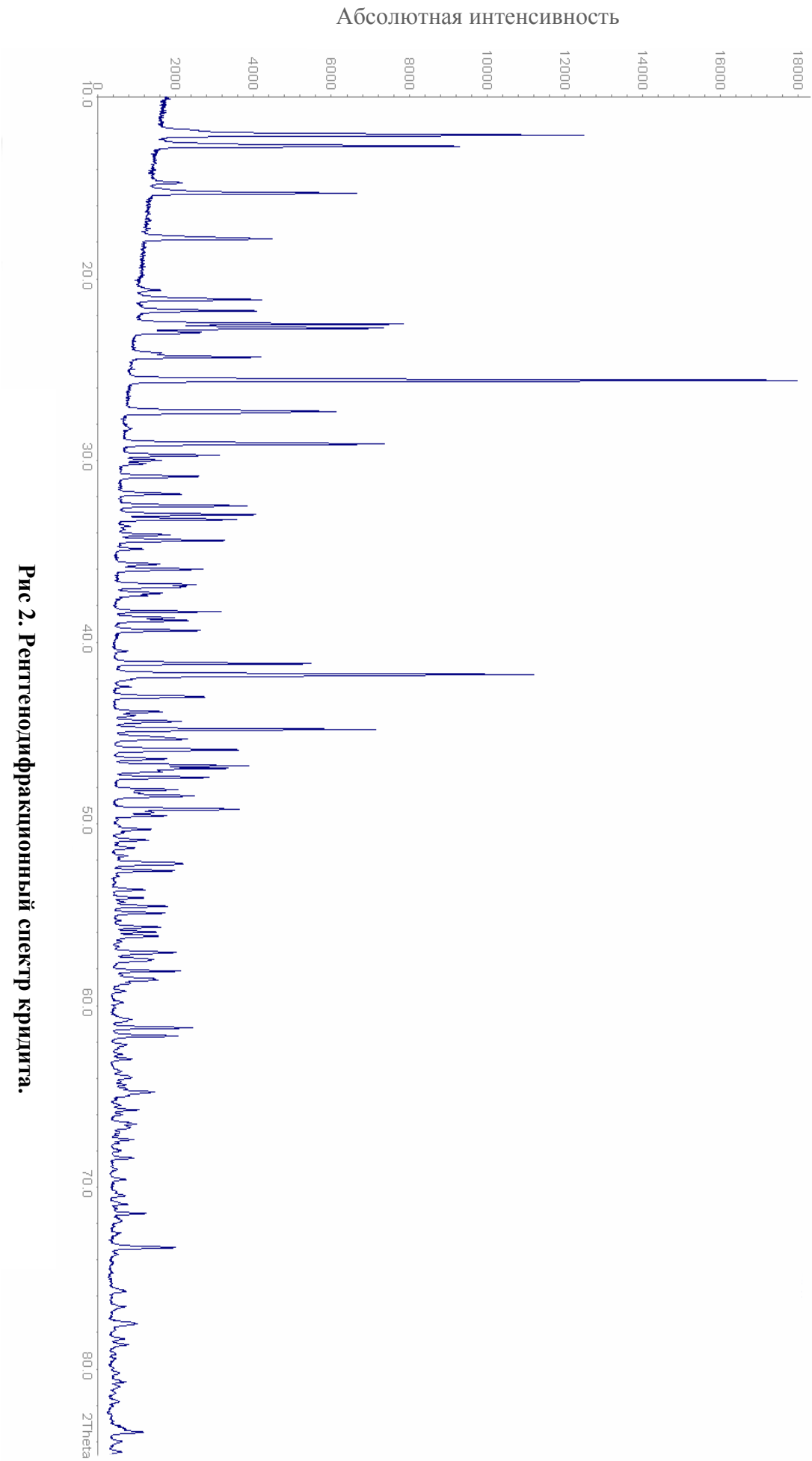


Табл.3 Сопоставление экспериментальных и теоретических рентгенодифракционных данных.

