

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Направление ГЕОЛОГИЯ

Магистерская Крystalлография

программа

Кафедра Крystalлографии и крystalлохимии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Крystalлические структуры и микродвойникование двух щелочных амфиболов

The crystal structures and microtwinning of two alkali amphiboles

Мирошкина Анастасия Евгеньевна

Заведующий кафедрой:

академик, д.х.н.

В.С. Урусов

Руководители:

н.с., к.г.-м.н.

С.М. Аксенов

гл.н.с., д.г.-м.н.

Р.К. Расцветаева

Рецензент:

проф. д.х.н.

Е.Л. Белоконева

Москва

2014 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Симметрия и классификация двойников	5
Глава 2. Рентгеноструктурные исследования двойниковых кристаллов	8
Глава 3. Общие сведения об амфиболах.	12
Глава 4. Кристаллическая структура, микродвойникование и катионное упорядочение в <i>ферро-недрисите</i> .	15
4.1. <i>Экспериментальная часть</i>	17
4.2. <i>Результат и обсуждение.</i>	18
Глава 5. Особенности двойникования высокофтористого керсутита.	24
5.1. <i>Экспериментальная часть</i>	24
Заключение.	27
Список литературы.	28

Введение

Явление закономерного срастания монокристаллов одного и того же вещества известно минералогам давно. Эти усложненные кристаллические объекты, состоящие из двух и более компонентов, взаимное расположение которых строго определено, были названы двойниками, тройниками и т.д. в зависимости от числа составляющих их компонентов. Наиболее ярким морфологическим признаком двойников является наличие во внешней их огранке входящих углов.

Однако морфология не всегда дает возможность отличить двойник от монокристалла, поэтому необходимы новые методы исследования двойников. Компоненты двойника можно отличить друг от друга по оптическим, механическим, электрическим, магнитным и другим физическим свойствам, если анизотропия соответствующих характеристик не инвариантна по отношению к операциям симметрии двойников [Вайнштейн и др., 1981]. Чтобы отличить двойник от монокристалла, с помощью измерения того или иного физического свойства, необходимо сравнить измеренные значения элементов тензора данного свойства со значениями соответствующих элементов тензора того же физического свойства монокристалла. Однако у исследователей не всегда есть достаточная информация о свойствах монокристаллов исследуемого соединения. В этих условиях преимущество получают оптические методы. Например, если характеристика оптической индикатрисы не инвариантна по отношению к элементу симметрии двойникования, то в поляризованном свете разноориентированные компоненты двойника отличаются друг от друга. Если же размеры разноориентированных доменов микроскопически малы (такие двойники называют микродвойниками), то при заданном пространственном разрешении будет невозможно отличить компоненты двойника.

В случае микродвойникования для того чтобы отличить двойник от монокристаллов, можно воспользоваться дифракционными методами, так как в этом случае размеры доменов роли не играют, важен лишь суммарный объем компонентов. Как известно все кристаллы имеют мозаичное строение и состоят из блоков размерами порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ см, которые рассеивают рентгеновские лучи некогерентно [Вайнштейн, 1981].

Однако очень часто элемент симметрии двойникования является элементом симметрии решетки (переводит ее в себя в параллельном положении) или подрешетки компонента двойника. В этих случаях дифракционная картина от двойника геометрически не отличается от дифракционной картины от монокристалла. Отличие имеет место только в интенсивностях рефлексов. Дифракционные картины от таких двойников

исследователями часто ошибочно воспринимаются и интерпретируются, как дифракционные картины монокристаллов. Это приводит к тому, что либо анализ атомной структуры оказывается невозможным, либо при рентгеноструктурном исследовании автор получает некорректный результат: неправильно определяются пространственная группа и атомная модель кристалла.

Для породообразующих минералов супергруппы амфиболов характерны различные типы двойникования [Лодочников, 1974]. Целью бакалаврской работы стало исследование методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа двух щелочных амфиболов необычного состава с целью выявления в них микродвойникования, проанализировать особенности распределения катионов по структурным позициям и установить их кристаллохимические формулы.

Дипломная работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН под руководством научного сотрудника, кандидата геолого-минералогических наук С.М. Аксенова и главного научного сотрудника, доктора геолого-минералогических наук Р.К. Расцветаевой, которым автор выражает свою благодарность.

Образцы амфиболов, а также данные их химического состава были предоставлены к.г.-м.н., доц. С.А. Ананьевым (ТПУ, Томск) и д.ф.-м.н. Н.В. Чукановым (ИПХФ РАН, Черногловка).

Глава 1. Симметрия и классификация двойников.

Взаимное расположение компонентов двойника строго подчиняется определенным законам, поэтому удобно для их описания привлечь теорию групп симметрии [Артамонов, Словохотов, 2005], в частности, для описания двойников могут быть использованы черно-белые «шубниковские» группы симметрии [Шубников, 1951]. При описании двойника с помощью черно-белых групп элементы симметрии, связывающие различные компоненты двойника, естественно соотнести с меняющимися цвет элементами симметрии группы, а элементы симметрии исходного монокристалла с обычными элементами симметрии [Мокиевский, 1983; Тамазян и др., 1992].

Двойником называется такой сросток двух одинаковых компонентов, группа симметрии которого является надгруппой индекса 2 подгрупп класса симметрии компонентов. Для кристаллов, образующих двойник, обязательным условием является совпадение одноименных плоскостей, причем одноименные ряды, лежащие в этих плоскостях, также совпадают (параллельны). Согласно этому определению симметрия двойника может быть записана

$$G' \supseteq 2 \cdot H, \quad (1)$$

где H – подгруппа класса симметрии. Это определение рассеивает довольно распространенное ложное представление, что двойникование всегда сопровождается повышением симметрии. Соотношение (1) дало возможность вывести все 58 групп симметрии кристаллографических двойников для 32 классов симметрии [Мокиевский, 1983].

Обобщая определение, данное для двойников, состоящих из двух, формулу симметрии двойника из n компонентов можно записать:

$$G^{(n)} \supseteq n \cdot H, \quad (2)$$

где H – тривиальная или нетривиальная подгруппа класса симметрии G . Число кристаллографических групп симметрии для двойников с числом компонентов больше двух равно 153 [Wittke and Carrido, 1959].

Исходя из формулы (2), В.А. Мокиевский предложил в группе симметрии двойника не выделять элементы симметрии двойникования с помощью штрихов, а писать ее в обычном классическом виде, но вслед за ней в скобках указывать подгруппу класса симметрии, и, если подгруппа нетривиальная, еще и класс симметрии компонента. Из такой записи легко определить число компонентов, так как оно равно частному от деления порядка группы симметрии двойника на порядок подгруппы класса симметрии компонента. Следует отметить, что в ряде случаев для сложных двойников, элемент

симметрии может быть и классическим и двойниковым, что принципиально невозможно для двойников, состоящих из двух компонентов.

Исходя из симметрии двойников, А.В. Мокиевский предлагает делить двойники на две группы:

- 1) жесткие двойники (двойники, у которых элемент симметрии двойникования жестко связан с кристаллом);
- 2) нежесткие двойники (двойники, у которых ориентация элемента симметрии двойникования определена однозначно).

Вывод всех групп симметрии двойников и классификация двойников на основе симметрии не учитывает взаимоотношение элемента симметрии двойникования и кристаллической решетки компонента. Однако при рентгеноструктурных исследованиях принципиально важна именно ориентация элементов симметрии двойникования в кристаллической решетке, так как этим определяется влияние двойникования на дифракционную картину [Тамазян и др., 1992].

Допустим, что компоненты двойника имеют решетки L' и L'' , описываемые примитивными ячейками, построенными на тройках решетки L'' связаны с векторами трансляции решетки L' линейной комбинацией:

$$\vec{a}_i'' = \sum_{j=1}^3 t_{ij} \vec{a}_j' \quad (3)$$

где t_{ij} – элементы матрицы T , характеризующей симметрию двойникования. В зависимости от элемента симметрии двойникования и его ориентации относительно решетки компонента, решетки L' и L'' могут иметь общий узловой ряд, общую узловую плоскость и общую подрешетку Γ . В частном случае решетка Γ может совпасть с решетками L' и L'' . Соответственно этим трем возможностям получаются «одномерные», «двумерные» и «трехмерные» двойники [Friedel, 1933].

Элементами симметрии двойникования кристаллографических двойников являются центр инверсии и кристаллографические оси. Двойникование с помощью центра инверсии всегда приводит к двойникованию по мероэдрии, так как любая трансляционная решетка подчиняется центру инверсии. Двойникование по кристаллографическим осям в зависимости от их ориентации в решетке может привести к четырем типам двойникования [Friedel, 1926]:

1. двойникование по мероэдрии (рис. 1а);
2. двойникование по псевдомероэдрии (рис. 1б);
3. двойникование по ретикулярной (частичной) мероэдрии (рис. 1в);
4. двойникование по ретикулярной (частичной) псевдомероэдрии (рис. 1г).

