

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

*Посвящается памяти А.В. Шубникова*КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МИНЕРАЛА
(Na,Ca,K)₂(Ca,Na)₄(Mg,Fe)₅(Mg,Fe,Ti)₅[Si₁₂Al₄O₄₄](F,O)₄ – ТРИКЛИННОГО
ПРЕДСТАВИТЕЛЯ СЕМЕЙСТВА АМФИБОЛОВ

© 2012 г. Р. К. Расцветаева, С. М. Аксёнов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: rast@ns.crys.ru

Поступила в редакцию 21.12.2010 г.

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучен минерал семейства амфиболов из палеовулкана Ротенберг, Айфель, Германия. Параметры триклинной (псевдомоноклинной) ячейки: $a = 5.3113(1)$, $b = 18.0457(3)$, $c = 9.8684(2)$ Å, $\alpha = 90.016(2)^\circ$, $\beta = 105.543(4)^\circ$, $\gamma = 89.985(2)^\circ$. Структура решена прямыми методами в пр. гр. $P1$ и уточнена до R -фактора 2.7% по $6432 |F| > 3\sigma(F)$ с учетом двойникования. Изученный минерал с идеализированной формулой $(\text{Na,Ca,K})_2(\text{Ca,Na})_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{Mg,Fe,Ti})_5[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{44}](\text{F,O})_4$ обладает рядом симметричных и структурных особенностей, которые отличают его от других минералов данного семейства.

Амфиболы являются важными породообразующими минералами с общей структурной формулой $A_{0-1}B_2[(M1M2)_2M3][(T1)_4(T2)_4O_{22}]X_2$, где $A = \text{Na, K, Li, Ca}$; $B = \text{Na, Ca, Mn}$; M – октаэдрические катионы ($\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn, Zn, Ti, Li}$); T – тетраэдрические катионы (Si, Al); $X = \text{OH, F, Cl, O}$. По распространенности в земной коре они уступают только полевым шпатам, кварцу и пироксенам. По составу амфиболы очень разнообразны и представлены значительным количеством минералов, образующих многокомпонентные твердые растворы. Среди них выделяются моноклинные и ромбические, а более дробное деление проводится по химическому составу.

В настоящей работе исследован кальциевый образец с отношением $\text{Si/Al} \sim 6/2$, найденный на палеовулкане Ротенберг, который относится к эффузивному комплексу Айфель, Германия. По ряду признаков этот минерал отличается от ранее изученных представителей семейства амфиболов. Химический состав определялся методом локального рентгеноспектрального анализа. Эмпирическая формула, рассчитанная на 16 катионов, имеет вид $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3})\text{Ca}_{2.0}(\text{Mg}_{3.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Ti}_{0.6})(\text{Si}_{5.95}\text{Al}_{2.05}\text{O}_{22})\text{F}_{1.1}\text{O}_{0.9}$. Она близка к формуле оксикерсутита [1], 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 $\text{F} + \text{O} = 4$ отношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ определяется с учетом нейтральности формулы. Установлено, что большая часть железа находится в трехвалентном состоянии, что хорошо согласуется с

окислительной обстановкой минералообразования в базальтах Ротенберга [2].

Характеристика кристалла и данные рентгеновского дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Симметрия моноклинных амфиболов описывается в рамках пр. гр. $C2/m$. Дифракционные отражения, полученные от данного монокристалла, не соответствовали C -центрировке и свидетельствовали о примитивности моноклинной ячейки, а переход в триклинную симметрию привел к решению структуры. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ AREN [3]. Катионный фрагмент структуры получен прямыми методами в рамках пр. гр. $P1$, а применение процедуры “коррекции фаз” [4] позволило получить полную ее модель из 80-ти позиций. Попытка уточнить структуру в центросимметричной пр. гр. $P\bar{1}$ привела к высокому значению R -фактора (6.7%) и вызвала трудности в распределении примесей по позициям, что вынудило понизить симметрию до $P1$.