Наш образец: $a=13.9480(9)\text{\AA}$, $b=8.6029(5)\text{\AA}$, $c=9.9819\text{\AA}$, $\beta=94.3671(4)^\circ$				Образец JSPDS-75- 1689: $a=13.936\text{\AA}$, $b=8.606\text{\AA}$, $c=9.985\text{\AA}$; $\beta=94.390^\circ$		
2θ	d	I	hkl	2θ	d	I
12.09	7.31	69.04	1 1 0	12.09	7.32	74.2
12.71	6.96	52.21	2 0 0	12.73	6.95	72.6
15.30	5.79	37.38	-1 1 1	15.30	5.78	38.4
17.80	4.978	23.60	1 1 1	17.80	4.978	24.6
21.15	4.198	23.91	-2 0 2	21.13	4.201	15.5
21.77	4.079	22.84	3 1 0	21.77	4.078	23.1
22.50	3.948	43.10	0 2 1	22.49	3.950	46.4
22.71	3.911	40.80	2 0 2	22.74	3.907	50.9
22.98	3.867	14.71	-3 1 1	22.98	3.867	13.3
24.12	3.687	9.34	3 1 1	24.11	3.688	5.8
24.32	3.657	23.60	2 2 0	24.31	3.658	18.5
25.59	3.477	100	-2 2 1	25.62	3.474	100
27.31	3.263	34.42	-3 1 2	27.30	3.264	28.3
29.08	3.068	41.84	-1 1 3	29.07	3.069	40.4
29.72	3.003	17.72	-2 2 2	29.69	3.006	11.0
29.99	2.977	9.24	1 1 3	29.99	2.977	5.9
30.89	2.893	14.63	2 2 2	30.89	2.893	12.5
31.84	2.808	11.40	1 3 0	31.83	2.809	10.3
32.49	2.753	21.44	4 0 2	32.51	2.751	26.9
32.98	2.713	22.78	-1 3 1	32.97	2.715	17.9
33.24	2.693	20.23	1 3 1	33.24	2.693	14.0
34.00	2.627	10.29	0 2 3	34.09	2.628	7.2
34.41	2.604	18.56	-5 1 1	34.42	2.603	19.5
35.72	2.511	8.83	5 1 1	35.73	2.510	7.8
35.99	2.494	15.30	3 1 3	35.99	2.493	14.0
36.84	2.437	14.30	3 3 0	36.82	2.439	11.8

20	d	I		20	d	I
36.93	2.432	12.53	1 3 2	36.95	2.430	13.0
38.32	2.347	17.51	3 3 1	38.32	2.347	7.9
38.66	2.327	10.94	1 1 4	38.65	2.328	7.6
38.81	2.318	12.95	4 2 2	38.86	2.316	8.4
41.18	2.190	30.72	-3 1 4	41.16	2.191	18.6
41.79	2.160	62.67	-1 3 3	41.77	2.161	47.2
43.01	2.101	15.48	0 4 1	43.02	2.100	11.3
43.83	2.064	9.37	3 1 4	43.84	2.064	6.6
44.36	2.040	12.29	6 2 0	44.39	2.039	9.8
44.81	2.021	39.92	-2 4 1	44.790	2.022	25.5
45.31	1.999	12.36	5 1 3	45.34	1.998	14.6
45.93	1.974	20.43	0 4 2	45.91	1.975	12.7
46.42	1.955	10.20	4 0 4	46.44	1.954	7.5
46.80	1.939	21.57	-1 1 5	46.76	1.941	11.0
46.95	1.934	18.63	7 1 0	46.96	1.933	15.1
47.11	1.927	8.76	3 3 3	47.09	1.928	10.9
47.44	1.915	13.48	-2 4 2	47.44	1.915	11.9
48.12	1.889	11.72	-5 3 2	48.13	1.889	9.2
48.31	1.882	6.13	2 4 2	48.32	1.882	6.8
48.46	1.877	13.90	-1 3 4	48.45	1.877	10.8
49.21	1.850	20.50	-7 1 2	49.21	1.850	16.9
49.35	1.845	7.43	6 2 2	49.39	1.844	11.9

4.3. Уточнение структуры

Уточнение структуры кридита по методу Ритвельда велось в программе Wyrriet 3.1 [11].

Аппроксимирование профиля пика осуществлялось согласно функции псевдо-Войта. Уточнение проводилось путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном графическом моделировании фона. В качестве исходной модели были взяты результаты, опубликованные в статье [8].

На первом этапе последовательно уточнялись шкальный фактор, ноль счетчика, параметры элементарной ячейки, асимметрия пиков, $R_{wp}=16.14\%$.

