

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛА ХЕЙРОВСКИИТА $Pb_6Bi_2S_9$
(ВУЛКАН КУДРЯВЫЙ, о. ИТУРУП, КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА, РОССИЯ)**Н.В. Первухина¹, С.В. Борисов¹, С.А. Магарилл¹, Н.В. Куратьева¹,
Н.Н. Мозгова², И.В. Чаплыгин²**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва,
e-mail: ichap@igem.ru, mozgova@igem.ru

Статья поступила 28 октября 2011 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование минерала хейровскиита $Pb_6Bi_2S_9$ из эксгалиящий фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова, Россия); (дифрактометр Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD-детектором, $R = 0,0405$). Параметры ячейки: $a = 4,1457(1)$, $b = 13,7421(5)$, $c = 31,5005(12)$ Å, $V = 1794,6(1)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 7,216$ г/см³, пр. гр. *Стет*, $R = 0,0405$. Полученная структура близка к известным структурам хейровскиитов из других месторождений с некоторой вариацией катионного состава.

Ключевые слова: хейровскиит, Pb—Bi сульфосоли, "таблетчатые" структуры, изоморфизм Pb/Bi, кристаллическая структура.

Кристаллическая структура минерала хейровскиита для состава $Pb_{5,4}Bi_{2,42}Ag_{0,18}S_9$ впервые была определена в 1974 г. [1] и далее подробно обсуждалась и уточнялась [2]. Последние данные по структурам синтетического хейровскиита состава $Pb_6Bi_2S_9$ опубликованы в [3], природного образца из фумарол кратера Ла Фосса (Вулкано, Италия) состава $(Pb_{5,86}Cd_{0,03})Bi_{2,04}(S_{8,52}Se_{0,53}Cl_{0,03})$ — в [4]. Нами исследованы образцы этого минерала из эксгалиящий фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова, Россия). Состав по данным элементного анализа приводил к округленной формуле $Pb_6Bi_2S_9$ (с некоторым избытком катионов при расчете на 9 атомов серы), близкой к формуле синтетического соединения [3, 5]. Нами выполнено независимое структурное определение с целью дополнения ранее полученных сведений об этой структуре.

Рентгеноструктурный анализ для хейровскиита проводили на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD-детектором [6]. Дифракционные данные получены с кристалла размером 0,15×0,04×0,01 мм по стандартной методике при 293 К (MoK_{α} , $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование). Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов. Структура соединения расшифрована прямым методом [7] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX-97 [8]. Выполненное независимо структурное определение привело фактически к тем же результатам, что и в работе [3] для синтетического соединения $Pb_6Bi_2S_9$, и к аналогичным данным по структуре хейровскиита из Италии [4]. Координаты базисных атомов и основные межатомные расстояния приведены в табл. 2 и 3 в сопоставлении с данными [3].

Практически одинаковая рассеивающая способность атомов Pb и Bi в дифракции рентгеновских лучей не дает возможности непосредственно различить их в кристаллической структу-

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры для хейровскиита

Химическая формула	Bi ₂ Pb ₆ S ₉
<i>M</i>	1949,64
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Сттт</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	4,1457(1), 13,7421(5), 31,5005(12)
<i>V</i> , Å ³	1794,6(1)
<i>D_x</i> , г/см ³	7,216
<i>μ</i> , мм ⁻¹	76,627
<i>F</i> (000)	3208
Размер кристалла, мм	0,15×0,04×0,01
<i>θ</i> _{max} , град.	36,35
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-3 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -44 ≤ <i>l</i> ≤ 52
Число отражений: измер. / независ. (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) (<i>N</i> ₂)	10942 / 2429 0,0277 / 1920
Полнота сбора данных по <i>θ</i> , %	99,9
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	55
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F</i> ₀ ²) + (0,0281 <i>P</i>) ² + 2,6912 <i>P</i>], <i>P</i> = (<i>F</i> ₀ ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
Факторы недостоверности: <i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 по <i>N</i> ₁ <i>R</i> 1 / <i>wR</i> 2 по <i>N</i> ₂	0,0405 / 0,0887 0,0561 / 0,0978
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,121
Δ <i>ρ</i> _{max} / Δ <i>ρ</i> _{min} , е/Å ³	6,050 / -7,475
Программы	APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11): Bruker Advanced X-ray Solutions(Bruker AXS Inc., Madison, 2004), SHELX97