Структурный тип амфиболов характеризуется бесконечными вдоль кратчайшего периода a тетраэдрическими амфиболовыми лентами из двух спаренных пироксеновых цепочек с результирующими шестерными кольцами (Si, Al)-тетраэдров. Период $c = 9.868$ Å отвечает расстоянию между трансляционно-идентичными лентами. Наряду с амфиболовыми лентами в структуре присутствуют стержни из реберно-связанных октаэдров, в которых чередуются сдвоенные и строенные октаэдры. Пары октаэдров с двух сторон наращиваются полиэдрами B до четырех. Форма этих полиэдров может быть различной в зависимости от свойств заполняющих их катионов.

Смешанные стержни из *M*-октаэдров и *B*-полиэдров вместе с двумя амфиболовыми лентами формируют трехслойные брусья. Через вершины амфиболовых лент брусья объединяются между собой в трехмерную постройку, в каналах которой располагаются *A*-полиэдры (рис. 1).

Общая формула триклинного представителя семейства амфиболов может быть записана в виде $AA'\{[B1\ B2][M1\ M2\ M3\ M4\ M5\ X_2][(T1)_4(T2)_4O_{22}]\}\{[B1'\ B2']\{[M1'\ M2'\ M3'\ M4'\ M5'\ Y_2][(T1)_4(T2)_4O_{22}]\}$, где штрихами обозначены позиции, связанные псевдоцентровкой грани *ab*.

Первоначальное распределение катионов по позициям проводилось на основе данных химического состава с использованием кривых рассеяния Mg (*M1*, *M2*, *M3*, *M4*, *M4'*, *M5*, *M5'*), Fe (*M1'* и *M2'*-позиции), Ti (*M3'*-позиция), Na и Ca для позиций *A* и *B* соответственно и Si для *T*-позиций и уточнено МНК до $R = 7.24\%$ в изотропном приближении. При этом атомы в позициях *M2*, *M4* и *M5* характеризовались заниженными значениями параметров атомных смещений ($\sim 0.4 \text{ \AA}^2$), в позициях *B1*, *M1'* и *M2'* – завышенными ($\sim 1.5 \text{ \AA}^2$), а в позиции *A* – аномально высокими значениями ($\sim 3.2 \text{ \AA}^2$). Учет изоморфных замещений в *M*-позициях осуществлялся с применением смешанных кривых атомного рассеяния. При их составлении принимались во внимание полная заселенность каждой позиции, усредненные данные химического анализа, геометрические характеристики полиэдров, соответствие параметра атомного смещения сорту катиона и баланс валентностей на анионах структуры.

Уточнение МНК привело к *R*-фактору 3.8%. На этом этапе построен разностный синтез Фурье, на котором проявилось расщепление позиций *A* и *A'*, характерное для большинства амфиболов и, согласно [6], обусловленное типом щелочных катионов, занимающих эти позиции. Уточнение

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные и характеристики эксперимента минерала $(Na, Ca, K)_2(Ca, Na)_4(Mg, Fe)_5(Mg, Fe, Ti)_5[Si_{12}Al_4O_{44}](F, O)_4$

Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, <i>P1</i> , 1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.3113(1), 18.0457(3), 9.8684(2)
α , β , γ , град	90.016(2), 105.543(4), 89.985(2)
<i>V</i> , Å ³	911.25(4)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.232
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
μ , мм ⁻¹	2.5
Размеры кристалла, мм	0.65 × 0.15 × 0.15
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction, CCD-детектор
Тип сканирования	ω -сканирование
θ_{\max} , град	55
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-22 < <i>h</i> < 20, -39 < <i>k</i> < 39, -10 < <i>l</i> < 12
Число отражений: измеренных/независимых, $R_{int}/c F > 3\sigma(F)$	7587/6432/0.016
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>
Число параметров	846
Фактор недоверности: $R_{\text{анизотропия}}$	0.027
Программы	AREN [3, 4], DIFABS [5]

