

УДК 548.3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЮШКИНИТА, [(Mg_{0.60}Al_{0.30}V_{0.10})_{Σ1.0}(OH)₂] [V_{0.875}S₂]: ПРИМЕР СОРАЗМЕРНОГО СОЧЕТАНИЯ БРУСИТОВЫХ И СУЛЬФИДНЫХ СЛОЕВ

© 2020 г. С. В. Соболева¹, Т. Е. Евстигнеева¹, Н. М. Боева^{1,*}, академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 10.01.2020 г.
После доработки 12.01.2020 г.
Принято к публикации 16.01.2020 г.

С использованием данных микродифракции электронов и рентгенограммы порошка построена структурная модель для редкого минерала юшкинита [(Mg_{0.60}Al_{0.30}V_{0.10})_{Σ1.0}(OH)₂] [V_{0.875}S₂]. Параметры элементарной тригональной ячейки $a = 3.25$, $c = 11.40$ Å, пр. гр. $\bar{R}3m1$. Структура построена из чередующихся вдоль оси c бруситовых и сульфидных слоев, соразмерных в базальной плоскости. Слоистый характер структуры определяет тонкодисперсную природу выделений юшкинита и совершенную спайность по {001}. Уточнена идеализированная формула юшкинита, а также установлена тригональная симметрия, в отличие от гексагональной, предполагаемой ранее.

Ключевые слова: юшкинит, соразмерное сочетание, бруситовые и сульфидные слои

DOI: 10.31857/S2686739720040180

Юшкинит [Mg_{0.650}Al_{0.35}(OH)₂](V_{*n*}S₂) – редкий минерал, открытый в кварц-карбонатных жилах в среднем течении реки Силоваяха левого притока реки Кары (республика Коми) [1] и до сих пор известный только в месте его обнаружения. Он встречен в ассоциации с кварцем, кальцитом, сульванитом, флюоритом и сфалеритом, обогащенным Cd. Тонкие пластинки юшкинита выявлены в тесных срастаниях с патронитом V(S₂)₂ и хлоритом. Это позволило предположить его образование в результате реакции: патронит + хлорит → юшкинит + SiO₂ [2, 3]. По аналогии с валлеритом на основании рентгеноспектральных микроанализов и рентгенограммы порошка была предложена формула V_{1-x}S · n(Mg, Al)(OH)₂, где $n = 0.612$ и гексагональная элементарная ячейка $a = 3.21$ Å и $c = 11.3$ Å. Тонкодисперсность выделений юшкинита препятствует расшифровке его кристаллической структуры с использованием монокристаллического метода. Качество опубликованных рентгенограмм порошка низкое, отражения широкие, интенсивность их оценена с использованием марок почернения. Дискуссионность химического состава и структуры юшкинита побуж-

дила нас провести заново изучение образца из места его первой находки [1].

Для уточнения кристаллической структуры юшкинита были использованы рентгенографический (порошковый дифрактометр марки “Siemens” D-500 (CuK α -излучение, интервал сканирования 2°–70°2 θ), электронно-микроскопический (просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) марки “Philips” CM12 с приставкой EDAX 9800) и синхронный термический (СТА) (прибор STA 449 F1 Jupiter “Netzsch”) анализы. При расшифровке структуры был использован теоретический метод моделирования с помощью программ ATOMS и CARINE, позволяющей контролировать межатомные расстояния в различных координационных окружениях катионов и рассчитывать соответствующие разным моделям дифракционные характеристики (данные рентгенограмм порошка и картин микродифракции). Ранее этот метод позволил определить структуры ряда редких минералов, тонкодисперсная морфология которых не позволяла решить эту задачу с использованием монокристаллического дифрактометра [4–6].

Картины ПЭМ-морфологии очень мелких кристаллов юшкинита и соответствующие картины микродифракции (рис. 1) свидетельствуют о гексагональном или тригональном базисе его структуры с параметром $a \sim 3.2$ Å.

