

Н. И. ОРГАНОВА, В. А. ДРИЦ, А. Л. ДМИТРИК

ОБ ОДНОСЛОЙНОМ ВАЛЛЕРИТЕ

(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 20 VI 1972)

Минерал валлериит, обычно встречающийся в природе в дисперсном состоянии, был расшифрован Эвансом и Альманом после того, как удалось найти его монокристалл из африканского месторождения Лулекоп (1). Приведенная в указанной работе структурная формула исследованного образца — $2(\text{Cu}, \text{Fe})\text{S} \cdot 1,526(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2$ содержит перациональный коэффициент при бруситовой молекуле, что связано с необычностью структуры минерала: она представляет собой совокупность когерентно переслаивающихся сульфидных и бруситоподобных слоев. Каждый компонент из-за несообразности плотнейших упаковок из разноименных анионов, составляющих основу структуры, имеет свои кристаллографические характеристики. Так, сульфидный: $R\bar{3}m$, $a = 3,79 \text{ \AA}$, $c = 34,10 \text{ \AA}$, бруситовый: $P\bar{3}m$, $a = 3,07 \text{ \AA}$, $c = 11,37 \text{ \AA}$.

Намп изучался образец валлериита из Кавельторпа, Швеция (образец получен из Минералогического музея). В работе Шпрингера (2) приведена следующая формула для валлериита из Кавельторпа: $\text{Cu}_{0,81}\text{Fe}_{1,19}\text{S}_2 \cdot 1,56(\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}_{0,17})(\text{OH})_2$. В цитированной работе даны результаты зондовских определений состава валлериитов и из других месторождений; многие из них не содержат алюминия. Описан валлериит (3), имеющий в бруситовой молекуле только железо.

В табл. 1 приведен расчет дебаеграммы валлериита из Кавельторпа, а также расшифрованного Эвансом и Альманом валлериита из Лулекопа (ASTM). Сравнение порошкограмм обнаружило наряду со сходством и различия: африканский образец богаче отражениями, в шведском образце наблюдается несколько широких линий.

Все линии дебаеграммы образца из Лулекопа были ранее проиндцированы в ромбоэдрической сульфидной ячейке, что связано с присутствием на снимке лишь отражений от более сильно рассеивающего рентгеновские лучи сульфидного компонента минерала. Исключение составляют базальные рефлексы $00l$, для которых рассеяние от обеих составляющих структуры взаимодействует когерентно.

Точечная электронограмма образца была получена методом микродифракции (рис. 1а). На ней присутствуют рефлексы, соответствующие сечению обратной решетки, перпендикулярному оси c^* и проходящему через начало координат (4). Снимок содержит две системы отражений, образующих гексагональные узоры: более интенсивный и близкий к первичному пучку электронов соответствует отражениям от сульфидной, менее интенсивный и дальше расположенный от центра снимка — от бруситовой части структуры. Кроме точечной электронограммы исследуемого образца, для сравнения был получен аналогичный снимок валлериита с ромбоэдрическим сульфидным компонентом (Норильск, образец Г. А. Митенкова, рис. 1б). Образец имеет железисто-магниевого состава, его дебаеграмма проиндцировалась аналогично дебаеграмме валлериита из Лулекопа.

Сравнение относительных интенсивностей отражений точечных электронограмм на рис. 1а и б обнаружило, что для сульфидной составляющей они различны. Действительно, если на рис. 1а рефлексы, обозначенные