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (Å²) для хейровскиита

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв} **	АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{экв} **
Pb(1)	0	0,4204(1)	0,25	0,048(3)	S(1)	0	0,4123(2)	0,5855(1)	0,0159(5)
M(1)*	0	0,4213(2)	0,25	0,044(1)	S(2)*	0	0,4131(6)	0,5860(3)	0,019(2)
Pb(2)	0,5	0	0	0,0163(1)	S(2)	0,5	0,6386(2)	0,5268(1)	0,0152(5)
M(2)*	0,5	0	0	0,0154(7)	S(5)*	0,5	0,6377(7)	0,5267(3)	0,017(2)
Pb(3)	0,5	0,7285(1)	0,0582(1)	0,0171(1)	S(3)	0	0,7795(4)	0,25	0,021(9)
M(3)*	0,5	0,7286(1)	0,0582(1)	0,0183(5)	S(3)*	0	0,7796(9)	0,25	0,016(3)
Bi	0,5	0,8181(1)	0,6748(1)	0,0197(1)	S(4)	0,5	0,4443(2)	0,6955(1)	0,0174(5)
M(4)*	0,5	0,8179(1)	0,6749(5)	0,0181(5)	S(1)*	0,5	0,4557(6)	0,6956(3)	0,015(2)
Pb(4)	0,5	0,5444(1)	0,6189(1)	0,0173(1)	S(5)	0	0,6745(2)	0,6460(1)	0,0215(6)
M(5)*	0,5	0,5447(1)	0,6190(5)	0,0159(5)	S(4)*	0	0,6751(7)	0,6465(3)	0,028(2)

* Номера атомов из работы [3].

** $U_{\text{экв}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

ре хейровскиита. Это было сделано с учетом особенностей координационного окружения и известной информации по подобным структурам [2—4, 9, 10].

Катион Pb(1) находится в двухшапочной тригональной призме на линии пересечения двух зеркальных плоскостей симметрии, одна из которых фиксирует микродвойникование слоев

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния $d(\text{Å})$ в хейровскиите

Связь	d	d	Связь	d	d
Pb(1)—S(3)	2,836(4)×2	[2,837(9)×2]*	Pb(4)—S(4)	2,711(3)	[2,696(9)]
—S(4)	3,196(2)×4	[3,167(7)×4]	—S(5)	2,867(2)×2	[2,865(7)×2]
—S(5)	3,525(4)×2	[3,508(10)×2]	—S(1)	2,951(2)×2	[2,933(6)×2]
Pb(2)—S(2)	2,939(2)×4	[2,922(7)×4]	—S(2)	3,177(2)	[3,167(10)]
—S(1)	2,949(3)×2	[2,951(9)×2]	Bi—S(3)	2,723(3)	[2,710(6)]
Pb(3)—S(2)	2,934(2)×2	[2,934(7)×2]	—S(4)	2,868(2)×2	[2,875(6)×2]
—S(2)	2,949(3)	[2,943(10)]	—S(5)	3,002(2)×2	[2,983(7)×2]
—S(1)	2,963(2)×2	[2,968(6)×2]	—S(1)	3,097(3)	[3,082(9)]
—S(5)	3,072(4)	[3,071(10)]			

* В квадратных скобках соответствующие расстояния из работы [3]: Pb(1)—Pb(3) соответствуют M(1)—M(3), Pb(4)—M(5), Bi—M(4).

структуры. $[\text{PbS}_8]$ -призмы имеют общие треугольные грани, образуя колонки вдоль оси x . Остальные координационные полиэдры катионов представлены октаэдрами, образующими трехмерный каркас за счет связей общими ребрами (рис. 1).

