

УДК 548.3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЯЛЬСОВИТА, $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$: ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СОРАЗМЕРНОГО СОЧЕТАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ И ГИДРОКСИДНЫХ СЛОЕВ

© 2022 г. С. В. Соболева¹, Н. М. Боева^{1,*}, Т. Е. Евстигнеева¹, академик РАН Н. С. Бортников¹

Поступило 16.11.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принято к публикации 10.01.2022 г.

С использованием данных микродифракции электронов и рентгенограммы порошка построена структурная модель для редкого минерала вьяльсовита, состав которого описывается формулой $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$. Параметры элементарной моноклинной ячейки a 5.205, b 21.402, c 14.400 Å, β 95°, пр. гр. C_m . Кристаллическая структура вьяльсовита – первый пример гибридной структуры, сложенной из соразмерных сульфидных и гидроксидных модулей.

Ключевые слова: вьяльсовит, кристаллическая структура, соразмерное сочетание, сульфидные и гидроксидные слои

DOI: 10.31857/S268673972204017X

ВВЕДЕНИЕ

В природе известны минералы, структуры которых сложены различающимися по составу и структуре модулями (к примеру, сульфидными и гидроксидными слоями), в силу чего подобные структуры принято называть модулированными [1]. К этому классу кристаллических структур относятся структуры валлериита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Cu})_4(\text{Mg}, \text{Al})_3\text{S}_4(\text{OH})_6$, точилинита $\text{Fe}_{5-6}^{2+}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{S}_6(\text{OH})_{10}$, ферроточилинита $\text{Fe}_6^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_5\text{S}_6(\text{OH})_{10}$ и некоторых неорганических соединений [2–4]. Поскольку в большинстве сульфидов атомы Fe находятся в тетраэдрической координации, сульфидная и гидроксидная составляющие характеризуются несоразмерными подрешетками, что отражается в сложных рентгенограммах порошка с перекрывающимися рефлексами и картинах микродифракции с наборами отражений, соответствующих разным несоразмерным подрешеткам.

Нами описывается первый пример модулированной кристаллической структуры, состоящей из соразмерных сульфидных и гидроксидных модулей, выявленной для вьяльсовита, $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$.

Этот минерал был открыт 1989 г., в его кристаллической структуре предполагалось сочета-

ние компонентов $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и FeS [5]. Он был назван в честь Леонида Николаевича Вьяльсова, известного специалиста по оптике отраженного света, который изучил уникальные оптические свойства этого минерала.

Вьяльсовит – крайне редкий гидросульфид, до сих пор известный только в месте первой находки на Комсомольском Cu–Ni–PGE-месторождении в Норильском районе. Минерал был обнаружен в виде скоплений и прожилков мельчайших зерен размером от 5–10 до 100–150 мкм в форстеритовых скарнах на нижнем контакте Талнахской габбро-долеритовой интрузии и доломитов девонского возраста. Он тесно ассоциируется со скоплениями шпинели и образуется совместно с валлериитом, диаспором, джерфишеритом, серпентинитом и магнетитом, замещающих халькопирит, форстерит и шпинель [5]. Первооткрыватели [5] привели результаты энергодисперсионного анализа, порошковой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии (включая микродифракцию), на основании которых была выведена его формула $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$ и параметры элементарной ячейки: a 14.20, b 20.98, c 5.496 Å.

Кристаллическая структура этого минерала оставалась неизвестной, так как материал, подходящий для ее изучения, найти не удалось. В результате новых исследований прецизионными методами минерала из типичного образца, хранящегося в ИГЕМ РАН (Москва), была создана модель кристаллической структуры вьяльсовита, ос-

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

*E-mail: boeva@igem.ru

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

I (эксп.)	I (выч.)	d (эксп.)	d (выч.)	hkl
58	50	10.65	10.70	020
100	100	5.40	5.35	040
8	6	3.590	3.586	00 $\bar{4}$
8	8	3.389	3.400	02 $\bar{4}$
5	4	3.000	3.063	15 $\bar{4}$
10	10	2.910	2.978, 2.9362	152
10	7	2.688	2.675	080
20	16	2.500	2.528, 2.507	06 $\bar{4}$, 17 $\bar{2}$
15	15	2.302	2.3331	204
15	10	2.260	2.264	173
40	30	2.150	2.148, 2.144	22 $\bar{4}$, 08 $\bar{4}$
8	5	2.079	2.090	19 $\bar{2}$
20	20	1.978	1.983	224
15	12	1.886	1.880, 1.871	156, 26 $\bar{4}$
20	18	1.850	1.859, 1.840	280, 0.10.4
18	15	1.781	1.790, 1.783	0.12.0
10	10	1.715	1.700	157
10	6	1.675	1.678	330
8	5	1.650	1.644	1.11.4
10	6	1.595	1.591	35 $\bar{2}$
10	7	1.525	1.531, 1.528	2.10.4, 0.14.0
8	5	1.485	1.489, 1.480	217
5	5	1.405	1.400	39 $\bar{1}$
5	5	1.345	1.343	316

