ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ 4С И 5С ПИРРОТИНА ИЗ КОВДОРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Паниковский Т.Л., Пахомовский Я.А., Базай А.В.
ФИЦ КНЦ РАН

Сульфиды фоскорит-карбонатитового комплекса Ковдорского массива представлены, в основном, пирротинном [1–5]. По химическому составу можно выделить 4 разновидности этого минерала (рис. 1): Fe_7S_8 , Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ и FeS , – из которых резко доминирует псевдогексагональный немагнитный пирротин Fe_9S_{10} . В данной работе представлены данные (табл. 1) о кристаллической структуре пирротина-4С и двух разновидностей пирротина-5С {соответственно, образцы 00-01 (1), 36-33 (2) и 00-51 (3)}.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пирротина из Ковдорского массива.

Образец	1	2	3
Модификация	4С	5С	5С
Уточненная формула	$\text{Fe}_{6.78}\text{S}_8$	$\text{Fe}_{8.91}\text{Ni}_{0.25}\text{S}_{10}$	$\text{Fe}_{8.88}\text{S}_{10}$
Температура (К)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	ромбическая	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	<i>Imm2</i>	<i>C2</i>	<i>P2₁</i>
<i>a</i> (Å)	22.678(4)	11.8624(9)	6.8477(5)
<i>b</i> (Å)	3.4131(5)	6.8613(5)	28.584(4)
<i>c</i> (Å)	5.9083(13)	28.593(2)	6.8518(5)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	89.897(8)	119.972(11)
γ (°)	90	90	90
Объем (Å ³)	457.31(15)	2327.3(3)	1161.8(2)
<i>Z</i>	2	8	4
ρ_{calc} (g/cm ³)	4.611	4.755	4.668
μ (mm ⁻¹)	12.202	12.914	12.499
<i>F</i> (000)	608.0	3190.0	1563.0
Размер кристалла (mm ³)	0.15 × 0.15 × 0.15	0.18 × 0.18 × 0.10	0.12 × 0.12 × 0.12
Интервалы углов 2 Θ (°)	7.126 – 54.92	5.7 – 61.33	5.7 – 61.932
Индексы (<i>hkl</i>)	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 27, -3 ≤ <i>k</i> ≤ 4, -4 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -38 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Число рефлексов	1018	5920	6471
Независимые рефлексy	475	4494	4708
<i>R_{int}</i> , <i>R_{sigma}</i>	0.0171, 0.0189	0.0354, 0.0397	0.0278, 0.0271
Фактор формы <i>F</i> ²	1.202	1.074	1.125
Факторы сходимости [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0780 <i>wR</i> ₂ = 0.1173	<i>R</i> ₁ = 0.0896, <i>wR</i> ₂ = 0.2586	<i>R</i> ₁ = 0.0881, <i>wR</i> ₂ = 0.1802
Факторы сходимости (по всем данным)	<i>R</i> ₁ = 0.0817 <i>wR</i> ₂ = 0.1197	<i>R</i> ₁ = 0.1009, <i>wR</i> ₂ = 0.2728	<i>R</i> ₁ = 0.0990, <i>wR</i> ₂ = 0.1874
ρ_{max} , ρ_{min} e-Å ⁻³	1.61/-2.06	4.02/-3.57	4.93/-4.66
Параметр Flack	0.49(12)	0.53(19)	0.09(6)

Массивы данных были получены на монокристалльном дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur Eos, оснащенного плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использовани-

Рис. 1. Гистограмма суммарного содержания Fe, Ni и Co в составе ковдорского пирротина.

ем монохроматического $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrysalyPro [6]. Уточнение структур проводилось с помощью программы SHELXL.

Рис. 2. Реконструированное обратное пространство для $(h0l)$ и $(hk0)$ сечений образцов **1** (A, C) и **2** (B, D) и его увеличенные фрагменты (E, F, G). Для образца **1** была использована матрица трансформации $[010 \ 001 \ 100]$. Белыми стрелками и цифрами показаны рефлексы и их индексы. Черным и красным цветом выделены векторы для обычной гексагональной ячейки и сверхструктуры, соответственно). Наиболее интенсивным рефлексам (тёмно-красные круги на схемах) соответствует гексагональная ячейка ($a = 3.43$, $c = 5.68 \text{ \AA}$), сопутствующим низкоинтенсивным рефлексам (пустые кружки на схемах) – сверхячейка.

Рис. 3. Структурные модификации пирротина из Ковдорского щелочного массива (для 4C модификации была использована матрица трансформации [010 001 100]).