Для того, чтобы решетки L' и L'' имели совпадающие или почти совпадающие подрешетки Γ' и Γ'' , необходимо, чтобы элемент симметрии двойникования был элементом симметрии или псевдосимметрии решеток Γ' и Γ'' . Следовательно, оси симметрии двойникования должны совпадать с узловым рядом, перпендикулярным или почти перпендикулярным к узловой плоскости решеток L' и L'' . Точно так же плоскости симметрии двойникования должны совпадать с узловой плоскостью, перпендикулярной или почти перпендикулярной к узловому ряду решеток L' и L'' . В случае, когда условие перпендикулярности выполняется приблизительно, будет осуществляться двойникование по псевдомероэдрии или ретикулярной псевдомероэдрии.

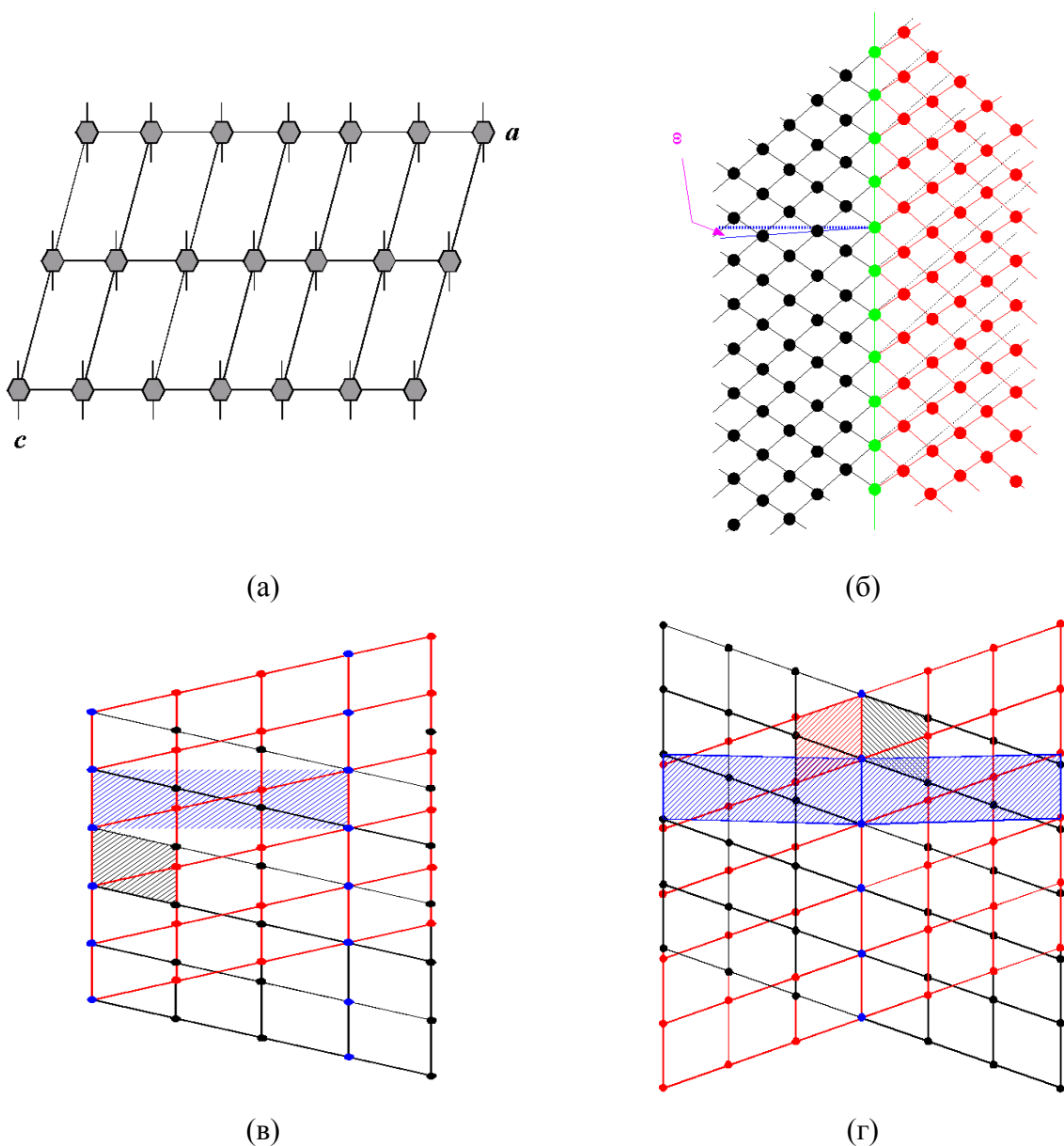


Рис. 1. Законы двойникования: двойникование по мероэдрии (а), двойникование по псевдомероэдрии (б), двойникование по ретикулярной (частичной) мероэдрии (в), двойникование по ретикулярной (частичной) псевдомероэдрии (г).

Когда решетки Γ' и Γ'' точно совпадают, то без всяких сомнений двойниковой решеткой является решетка $\Gamma = \Gamma'$ и Γ'' . А в случае псевдомероздрических двойников ни одна из решеток Γ' и Γ'' , строго говоря, не является трансляционной для обеих компонентов одновременно.

Следует отметить, что при рентгеноструктурном анализе, двойниковая решетка приобретает особый смысл, так как дифракционный эксперимент, полученный от двойника, индицируется именно в рамках двойниковой решетки. Отношение объема примитивной ячейки двойниковой решетки Γ к объему примитивной решетки монокристалла L называется индексом двойника [International Tables, 1976]:

$$n = \frac{V_r}{V_L} = \det(m_{ij}) \quad (4)$$

Индекс двойника является важным параметром, характеризующим дифракционную картину двойника. Исходя из этого, Г. Донней предложил новую классификацию двойников [Donnay and Donnay, 1974]: двойникование по *TLS* (Twin Lattice Symmetry) – элемент симметрии двойникования является элементом симметрии решетки или подрешетки компонента двойника и *TLQS* (Twin Lattice Quazi – Symmetry) – двойникование по элементу псевдосимметрии решетки или подрешетки компонента двойника. Можно убедиться, что двойникование по *TLS* включает в себя двойникование по мероздрии (индекс двойника равен единице) и двойникование по ретикулярной мероздрии (индекс двойника больше единицы), а двойникование по *TLQS* объединяет двойникование по псевдомероздрии (индекс двойника равен единице) и двойникование по ретикулярной псевдомероздрии (индекс двойника больше единицы).

Все перечисленные параметры, характеризующие двойники, являются принципиально важными при рентгеноструктурных исследованиях, так как они определяют характерные особенности дифракционных картин двойников.

Глава 2. Рентгеноструктурные исследования двойниковых кристаллов.

Принципиальной разницы в подходах к решению структурных задач для n – компонентного и двухкомпонентного двойника нет.

Компоненты двойника рассеивают рентгеновские лучи некогерентно, поэтому дифракционная картина от двойника является суперпозицией дифракционных картин компонентов двойника, связанных элементом симметрии двойникования. Так как «трехмерные» двойники имеют двойниковую решетку, вектора трансляции которой являются векторами трансляции для компонентов, то дифракционные картины всех

компонентов можно описывать в рамках одной и той же двойниковой решетки. Таким образом, интенсивность дифрагированного луча от единицы объема двойника, в каждом узле обратной двойниковой решетки \vec{H} , выразится следующей суммой:

$$I(\vec{H}) = \alpha J_1(\vec{H}) + (1-\alpha)J_2(\vec{H}) \quad (5)$$

где α – отклонение объема первого компонента двойника к объему двойника, $J_1(\vec{H})$ и $J_2(\vec{H})$ – интенсивности дифрагированных лучей в узле \vec{H} от единичных объемов первого и второго компонента соответственно. При получении дифракционного эксперимента регистрируются суммарные интенсивности I , а для анализа структуры и проведения корректных рентгеноструктурных исследований необходимо выделить вклады J отдельных компонентов в суммарную интенсивность. Для разделения вкладов компонентов двойника кроме уравнения (5) требуется дополнительная информация.