полной модели в изотропном приближении с учетом поглощения по программе DIFABS [5] и двойникования плоскостью, перпендикулярной *u* (компоненты двойника составили 0.51 и 0.49), снизило *R*-фактор до 903.4%, а в анизотропном приближении с учетом экстинкции ($E = 0.001239$)

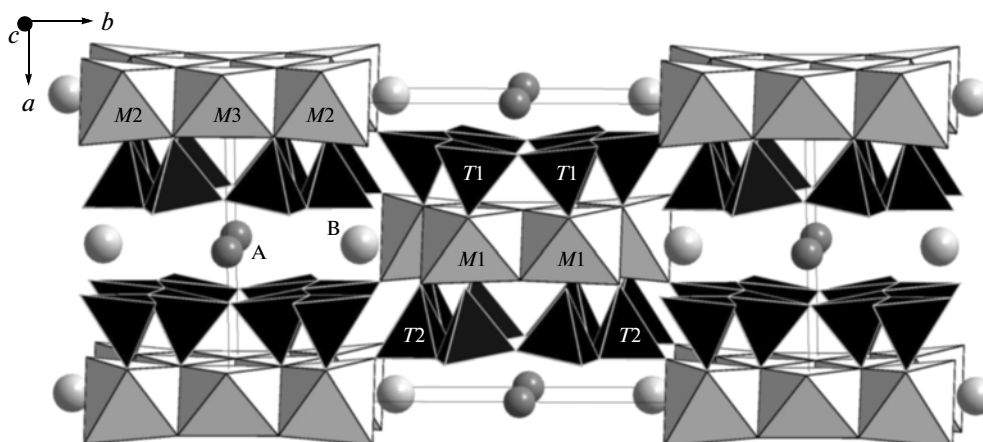


Рис. 1. Структура керсутита. Оси *a* и *c* соответствуют [1].

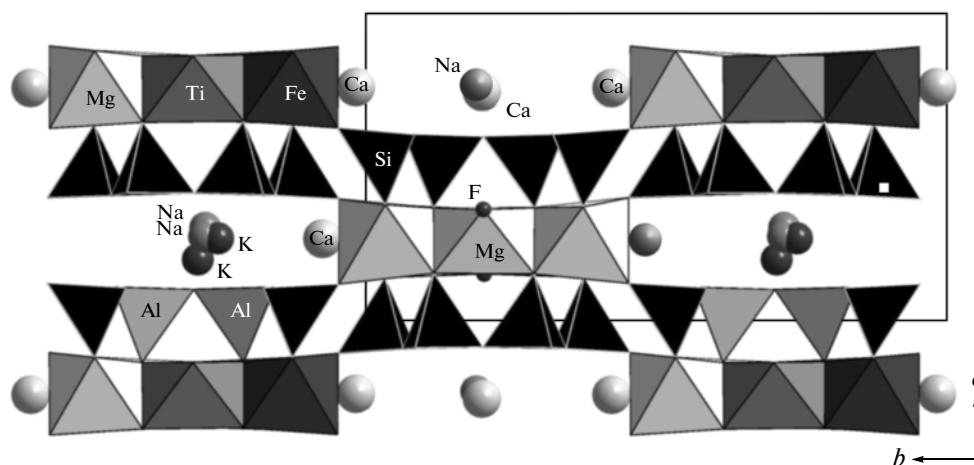


Рис. 2. Структура триклинного минерала в проекции на плоскость bc .

