

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В СЕНТЯБРЕ 1979 г.

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА

Том 15, № 2, март — апрель 1993

Содержание

МИЦЮК Б. М. Механизм сорбции комплексов золота из водных растворов на поверхности различных форм кремнезема	3
РОЖДЕСТВЕНСКАЯ И. В., ЗАЯКИНА Н. В., САМУСИКОВ В. П. Особенности кристаллической структуры минералов ряда тетраэдрит — фрейбергит	9
ТАРАН М. Н. Оптические спектры поглощения Cr^{3+} -содержащих минералов при давлении до ~ 8 ГПа	18
ИЛЬЧЕНКО Е. А., КОРЖИНСКАЯ В. С. О гидроксилах в синтетических и природных цирконах	26
СТЕПАНЮК Л. М., ПОНОМАРЕНКО А. Н., ЯКОВЛЕВ Б. Г., БАРТНИЦКИЙ Е. Н., ЗАГНИТКО В. Н., ИВАНОВ А. С. Кристаллогенезис и возраст циркона в породах гранулитовой фации (на примере мафитового гранулита далдынской серии Анабарского щита)	40
ЛЯХОВИЧ Т. Т. Особенности формы и состава граната из пегматитов одного из районов Сибири	52
БЕНТ О. И., ЯЦУН В. К., ТАРХАНОВ А. В., СМАГИН Д. Л. Минералогические особенности песчаных отходов каолинового производства в Украине	60
СЕМЕНЕНКО В. П., ГОЛОВКО Н. В. Твердые парафины в обыкновенных хондритах	66
Краткие сообщения	
ВОЛОШИН А. В., ПАХОМОВСКИЙ Я. А., БАХЧИСАРАЙЦЕВ А. Ю. Плюмбо-бетафит в амазонитовых раидпегматитах Западных Кейв (Кольский полуостров)	76
КАТКОВА В. И., ФИЛИППОВ В. Н. Микроструктура фосфатных мочевых камней	80
ОРГАНОВА Н. И., МАРСИЙ И. М., СИВЦОВ А. В., ЗОТОВ И. А. О трехклинной модификации сапфирина из Юго-Западного Памира	83

13. Росляков Н. А. Геохимия золота в зоне гипергенеза.—Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1981.—238 с.
14. Рубаник С. К., Баран А. А., Стражеско Д. Н., Стрелко В. В. Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля // Теоретич. и эксперимент. химия.—1969.—5, № 3.—С. 361—366.
15. Старик И. Е. Основы радиохимии.—Л.: Наука, Ленинград. отд-ние, 1969.—648 с.
16. Dugger D. L., Stanton J. H., Irby P. N. et al. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol groups of silica gel // J. Phys. Chem.—1964.—68, N 4.—P. 757—760.
17. Kohlschütter H. W., Schäfer L. Dünnschicht—chromatographie anorganischen Salze auf Silicagel // Z. analyt. Chem.—1969.—245, N 3.—S. 129—134.

Ин-т геохимии и физики минералов АН Украины,
Киев

Поступила 09.11.92

РЕЗЮМЕ. Розроблено механізм адсорбції хлоридних, гідроксохлоридних і гідроксильних комплексів золота на гідроксилізованій поверхні кремнезему. Показано, що він відповідає механізму реакції нуклеофільного заміщення S_N^2 чи S_N^i ліганда у атомів золота, умови реалізації якого визначаються рН розчинів, станом поверхні кремнезему та ступінню гідролізу комплексів. Втім, на відміну від нуклеофільного заміщення в обсязі розчину, сорбція плоско-квадратних комплексів золота на поверхні кремнезему стерично утруднена, що впливає на будову проміжних комплексів і хімічний склад поверхневих сполучень.

SUMMARY. A mechanism of adsorption of chloride, hydroxochloride and hydroxyl gold complexes on the hydroxylated silica surface has been developed. It corresponds to the mechanism of reaction of nucleophilic substitution of S_N^2 or S_N^i ligand in gold atom. The conditions of its realization are determined by pH solutions, state of silica surface and hydrolysis degree of complexes. However, despite the nucleophilic substitution in the volume of solutions, the sorption of plane-square gold complexes on the silica surface is sterically hindered, that influences the structure of intermediate complexes and chemical composition of surface compounds.