Октаэдр Pb(2) имеет практически идеальную форму, что связано с положением его в пересечении зеркальной плоскости симметрии и оси 2. Достаточно близок к идеальному и октаэдр Pb(3), межатомные расстояния в нем варьируют в пределах чуть больше $0,1 \text{ Å}$, валентные углы — в пределах $\sim 3^\circ$. Существенное разделение расстояний катион—анион на укороченные — $2,723 \text{ Å}$, $2,868 \text{ Å} \times 2$ и более длинные — $3,002 \text{ Å} \times 2$, $3,097 \text{ Å}$ — было основанием для размещения в следующем катионном октаэдре преимущественно катиона Bi^{3+} . Аналогичная ситуация и в последней катионной позиции, условно обозначенной как Pb(4). Фактически проблему распределения катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} по этим двум позициям надо считать открытой.

Сопоставляя наши результаты с результатами детально проанализированной структуры синтетического хейровскиита такого же состава [3] и хейровскиита из Италии [4], отметим, что они отличаются трактовкой позиции Pb(2), в которой в синтетическом кристалле предполагается присутствие Bi наряду с Pb [3], и практически совпадают с данными по структуре минерала из Италии [4].

Особенности строения сульфосолей Pb и Bi послужили предметом многих исследований [1—4, 9—11]. В одной из последних работ [9] дается подробная трактовка структур лиллианита $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ и хейровскиита $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$, представляемых как модульные, т.е. состоящие из некоторых автономных по устройству блоков, так и одновременно модулированные, т.е. имеющие признаки сочетания нескольких трансляционных подрешеток. Авторы [9] отмечают как весьма плодотворное независимое рассмотрение катионной и анионной подсистем в этих структурах.

В наших исследованиях структур сульфидов факт независимого упорядочения катионов и анионов был обнаружен еще для простых со-

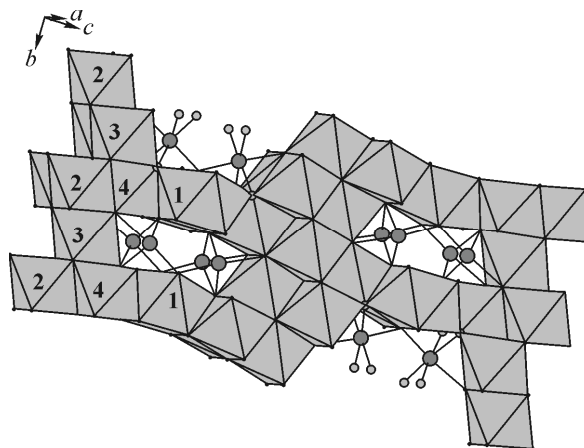


Рис. 1. Структура хейровскиита в yz -проекции. PbS-полиэдры и связи в BiS-октаэдрах. Цифры — номера базисных атомов Pb

Относительные (нормированные на 1) плотности заполнения атомами наиболее плотноупакованных кристаллографических плоскостей (hkl): для всех атомов (ρ), только для катионов (ρ_k), только для анионов (ρ_a)

hkl	d_{hkl}	ρ	hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_k	hkl	d_{hkl}	ρ_a	hkl	d_{hkl}	ρ_a
Для всех атомов			Только для катионов						Только для анионов					
029	3,12	0,51	028	3,42	0,76	156	2,10	0,53	041	3,42	0,54	133	2,95	0,47
133	2,95	0,48	041	3,42	0,53	066	2,10	0,56	115	3,36	0,49	0,2,10	2,86	0,47
156	2,10	0,48	115	3,36	0,50	200	2,07	1,00	029	3,13	0,74	200	2,07	1,00
066	2,10	0,50												
200	2,07	1,00												

единений и подтвержден затем на более сложных, в том числе и на так называемых "таблетчатых" структурах [12, 13], куда можно отнести лиллианит и хейровскийит [14]. Мы полагаем, что независимо от того, какие атомные фрагменты ("строительные блоки") присутствуют в предкристаллизационной среде, суть кристаллизации состоит в том, что атомы разных сортов и разных сочетаний этих сортов (например, все разнородные катионы) упорядочиваются во всем объеме кристалла своими системами параллельных равноудаленных плоскостей [12]. Это упорядочение разных наборов атомов идет независимо и спонтанно, причем наибольший вклад в процесс вносят плотно заполненные атомами плоскости, т.е. плоскости с межплоскостными расстояниями d_{hkl} , сравнимыми с минимальными межатомными контактами. Любые три некопланарные системы таких плоскостей образуют пространственную трансляционную решетку точек пересечений [12], а если это плоскости из числа плотно заполненных, то лежащие в них атомы будут располагаться вблизи точек пересечения, т.е. образуют псевдотрансляционное упорядочение или псевдотрансляционную решетку — подрешетку по отношению к истинной решетке структуры (табл. 4, рис. 2, 3). Детали кристаллографического анализа структуры хейровскийита изложены в [14].