нованная на октаэдрической координации входящих в нее атомов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

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 синхронно-термический (СТА) (прибор STA 449 F1 Jupiter “Netzsch”) анализы. Для уточнения кристаллической структуры применили теоретическое моделирование с помощью программ ATOMS и CARINE, позволяющей контролировать межатомные расстояния в различных координационных окружениях катионов и рассчитывать соответствующие разным моделям дифрак-

ционные характеристики (данные рентгенограмм порошка и картин микродифракции).

РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным рентгенограммы порошка (табл. 1) и картины микродифракции (рис. 1) была определена С-центрированная моноклинная элементарная ячейка с параметрами a 5.205, b 21.402, c 14.400 Å, β 95°, Z 8, d (выч.) 2.00. Характер распределения интенсивности рефлексов вдоль рядов $hk0$ позволил выбрать пространственную группу C1m1.

Эти значения сходны с величинами, приведенными в работе [5], однако отличаются выбором осей. Предложенная [5] С-центрированная орторомбическая сингония не соответствует приведенной на рис. 1 картине микродифракции, соответствующей требованию $h + k = 2n$ и явно демонстрирующей примерно четырехкратное превышение $d(020)$ (примерно 20 Å) по сравнению с $d(200)$ (примерно 5 Å).

Рентгенограмма порошка демонстрирует хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и интенсивностей рефлексов (табл. 1). Некоторые расхождения с данными рентгенограммы порошка, приведенными в [5], являются следствием разных условий съемки – камера Гандольфи и приближительная оценка интенсивностей рефлексов с использованием марок почернения. Интенсивности отражений на картине микродифракции также хорошо согласуются с теоретическими данными, в частности, интенсивность отражения (040) явно вдвое превышает интенсивность отражения (020).

Присутствие в минерале бруситовой составляющей и гидроксильной группы подтверждено термическими исследованиями. Эндотермический эффект с максимумом при температуре 324°C указывает на разрушение брусит-подобных слоев в минерале. Эндотермический эффект в интервале температур 400–500°C свидетельствует об удалении гидроксильных групп, связанных с Са. Их потеря при нагревании составила 18.4 мас. %, что близко к теоретическому значению 18.77 мас. %, рассчитанному в соответствии с химической формулой.

ОБСУЖДЕНИЕ

Все компоненты: Al(OH) $_3$, Ca(OH) $_2$ и FeS, слагающие вьяльсовит, известны как минералы, в разной степени распространенные в природе. Среди них Al(OH) $_3$ – соответствует формуле гиббсита – главного рудообразующего минерала бокситов – продуктов выветривания алюмосиликатных пород. Компонент Ca(OH) $_2$ – формула

редкого портландита, который встречается в самых разнообразных геологических обстановках, как в виде сферовидных выделений, сложенных тонкодисперсными кристаллитами, так и в виде мелких совершенных кристаллов. Первая находка портландита приурочена к измененным метаморфизмом известково-силикатным породам [6]. Портландит был найден также в fumarольных отложениях в районе Везувия [7] и в осадочных породах массива Джебель-Авке, Оман [8]. В Челябинском угольном бассейне портландит образуется при самовозгорании угольных пластов [9]. Синтетический аналог портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является основной составляющей цемента, благодаря тенденции к быстрому разложению с потерей воды и переходу в прочный и устойчивый к различным воздействиям оксид CaO . Наконец, компонент FeS известен как редкий минерал троилит, обнаруженный в ассоциации с оливином, хромитом, графитом и рядом фосфатных минералов в нескольких метеоритах лунного или марсианского происхождения [10]. Одна из последних находок троилита — в метеорите Челябинск, упавшем в феврале 2013 г. в озеро Чебаркуль (Челябинская обл.) [11]. Кроме того, троилит считается важнейшим компонентом лунного грунта. Троилит был обнаружен в месторождении платины Рустенбург в тесной ассоциации со сплавом Pt-Fe , пирротинном, вторичными водными силикатами, магнетитом и кальцитом [12]. Тесные сростания троилита с гексагональной и моноклинной модификациями пирротита установлены в серпентиновых породах из месторождения Ганновер, Нью Мексико [13].