На следующем этапе последовательно уточнялись параметры W , U , V (профильные параметры). После этого значение фактора расходимости снизилось: $R_{wp}=13.36\%$.

Далее уточнялись координаты и тепловые поправки сначала «тяжелых» атомов (Ca, Al): $R_{wp}=13.28\%$. Затем их параметры были зафиксированы и уточнялись координаты и тепловые поправки атомов S, F и O, что привело к снижению значения факторов расходимости: $R_{wp}=12.17\%$. Координаты атомов H были взяты из работы [8] и зафиксированы. Далее уточнялись заселенность позиций атомов Ca, Al и S. Уточнение предпочтительной ориентации кристаллитов проводилось по трем направлениям: (001); (010); (100). Лучший результат был по направлению (100): $R_{wp}=11.58\%$. После чего было проведено совместное уточнение всех 59 параметров: $R_{wp}=9.82\%$ и $R_b=3.44\%$ и $R_F=3.12\%$.

Последовательное снижение R_{wp} фактора при добавлении уточняемых параметров отражено в табл.4. Значения всех полученных факторов расходимости приведены в табл.5

На данном этапе уточнения по полученным координатам (см. табл.6) были просчитаны межатомные расстояния в Ca1, Ca2, Al и S-полиэдрах (см. табл.7). Сопоставление экспериментального и рассчитанного спектров представлено на рис.3.

Таблица 4. Значения R_{wp} фактора расходимости на каждом этапе уточнения.

Уточняемые параметры	Значение R_{wp}- фактора, %
шкальный фактор	21.46
ноль счетчика	17.93
параметры элементарной ячейки	16.52
асимметрия пиков	16.14
W	13.75
U, V	13.36
Координаты и тепловые поправки атомов:	
Ca1, Ca2	13.33
Al	13.28
S	13.18
F1, F2, F3, F4	12.69
O1, O2, O3, O4	12.17
предпочтительная ориентация кристаллитов в обр. по напр. (100)	11.58
заселенность позиций Ca	11.58
заселенность позиций Al, S	11.36
Совместное уточнение всех 59 параметров	9.82 $R_b=3.44$; $R_F=3.12$

Таблица 5. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кридита.

Сингония	моноклинная
Пр. гр.	C 1 2/c 1
$a, \text{Å}$	13.9480(9)
$b, \text{Å}$	8.6029(5)
$c, \text{Å}$	9.9819(6)
$V, \text{Å}^3$	1197.76(19)
Число брэгговских рефлексов	447
Число уточняемых параметров	59
$R_p, \%$	7.30
$R_{wp}, \%$	9.82
$R_{exp}, \%$	3.17
$R_B, \%$	3.44
$R_F, \%$	3.12
$S^*, \%$	3.10

