

М. Т. ДМИТРИЕВА, В. В. ИЛЮХИН

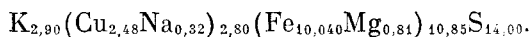
# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДЖЕРФИШЕРИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 1 IV 1975)

Объектом исследования послужили монокристаллы джерфшиерита из пегматитов Хибинского массива (М. Н. Соколова). Результаты химического анализа (вес. %) <sup>(1)</sup>:

| К    | Na   | Cu    | Fe    | Mg   | Mn   | S     | Σ     |
|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| 8,55 | 0,55 | 11,80 | 42,05 | 1,55 | 0,09 | 33,66 | 98,61 |

приводили к приближенной формуле минерала



Сравнение химического состава исследуемого образца с известными ранее <sup>(2-4)</sup> выявляет характерный для всех образцов дефицит атомов S, увеличенное содержание К при колебаниях количеств (%) Cu (0,05–11,8), Ni (0–4,2), Fe (42,5–51,9). При рентгеновском микроанализе достаточно уверенно фиксируется вхождение в образец атомов Cl (до 1,4 вес. %) <sup>(6)</sup>.

Для структурного анализа использован неограниченный монокристалльный обломок джерфшиерита  $\approx 0,1 \cdot 0,2 \cdot 0,1$  мм<sup>3</sup>. Минерал кристаллизуется

Таблица 1

Координаты атомов джерфшиерита

| АТОМЫ                | x/a                | y/b                | z/c                | B <sub>j</sub> | АТОМЫ   | x/a   | y/b   | z/c                | B <sub>j</sub> |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------|---------|-------|-------|--------------------|----------------|
| Fe, Cu (24m)         | 0,131 <sub>8</sub> | 0,369 <sub>1</sub> | 0,131 <sub>8</sub> | 0,96           | K (6f)  | 0,500 | 0,500 | 0,201 <sub>2</sub> | 1,12           |
| S <sub>1</sub> (12h) | 0,500              | 0,250              | 0,000              | 0,96           | Cl (1b) | 0,500 | 0,500 | 0,500              | 0,99           |
| S <sub>2</sub> (6e)  | 0,000              | 0,250              | 0,000              | 0,78           | Mg (1a) | 0,000 | 0,000 | 0,000              | 0,78           |
| S <sub>3</sub> (8g)  | 0,272 <sub>5</sub> | 0,272 <sub>5</sub> | 0,272 <sub>5</sub> | 0,90           |         |       |       |                    |                |

в кубической сингонии, величина ребра ячейки  $a_0 = 10,465 \pm 0,001$  Å достаточно хорошо согласуется с приведенными в литературе значениями <sup>(1-3)</sup>. Экспериментальный набор интенсивностей — 250 независимых отражений — получен на автоматическом дифрактометре «Хильгер — Уотс» (графитовый монохроматор, MoK<sub>α</sub>-излучение, ω-сканирование).

Отсутствие каких-либо систематических погасаний приводит к рентгеновской группе  $m\bar{3}mP-$ , включающей три федоровских (ф.г.): центросимметричную  $O_h^1-Pm\bar{3}m$  и две ацентричные  $O^1-P432$  и  $Td^1-P\bar{4}3m$ . Выбор в пользу голоэдрии сделан на последнем этапе расшифровки структуры.

Картина пиков трехмерной функции Патерсона  $P(uvw)$  \* указывала на закономерное расположение атомов в ячейке с отстоянием заселенных уровней на  $1/8a$ . В основу первого варианта модели структуры была положена плотнейшая упаковка из атомов S. Серия синтезов электронной плотности (обычных и разностных) позволила отыскать положения тетраэдри-

\* Все расчеты в процессе решения структуры выполнены по программе «Рентген-70» на БЭСМ-4 в Вычислительном центре АН СССР.

ческих катионов (Cu, Fe), магния в октаэдрах, локализовать атом Cl и установить заполнение части 32 позиций плотнейшей упаковки (кратность 6) атомами К (вместо атомов S).

Уточнение методом наименьших квадратов координатных и тепловых параметров атомов (без учета поглощения из-за неправильной формы образца) привело к  $R_{\text{hkl}}=0,073\%$  при  $V_{\text{общ}}=0,91 \text{ \AA}^3$ .