Кристаллические структуры этих минералов содержат слои из соединенных ребрами в гиббсите и портландите, а в троилите — гранями октаэдров. Структура гиббсита [14] построена из одиночных октаэдрических слоев, в которых октаэдры заселены катионами Al^{3+} лишь на 2/3 (так называемые диоктаэдрические слои). Кристаллическая структура портландита [15] построена из одиночных октаэдрических слоев и полностью аналогична таковой брусита. Слабые связи Ван-дер-Ваальса между слоями обуславливают тонкодисперсный характер выделений этих минералов.

В отличие от структур гиббсита и портландита, структура троилита сложена более плотными октаэдрическими слоями, в которых октаэдры соединяются не ребрами, а гранями, что приводит к нестабильности структуры вследствие сильного отталкивания катионов Fe^{2+} через общие ребра октаэдров. В кристаллической структуре троилита из лунного грунта [16] межатомные расстояния Fe-S значительно различаются — от 2.36 до 2.72 Å. В структуре синтетического FeS [17] октаэдры вокруг атомов Fe являются правильными, а все расстояния Fe-S равны 2.49 Å.

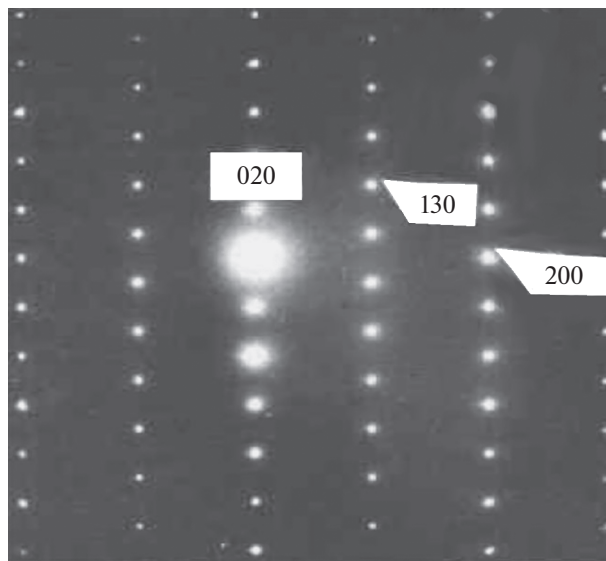


Рис. 1. Картина микродифракции (аналогичная Fig. 5 из [5] с исправленными индексами рефлексов), демонстрирующая C-центрированную по плоскости (001) решетку.

Благоприятным фактором для построения структурной модели вьяльсовита явилась октаэдрическая координация всех атомов, входящих в кристаллическую структуру. Это позволило разместить октаэдрические слои параллельно плоскости (010) с чередованием сульфидных и гидроксидных слоев вдоль самой длинной трансляции b . Наиболее вероятной кристаллохимической моделью было бы упорядоченное чередование октаэдрических слоев FeS , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и $\text{Al}(\text{OH})_3$, однако симметрия Cm , подразумевающая трансляцию $x + 1/2, y + 1/2$, не позволяет разместить два гидроксидных слоя между сульфидными слоями.

В силу этого была предложена модель с одним гидроксидным слоем, состоящим из чередующихся октаэдров, упорядоченно заселенных катионами Ca^{+2} и Al^{3+} (рис. 2). Подобное упорядоченное размещение катионов с разными зарядами известно в структурах некоторых титаносиликатов: в борнеманите $\text{BaNa}_3\{(\text{Na}, \text{Ti})_4(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}\}(\text{F}, \text{OH})_2\text{PO}_4$ [18] и ломоносовите $\text{Na}_{10}\text{Ti}_2(\text{Nb}, \text{Fe}, \text{Ti})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_4$ [19] в октаэдрических слоях упорядоченно чередуются катионы Na^+ и Ti^{4+} (в ломоносовите катион Ti^{4+} частично замещен на катион Nb^{5+}). В структуре нафертисита $(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_{10}[\text{Ti}_2(\text{Si}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{12}\text{O}_{37}](\text{OH}, \text{O})_6$ [20] октаэдры упорядоченно заселены катионами Ti^{4+} и $(\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Mn}^{2+})$.