* Goodnes of FIT

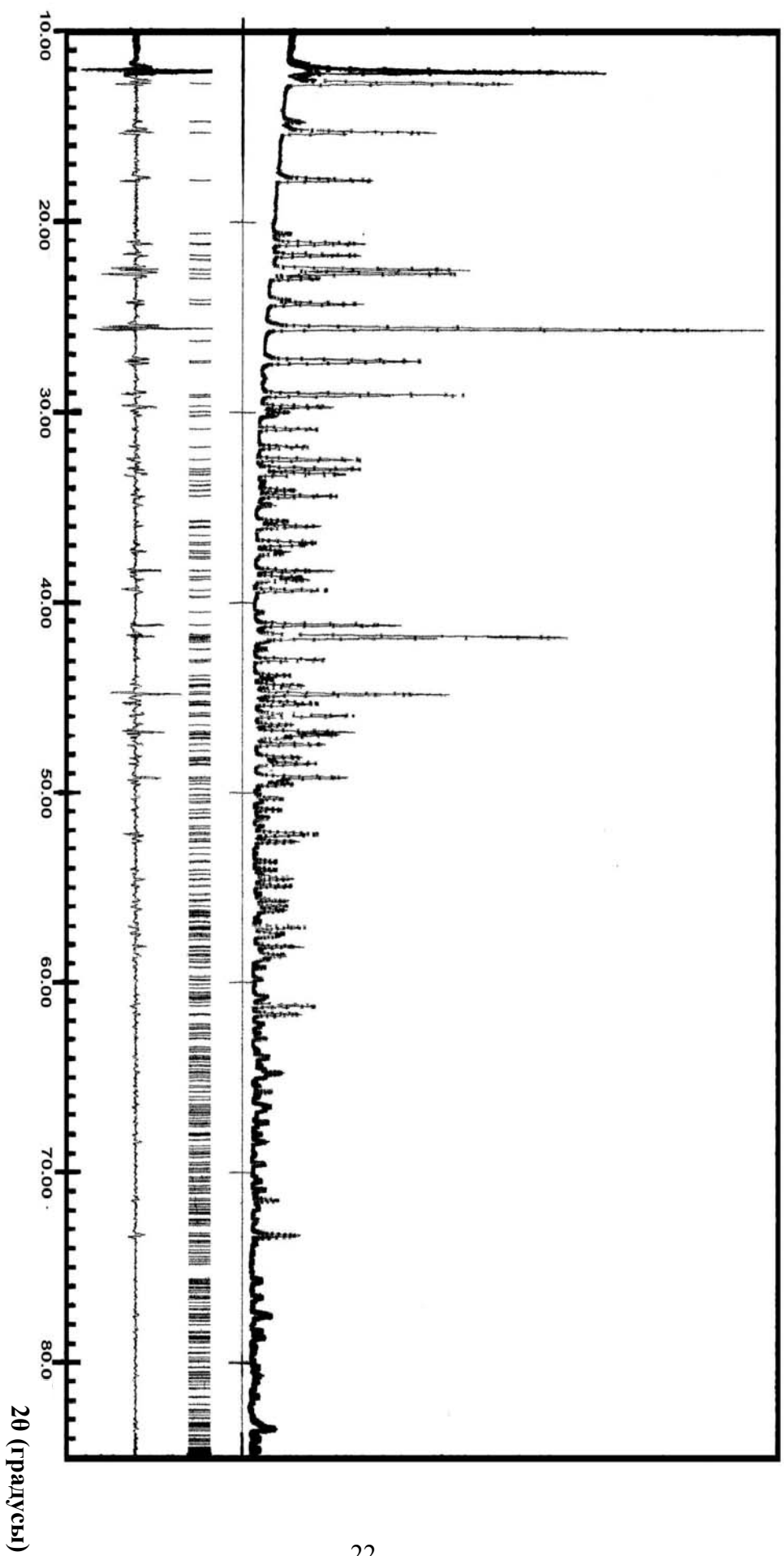


Рис.3 Сопоставление экспериментального
(сплошные линии) и рассчитанного (звездочки)
спектров криллита

Таблица 6. Координаты атомов и тепловые факторы B_j (\AA^2) в структуре кридита.

Атомы	X	Y	Z	B_j	заселенность позиций
Ca1	0.2471(4)	0.2196(6)	0.1924(6)	1.67(28)	0.99(2)
Ca2	0	0.0245(11)	0.25	1.1357(38)	0.49(1)
Al	0.2980(8)	0.4011(11)	0.4862(11)	1.07(47)	0.99(4)
S	0	0.6583(13)	0.25	0.8286(48)	0.48(2)
F1	0.1399(11)	0.1208(17)	0.3519(13)	1.72(54)	1
F2	0.4073(11)	0.4528(15)	0.4294(15)	1.25(49)	1
F3	0.2647(11)	0.4038(17)	0.0261(15)	1.18(49)	1
F4	0.2323(11)	0.4393(15)	0.3242(15)	1.13(50)	1
O1	0.4203(17)	0.2624(21)	0.1934(17)	1.38(59)	1
O2	0.4717(15)	0.0611(21)	0.3579(19)	3.17(66)	1
O3	0.0752(15)	0.2581(21)	0.1199(17)	3.73(71)	1
O4	0.3032(15)	0.1926(21)	0.4347(19)	2.62(65)	1
H1	0.0640	0.2460	0.0380	3.3000	1
H2	0.0540	0.3490	0.1280	3.1000	1
H3	0.3550	0.1540	0.4340	1.4000	1

Таблица 7. Основные межатомные расстояния (\AA) в структуре кридита

Ca1-полиэдры		Ca2-полиэдры		Al-октаэдры		S-тетраэдры	
F1	2.420(7)	F1	2.286(7)×2	F1	1.784(8)	O1	1.594(10)×2
F3	2.321(8)	F2	2.3699(7)×2	F2	1.725(9)	O2	1.442(10)×2
F3	2.420(8)	O1	2.558(10)×2	F3	1.794(8)		
F4	2.321(7)	O3	2.652(9)×2	F4	1.827(8)		
F4	2.436(6)			O4	1.869(10)		
O1	2.443(11)			O4	1.853(11)		
O3	2.473(10)						
O4	2.496(9)						
Среднее	2.42		2.47		1.81		1.47

4.4. Структура кридита.