Первые два отражения рентгенограммы порошка (табл. 1) с индексами hkl 001 и 002 одно-

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: boeva@igem.ru

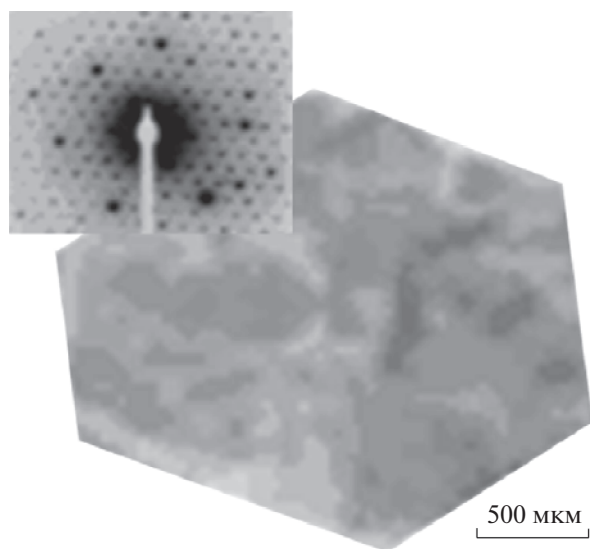


Рис 1. Мелкие кристаллиты юшкинита и соответствующие им картины микродифракции (во врезке) (ПЭМ).

значно определяют параметр $c = 11.3\text{--}11.4 \text{ \AA}$. Согласно картинам микродифракции и рентгенограммы порошка, юшкинит имеет тригональную элементарную ячейку с параметрами $a = 3.25$, $c = 11.40 \text{ \AA}$. Эти результаты полностью соответствуют ранее установленным характеристикам [1].

Таблица 1. Экспериментальные и вычисленные значения интенсивностей и межплоскостных расстояний (d hkl) для рентгенограммы порошка юшкинита

$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{выч}}$	hkl
59	70	11.35	11.40	001
100	100	12.00	5.70	002
5	9	3.76	3.80	003
1	2	2.780	2.788	010
24	30	2.712	2.709	011, 101
30	37	2.515	2.505	012, 102
25	33	2.240	2.248	013, 103
39	42	2.002	1.993	014, 104
0	1	1.920	1.900	006
2	3	1.760	1.765	015, 105
3	2	1.616	1.629	007
12	19	1.590	1.610	110
10	13	1.565	1.570	016, 106
5	8	1.540	1.549	112
0	2	1.478	1.482	$1\bar{1}3$
1	2	1.420	1.425	008
0	2	1.390	1.384	021, 201
1	3	3.568	1.354	022, 202

Термический анализ показал потерю массы примерно 10 мас. % при дегидроксилизации в диапазоне температуры 450–500°C. Это подтверждает присутствие гидроксильной группы в юшкините. Ее содержание выше, чем было установлено ранее (от ~7 мас. %) [1]. Различия в определении потери массы связано с тем, что прежде была проанализирована смесь юшкинита и не содержащего воду сульфванита Cu_3VS_4 .

Средний химический состав юшкинита из 30 рентгеноспектральных микроанализов, приведенных в литературе [1–3], а также термического анализа, соответствует (в мас. %): Mg 8.48; Al 4.78; V 29.68; S 38.04; H 1.01; O 18.01; сумма 100.02 (по данным [1] – V 32.48; S 32.93; Mg 10.17; Al 5.66; O 19.89; H 1.26; сумма 102.39). Пересчет приводит к эмпирической формуле $[(\text{Mg}_{0.624}\text{Al}_{0.317}\text{V}_{0.116})_{1.057}(\text{OH})_{2.120}]_{\Sigma 1.057}(\text{V}_{0.925}\text{S}_{2.120})$. Идеализированная формула с общим содержанием катионов в бруситовой компоненте 1.0 может быть представлена как $[(\text{Mg}_{0.59}\text{Al}_{0.30}\text{V}_{0.11})_{1.0}(\text{OH})_{2.0}]_{\Sigma 1.0}(\text{V}_{0.87}\text{S}_{2.0})$. Рассчитанное для этого состава теоретическое значение плотности 2.85 г/см³ близко к экспериментально определенному в [1] значению 2.9–3.0 г/см³. Потери массы при прокаливании для этого состава – 10.5%.

Моделирование кристаллической структуры юшкинита однозначно указывает на присутствие в ней бруситовых слоев из соединенных ребрами октаэдров вокруг атомов Mg и Al, которые чередуются с сульфидными слоями вдоль направления [001].

Благодаря тому, что атомы ванадия в различных соединениях реализуются в четырех валентных состояниях V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , а анионы S^{2-} могут образовывать связанные ковалентными связями гантели $(\text{S}_2)^{2-}$, количество известных к настоящему времени сульфидов ванадия весьма велико – VS [7], VS_2 [8], VS_4 , $\text{V}(\text{S}_2)_2$ (единственный сульфид ванадия, известный не только как синтетическое соединение, но и как минерал патронит [9]), V_2S_3 [10], V_3S_4 [11], V_5S_8 [11]. Структуры всех перечисленных сульфидов ванадия расшифрованы. Во всех структурах (за исключением патронита) атомы V находятся в октаэдрическом окружении из анионов S^{2-} . Октаэдры соединяются ребрами в слои, которые в VS образуют плотный трехмерный каркас, в VS_2 представлены отдельными слоями, а в V_2S_3 и V_3S_4 , V_5S_8 соединяются одиночными октаэдрами или октаэдрическими лентами в сложные трехмерные каркасы, пронизанные каналами различного диаметра. В структуре минерала патронита катионы V^{4+} находятся в сложном восьмикратном окружении, включающем гантели $(\text{S}_2)^{2-}$, и эти многогранники соеди-

няются гранями в отдельные слои, что является причиной совершенной спайности минерала.