В первую очередь необходимо выяснить вопрос о симметрии дифракционной картины двойника. Так как дифракционная картина двойника является суперпозицией дифракционных картин монокристаллических компонентов, то она тоже подчиняется закону Фриделя (без учета аномальной дисперсии). Следовательно, симметрия дифракционной картины двойника без учета аномального рассеяния характеризуется теми группами симметрии двойников, которые содержат центр инверсии. Таких групп всего десять. В тех случаях, когда симметрия двойника описывается одной из этих десяти centrosymmetricheskikh групп, группа симметрии дифракционной картины совпадает с группой симметрии двойника. Для того, чтобы определить группу симметрии дифракционной картины тех двойников, группы симметрии которых не содержат центр инверсии, нужно к группе симметрии двойника этот центр добавить. Однако 21 из 58 двухцветных групп симметрии двойников содержат черно-белый центр симметрии, осуществляющий двойникование. Добавление к этим группам обычного центра инверсии делает их одноцветными и приводит к 11 centrosymmetricheskimi одноцветным группам, совпадающими с классом Лауэ. Этими группами описываются те двойники, у которых элемент симметрии двойникования является элементом симметрии Лауэ класса компонента. Они приведены в табл. 1.

При суперпозиции дифракционных картин компонентов этих двойников накладываются эквивалентные рефлексы. Если в уравнение (5) подставить $J_1 = J_2$, получим:

$$I = J_1. \quad (6)$$

Как видно из (6), дифракционные картины таких двойников ничем не отличаются от дифракционных картин компонентов. Следовательно, эти двойники методами рентгеноструктурного анализа фиксировать невозможно. Следует отметить, что, так как

для этих двойников элемент симметрии двойникования является элементом симметрии Лауэ класса компонента, то он является и элементом симметрии решетки компонента. Следовательно, по классификации Фриделя они являются мероздрическими двойниками. В работе [Catti and Ferraris, 1976] их классифицируют как мероздрические двойники класса I . В этой же работе перечислены все классы симметрии, которые могут образовать мероздрические двойники класса I , и проанализировано влияние такого двойникования на дифракционную картину.

Таблица 1. Группы симметрии двойников, у которых элементом симметрии двойникования является элемент симметрии Лауэ класса

Симметрия двойника	Симметрия дифракционной картины двойника
$\bar{1}'$	$\bar{1}$
$2'/m, 2/m'$	$2/m$
$m' m' m', m m m'$	$m m m$
$\bar{3}'$	$\bar{3}$
$\bar{3}' m, \bar{3}' m'$	$\bar{3} m$
$4'/m', 4/m'$	$4/m$
$4'/m' m m, 4'/m' m' m', 4'/m' m m'$	$4/m m m$
$6'/m', 6'/m$	$6/m$
$6'/m' m m, 6'/m m m', 6'/m' m' m'$	$6/m m m$
$m' \bar{3}'$	$m \bar{3}$
$m' \bar{3}' m, m' \bar{3}' m'$	$m \bar{3} m$

Однако при анализе дифракционной картины, определяется лишь Лауэ класс, симметрия, связывающая рефлексы одинаковой интенсивности, но не группа симметрии дифракционной картины двойника. Из уравнения (6) следует, что Лауэ класс дифракционной картины зависит от отношения объемов компонентов двойника. При одной и той же группе симметрии дифракционных картин двойников, в зависимости от величины параметра ($\alpha = 0,5$ или $\alpha \neq 0,5$), Лауэ классы дифракционных картин будут разными. В таблице 2 приведены 37 рентгеновски различимых групп симметрии двойников. Они объединены по группам симметрии дифракционных картин двойников, и для каждой группы указаны их Лауэ классы в зависимости от значения α . Для решения уравнения (6) нужно определить именно группу симметрии дифракционной картины двойника, а не Лауэ класс.

Из табл. 2 видно, что каждому Лауэ классу соответствует максимум две группы симметрии дифракционной картины двойника. Учитывая тот факт, что соотношение объемов компонентов является случайным (зависящим от условий роста кристалла, его

термической обработки и т.п.) фактором, получив дифракционный эксперимент от нескольких разных образцов кристалла, с большой степенью вероятности можно считать, что хотя бы для одного из них соотношение объемов компонентов будет отличаться от 0.5. Таким образом, неоднозначность определения симметрии дифракционной картины двойника сохранится только для Лауэ класса $\bar{3}$ и $2/m$. Однако, как уже было отмечено в предыдущей главе, элемент симметрии двойникования является элементом симметрии двойниковой решетке.

Таблица 2. Соотношение симметрии двойников и соответствующей дифракционной симметрии

Симметрия двойника	Симметрия дифракционной картины	Лауэ класс при $\alpha = 0.5$	Лауэ класс при $\alpha \neq 0.5$
$2', m', 2'/m'$	$2'/m'$	$2/m$	$\bar{1}$
$m'm'2, m'2'm, 2'2'2, m'm'm$	$m'm'm$	mmm	$2/m$
$3m', 32', \bar{3}m'$	$\bar{3}m'$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$
$4', \bar{4}', 4'/m$	$4'/m$	$4/m$	$2/m$
$4'22', \bar{4}'m2', 4'mm', 4'2m', 4'/mmm'$	$4'/m m m'$	$4/mmm$	mmm
$4m'm', \bar{4}2'm', 42'2', 4/mmm'm'$	$4/m m' m'$	$4/mmm$	$4/m$
$6', \bar{6}', 6'/m'$	$6'/m'$	$6/m$	$\bar{3}$
$\bar{6}'2m', \bar{6}'m2', 6'mm', 6'22', 6'/m'mm'$	$6'/m' m m'$	$6/mmm$	$\bar{3}m$
$\bar{6}'2'm', 6m'm', 62'2', 6/mm'm'$	$6'/m m' m'$	$6/mmm$	$6/m$
$4'3m', 4'32', m\bar{3}m'$	$m\bar{3}m'$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}$

Следовательно, в случаях неоднозначности определения симметрии дифракционной картины двойника необходимо дифракционную картину проанализировать с учетом двойниковой решетки.

Проанализируем влияние типа двойникования (двойникование по *TL*S или по *TL*Q*S*) на дифракционную картину. Из определения двойникования решетки:

$$\mathbf{b}_i = \frac{\mathbf{r}'_i + \mathbf{r}''_i}{2} + \frac{1}{2} \sum \delta_{ij} + c_{ij} \mathbf{r}'_j, \quad (7)$$

где δ_{ij} - элементы единичной матрицы, следует, что элемент симметрии двойникования всегда является элементом симметрии двойниковой решетки. Если имеет место двойникование по *TLS*, то узлы обратных решеток компонентов точно совпадают с узлами обратной решетки, и при наложении рефлексовразных компонентов центр тяжести суммарного рефлекса точно совпадает с узлом обратной двойниковой решетки. Следовательно, при подготовке эксперимента на автодифрактометре или индицировании слоевых картин обратного пространства на рентгенограммах определяется решетка, группа симметрии которой в себе содержит элемент симметрии двойникования. В случае двойникования по *TLQS* узлы обратных решеток компонентов с узлами обратной двойниковой решетки совпадают лишь приблизительно. Казалось бы, что в этом случае у исследователей должна появиться возможность отдельно регистрировать рефлексы разных компонентов. Однако расхождение узлов незначительное и в силу того, что рефлекс имеют конечные размеры, они могут частично или полностью перекрываться. В итоге, как и в случае двойникования по *TLS*, регистрируется суммарная интенсивность. Но, если в случае двойникования по *TLS* центры тяжести наложенных рефлексов точно совпадали с узлами обратной двойниковой решетки, то в данном случае, в зависимости от интенсивностей наложенных рефлексов, центр тяжести от узла двойниковой решетки смещается в сторону более интенсивного рефлекса. В итоге параметры решетки определяются с относительно большой погрешностью и не совпадают с двойниковой решеткой, определенной (14). Отметим, что при двониковании по *TLQS* часто не удается определить точные параметры решетки компонента. Поэтому при обработке массива интенсивностей угол дифракции всегда считается с некоторой ошибкой, зависящей от апертуры двойника. Таким образом, можно сказать, что апертура двойника принципиальным образом влияет на качество дифракционного эксперимента, который можно получить от данного образца.

Глава 3. Общие сведения об амфиболах.

Термин «амфиболы», впервые предложенный Гаюи (1801г.), происходит от греческого «amphibolos» – неясный, сомнительный, так как легко принимались за другие минералы. Амфиболы являются важнейшими породообразующими минералами. По распространенности в земной коре они существенно уступают только полевым шпатам, кварцу и незначительно – пироксенам и слюдам. Амфиболы кристаллизуются в широком интервале температур и давлений, содержатся в магматических(от ультраосновных до кислых) и метаморфических горных породах [*Минералы*, 1981].