Структура хейровскийита демонстрирует один из вариантов компромисса сил, обеспечивающих ближний порядок в размещении атомов, и сил, организующих дальний порядок, т.е. собственно кристаллическое состояние вещества.

В связи с этим вернемся к предложенному выше распределению Pb^{2+} и Bi^{3+} по катионным позициям. Эта проблема детально обсуждается в ряде работ, например, в работе по структуре ашамальмита ($Pb_6Bi_2S_9$, $C2/m$, $a = 13,719$, $b = 4,132$, $c = 31,419 \text{ \AA}$, $\beta = 90,94^\circ$, $V = 1780 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$),

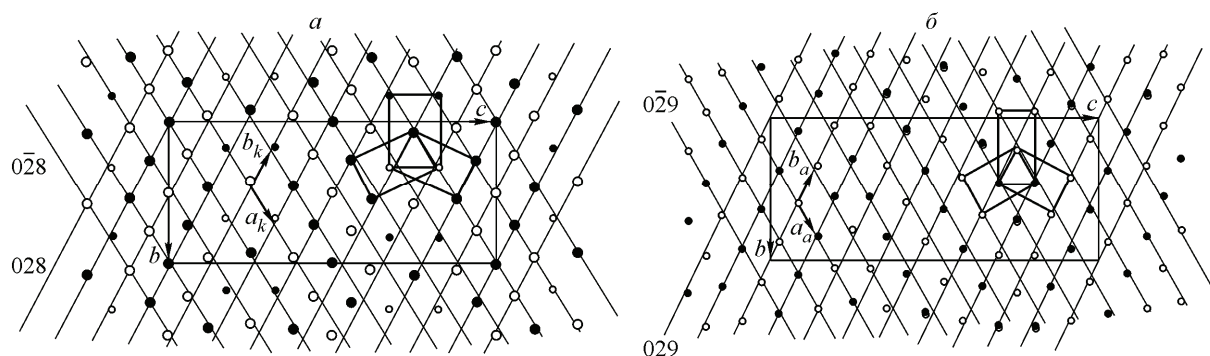


Рис. 2. Катионы Pb и Bi (малые кружки) в проекции на плоскость yz ; показана катионная подрешетка, образованная пересечением семейств кристаллографических плоскостей (028) и $(0\bar{2}8)$; показаны три ориентации ромбической подъячейки. Черные и светлые кружки соответствуют разным уровням по x -координате (0 и 1/2) (а); позиции катионов S, анионная подрешетка, образованная пересечением семейств кристаллографических плоскостей (029) и $(0\bar{2}9)$ в проекции yz , и три ориентации ромбической подъячейки (б)