Структуры, содержащие разнородные слои из оксидных, гидроксидных или силикатных компонентов и сульфидных или сульфатных компонентов, были обнаружены и ранее среди минералов (например, валериит $4(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S} \cdot 3(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2$, точилинит $6\text{Fe}_{0.95}\text{S} \cdot 5(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{OH})_2$ и др.) и синтетических соединений [12, 13]. Сильно различающаяся химическая и структурная природа этих компонентов с несовпадающими параметрами решеток в базовых плоскостях, препятствует выбору общей элементарной ячейки, вследствие чего структуры подобных минералов обозначались как несоизмеримые. Соответствующие этим минералам дифракционные картины, в частности картины микродифракции, демонстрируют несовпадающие наборы отражений. Отличительной особенностью юшкинита является то, что структура этого минерала построена из бруситовых слоев и дефектных сульфидных слоев V_{1-n}S_2 . Эти слои обладают не только одинаковой тригональной симметрией и сходными базисными параметрами a , но и сходными структурами, содержащими отдельные октаэдрические слои.

Анализ структур перечисленных выше сульфидов ванадия указывает на определенное сходство структуры брусита со структурой VS_2 . Эти структуры имеют близкие значения параметров a (3.152 \AA в брусите и 3.216 \AA в VS_2) и принадлежат к одной и той же пространственной группе $\text{P}\bar{3}\text{m}1$. Дополнительным доводом в пользу выбора в качестве сульфидного компонента структуры VS_2 служит то, что эта структура содержит отдельные слои из соединенных ребрами октаэдров вокруг атомов V, полностью аналогичных бруситовым слоям. Структура из чередующихся слоев октаэдров вокруг атомов Mg, Al и атомов V представлена на рис. 2. Хорошее соответствие рассчитанных для этой модели значений экспериментальных и рассчитанных межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов на рентгенограмме порошка подтверждает правильность предложенной модели (табл. 1).

Присутствие в октаэдрах бруситовых слоев высокозарядных катионов Al^{3+} и V^{4+} приводит к некоторому сокращению боковых ребер октаэдров по сравнению с базальными ребрами, вследствие экранирования эффекта отталкивания этих катионов. Межатомные расстояния Mg, Al—O в структуре юшкинита (2.02 \AA) заметно короче расстояний Mg—O в структуре брусита (2.10 \AA) вследствие вхождения в октаэдры высокозарядных катионов.

Другой особенностью структуры является увеличение межатомных расстояний V—S (2.38 \AA) по сравнению с этими расстояниями в структуре VS_2

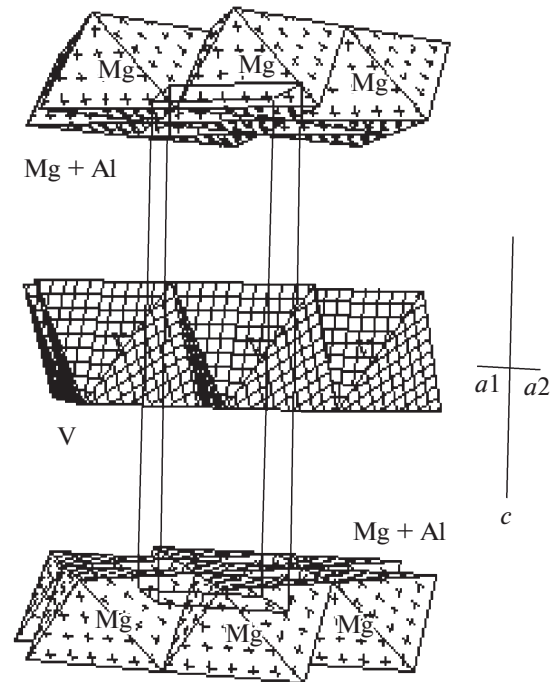


Рис. 2. Структурная модель минерала юшкинита.