По составу амфиболы очень разнообразны и представлены значительным количеством минералов около 220, которые описываются общей формулой $A_1B_2C_5[T_4O_{11}]_2W_2$ [Hawthorne et al., 2012], где $A = \text{Li, K, Na}$; $B = \text{Ca, Na, Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn}$; $C = \text{Mg, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al, Mn, Ti, (Cr, V, Ni)}$; $T = \text{Si, Al, (Ti)}$ и $W = \text{OH, O, Cl, F}$. Составы позиций варьируются и комбинации в них определяют разнообразие минеральных видов.

В основе структуры амфиболов лежат бесконечные ленточные анионы состава $[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]^{6-}$ $5,3\text{\AA}$ (параметр c элементарной ячейки), вытянутые вдоль оси c и сочетающиеся в двухслойные пакеты так, что в соседних лентах тетраэдры повернуты друг к другу то вершинами, то основаниями (рис. 2). Между тетраэдрическими цепями в октаэдрических позициях $M1$, $M2$ и $M3$ располагаются C -катионы. По краям структурного пакета располагаются B -позиции. Кроме того, в структуре амфиболов есть одна катионная позиция A , которая может быть либо вакантна, либо занята крупными катионами Na^+ , K^+ и редко Li^+ .

Тетраэдрические позиции $T1$ и $T2$ заняты кремнием и алюминием. Отличаются они тем, что внутренние строения $T1$ связаны с тремя мостиковыми кислородами, а внешние $T2$ – только с двумя.

Большинство амфиболов кристаллизуется в моноклинной ячейки с симметрией $C2/m$; $P2/a$. Известны также ромбические амфиболы: природные с симметрией элементарной ячейки $Pnma$ и искусственно полученный амфибол с симметрией $Pnmp$. Реализация того или иного вида симметрии зависит от особенностей сочленения тетраэдрических и октаэдрических лент. Теоретически этот вопрос рассмотрен Дж. Б. Томпсоном [Thompson, 1970].

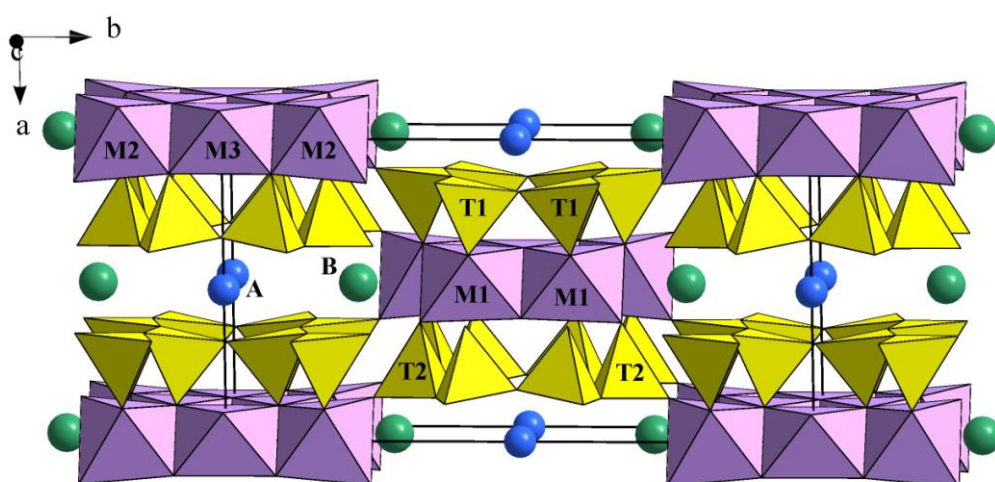


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры моноклинного амфибола.

В формировании структурного типа амфиболов важны октаэдрические катионы. Октаэдрические позиции $M1$, $M2$ и $M3$ могут занимать катионы с ионными радиусами от 0,57 до 0,91 Å (Mg, Al, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Ti). В координационную сферу позиции $M1$ и $M3$ входят по четыре кислорода, каждый из которых связан только с одним ионом кремния, и расположенные в позиции O_3 ионы OH⁻. При этом гидроксилы находятся в цис - конфигурации по отношению к позициям $M1$, но в транс – конфигурации по отношению к $M3$. Степень искаженности и ее соотношение в $M1$ и $M3$ варьируют для различных рядов амфиболов [Hawthorne, 1981].

Позиция $M2$ окружена шестью атомами кислорода, каждый из которых связан только с одним атомом кремния. Для полиэдра $M2$ характерно отклонение от октаэдрической симметрии. Это обусловлено тем, что четыре из шести атомов кислорода связаны одновременно и с катионом в позиции $M4$.

Структурная позиция A – самая большая в амфиболах. В роговых обманках, где эта позиция имеет десятичную координацию и занята Na, K, Ca, расстояния $A-O$ лежат в пределах 2.7-3.4 Å [Hawthorne and Grundy, 1973; Robinson et al., 1970]. В настоящее время координация этой позиции описывается как восьмерная со средней длиной связи $A-O$ примерно 3 Å. Занимается позиция A обычно калием и натрием.

Позиция B занимает особое место в структуре амфиболов. Она очень мобильна в отношении размеров и координации занимающих ее катионов и может содержать Ca, Na, Li, Mn, Fe²⁺, Mg, изменяя координацию от пяти до восьми. Заполнение позиции B – важнейший фактор структуры в амфиболах. Различая между $B-O$ координационными полиэдрами для Mg, Fe²⁺, Mn-клиноамфиболов и Ca-, Na-клиноамфиболов в большей степени отвечают за ограниченную смесимость между этими группами амфиболов при низких температурах [Robinson et al., 1971; Ross and Papike, 1969; Ross et al., 1968]. Кроме того, уменьшение радиуса иона в B ведет к улучшению волокнистости синтетических амфиболов, т.е. B -катион влияет на механизм роста кристалла. Как уже отмечалось, от размера катиона, занимающего B , зависит структурный тип амфибола. Если позиция занята Ca, Na, Fe²⁺, симметрия амфибола будет $C2/m$. Когда позиция B преимущественно заселена Mg и Mn, симметрия будет меняться до примитивной $P2_1/m$, а при дальнейшем обогащении B магнием или литием амфибол приобретает ромбическую структуру $Pnma$. Другие типы катионных замещений в позициях $M1$, $M2$ и $M3$ и A не сопровождаются столь серьезными преобразованиями структуры, а ведут лишь к изменению линейных параметров ячейки [Литвин, 1973].

Следует отметить, что достаточно много вопросов, связанных как со структурой, так и с особенностями реального строения амфиболов, недостаточно изучены. В

частности, это выяснение различных видов дефектности структуры, связанная с этим проблема стехиометрии, что может существенно отразиться на понимании свойств амфиболов. Хотя в кристаллохимии широко используется принцип электронейтральности, но применяется он фактически формально, к усредненной ячейке. Здесь не выяснены ни предельные размеры и состав областей, для которых реализуется баланс зарядов, ни особенности миграции зарядов по структуре, что особенно важно при анализе превращений минералов.

Приведенное краткое рассмотрение структуры амфибола показывает, что в ней возможно широкое развитие изоморфных замещений изо- и гетеровалентного характера. Изоморфные замещения в амфиболах настолько сложны и разнообразны, что долгое время не удавалось выработать единую систему и номенклатуру этой группы минералов. Современная классификация амфиболов принята КНМНК ММА в 2013 году [Hawthorne *et al.*, 2012].

Глава 4. Кристаллическая структура, микродвойникование и катионное упорядочение в ферро-педрисите.

В супергруппе амфибола выделяется подгруппа педрисита с общей формулой $ALi_2(LiC^{2+}_2C^{3+}_2)[Si_8O_{22}](OH,F,Cl)_2$, которая определяется следующим условием:

$$^A(Na+K+2Ca) > 0.5 \text{ атома};$$

$$^BLi = 2 \text{ атома};$$

$$^CLi > 0.5 \text{ атома}.$$

Исходя из этих критериев, в настоящее время в подгруппе педрисита утверждены четыре минеральных вида (табл. 3): ферро-ферри-педрисит, ферро-фтор-педрисит, фтор-педрисит, ферри-педрисит, и несколько гипотетических минералов химический состав которых предсказан, но которые еще не найдены в природе.

В ходе полевых работ в 2013 году в Восточной Сибири (республика Тува) доц. Ананьевым С.А. был найден амфибол с повышенным содержанием лития и железа. Минерал найден в Сутлугском проявлении, которое входит в субширотный Южно-Сангиленский пегматитовый пояс, протяженностью до 150 км, контролируемый хорошо выраженным тектоническим швом. Пегматиты пояса представлены главным образом сподуменовым типом.