По уточненным координатам (табл.6) была построена модель кристаллической структуры кридита. Кридит кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе $C 2/c$.

Из построенной модели стало видно, что структура кридита сводится к параллельным (100) стенкам из Ca1-томсоновских кубов. Эти стенки вытянуты вдоль оси b . Каждый Ca1 в этих полиэдрах (координирован 8 анионами: пятью атомами фтора F и тремя атомами кислорода O. Среднее расстояние катион-анион в этих восьмивершинниках - 2.42Å

Что касается Ca2-полиэдров, то они располагаются между стенками из Ca1-полиэдров (рис.4) , и вместе с SO₄-тетраэдрами образуют разорванные цепочки, вытянутые вдоль оси b и связывающие соседние Ca1-стенки. В отличие от Ca1-полиэдров, Ca2 координируется четырьмя атомами фтора и четырьмя атомами кислорода. Среднее расстояние Ca-O, Ca-F в Ca2-восьмивершинниках-2.47 Å.

Таким образом, Ca-многогранники образуют своеобразный зигзагообразный каркас.

Пары Al-октаэдров включены в Ca1-стенки (рис.5) и выстроены в разорванные цепочки вдоль оси c . Вдоль оси b в каждой паре они соединяются друг с другом по ребрам. Al в них координируется четырьмя атомами фтора и двумя атомами кислорода. Причем соединены Al-октаэдры по ребру, образованному двумя атомами O₄, а на середине этого ребра находится центр инверсии. Среднее центральное расстояние Al-O, Al-F – 1.81 Å

SO₄-полиэдры представлены изолированными тетраэдрами (рис.4), которые по ребру O₁ – O₁ соединены с Ca2-полиэдрами и, как уже было сказано, входят в состав разорванных цепочек , соединяющих Ca1-стенки. Сера координируется четырьмя атомами кислорода. Средние центральные расстояния S-O – 1.47 Å.

Ca-полиэдры венчаются на выходе псевдо-4-ной зеркальной оси тетраэдром SO₄ (рис.4, 5, 6). В кридите эти цепочки разорваны, и каждый Ca1-полиэдр венчается SO₄-тетраэдром только с одной стороны.