Сульфид FeS представляет редкий пример сульфида железа с октаэдрической координацией Fe (рис. 3), что позволило предложить для мине-

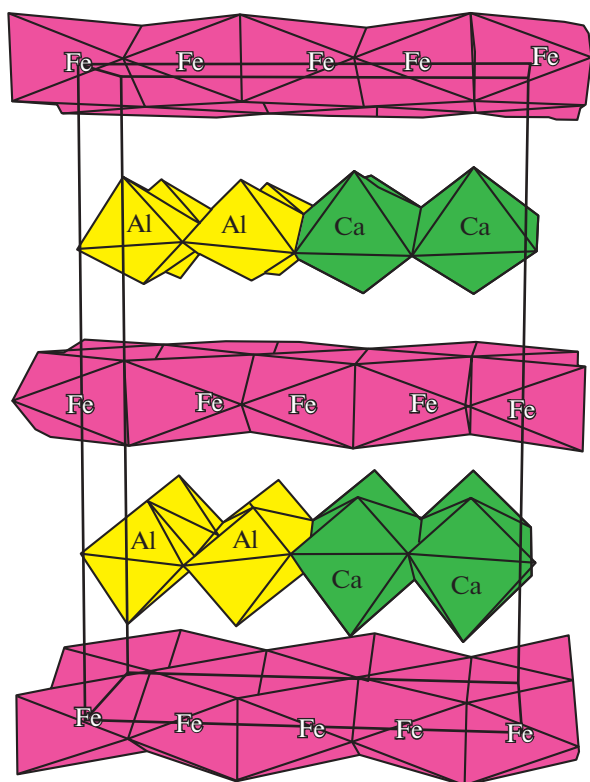


Рис. 2. Модель кристаллической структуры вьяльсовита.

рала вьяльсовита структуру из чередующихся октаэдрических слоев.

Межатомные расстояния Fe–S в сульфидных слоях равны 2.13–2.62 Å. В гидроксидных слоях расстояния Al–O несколько короче расстояний Ca–O (2.06–2.28 и 2.32–2.51 Å соответственно). Вследствие сильного отталкивания катионов Ca^{2+} и Al^{3+} , разделенные ребра октаэдров значительно короче неразделенных ребер (подобный эффект наблюдается и в структурах других минералов, содержащих октаэдрические слои, например, в структурах глинистых минералов). Межслоевые контакты S–OH лежат в пределах 2.00–2.30 Å, что соответствует слабым водородным связям. Слоистый характер структуры и слабое межслоевое взаимодействие обуславливают тонкодисперсный характер выделений вьяльсовита и совершенную спайность по (010).

ВЫВОДЫ

Впервые выявлена кристаллическая структура природного гидросульфида — вьяльсовита $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$, сложенной соразмерными сульфидными слоями с октаэдрической координацией Fe и гидроксидными модулями с одним гидроксидным слоем, состоящим из чередующихся

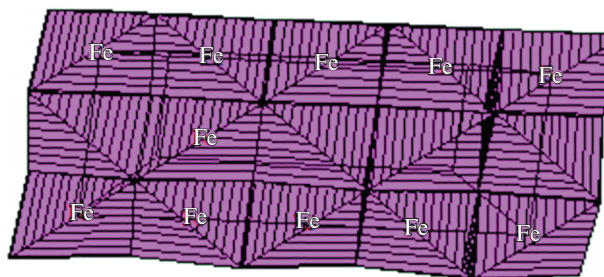


Рис. 3. Слой FeS в кристаллической структуре вьяльсовита (проекции на плоскость (010)).