Структура пирротина была впервые расшифрована Нильсом Алсеном [7] в пространственной группе $P6_3/mmc$ с параметрами ячейки $a = 3.43$ и $c = 5.68$ Å. Она характеризуется двухслойной плотнейшей упаковкой, перпендикулярной оси c , в которой слои серы образуют слои А, В, а атомы железа занимают октаэдрические пустоты в этих слоях [8]. Упорядочение вакансий в позициях железа ведет к появлению дополнительных рефлексов из-за формирования сверхструктуры с моноклинной или ромбической симметрией (рис. 2). На данный момент в литературе описаны 4C, 5C и 6C модификации пирротина, а также модулированные NC структуры, где $N = 4.88, 5.5$ и т.д. [8]. Число N обозначает кратность структуры вдоль параметра c относительно гексагональной ячейки и соответствует количеству дополнительных рефлексов в $(h0l)$ проекции обратного пространства, возникающих между интенсивными рефлексами гексагональной ячейки.

Кристаллическая структура 4C модификации пирротина ($Fe_{6.78}S_8$), обладающего ферромагнитными свойствами, была уточнена в пространственной группе $Im2$. Она отличается от предыдущих расшифровок в пространственных группах $C2/c$ (Fe_7S_8) и $C2$ [9] распределением вакансий в позициях Fe (рис. 3). В структуре пирротина-4C присутствуют 4 независимых позиции Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, с уточненными заселенностями 0.89, 0.75, 1.00 и 0.75, соответственно.

В структуре пирротина-5C ($P2_1$) среди 20-ти независимых позиций железа, наблюдалась лишь одна (Fe2) позиция с низкой заселенностью $< 1/4$. Дело в том, что позиции Fe2 и Fe4 (рис. 4) не могут иметь полную заселенность (их суммарная заселенность равняется 1.00) ввиду anomalously короткого расстояния между ними в 2.470 Å. Уточненные заселенности для этих позиций составили 0.24 и 0.75, соответственно. Аналогичный механизм распределения вакансий наблюдался для пирротина-5C ($P2_1$) в работе [10].

По нашим данным, большая часть пирротина в Ковдорском массиве относится к 5C модификации, кристаллизующейся в пространственной группе $C2$. Его уточненный химический состав варьирует в пределах

Рис. 4. Локальная координация Fe2 и Fe4 позиций в структуре образца 3

$\text{Fe}_{8.84-8.99}\text{S}_{10}$ и в зависимости от этого меняется число вакансий в позициях железа. В структуре этой модификации наблюдалось от 6 до 9 частично вакантных позиций (из 22), заселённость которых варьируется в пределах 1–100%. Такая вариативность структуры объясняет широкую распространённость данной модификации в Ковдорском комплексе. Наблюдаемые средние длины связей Fe-O изменяются в узких пределах 2.426–2.454 Å, что может означать частичное вхождение атомов Fe^{3+} в низкокзаселённые позиции [7, 10].

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 16-17-10173.

Литература

1. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии. 2002. 325 с.
2. Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Редкие сульфиды в породах Ковдорского массива // Минеральные комплексы и минералы Кольского полуострова. Апатиты: Изд. Кольского филиала АН СССР. 1980. С. 88-92.
3. Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Поляков К.И. Состав джерфишерита из щелочных комплексов Кольского полуострова // Минералогический журнал. 1980. Т. 2. № 1. С. 90-99.
4. Быкова Э.В. Сульфидная минерализация в магнетитовых рудах и карбонатитах Ковдорского месторождения // Минералогия и геохимия. Вып. 5. Л.: Изд. Ленинградского гос. университета. 1975. С. 11-16.
5. Кухаренко А.А., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М.: Недра. 1965. 772 с.
6. CrysAlisPro, Agilent Technologies. Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.
7. Alsen N. Roentgenographische Untersuchungen der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen // Geologiska Foereningens i Stockholm Foerhandlingar. 1925. V. 47. P 19-73
8. Koto K., Morimoto N., Gyobu A. The superstructure of the intermediate pyrrhotite. I. Partially disordered distribution of metal vacancy in the 6C type, $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ // Acta Crystallographica. 1975. B 31. P. 2759-2764.
9. De Villiers J. The composition and crystal structures of pyrrhotite: A common but poorly understood mineral. Proceedings of Mintek 75, Randburg, South Africa, 4-5 June 2005
10. Lilies D.C., Villiers J.P.R.D. Redetermination of the structure of 5C pyrrhotite at low temperature and at room temperature // American Mineralogist. 2012. V. 97. P. 257-261.