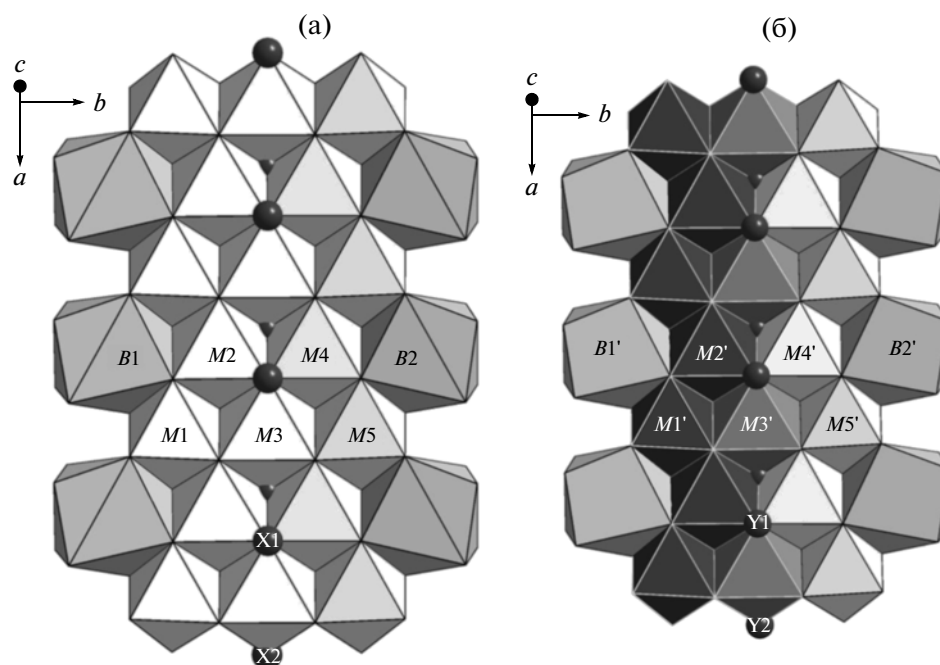


Рис. 3. Стержни из M -октаэдров и B -полиэдров (а) и M' -октаэдров и B' -полиэдров (б) в структуре триклинного минерала.

до 2.8%. Окончательные координаты и эквивалентные параметры атомных смещений приведены в табл. 2, а характеристики полиэдров – в табл. 3.

В структуре изученного минерала (рис. 2) присутствуют два топологически идентичных стержня, которые характеризуются различным распределением катионов по октаэдрическим позициям. В “первый” стержень входят катионы $M1$ – $M5$, образующие радикал $[M1M2M3M4M5X_2]$ (рис. 3а). Позиции $M1$ и $M3$ полностью заселены Mg, в то время как $M4$ и $M5$ статистически заселены 0.6Mg и 0.4Fe. В Mg-позиции $M2$ локализована небольшая примесь титана (0.2 атома). X -позиции заняты атомами F.

Катионы $M1'$ – $M5'$, входящие во “второй” стержень (рис. 3б), соответственно образуют радикал $[M1'M2'M3'M4'M5'Y_2]$. Позиции $M4'$ и $M5'$ заселены атомами магния с небольшой добавкой титана в $M5'$, в то время как $M3'$ – атомами Ti с добавкой Mg. Как правило, Ti-октаэдр характеризуется сильными искажениями со средним расстоянием Ti–O $< 2 \text{ \AA}$, однако в данной структуре Ti занимает центральное положение во “втором” стержне между “разносортными” атомами, что привело к выравниванию конфигурации Ti-полиэдра при несколько завышенных его размерах. Позиции $M1'$ и $M2'$ имеют смешанный состав из атомов Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg. При статистическом при-

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений ($B_{\text{ЭКВ}}$)