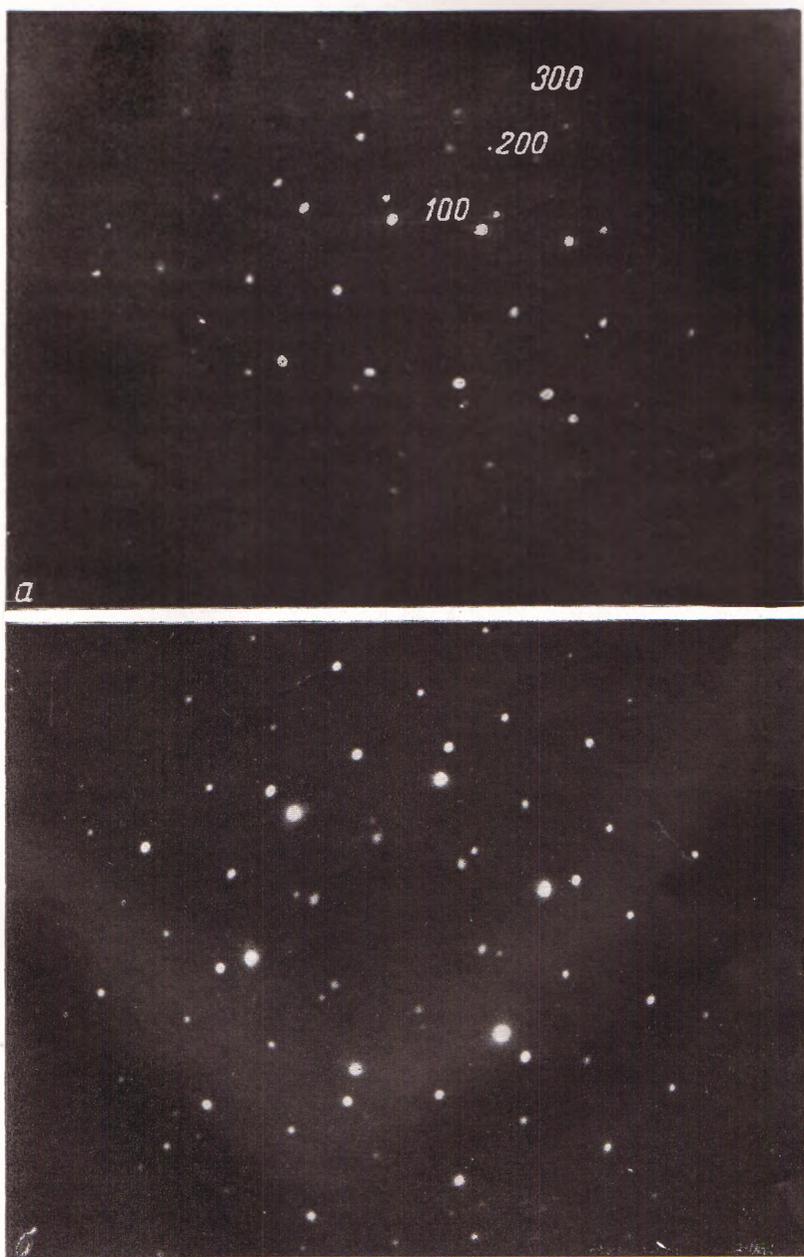


Рис. 1. Точечные электронограммы шведского (а) и норильского (б) валлериитов

Таблица 1

Дебаграммы валлериитов

Образец из Кавельторпа				Образец из Лулеопа		
I	d, Å	hkl	d _{выч.} , Å	I	d, Å	hkl
10	11,3	001		100	11,4	003
10	5,62	002		100	5,71	006
2	4,14					
6	3,76	003		50	3,80	009
8	3,27	100	3,28	60	3,27	101
4	3,13	101	3,15	50	3,23	102
				20	3,07	104
				10	2,96	105
6	2,84	004		50	2,846	00.12
		102	2,84	10	2,604	108
3	2,53	103	2,48			
1	2,34			20	2,346	10.10
				20	2,259	00.15
5	2,27	005		20	2,041	10.11
				20	2,041	10.13
8	1,894	006	1,893	50	1,885	00.18
7	1,867	110	1,872	50	1,860	113
2	1,795	105	1,872	10	1,780	116
2	1,694	112				
	1,694	113	1,706			
	1,645	106	1,642			
3 ш	1,622	201	1,623	10	1,629	00.21
		007				
2	1,571	202	1,576	10	1,526	208
4	1,536					
1	1,483	203	1,505			
1	1,454	115				
1	1,262					10.25
3 ш	1,237	206	1,240			
		117	1,224			

Примечание. Условия съемки: Fe-излучение, диаметр камеры 86 мм, диаметр образца 0,3 мм.

Таблица 2

Экспериментальные и теоретические структурные амплитуды сульфидной составляющей шведского валлериита

hko	$ \Phi_{\theta} $	Φ_T	hko	$ \Phi_{\theta} $	Φ_T
100	15,7	-15,0	110	20,8	18,3
200	9,1	-7,5	210	4,46	-5,2
300	7,54	8,4	220	3,9	-7,8

Примечание. $B=1$, $R=14,4\%$.

индексами 100, 200 и 300, обладают первый — сильной, второй и третий — слабой интенсивностью, то соответствующий ряд отражений норильского образца (б) имеет обратное соотношение интенсивностей.

Для объяснения обнаруженной разницы в распределении интенсивностей сульфидных компонентов валлериитов было произведено измерение интенсивностей рефлексов на точечных электронограммах шведского и норильского образцов. Измерения производились с использованием марок почернения и снимков с кратными экспозициями. Удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими амплитудами было получено для сульфидного компонента шведского валлериита при предпо-

ложении, что он образует не ромбоэдрическую, а однослойную примитивную ячейку ($R = 14,4\%$, $B = 1$, экспериментальные и теоретические структурные амплитуды приведены в табл. 2). Переход от интенсивностей к структурным амплитудам совершался по формуле $\Phi \sim \sqrt{I/d}$ ⁽⁵⁾, соответствующей кинематическому взаимодействию электронов с кристаллической решеткой и большому угловому разбросу блоков мозаики, составляющих исследуемый микромонокристалл. Для ромбоэдрического валлериита $R = 12,8\%$ при задании координат атомов, характерных для трехслойной ячейки.

После этого была произведена индцировка дебаеграммы шведского валлериита в однослойной ячейке. В табл. 1 приведены индексы для каждого отражения, а также вычисленные межплоскостные расстояния при $a = 3,79$, $c = 11,37$ Å. Сходимость между вычисленными и экспериментальными значениями межплоскостных расстояний достаточно удовлетворительная. Сохранение нескольких дополнительных рефлексов на дебаеграмме, проиндцировавшихся в ромбоэдрической ячейке и соответствующих самым сильным ромбоэдрическим отражениям от сульфидной подрешетки, свидетельствует о том, что однослойное наложение соседних сульфидных слоев иногда «сбивается» на ромбоэдрическое. К такому же выводу можно прийти из наличия на порошкограмме изученного образца двух широких линий с индексами 100 и 110. Именно расширение и размытие отражений типа hko является наиболее чувствительным индикатором в таких случаях ⁽⁶⁾.

Институт рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. T. Evans jr., R. Allmann, Zs. Kristallogr., B127, H. 1-4, 73 (1968). ² G. Springer, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., H. 8 (1968). ³ D. C. Harris, L. J. Sabri, J. M. Stewart, Am. Mineral., 55, 2110 (1970). ⁴ Н. И. Органова, В. А. Дриц, А. Л. Дмитрик, Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1970 г., 1971. ⁵ Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, 1956. ⁶ В. E. Warren, Phys. Rev., 59, 693 (1941).