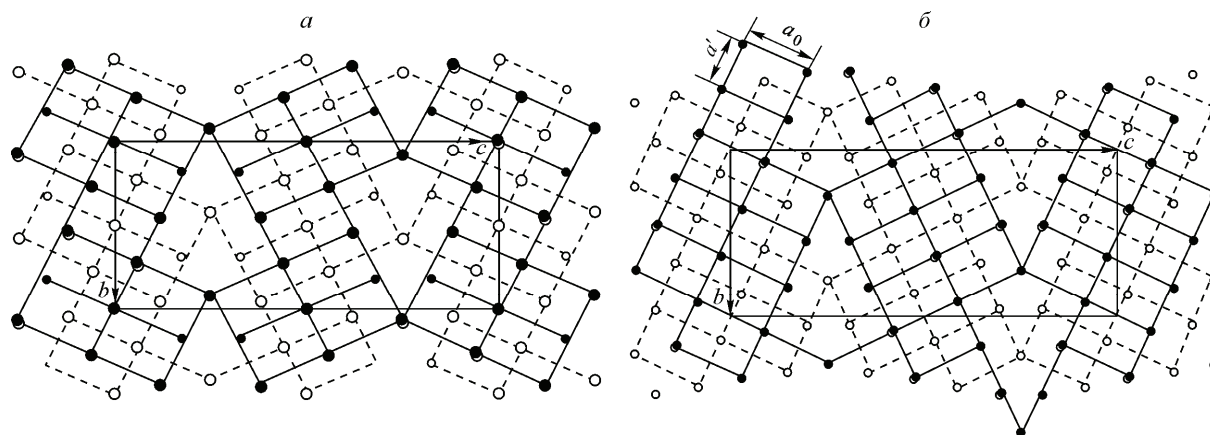


Рис. 3. Проекция уз структуры хейровскиита: катионная матрица; выделены фрагменты структуры типа PbS — две прямоугольные сетки катионов в соседних зеркальных плоскостях симметрии (а); фрагменты структуры PbS на анионной матрице (б).

Черные и светлые кружки соответствуют разным уровням по x -координате (0 и 1/2)

моноклинном полиморфе хейровскиита с таким же составом [15]. На основании статистических данных по объемам координационных полиэдров, расстояниям катион—анион, распределению валентных усилий и т.д. делаются весьма прецизионные заключения о заполнении катионных позиций. Однако при этом берутся в расчет только локальные взаимодействия между атомами. В то же время образование нетрадиционного координационного полиэдра в виде двухшапочной тригональной призмы — явный результат "дальнодействующих" сил упорядочения. Где гарантия, что они искажают координационное окружение только в данной позиции? В связи со всеми этими обстоятельствами считаем возможным предложить только такую развернутую кристаллоструктурную формулу [16] исследованного кристалла природного хейровскиита: $\text{Pb}_4\text{Pb}_4\text{Pb}_8(\text{Bi},\text{Pb})_8(\text{Pb},\text{Bi})_8\text{S}_{36}$, где в последних двух восьмикратных катионных позициях в первой, видимо, преобладает Bi, во второй — Pb.

В заключение обратим внимание на то, что прецизионно исследованный хейровскиит из Италии [4] содержит заметное количество более крупных анионов Se^{2-} , чем объясняются, вероятно, некоторые детали его строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takèuchi Y., Takagi J. // *Proceed. Jpn Acad.* — 1974. — **50**. — P. 76.
2. Makovicky E., Mumme W.G., Hoskins B.F. // *Canad. Mineral.* — 1991. — **29**. — P. 553 — 559.
3. Olsen L.A., Friese K., Makovicky E. et al. // *Phys. Chem. Minerals.* — 2010. — DOI 10.1007/s00269-010-0376-1 123 Original paper. Published online: 18 May 2010.
4. Pinto D., Balić-Zunić T., Vurro F. // *Amer. Mineralog.* — 2011. — **96**. — P. 1120 — 1128.
5. Borodaev Yu.S., Garavelli A., Garbarino C. et al. // *Canad. Mineralog.* — 2003. — **41**. — P. 429 — 440.
6. Bruker AXS Inc. (2004): APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
7. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* — 1999. — **32**. — P. 115 — 119.
8. Sheldrick G.M. (1997): SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. — University of Göttingen, Germany.
9. Elcoro L., Perez-Mato J.M., Friese K. et al. // *Acta Crystallogr.* — 2008. — **B64**. — P. 684 — 701.
10. Pinto D., Balić-Zunić T., Garavelli A. et al. // *Canad. Mineralog.* — 2006. — **44**. — P. 159 — 164.
11. Kłomínský J., Rieder M., Kieft C., Mráz L. // *Mineral Deposita.* — 1971. — **6**. — P. 133 — 147.
12. Borisov S.V., Podbereskaya N.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // *Z. Kristallogr.* — 1998. — **213**. — S. 253 — 258.
13. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Зап. Рос. минерал. о-ва.* — 2010. — Ч. 139, № 4. — С. 119 — 127.
14. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Журн. структур. химии.* — 2012. — **53**, № 4 (в печати).
15. Callegari A.M., Boiocchi M. // *Mineral. Magazine.* — 2009. — **73**. — P. 83 — 94.
16. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // *Журн. структур. химии.* — 2011. — **52**, № 3. — С. 533 — 539.