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
<i>Aa</i>	0.281(4)	0.2829(5)	0.270(3)	1.5(2)	O7	0.3646(4)	0.9353(1)	0.6070(3)	0.4(2)
<i>Ab</i>	0.340(3)	0.285(1)	0.296(2)	1.1(2)	O8	0.472(1)	0.5475(2)	0.398(1)	1.1(2)
<i>Ac</i>	0.240(6)	0.258(1)	0.256(4)	2.1(1)	O9	0.982(1)	0.1263(1)	0.8766(3)	0.6(2)
<i>Ad</i>	0.134(3)	0.294(1)	0.195(2)	2.4(1)	O10	0.5278(4)	0.1257(1)	0.6400(2)	0.6(2)
<i>Aa'</i>	0.2120(4)	0.7981(2)	0.7369(3)	1.88(4)	O11	0.513(1)	0.4670(4)	0.637(1)	2.2(2)
<i>Ab'</i>	0.269(2)	0.8104(3)	0.770(1)	1.6(1)	O12	0.864(1)	0.1757(1)	0.1044(3)	0.5(2)
<i>B1</i>	0.758(1)	0.5194(1)	0.2598(4)	1.00(3)	O13	0.977(1)	0.9661(2)	0.3745(3)	0.8(2)
<i>B1'</i>	0.7555(4)	0.0168(1)	0.7574(2)	0.38(4)	O14	0.046(1)	0.5480(1)	0.1194(2)	0.3(1)
<i>B2</i>	0.7620(1)	0.0744(1)	0.2646(1)	0.75(4)	O15	0.648(1)	0.9147(1)	0.9079(3)	0.5(2)
<i>B2'</i>	0.7557(4)	0.5768(1)	0.7551(2)	0.74(4)	O16	0.358(1)	0.4327(3)	0.109(1)	1.6(2)
<i>M1</i>	0.258(1)	0.6186(1)	0.257(1)	0.66(8)	O17	0.3654(4)	0.1548(1)	0.1068(3)	0.5(2)
<i>M1'</i>	0.2503(4)	0.1200(1)	0.7558(2)	0.54(2)	O18	0.473(1)	0.7089(3)	0.364(1)	1.5(2)
<i>M2</i>	0.759(1)	0.7162(1)	0.2615(4)	0.76(3)	O19	0.524(1)	0.6246(3)	0.139(1)	1.7(2)
<i>M2'</i>	0.7522(4)	0.2157(1)	0.7541(2)	0.64(2)	O20	0.645(1)	0.1755(1)	0.4073(3)	0.7(2)
<i>M3</i>	0.253(1)	0.7972(2)	0.253(1)	0.55(7)	O21	0.462(1)	0.5447(2)	0.8934(4)	0.7(2)
<i>M3'</i>	0.2501(4)	0.2986(1)	0.7576(2)	0.78(2)	O22	0.553(1)	0.296(1)	0.1006(2)	0.9(2)
<i>M4</i>	0.7542(4)	0.8741(1)	0.2553(2)	0.48(2)	O23	0.980(1)	0.6256(2)	0.3696(4)	1.0(2)
<i>M4'</i>	0.755(1)	0.3828(1)	0.7580(4)	0.82(3)	O24	0.543(1)	0.795(1)	0.5995(3)	1.5(2)
<i>M5</i>	0.2500(4)	0.9735(1)	0.2561(2)	0.46(3)	O25	0.866(1)	0.6776(2)	0.6039(4)	1.1(2)
<i>M5'</i>	0.255(1)	0.4737(1)	0.756(1)	0.45(8)	O26	0.469(1)	0.0456(2)	0.3946(4)	1.2(2)
<i>T1-1</i>	0.4410(2)	0.1239(1)	0.4664(1)	0.30(6)	O27	0.141(1)	0.9358(1)	0.9078(2)	0.6(2)