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре джерфшериита, А

|                       |                   |                                   |                   |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|
| $S_1-(\text{Fe, Cu})$ | 2,29 <sub>8</sub> | $S_1-S_3$                         | 3,71 <sub>4</sub> |
| $S_2-(\text{Fe, Cu})$ | 2,31 <sub>6</sub> | $S_1-K$                           | 3,35 <sub>3</sub> |
| $S_3-(\text{Fe, Cu})$ | 2,30 <sub>1</sub> | $S_3-K$                           | 3,44 <sub>7</sub> |
| $S_2-Mg$              | 2,62 <sub>6</sub> | $Cl-K$                            | 3,12 <sub>7</sub> |
| $S_1-S_2$             | 3,69 <sub>3</sub> | $(\text{Fe, Cu})-(\text{Fe, Cu})$ | 2,76 <sub>0</sub> |

Первоначально процесс расфигурки был проведен в рамках ацентричных ф.г.  $P432$  и  $P\bar{4}3m$ . Увеличение кратности позиции  $xxx$  (на тройных осях) от 4 до 8 (УМНК-Р-70) указывало на целесообразность перехода к более высокосимметричной ф.г.  $Pm\bar{3}m$ .

Поскольку состав джерфшериита исключает возможность полного заселения позиции  $xxz$  (кратность 24) атомами одного сорта, то было принято

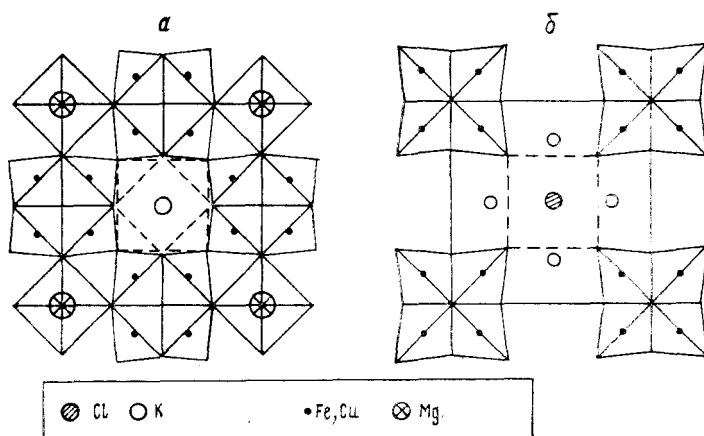


Рис. 1. Проекция структуры джерфшериита на (001). а — слой-вырезка из плотнейшей упаковки на уровне  $0 \leq z \leq 1/4$  (атомы S), б — то же, на уровне  $1/4 \leq z \leq 1/2$  (атомы S)

статистическое размещение Fe и Cu по точкам этой правильной системы (с соответствующим осреднением  $f$ -кривой).

Заключительные координаты базисных атомов приведены в табл. 1, а отвечающие им межатомные расстояния в табл. 2. Структура джерфшериита представлена на рис. 1—3.

Атомы серы располагаются на уровнях 0,  $1/4$ ,  $1/2$ ,  $3/4$  в позициях анионов плотнейшей упаковки, но не полностью. В слое на уровне  $z=1/4$  и  $3/4$  по одному — в середине слоя, на уровне  $z=1/2$  4 атома S отсутствуют (рис. 1) и эти 6 пустующих позиций внутри ячейки занимают атомы К. Атом Mg помещается в начале ячейки (000) и в фонаре в центре куба ( $1/2, 1/2, 1/2$ )—Cl.

Неравноценная (прежде всего со стерической точки зрения) замена S на К приводит к искажению плотнейшей упаковки — гофрировке ее слоя за счет смещения К из позиций плотнейшей упаковки (рис. 1). В итоге катион К оказывается окруженным 9 лигандами. 8 атомов образуют искаженный, томсоновский куб ( $K-S=3,447$  и  $3,358 \text{ \AA}$ ), в котором К смещен к одной из квадратных граней, а именно той, которая ближе к атому Cl; последний включается в координационную сферу К: расстояние

$K-Cl=3,127 \text{ \AA}$ ; и наоборот, крупный анион  $Cl$  одет по октаэдру атомами  $K$ .