октаэдров, упорядоченно заселенных катионами Ca^{2+} и Al^{3+} .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены при выполнении госзадания ИГЕМ РАН 121041500220-0 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography of Modular Materials. Kindle Edition. 2004. 384 p.
2. *Evans H.T., Allmann R.* The Crystal Structure and Crystal Chemistry of Valleriite // *Zeit. für Kristal.* 1968. V. 127. P. 73–93.
3. *Органова Н.И.* Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешанослойных минералов. М. Наука, 1989. 142 с.
4. *Soboleva S.V., Evstigneeva T.E., Boeva N.M., Bortnikov N.S.* Crystal Structure of Yushkinite [(Mg_{0.60}Al_{0.30}V_{0.10})(Sigma 1.0)(OH)₂][V_{0.875}S₂]: An Example of a Commensurate Combination of Brucite and Sulfide Layers // *Doklady Earth Sciences.* 2020. V. 491. № 2. P. 210–213. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20040182>
5. *Evstigneeva T.E., Genkin A.D., Sandomirskaya S.M., Trubkin N.V.* Vialsovite, a New Sulfide-hydroxide of Iron, Calcium, and Aluminum // *Amer. Mineralogist.* 1992. V. 77. № 1. P. 201–206.
6. *Tilley C.E.* Portlandite, a New Mineral from Scawt Hill, Contrim // *Mineral. Mag.* 1933. V. 23. № 142. P. 419–420.
7. *Russo M., Punzo I.I.* Minerali del Somma-Vesuvio. AMI // Associazione Micro-mineralogica Italiana, Tipografia Fantigrafica s.r.l. 2004. Cremona. 320 p.
8. *Neal C., Stanger G.R.* Calcium and Magnesium Hydroxide Precipitation from Alkaline Groundwaters in Oman, and Their Significance to the Process of Serpentinization // *Mineral. Mag.* 1981. V. 48. P. 237–241.
9. *Sokol E., Volkova N., Lepezin G.* Mineralogy of Pyrometamorphic Rocks Associated with Naturally Burned Coal-bearing Spoil-heaps of the Chelyabinsk Coal Basin, Russia // *Europ. J. Mineralogy.* 1998. V. 10. № 5. P. 1003–1014.

10. *Buchwald V.E.* The Mineralogy of Iron Meteorites. *Philos Trans R. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.* 1977. V. 286. P. 453–491.
11. *Бахтин А.И., Шиловский О.П., Осин Ю.Н.* Состав и строение метеорита Челябинск. // Ученые Записки Казанского Университета. Естественные Науки. 2014. Т. 156. Кн. 1. С. 174–181.
12. *Kawohl A., Frimmel H.E.* Isoferroplatinum-pyrrhotite-troilite Intergrowth as Evidence of Desulfurization in the Merensky Reef at Rustenburg (Western Bushveld Complex, South Africa) // *Mineral. Mag.* 2016. V. 80. № 6. P. 1041–1053.
13. *Carpenter R.H., Desborough G.A.* Range in Solud Solution and Structure of Naturally Occurring Troilite and Pyrrhotite // *Amer. Mineralogist.* 1964. V. 49. № 9–10. P. 1350–1365.
14. *Saalfeld H., Wedde M.* Refinement of the Crystal Structure of Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ // *Zeitschrift für Kristallographie.* 1974. V. 139. P. 129–135.
15. *Mara R.T., Sutherland G.B.B.M.* Crystal Structure of Brucite and Portlandite in Relation to Infrared Absorption // *Journal of the Optical Society of America.* 1956. V. 46. № 6. P. 464–465.
16. *Howard T., Evans Jr.* The Crystallography of Lunar Troilite // *Proc. of the Apollo II Lunar Science Conference.* 1970. V. 1. P. 399–408.
17. *Bertaut E.F.* Structure de FeS Stoechiometrique // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.* 1956. V. 79. P. 276–292.
18. *Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V.* A Structural Model of the Layer Titanosilicate Bornemanite Based on Seidozerite and Lomonosovite Modules // *The Canad. Mineralogist.* 2001. V. 39. P. 1665–1667.
19. *Rastsvetaeva R.K., Zaitsev V., Pekov I.* Crystal Structure of Niobium-Rich Lomonosovite with Symmetry P1 from the Khibiny Massif (Kola Peninsula) // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 3. P. 434–440.
20. *Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A.P., Soboleva S.V.* Nafertisite, a Layer Titanosilicate Member of a Polyso-matic Series Including Mica // *Europ. J. Mineralogy.* 1996. V. 8. № 2. P. 241–249.

CRYSTAL STRUCTURE OF VYALSOVITE, $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$: THE FIRST EXAMPLE OF A COMMENSURATE COMBINATION OF IRON SULFIDE AND HYDROXIDE LAYERS

S. V. Soboleva^a, N. M. Boeva^{a,#}, T. E. Evstigneeva^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*

Using selected aeria diffracton and X-ray powder data, a structural model was constructed for the rare mineral vyalsovite $\text{FeCaAlS}(\text{OH})_5$. Parameters of the elementary monoclinic cell a 5.205, b 21.402, c 14.400 Å, β 95°, sp. gr. C_m . The crystal structure of vyalsovite is the first example of a hybrid structure composed of commensurate iron sulfide and hydroxide modules.

Keywords: vyalsovite, crystal structure, commensurate combination, sulfide and hydroxide layers