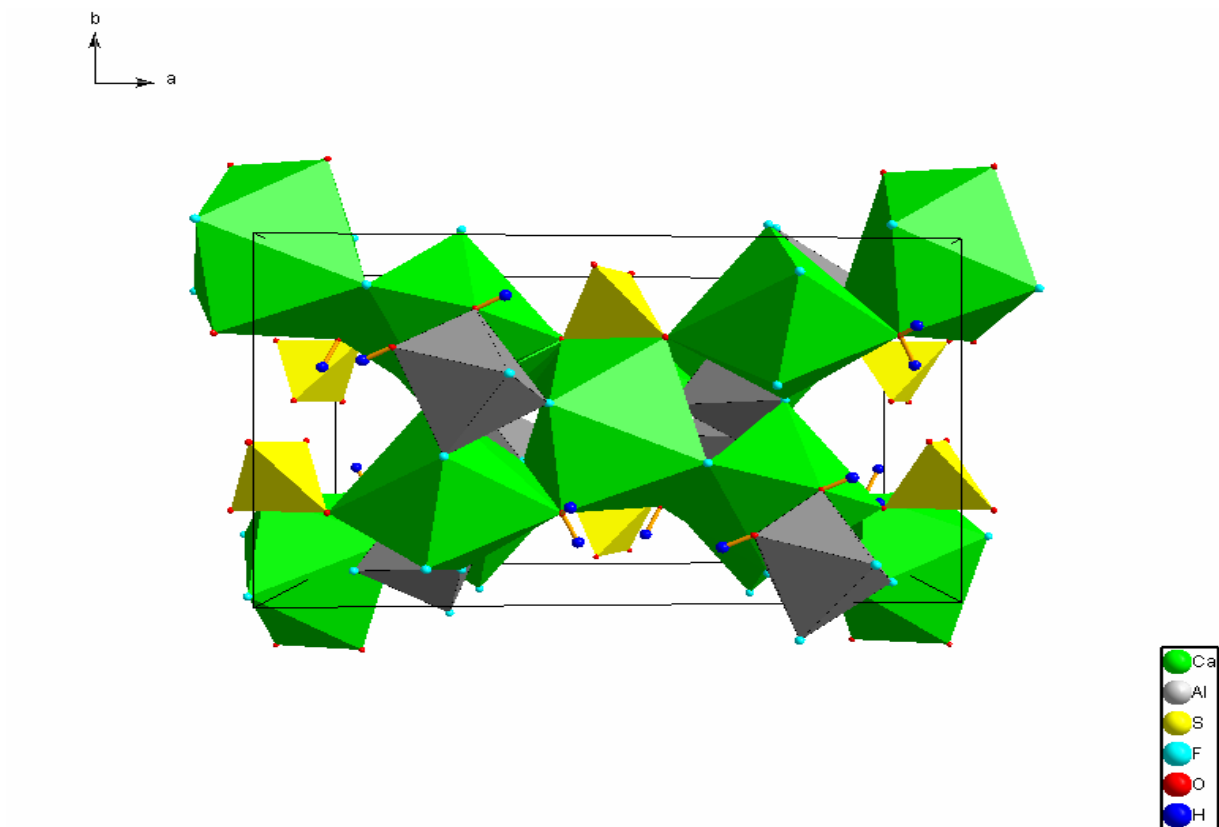


Рис.4. Проекция xu структуры кридита .