(2.34 \AA). Это следствие небольшого дефицита атомов V в октаэдрах. Расстояния между октаэдрическими слоями практически одинаковы в структурах брусита (2.66 \AA) и юшкинита (2.68 \AA), но значительно короче (2.87 \AA), чем в структуре VS_2 . Это объясняется сильным электростатическим отталкиванием базовых поверхностей октаэдров, представленных анионами S^{2-} , в то время как в структурах брусита и юшкинита эти поверхности представлены анионами S^{2-} и OH^- . Слоистая природа структуры юшкинита определяет тонкодисперсную природу его выделений и совершенную спайность по $\{001\}$.

Проведенные исследования, а также результаты рентгеноспектрального микроанализа [3], позволяют предположить для юшкинита обобщенную кристаллохимическую формулу $[(\text{Mg}_{1-m}\text{Al}_m)_{\Sigma 1.0}(\text{OH})_2] [\text{V}_n\text{S}_2]$, в которой значение m обеспечивает положительный заряд бруситовой составляющей, а значение n отражает не только компенсирующий отрицательный заряд сульфидной компоненты, но и структуру этой компоненты, и полностью определяется валентностью катионов ванадия.

Таким образом, юшкинит является первым примером минерала, структура которого построена из соразмерных слоев, сильно различающихся по химическому составу. Уточнена идеализированная формула юшкинита, а также тригональная симметрия, в отличие от гексагональной, предполагаемой ранее [1].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при выполнении госзадания 0136–2018–0025 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов минералообразования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Makeev A.B., Evstigneeva T.L., Troneva N.V., Vальсов Л.Н., Горшков А.И., Трубкин Н.В.* // Минералогический журнал. 1984. Т. 6. № 5. С. 91–98.
2. *Moelo Y., Rouer O., Cario L., Cervelle B.* // Mineralogical Magazine. 1999. V 63. № 6. P. 879–889.
3. *Koval'chuk N.C., Makeev A.V.* // Geology of Ore Deposits. 2018. V. 50. № 7. P. 503–517.
4. *Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A.P., Soboleva S.V., Belluso E., Pavese A.* // European Miner. Journal. 1996. V. 8. P. 241–249.
5. *Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V., Ageeva O.A., Borutskii B.E.* // Canadien Mineralogist. 2001. V. 39. P. 1667–1673.
6. *Kartashov P.M., Ferraris G., Soboleva S.V., Chukanov N.V.* // Canadien Mineralogist. 2006. V. 44. P. 1331–1339.
7. *Franzen H.F., Westman S., Hatanaka A.* // Acta Chemica Scandinavica. 1963. V. 17. P. 2353–2354.
8. *Patel K.R.* // Intern. Journal of Physics and Mathematical Sciences. 2013. V, 3. P. 74–80.
9. *Kutoglu A., Allmann R.* // Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte. 1972. P. 339–345.
10. *Hewtin I., Chamberland B.L.* // Material Research Bulletin. 1984. V. 19. № 4. P. 423–428.
11. *Kawada I., Nakahara M.* // J. Solid State Chemistry. 1975. V. 15. P. 246–252.
12. *Органова Н. И.* Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов. М.: Наука, 1989. 143 с.
13. *Makovicky E., Hyde B. G.* // Incommensurate, Two-layer Structures with Complex Crystal Chemistry: Minerals and Synthetics // Mater. Sc. Forum. 1992. V. 100–101. P. 1–100.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF YUSHKINITE $[(\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.30}\text{V}_{0.10})_{\Sigma 1.0}(\text{OH})_2][\text{V}_{0.875}\text{S}_2]$: AN EXAMPLE OF COMMENSURATE COMBINATION OF BRUCITE AND SULFIDE LAYERS

S. V. Soboleva^a, T. E. Evstigneeva^a, N. M. Boeva^{a,*}, and Academician of the RAS N. S. Bortnikov^a

^a Institute of ore Deposit Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*E-mail: boeva@igem.ru

The structural model of the rare mineral ushkinite has been found using SAED and X-ray powder diffraction. According the electrone probe data the composition was determined as $[(\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.30}\text{V}_{0.10})_{\Sigma 1.0}(\text{OH})_2][\text{V}_{0.875}\text{S}_2]$. Parameters of trigonal unit cell: a 3.25, c 11.40 Å, space group $\bar{P}3m1$. The structure is composed from commensurate brucite and sulfide layers alternating along c axis. The layer structure determines fine dispersed morphology and perfect cleavage along $\{001\}$. The idealized yushkinite formula is refined, as well as the trigonal symmetry, in contrast to the hexagonal one assumed earlier.

Keywords: yushkinite, commensurate layers, brucite, vanadium sulfide