<i>T1-2</i>	0.4494(2)	0.4686(1)	0.4658(1)	0.74(6)	O28	0.034(1)	0.8825(1)	0.1518(3)	0.5(2)
<i>T1-3</i>	0.0671(2)	0.6219(1)	0.5434(1)	0.81(6)	O29	0.992(1)	0.4668(2)	0.8777(3)	1.0(2)
<i>T1-4</i>	0.0713(2)	0.9691(1)	0.5491(1)	0.37(6)	O30	0.367(1)	0.6592(4)	0.606(1)	2.4(2)
<i>T1-5</i>	0.0678(2)	0.1245(1)	0.0495(1)	0.36(6)	O31	0.045(1)	0.0455(2)	0.1174(4)	1.1(2)
<i>T1-6</i>	0.0637(3)	0.4685(1)	0.0445(1)	0.91(6)	O32	0.143(1)	0.1548(2)	0.4053(3)	1.0(2)
<i>T1-7</i>	0.4459(2)	0.6225(1)	0.9649(1)	0.75(6)	O33	0.047(1)	0.5439(2)	0.6243(4)	1.0(2)
<i>T1-8</i>	0.4386(1)	0.9692(1)	0.9652(1)	0.11(6)	O34	0.646(1)	0.6796(3)	0.909(1)	1.2(2)
<i>T2-1</i>	0.9503(2)	0.2102(1)	0.4740(1)	0.26(6)	O35	0.031(1)	0.3835(2)	0.6428(4)	1.3(2)
<i>T2-2</i>	0.9488(3)	0.3835(1)	0.4699(1)	0.98(6)	O36	0.148(1)	0.4367(2)	0.404(1)	1.4(2)
<i>T2-3</i>	0.5623(3)	0.7133(1)	0.5380(1)	1.08(6)	O37	0.968(1)	0.295(1)	0.4136(4)	1.4(2)
<i>T2-4</i>	0.5573(2)	0.8813(1)	0.5402(1)	0.43(6)	O38	0.971(1)	0.798(1)	0.912(1)	2.0(2)
<i>T2-5</i>	0.5602(2)	0.2101(1)	0.0400(1)	0.23(6)	O39	0.137(1)	0.6557(3)	0.906(1)	1.4(2)
<i>T2-6</i>	0.5655(3)	0.3834(1)	0.0384(1)	0.97(6)	O40	0.031(1)	0.2104(2)	0.6493(4)	1.0(2)
<i>T2-7</i>	0.9496(3)	0.7132(1)	0.9704(1)	0.90(6)	O41	0.034(1)	0.7101(3)	0.149(1)	1.1(2)
<i>T2-8</i>	0.9504(2)	0.8807(1)	0.9754(1)	0.58(6)	O42	0.054(2)	0.0459(4)	0.629(1)	2.2(2)
O1	0.4760(4)	0.8833(1)	0.3636(2)	0.3(1)	O43	0.646(3)	0.412(1)	0.410(1)	3.6(2)
O2	0.469(1)	0.3848(3)	0.863(1)	1.6(2)	O44	0.874(2)	0.412(1)	0.101(1)	2.0(2)
O3	0.5311(4)	0.9670(1)	0.1386(2)	0.4(2)	X1	0.9690(4)	0.7985(4)	0.3590(2)	0.4(2)
O4	0.458(1)	0.0484(1)	0.8902(3)	0.4(2)	X2	0.547(1)	0.798(1)	0.1518(3)	1.0(2)
O5	0.4754(4)	0.2098(1)	0.8622(2)	0.3(1)	Y1	0.977(1)	0.296(1)	0.8631(4)	1.4(2)
O6	0.861(1)	0.9155(1)	0.6044(3)	0.5(2)	Y2	0.540(1)	0.299(1)	0.6501(4)	1.4(2)