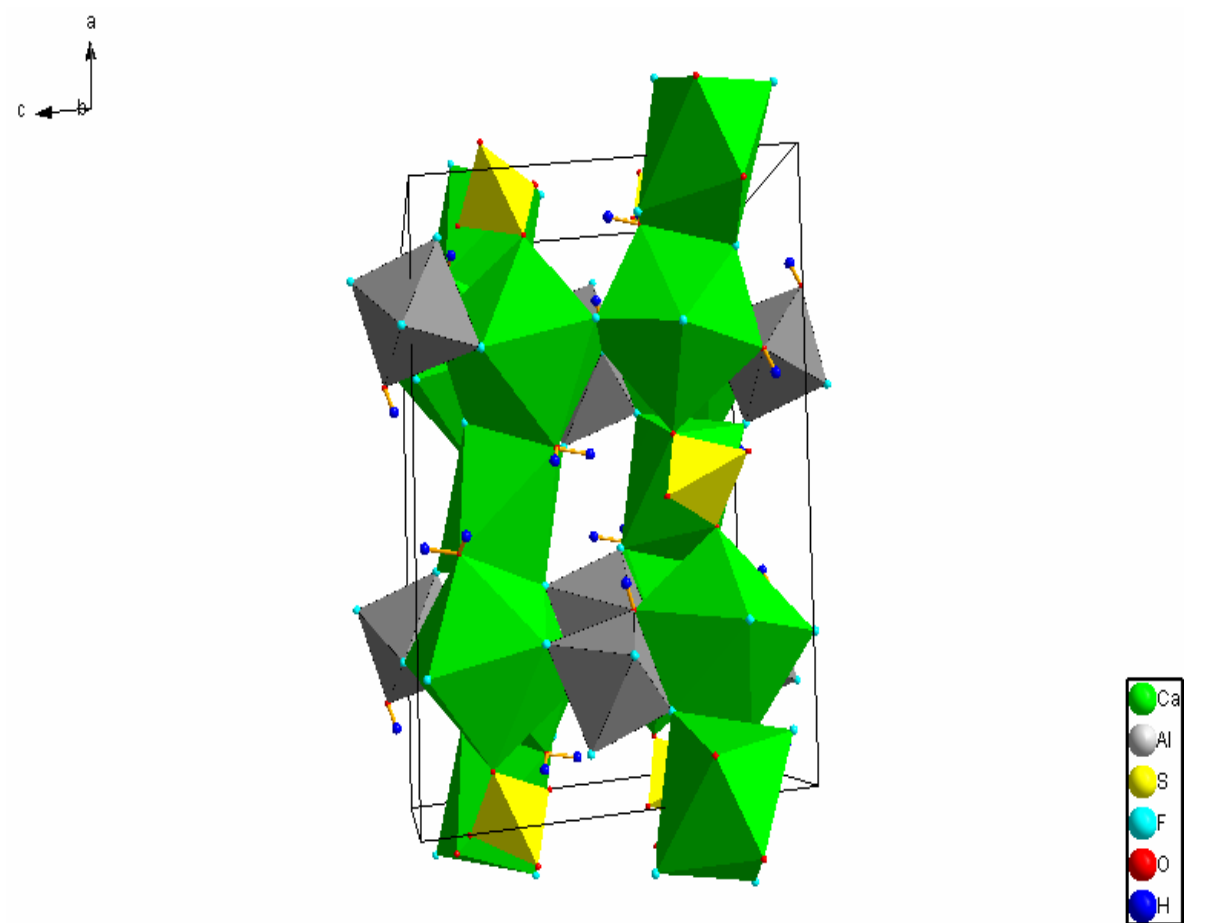


Рис.5. Проекция xz структуры кридита.

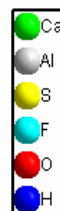
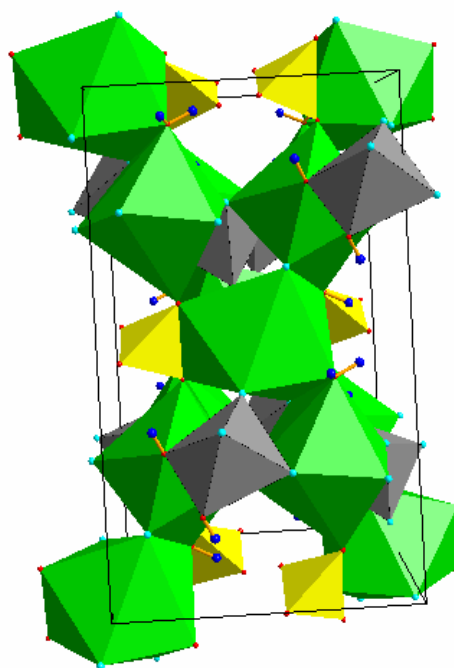
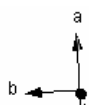


Рис.6. Проекция ух структуры кридита.

Заключение

Все задачи, поставленные в начале курсовой работы, были выполнены, были освоены:

1. Методика работы на дифрактомере системы STADI MP и ряд программ WinX^{POW}, (входящих в ПО дифрактометра STOE).
2. Методика уточнения структур методом Ритвельда
3. Программа для уточнения кристаллических структур методом Ритвельда – Wugiet. С её помощью была уточнена структура минерала кридит. Были получены значения факторов расходимости. Путем микронзондового анализа был определен химический состав исследуемого образца.

Список литературы

1. Борисов С.В., Брусенцев Ф.А. Клевцова Р.Ф., Белов Н.В. Кристаллическая структура кридита $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Доклады академии наук СССР, 1964, т.155 №6, с.1082-1084.
2. Борисов С.В., Брусенцев Ф.А. Клевцова Р.Ф. Определение кристаллической структуры кридита $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Журнал структурной химии, 1981, №6.с.567-570.
3. Ермилова. Л.П., Молева В.А. О кридите из Казахстана, Доклады академии наук СССР, 1953, т.155 №5. с.905-908.
4. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.:ЗАО «Геоинформмарк», 2000.с. 272-280.
5. Dunn P.J., Grice J.D., Fleischer M., Pabst A. New mineral names, American Mineralogist, 68, 1983, p. 1038-1041.
6. Foshag W.F.//Proc. Unit. St. Nat. Mus., 59, 1921, p. 419-424.
7. Gordon S.G. New species, American Mineralogist, 1, 1916, p. 86-88.
8. Giuseppetti G., Tadini C. Structural analysis and refinement of Bolivian creedite, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_8(\text{OH})_2(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The role of the hydrogen atoms, Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte, 1983, p. 69-78
9. Lane M.D. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals, American Mineralogist, 92, 2007.p. 1-18
10. Larsen E.S., Wells R.C. Some minerals from the fluorite-barite vein near Wagon Wheel Gap, Colorado, Proc. Nat. Acad. Sci., 1916, p. 360-365.
11. Schneider J. // IUCr. Int. Workshop on the Rietveld method. 1989. Petten. P. 71.
12. WinX^{POW} Software Manual//STOE & CIE GmbH 2002