Литиевый амфибол Сутлугского проявления развивается вдоль контакта крупных прожилков, присутствуя как в эндо-, так и в экзоконтактах их, однако более свойственен экзоконтакту, где он иногда образует мономинеральные участки и жилки. Он формирует агрегат хаотичноориентированных тонкоигльчатых или призматических кристаллов,

лишенных концевых граней головки размером от 0.1 до 5 см по удлинению. Иногда они дают солнцеподобные радиально-лучистые сростки (рис. 3), либо образуют скопления параллельноориентированных тонкоигльчатых кристаллов со следами пластических деформаций. Более крупные по размерам индивиды кристаллов обнаруживают характерное для амфиболов поперечное чечевицеобразное сечение.

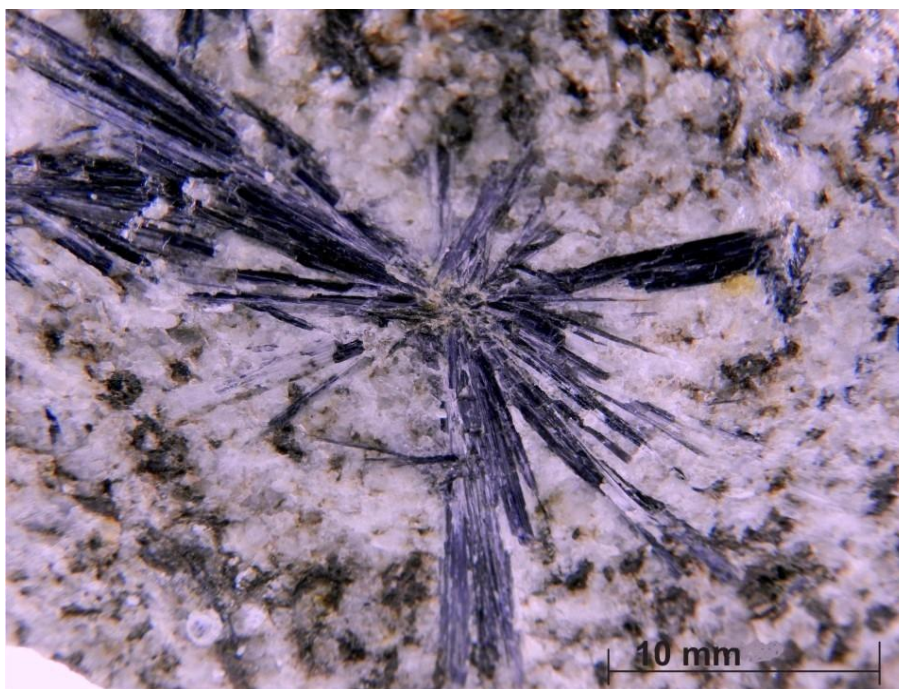


Рис. 3. с

Химический состав определен микронзондовым анализом и предоставлен нам Чукановым Н.В. Эмпирическая формула, рассчитанная на 22 атома кислорода следующая ($Z=2$): $(\text{Na}_{0.55}\text{K}_{0.02}) (\text{Li}_{1.85}\text{Na}_{0.11}\text{Ca}_{0.04}) (\text{Al}_{1.86}\text{Fe}^{2+}_{1.02}\text{Mg}_{0.9}\text{Li}_{0.67}\text{Fe}^{3+}_{0.44}\text{Mn}_{0.07}) [\text{Si}_{7.73}\text{Al}_{0.27}\text{O}_{22}] (\text{OH})_{1.35}\text{F}_{0.65}$. Соотношение $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ установлено по данным мессбауэровской спектроскопии, проведенной в Казанском федеральном университете. На основе данных ЯГР также установлено, что содержание Fe^{2+} в двух позициях $46.3 + 22.4 = 68.7\%$, а Fe^{3+} в двух позициях $25.5 + 5.8 = 31.3\%$.

Согласно последней номенклатуре амфиболов, разработанной во главе с Хоторном [Hawthorne et al., 2012], в основе выделения минеральных видов лежит химический состав, не учитывающий особенности катионного распределения по позициям в структуре. Таким образом, уже на стадии предварительных исследований, наш минерал уже можно рассматривать как *ферро-педрисит*, поскольку $\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}$.

Таблица 3. Минералы подгруппы педрисита

Минерал	Формула
<i>Педрисит</i>	$\text{NaLi}_2(\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
Ферро-ферри-педрисит	$\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
Ферро-фтор-педрисит	$\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
Фтор-педрисит	$\text{NaLi}_2(\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
Ферри-педрисит	$\text{NaLi}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
<i>Ферри-фтор-педрисит</i>	$\text{NaLi}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
<i>Ферро-ферри-фтор-педрисит</i>	$\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
<i>Ферро-педрисит</i>	$\text{NaLi}_2(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_2\text{Li})[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$

Примечание: курсивом выделены «гипотетические» минералы. Жирным выделен минерал, изученный в настоящей работе.

4.1. Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ минерала был выполнен в полной сфере обратного пространства, на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с двухкоординатным CCD-детектором (рис. 4). Параметры моноклинной ячейки: $a = 9.3716(4)$, $b = 17.649(1)$, $c = 5.2800(6)$ Å, $\beta = 102.22(1)$ °. Характеристики кристалла и эксперимента приведены в табл. 4.

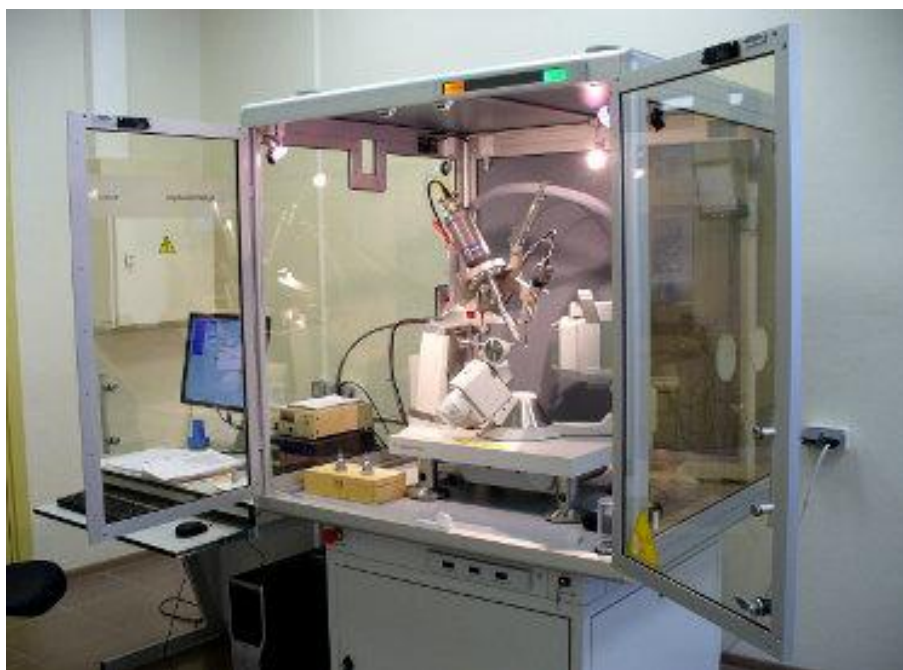


Рис. 4. Монокристалльный дифрактометр Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (ЦКП ИК РАН).

Первоначально структура была решена в рамках пр. гр. $P2/m$, т.к. экспериментальный набор интенсивностей содержал значительное число неслабых отражений (~10%), нарушающих C -решетку. Однако, высокое значение $R_{\text{int}} \sim 12.5\%$ и итогового $R \sim 9\%$ указывало на наличие в структуре двойникования. Анализ сечения обратного пространства плоскостью $h0l$ с выполненный с помощью программы CrysAlis [Oxford Diffraction, 2009] позволил установить, что в нашем образце присутствует двойникование по псевдомероэдрии с матрицей двоникования $[1\ 0\ 0 / 0\ -1\ 0 / -0.24\ 0\ -1]$ (рис. 5). Таким образом, структура решена методом “charge flipping” [Palatinus and Chapuis, 2007] и уточнена в рамках пр. гр. $C2/m$ до итогового $R = 3.9$ в анизотропном приближении с использованием $4843\ I > 2\sigma(I)$. Компоненты двойника составили $0.681(3) / 0.319(3)$. В связи со сложным химическим составом распределение катионов по позициям проводили на основе кристаллохимических критериев – с учетом тепловых параметров атомов, межатомных расстояний и ионных радиусов катионов – и контролировали расчетом R -фактора. Все расчеты выполнены с использованием программы Jana2006 [Petricek et al., 2006]. Окончательные координаты приведены в табл. 5, анизотропные параметры атомных смещений даны в табл. 6, а характеристика полиэдров – в табл. 7.