Таблица 3. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав	Кч	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
<i>Aa</i>	0.29Na	6	2.46(2)	3.06(1)	2.77
<i>Ab</i>	0.31Na	6	2.48(1)	3.02(1)	2.74
<i>Ac</i>	0.21K	6	2.47(4)	2.71(2)	2.58
<i>Ad</i>	0.19K	7	2.53(1)	3.02(2)	2.76
<i>Aa'</i>	0.5Ca	6	2.412(6)	3.03(1)	2.79
<i>Ab'</i>	0.5Na	6	2.39(1)	3.01(1)	2.74
<i>B1</i>	0.6Na + 0.3Ca + 0.1K	8	2.350(7)	2.734(6)	2.515
<i>B1'</i>	1.0Ca	8	2.33(1)	2.650(3)	2.489
<i>B2</i>	1.0Ca	8	2.325(5)	2.683(2)	2.483
<i>B2'</i>	1.0Ca	8	2.341(5)	2.646(7)	2.503
<i>M1</i>	1.0Mg	6	1.979(4)	2.142(6)	2.061
<i>M1'</i>	0.5Fe ³⁺ + 0.4Mg + 0.1Fe ²⁺	6	1.931(8)	2.117(2)	2.053
<i>M2</i>	0.8Mg + 0.2Ti	6	1.949(7)	2.224(6)	2.063
<i>M2'</i>	0.4Mg + 0.3Fe ³⁺ + 0.3Fe ²⁺	6	1.98(1)	2.181(3)	2.061
<i>M3</i>	1.0Mg	6	2.018(4)	2.099(6)	2.062
<i>M3'</i>	0.8Ti + 0.2Mg	6	2.000(5)	2.097(3)	2.066
<i>M4</i>	0.6Mg + 0.4Fe ³⁺	6	1.885(8)	2.193(2)	2.041
<i>M4'</i>	1.0Mg	6	2.02(1)	2.137(6)	2.079
<i>M5</i>	0.6Mg + 0.4Fe ²⁺	6	1.985(4)	2.128(2)	2.075
<i>M5'</i>	0.8Mg + 0.2Ti	6	1.935(4)	2.145(5)	2.041
<i>T1-1</i>	1.0Si	4	1.606(5)	1.650(2)	1.634
<i>T1-2</i>	1.0Si	4	1.591(4)	1.65(1)	1.631
<i>T1-3</i>	0.7Si + 0.3Al	4	1.636(4)	1.686(7)	1.665
<i>T1-4</i>	1.0Si	4	1.611(9)	1.678(3)	1.644
<i>T1-5</i>	1.0Si	4	1.593(4)	1.644(3)	1.621
<i>T1-6</i>	1.0Si	4	1.586(4)	1.654(5)	1.624
<i>T1-7</i>	0.80Si + 0.2Al	4	1.583(4)	1.696(5)	1.653
<i>T1-8</i>	0.80Si + 0.2Al	4	1.625(3)	1.689(3)	1.652
<i>T2-1</i>	0.55Si + 0.45Al	4	1.65(1)	1.698(3)	1.678
<i>T2-2</i>	0.7Si + 0.3Al	4	1.64(1)	1.70(1)	1.667
<i>T2-3</i>	0.6Si + 0.4Al	4	1.61(1)	1.698(4)	1.665
<i>T2-4</i>	0.6Si + 0.4Al	4	1.66(1)	1.681(3)	1.673
<i>T2-5</i>	0.6Al + 0.4Si	4	1.668(9)	1.692(3)	1.684
<i>T2-6</i>	0.6Al + 0.4Si	4	1.671(6)	1.703(6)	1.686
<i>T2-7</i>	0.55Si + 0.45Al	4	1.65(1)	1.70(5)	1.675
<i>T2-8</i>	0.7Si + 0.3Al	4	1.62(1)	1.682(3)	1.665