Атомы  $Fe$  совместно с атомами  $Cu$  заселяют тетраэдрические пустоты плотнейшей упаковки.  $Fe$ ,  $Cu$ -тетраэдры группируются (ср. пентландит <sup>(5)</sup>) в кластеры (с расстоянием  $Me-Me=2,76 \text{ \AA}$ ) из восьмерок тетраэдров,

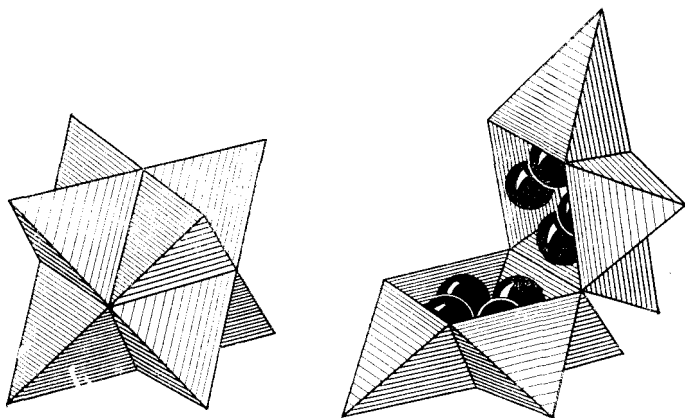


Рис. 2. Кластер из 8  $Fe$ -тетраэдров по Н. В. Белову <sup>(5)</sup>

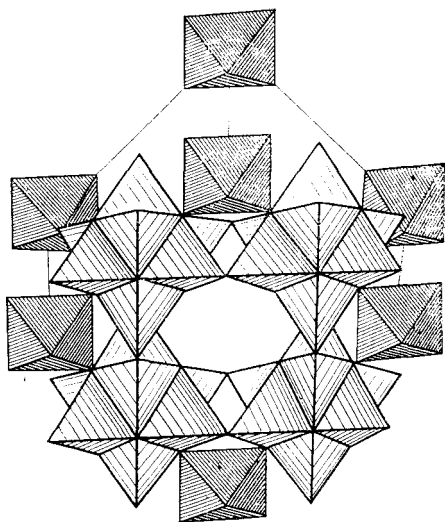


Рис. 3. Джерфшерит. Аксонометрия структуры. Выделены  $Mg$ -октаэдры по вершинам ячейки и кластеры на ее «фасаде»

прилегающих по Н. В. Белову <sup>(5)</sup> к пустому октаэдру по общей грани (рис. 2). В джерфшерите, в отличие от пентландита, не четыре кластера, а только три, они центрируют ребра ячейки (рис. 3), вершины ее заняты  $Mg$ -октаэдрами, октаэдры же в центрах граней остаются пустыми и симметрия  $Fm\bar{3}m$  (пентландита) снижена до  $Pm\bar{3}m$ .

В соответствии с результатами структурной расшифровки содержание ячейки джерфшерита при  $Z=2$  (первоначальных единиц) может быть записано в виде  $K_6Mg(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$ .

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР Г. Б. Бокию, Ю. Т. Стручкову и Н. Г. Бокий за внимание к работе и ценные консультации.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии и  
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
28 III 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Н. Соколова, М. Г. Добровольская и др., Геол. рудн. месторожд., т. 13, № 2 (1971). <sup>2</sup> Л. Д. Генкин, Н. В. Тронева, Н. Н. Журавлев, Геол. рудн. месторожд., № 5 (1969). <sup>3</sup> L. H. Fuchs, Science, v. 153, № 3752 (1966). <sup>4</sup> Ahmed El. Goresy, Norbert Grögler, Joachim Ottenmann, Chem. Erde, B. 30, H. 1/4 (1971). <sup>5</sup> Н. В. Белов, Минерал. сб. Львовск. ун-та, № 25, в. 1 (1971). <sup>6</sup> А. А. Конев, В. П. Афонин и др., В сб. Вопр. минералогии горных пород и руд Восточной Сибири, Иркутск, 1972, стр. 15.