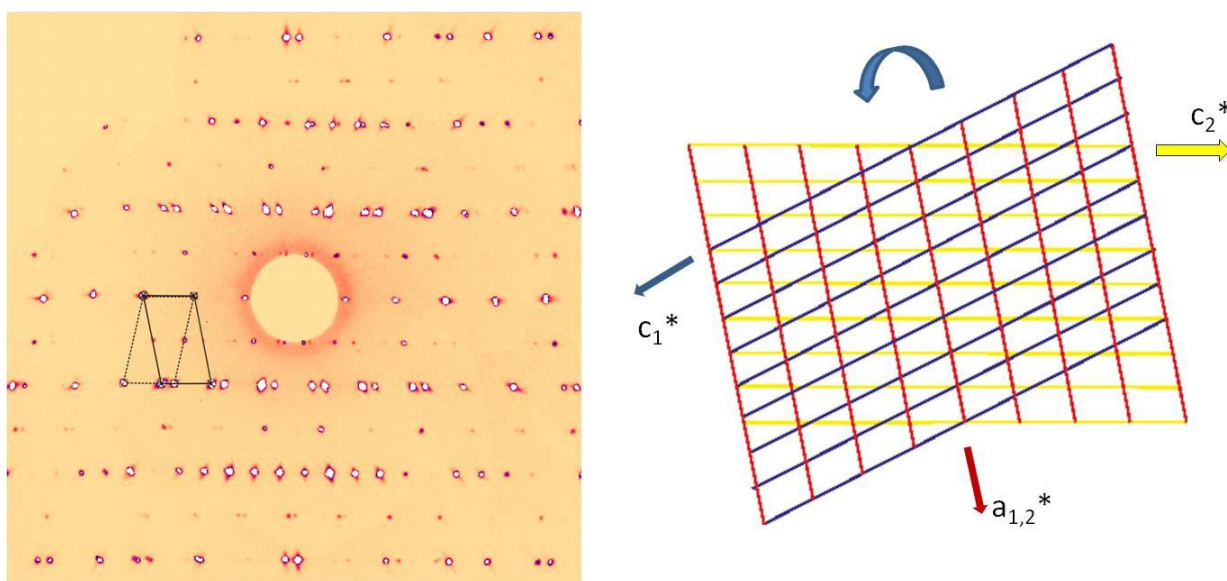


Рис. 5. Сечение обратного пространства плоскостью $h0l$.

4.2. Результат и обсуждение.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле: ${}^A(\text{Na}_{0.55}\text{K}_{0.02})\ {}^B(\text{Li}_{1.85}\text{Na}_{0.11}\text{Ca}_{0.04})\ {}^C[{}^{M1}(\text{Fe}_{1.03}\text{Mg}_{0.9}\text{Mn}_{0.07})\ {}^{M2}(\text{Al}_{1.86}\text{Fe}_{0.14})\ {}^{M3}(\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})]\ {}^T[\text{Si}_{7.73}\text{Al}_{0.27}\text{O}_{22}]\ {}^W[(\text{OH})_{1.35}\text{F}_{0.65}]$.

Структура *ферро-недрисита* аналогична структурам минералов группы амфибола (рис. 6), в котором *C*-катионы образуют октаэдрическую ленту, с двух сторон к которой примыкают амфиболовые ленты из *T*-тетраэдров. В результате чего образуются трехслойные бруски, которые, укладываясь в шахматном порядке, формируя каркас, пустоты которого заполнены крупными *A*-катионами. *B*-катионы традиционно располагаются с по бокам от октаэдрической ленты.

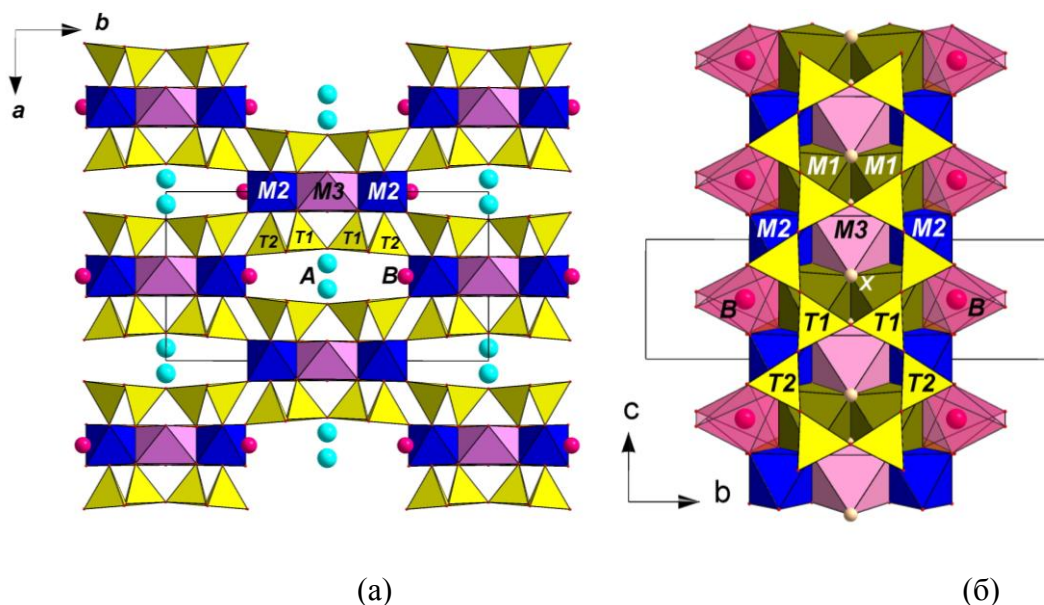


Рис. 6. Общий вид кристаллической структуры *ферро-недрисита* (а) и вид *TOT*-блока в проекции (100) (б).

Основываясь на данных химического состава и расстояний катион-анион (табл. 7) можно установить, что позиция *M1* ($\langle M1-O \rangle = 2.095 \text{ \AA}$) напололам заполнена Fe^{2+} (1.03 атома) и Mg (0.9 атома) с небольшой примесью Mn (0.07 атома). В наименьшей *M2*-позиции доминирует алюминий со средним расстоянием 1.924 \AA , недостаток которого компенсируется железом (0.14 атома). Самая крупная *M3*-позиция ($\langle M3-O \rangle = 2.115 \text{ \AA}$) заполнена Li (0.67 атома) и на Fe (0.33 атома). Исходя из кристаллохимических критериев, можно заключить, что в позиции *M2* находится Fe^{3+} , а в *M3* – Fe^{2+} . В позиции *M1* находится железо в двух степенях окисления. Октаэдрическая лента с двух сторон обрамлена литием, который образует крупные искаженные шестивершинники с расстоянием $\langle B-O \rangle = 2.271 \text{ \AA}$. Недостаток лития компенсируется за счет натрия (0.11 атома) и кальция (0.04 атома). *A*-позиция заселена преимущественно атомами натрия (0.55 атома) с небольшой примесью калия (0.02 атома).

Таким образом, методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура *ферро-недрисита* – потенциально нового минерала подгруппы

педрисита, отличающийся от ранее установленных суммарным преобладанием Fe^{2+} над Mg. Установлено наличие микродвойникования в структуре осью (100), которое приводит к формальному понижению симметрии до $P2/m$. Учет двойникования позволил получить модель в рамках реальной пр. гр. $C2/m$ и распределить катионы по структурным позициям.

Таблица 4. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

Формула	$\text{NaLi}_2[\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Li}][\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
Поглощение, μ (мм^{-1})	2.211
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$C2/m$
a (Å)	9.3716(4)
b (Å)	17.649(1)
c (Å)	5.2800(6)
β (град.)	102.22(1)
V (Å ³)	853.5(1)
Z	2
Размеры кристалла (мм)	0.15 x 0.18 x 0.20
Дифрактометр	X Calibur Oxford Diffraction
Тип излучения; длина волны (Å)	MoK α ; 0.7107
Тип сканирования	ω
Температура (К)	293
$F(000)$	791
θ (град.)	4.12 - 56.2
Пределы h, k, l	$-21 < h < 21$
-	$-39 < k < 41$
-	$-12 < l < 11$
Общее число отражений	23602
Число усредненных отражений/ $R_{\text{уср}}$	5541 / 5.84
Число независимых отражений ($I_{\text{obs}} > 2\sigma(I)$)	4843
Метод уточнения	МНК по F Весовая схема: $w=1/(\sigma^2 F+0.002025 F^2)$
S	1.03
Итоговые R -факторы	$R_1=3.91$; $wR_2=6.77$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$	-0.92 / 1.92

Таблица 5. Координаты (x, y, z), кратность позиций (Q), эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq}) и состав позиций *ферро-недрисита*