существовании в *M1'*–*M2'*-позициях Fe³⁺ баланс валентностей на атомах кислорода компенсируется за счет магния. В *Y*-позициях находятся O и F с преобладанием анионов кислорода.

B1-позиция, принадлежащая к первому стержню (рис. 3а), заселяется атомами натрия, кальция и калия при доминировании натрия. Позиция *B2*

полностью заселена кальцием. Полиэдры *B1'* и *B2'*, относящиеся ко второму стержню, заселены только атомами кальция (рис. 3б).

Позиция *A* расщепилась на четыре подпозиции с расстояниями *Aa*–*Ab*, *Aa*–*Ac* и *Aa*–*Ad*: 0.34, 0.49 и 0.94 Å соответственно. Позиции *Aa* и *Ab* заселены на 0.29 и 0.31 атомами натрия, *Ac* и *Ad* со-

держат 0.21 и 0.19 атомов калия соответственно. Позиция A' расщеплена на две подпозиции с расстоянием $Aa'-Ab'$ 0.44 Å, которые заселены поровну атомами кальция и натрия. Таким образом, в A -микрорегионе доминирует Na над K, в A' присутствуют в равной степени атомы Ca и Na (рис. 2).

Представления о характере упорядочения в $[(Si,Al)_4O_{11}]$ -лентах основано на межатомных расстояниях, разработанных Джонсом [7], установившим корреляцию между расстояниями в тетраэдрах $T-O$ и составом T -позиций. В изученной структуре заполнение каждой тетраэдрической позиции рассчитывалось по формулам, приведенным в данной работе. В структуре присутствуют четыре независимые амфиболовые ленты, которые характеризуются собственным составом: I- $[Si_{3.25}Al_{0.75}O_{11}]$, II- $[Si_{2.9}Al_{1.1}O_{11}]$, III- $[Si_{2.8}Al_{1.2}O_{11}]$ и IV- $[Si_{2.85}Al_{1.15}O_{11}]$. В T -позициях, за исключением двух, статистически доминирует кремний. Позиции $T2-5$ и $T2-6$ с преобладанием алюминия принадлежат ленте III. Доминирование алюминия в $T2$ -позициях амфиболовых лент хорошо согласуется с данными [1], где подтверждается, что полиэдры подобного типа статистически крупнее по отношению к $T1$ -тетраэдрам, хотя в данном образце возможна небольшая примесь Al и в позициях $T1-1$, $T1-2$ и $T1-5$.

Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле $[(Ca_{0.5}Na_{0.5})(Na_{0.6}K_{0.4})]\{[Ca(Na_{0.6}Ca_{0.3}K_{0.1})](Mg_4Fe_{0.4}^{2+}Fe_{0.4}^{3+}Ti_{0.2})F_2\}[Si_{6.05}Al_{1.95}O_{22}]\{[Ca_2][(Mg_{2.8}TiFe_{0.8}^{3+}Fe_{0.4}^{2+}(O,F)_2)[Si_{5.75}Al_{2.25}O_{22}]]\}$, где квадратными скобками выделены составы крупнокатионных позиций в каналах, гетерополиэдрических стержней и амфиболовых лент, а фигурными указана их принадлежность к разным брускам. Присутствие атомов фтора подтверждается расчетом локального баланса валентностей по Брезе [8].

Амфиболы наряду с некоторыми другими минералами чувствительны к изменениям флюидного режима минералообразующей среды, который контролируется в первую очередь одновалентными анионами OH, F и Cl [9]. Замена кислорода в X - и Y -позициях на F — одна из особенностей изученного образца. Ранее фиксировалось замещение O-атома на F в двух других высококальциевых амфиболах. В структуре K,F-эде-

нита [10] при несколько более высоком содержании F (2.5 атома на ячейку) фиксируются также OH-группы, таким образом, в соответствующей позиции содержатся все три аниона (F, O, OH). В хлоркалийгастингсита [11], наоборот, содержание F незначительно, а присутствие крупного аниона Cl является преобладающим, что привело к расщеплению X -позиции на две с составом 2.8 Cl и 1.2 (OH, F) соответственно.

Рентгеноструктурное исследование нового представителя семейства амфиболов с идеализированной формулой ($Z = 1$): $(Na,Ca,K)_2(Ca,Na)_4(Mg,Fe)_5(Mg,Fe,Ti)_5[Si_{12}Al_4O_{44}](F,O)_4$ выявило необычно высокую степень катионного упорядочения в его структуре, которое послужило причиной понижения симметрии от типичной для представителей этого семейства моноклинной до триклинной.

Авторы выражают благодарность Н.В. Чуканову за предоставленные образцы и данные по их химическому составу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00092а) и НШ-3848.2010.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawthorne F.C., Grundy H.D. // Mineral. Mag. 1973. V. 39. P. 390.
2. Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Мёккель Ш. // Новые данные о минералах. 2008. Вып. 43. С. 72.
3. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 3. С. 592.
4. Андрианов В.И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
5. Walker N., Stuart D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 158.
6. Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1983. V. 21. P. 173.
7. Jones J.B. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 355.
8. Brese N.E., O'Keefe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
9. Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. С. 61.
10. Расцветаева Р.К., Пушаровский Д.Ю., Боруцкий Б.Е. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 33.
11. Расцветаева Р.К., Пушаровский Д.Ю., Виноградова Р.А., Пеков И.В. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 65.