Позиция	x	y	z	Q	U_{eq}	Composition
A	0.0748(4)	0	0.1499(7)	4	0.030(1)	Na _{0.55} K _{0.02}
B	0.5	0.2580(2)	0.5	4	0.030(1)	Li _{1.85} Na _{0.11} Ca _{0.04}
M1	0.5	0.0899(1)	0.5	4	0.0091(1)	Fe _{1.03} Mg _{0.9} Mn _{0.07}
M2	0.5	0.1799(1)	0	4	0.0064(1)	Al _{1.86} Fe _{0.14}
M3	0.5	0	0	2	0.0043(1)	Li _{0.67} Fe _{0.33}
T1	0.7847(1)	0.0879(1)	0.2783(1)	8	0.0055(1)	Si _{3.73} Al _{0.27}
T2	0.2025(1)	0.1737(1)	0.2084(1)	8	0.0056(1)	Si _{4.00}
O1	0.8462(1)	0.1234(1)	0.5624(1)	8	0.0121(1)	
O2	0.8581(1)	0.1291(1)	0.0650(1)	8	0.0110(1)	
O3	0.8363(1)	0	0.2874(2)	4	0.0115(2)	
O4	0.6089(1)	0.0945(1)	0.1978(1)	8	0.0072(1)	
O5	0.3801(1)	0.1753(1)	0.2580(1)	8	0.0078(1)	
O6	0.6224(1)	0.2468(1)	0.2096(1)	8	0.0098(1)	
X	0.3830(1)	0	0.3028(2)	4	0.0110(2)	(OH) _{1.35} F _{0.65}

Таблица 6. Анизотропные параметры атомных смещений в структуре *ферро-недрисита*

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
A	0.042(2)	0.019(1)	0.038(2)	0	0.027(1)	0
B	0.020(1)	0.053(2)	0.018(1)	0	0.007(1)	0
M1	0.0102(1)	0.0089(1)	0.0089(1)	0	0.0036(1)	0
M2	0.0065(1)	0.0061(1)	0.0068(1)	0	0.0018(1)	0
M3	0.0060(1)	0.0021(1)	0.0046(1)	0	0.0007(1)	0
T1	0.0065(1)	0.0046(1)	0.0056(1)	-0.0000(1)	0.0019(1)	-0.0001(1)
T2	0.0062(1)	0.0053(1)	0.0057(1)	0.0007(1)	0.0019(1)	0.0001(1)
O1	0.0097(2)	0.0172(2)	0.0091(2)	0.0014(2)	0.0015(1)	-0.0063(2)
O2	0.0080(2)	0.0154(2)	0.0100(2)	0.0001(1)	0.0026(1)	0.0065(2)
O3	0.0109(2)	0.0044(2)	0.0192(3)	0	0.0029(2)	0
O4	0.0060(1)	0.0076(1)	0.0082(2)	0.0000(1)	0.0018(1)	0.0001(1)
O5	0.0064(1)	0.0090(2)	0.0082(2)	0.0002(1)	0.0022(1)	-0.0006(1)
O6	0.0105(2)	0.0075(2)	0.0110(2)	-0.0035(1)	0.0016(1)	0.0004(1)
X	0.0108(2)	0.0091(2)	0.0130(3)	0	0.0020(2)	0

Таблица 7. Межатомные расстояния в структуре ферро-педрисита.

A	O3	2.492(4)	T1	O2	1.613(1)
	O3	2.615(4)		O1	1.615(1)
	O1	2.669(2) x2		O4	1.616(1)
	O2	2.678(2) x2		O3	1.623(1)
	X	2.829(4)			<1.617>
	O3	2.911(4)	T2	O6	1.591(1)
	O2	3.021(3) x2		O5	1.629(1)
	<2.758>	O2		1.637(1)	
A	A	1.879(5)		O1	1.642(1)
B	O5	2.102(3) x2			<1.625>
	O6	2.110(1) x2			
	O1	2.602(3) x2			
		<2.271>			
M1	O4	2.070(1) x2			
	X	2.079(1) x2			
	O5	2.135(1) x2			
		<2.095>			
M2	O6	1.843(1) x2			
	O5	1.942(1) x2			
	O4	1.988(1) x2			
		<1.924>			
M3	O4	2.112(1) x2			
	O4	2.112(1) x2			
	X	2.122(1) x2			
		<2.115>			

Глава 5. Особенности двойникования высокофтористого керсутита.

В работе исследован кальциевый образец с отношением Si/Al $\sim 6/2$, найденный на палеовулкане Ротенберг, который относится к эффузивному комплексу Айфель, Германия. По ряду признаков этот минерал отличается от ранее изученных представителей супергруппы амфибола, подгруппы керсутита с общей формулой $ACa_2(C^{2+}_3C^{3+}Ti)(Al_2Si_6O_{22})O_2$. Принадлежность минералов к данной подгруппе определяется следующим условием:

$$^A(Na+K+2Ca) > 0.5 \text{ атома};$$

$$^ZTi > 0.5 \text{ атома};$$

$$^WO > 1.0 \text{ атома}.$$

К настоящему времени в групп входят три минерала: керсутит $NaCa_2(Mg_3AlTi)(Al_2Si_6O_{22})O_2$, ферро-керсутит $NaCa_2(Fe^{2+}_3AlTi)(Al_2Si_6O_{22})O_2$ и ферри-керсутит $NaCa_2(Mg_3Fe^{3+}Ti)(Al_2Si_6O_{22})O_2$.

Химический состав амфибола из Ротенберга определялся методом локального рентгеноспектрального анализа. Эмпирическая формула, рассчитанная на 16 катионов, имеет вид $(Na_{0.7}K_{0.3})Ca_{2.0}(Mg_{3.4}Fe_{1.0}Ti_{0.6})(Si_{5.95}Al_{2.05}O_{22})F_{1.1}O_{0.9}$. Она близка к формуле керсутита [Hawthorne and Grundy, 1973], но в данном образце среди X-анионов доминирует фтор, а OH-группы полностью отсутствуют, что подтверждается отсутствием полос поглощения в ИКС-диапазоне $3000\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ (данные Н.В. Чуканова). Валентность железа в изученном образце установлена на основании данных ИКС: в составе минерала нет OH-групп и, следовательно, при условии $F + O = 4$ отношение $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ определяется с учетом нейтральности формулы. Установлено, что большая часть железа находится в трехвалентном состоянии, что хорошо согласуется с окислительной обстановкой минералообразования в базальтах Ротенберга [Чуканов и др., 2008].

5.1. Экспериментальная часть

Рентгеноструктурный анализ минерала был выполнен в полной сфере обратного пространства, на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с двухкоординатным CCD-детектором (рис. 4). Параметры моноклинной ячейки: $a = 9.8637(2)$, $b = 18.0353(4)$, $c = 5.3087(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105.551(2)^\circ$. Характеристики кристалла и эксперимента приведены в табл. 9.

Симметрия амфиболов подгруппы керсутита описывается в рамках пр. гр. $C2/m$. Дифракционный эксперимент, полученный от данного монокристалла, содержал $3468I > \sigma(I)$, которые не соответствовали C-центрировке и свидетельствовали о примитивности моноклинной ячейки (рис. 7). Анализ сечения обратного пространства плоскостью $h0l$

выявил двойникование по псевдомероэдрии осью (001) (матрица двойникования $[-1\ 0\ -1 / 0\ -1\ 0 / 0\ 0\ 1]$), однако, это позволило учесть только 781 отражение, а $2687I > \sigma(I)$ по-прежнему нарушали C -решетку. Автоматический анализ массива дифракционных данных [Padilla and Yeates, 2003.] на наличие в структуре мероэдрического микродвойникования дал отрицательное значение. В связи с чем, было предположено, что природа отражений, нарушающих C -центрировку, связана с процессами катионного упорядочения в структурных позициях, что согласуется с ранее установленными высокоупорядоченными минералами из региона Айфель [Аксенов, 2012].

Из-за неоднозначности выбора пр. гр. поиск модели и ее уточнение занял достаточно много времени и до сих пор нет однозначного решения структуры. Ранее, для амфибола схожего состава была предложена модель, решенная и уточненная в пр. гр. $P1$ [Расцветаева, Аксенов, 2012]. Дальнейшее изучение высококольцевого и высокофтористого амфибола планируется продолжить в рамках магистерской работы.

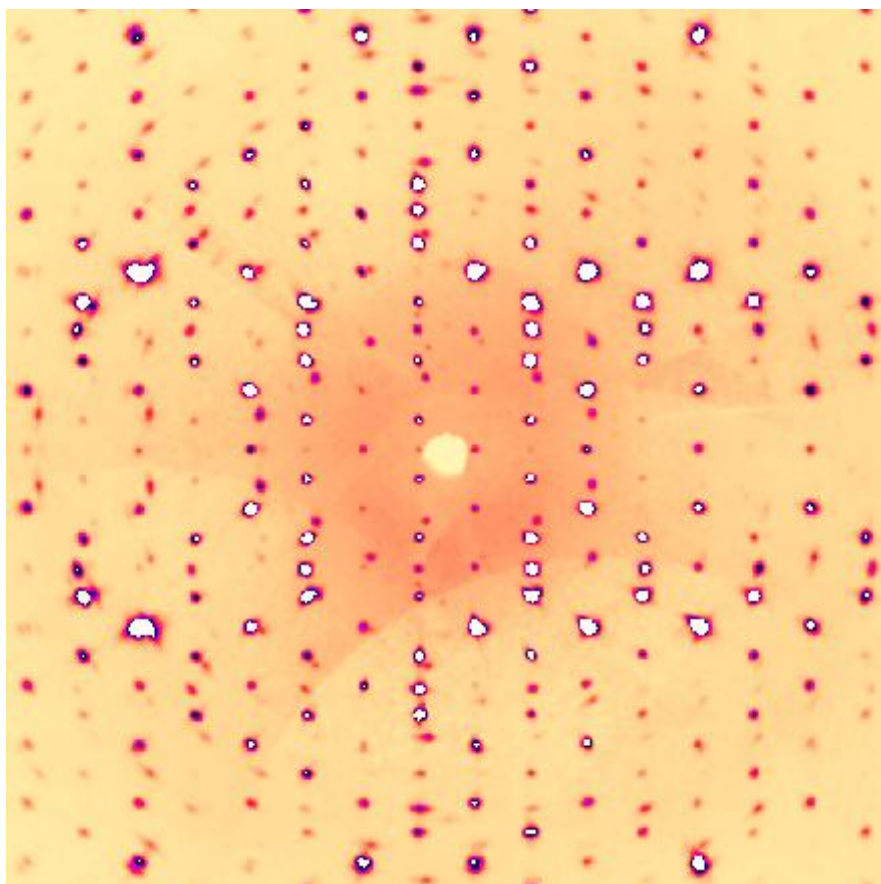


Рис. 7. Сечение обратного пространства плоскостью hkl , $l = 1$ на котором отчетливо видно значительное количество отражений, не соответствующих законам погасаний C -центрировки ($hkl: h+k=2n$).

Таблица 9. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента

Формула	NaCa ₂ (Mg ₃ FeTi)(Al ₂ Si ₄ O ₂₂)OF
Поглощение, μ (мм ⁻¹)	2.5
a (Å)	9.8637(2)
b (Å)	18.0353(4)
c (Å)	5.3087(2)
β (град.)	105.551(2)
V (Å ³)	909.82(4)
Размеры кристалла (мм)	0.65 × 0.15 × 0.15
Дифрактометр	X Calibur Oxford Diffraction
Тип излучения; длина волны (Å)	MoK α ; 0.7107
Тип сканирования	ω
Температура (К)	293
θ (град.)	4.13 - 54.97
Пределы h, k, l	-22 < h < 21
-	-39 < k < 39
-	-10 < l < 12
Общее число отражений	76123
Число отражений с $I_{\text{obs}} > 2\sigma(I)$	38568

Заключение.

В работе методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура *ферро-педрисита* – потенциально нового минерала подгруппы педрисита, отличающийся от ранее установленных суммарным преобладанием Fe^{2+} над Mg. Установлено наличие псевдомеродрического микродвойничкования в структуре осью (100), которое приводит к формальному понижению симметрии до $P2/m$. Учет двойничкования позволил получить модель в рамках реальной пр. гр. $C2/m$ и распределить катионы по структурным позициям.

В работе также исследован кальциевый образец высокофтористого керсутита, отличающийся от других представителей подгруппы керсутита повышенным содержанием фтора. Дифракционный эксперимент также содержал значительное число отражений не соответствующее C -центрировке. Попытки учесть псевдомеродрическое двойничкование и меродрическое двойничкование не привело к положительным результатам. В связи с чем, было предположено, что природа этих отражений связана с процессами катионного упорядочения в структурных позициях, что согласуется с ранее установленными высокоупорядоченными и низкосимметричными минералами из региона Айфель.

Список литературы:

- Аксенов С.М.* Кристаллические структуры высокоупорядоченных минералов из поздних ассоциаций, связанных с магматическими комплексами. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва. 2012.
- Артамонов В.А., Словохотов Ю.Л.* Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 512 с.
- Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1981. Т. 1. 384 с.
- Вайнштейн Б.К., Фридкин М.В., Инденбом В.Л.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1981. Т. 2. 359 с.
- Литвин А.Л.* Кальциевые амфиболы (структура, распределение катионов, параметры элементарной ячейки). Киев: Наук. Думка, 1973. 125 с.
- Лодочников В.Н.* Главнейшие породообразующие минералы. М.: Недра, 1974. 248 с.
- Минералы.* Под. Ред. Чухрова Ф.В. Т. 3. Вып. 3. М.: Наука, 1981. 398 с.
- Мокиевский В.А.* Морфология кристаллов. Л.: Недра, 1983. 295 с.
- Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* Кристаллическая структура минерала $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Ca}, \text{Na})_4(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_5[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F}, \text{O})_4$ – триклинного представителя семейства амфиболов // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 430-435.
- Тамазян Р.А., Малиновский Ю.А., Симонов В.И.* Симметрия двойниковых кристаллов и их структурное исследование // Пространственные группы симметрии: К столетию их открытия. М.: Наука, 1992. С. 165-181.
- Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Мёккель Ш.* Новые данные о высокотитановом биотите. Проблема «воданита» // Новые данные о минералах. 2008. Вып. 43. С. 72
- Шубников А.В.* Симметрия и антисимметрия конечных фигур. М.; Л.: Издательство АН СССР, 1951. 172 с.
- Catti M., Ferraris G.* Twinning by merohedry and X-ray crystal structure determination // Acta Cryst. 1976. A32. P. 163-165.
- Donnay G., Donnay J.D.H.* Classification of triperiodic twins // Canad. Miner. 1974. V. 12. P. 422-425.
- Freidel G.* Sur un nouveau type de macles // Bull. Soc. Fr. Miner. et Cristallogr. 1933 V. 56. P. 262-274.
- Friedel G.* Lecons de cristallograpie. P.: Berger-Leverault, 1926. 316 p.
- Hawthorne F.C.* Crystal chemistry of the amphiboles // Rev. Miner. 1981. V. 9A. P. 1-101.
- Hawthorne F.C., Grundy H.D.* The crystal chemistry of amphiboles. II. Refinement of the crystal structure of oxykaersutite // Mineral. Mag. 1973. V. 39. P. 390-400.

- Hawthorne F.C., Grundy H.D.* The crystal chemistry of amphiboles. I. Refinement of the crystal structure of ferrotschermakite // *Miner. Mag.* 1973. V. 39. P. 36-48.
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., et al.* IMA Report. Nomenclature of the amphibole supergroup // *American Mineralogist.* 2012. V. 97. P. 2031–2048.
- International tables for X-ray crystallography.* Birmingham: Kynoch press, 1959. V. 2. P. 224-231.
- Oxford Diffraction. CrysAlisPro.* Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK 2009.
- Padilla J., Yeates T.O.* A statistic for local intensity differences: robustness to anisotropy and pseudo-centering and utility for detecting twinning // *Acta Cryst.* 2003. D59. P. 1124-1130.
- Palatinus, L., Chapuis, G.* SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 786-790.
- Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L.* Jana2006. Structure determination software programs. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
- Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H.* A refinement crystal structure of pargasite // *Amer. Miner.* 1970. V. 55. P. 307.
- Robinson K., Ross M., Jaffe H.W., Klein C.* Orientation of exsolution lamellal in clinopyroxenes and clinoamphiboles: Consideration of optimal phase boundaries // *Amer. Miner.* 1971. V. 56. P. 909-939.
- Ross M., Papike J.J.* Exsolution textures in amphyboles as indicators of subsolidus thermal histories // *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1969. V. 2. P. 275-299.
- Ross M., Papike J.J., Weblen P.W.* Exsolution in clinoamphiboles // *Science.* 1968. V. 159. P. 1099-1102.
- Thompson J.B.* Geometrical possibilities for amphibole structures: Model biopyriboles // *Amer. Miner.* 1970. V. 55. P. 292-293.
- Wittke O., Carrido J.* Symmetrie des polyedres polychromatiques // *Bull. Soc. Fr. Miner. et Cristallogr.* 1959. V. 82. P. 223-230.