УДК 548:549.355.1

И. В. Рождественская, Н. В. Заякина, В. П. Самусиков

Особенности кристаллической структуры минералов ряда тетраэдрит — фрейбергит

Уточнены кристаллические структуры четырех образцов из ряда тетраэдрит — фрейбергит, содержащих 0,06, 2,81, 3,64, 5,82 атомов серебра на формульную единицу. Установлено, что атомы серебра замещают атомы меди трехкратнокоординированной позиции M2 и занимают ее почти полностью в образце, содержащем 5,82 атома серебра. Замещение $Ag \rightarrow Cu$ сопровождается позиционным разупорядочением и уменьшением содержания серы в позиции S2 (0, 0, 0). При полном замещении $Ag \rightarrow Cu$ в позиции M2 атом серы в позиции S2 практически отсутствует, вокруг этой позиции образуется октаэдрический Ag-кластер. Образование Ag-кластера начинается при содержании серебра, превышающего три атома на формулу, и сопровождается изменением почти всех межатомных расстояний и уменьшением параметров элементарной ячейки.

Минералы ряда тетраэдрит — фрейбергит из группы блеклых руд с общей кристаллохимической формулой $Me_{12}Sb_4S_{13} - Me_2(Ag \geq 4, Me)_{10}Sb_4S_{13}$ [2], где Me — металлы (в основном медь, железо, цинк), являются объектами детального изучения, поскольку они отличаются широким диапазоном изоморфных замещений и имеют ряд особеннос-

© И. В. Рождественская, Н. В. Заякина, В. П. Самусиков, 1993

тей, до сих пор не нашедших удовлетворительного объяснения. В настоящее время выявлены два типа зависимости параметра элементарной ячейки от количества серебра, замещающего медь. По данным работ [3, 14] и нашей работы [4], для природных образцов установлено, что параметр элементарной ячейки возрастает при увеличении содержания серебра до 20—22 мас. % (~ 4 атома на формульную единицу), а затем уменьшается. По свидетельству работ [6, 12], для синтетических и некоторых природных образцов существует линейная зависимость параметра элементарной ячейки от содержания серебра во всем диапазоне концентраций. С увеличением серебра до более четырех атомов количество серы в природных фрейбергитах постепенно уменьшается и при содержании серебра около шести атомов (~ 34 —35 мас. %) составляет уже только 12 атомов на формулу [4, 5]. Объяснение и взаимосвязь указанных явлений естественно искать в особенностях кристаллической структуры минералов данного ряда, причем особый интерес представляют наиболее редкие образцы высокосеребристого фрейбергита.

Минералы ряда тетраэдрит — фрейбергит имеют кубическую объемно центрированную ячейку, пр. гр. $\bar{1}43m$. В структуре тетраэдрита имеются две кристаллографически различные позиции для атомов металлов, одна из них $M1$ имеет тетраэдрическое окружение из атомов серы, другая — $M2$ — тройное. Один из кристаллографически независимых атомов серы $S1$ имеет тетраэдрическую координацию из атомов металлов, другой — $S2$ — октаэдрическую [17]. В результате расшифровки кристаллических структур нескольких Ag-содержащих членов ряда ($Ag \leq 4,2$ атома) установлено, что атомы серебра замещают атомы меди в позиции $M2$ с тройной координацией, для атомов железа установлена и наиболее распространенная в сульфидах тетраэдрическая координация [10, 11] и необычная — тройная [13].

В качестве причин аномального поведения зависимости параметра элементарной ячейки от количества серебра в природных фрейбергитах при содержании последнего больше четырех атомов на формульную единицу высказано несколько противоречивых предположений: дальнейшее замещение меди серебром происходит в позиции с тетраэдрической, а не тройной координацией [12], серебро переходит в мобильное состояние в проводниковые ячейки [3], из-за дефицита серы образуются вакансии в решетке [4]. По результатам EXAFS-спектроскопии образца с 5,7 атома серебра для всех атомов Ag предложена позиция $M2$, а причиной уменьшения параметра элементарной ячейки в высокосеребристых образцах, по мнению авторов, является взаимодействие между атомами сурьмы и серебра [8]. Очевидно, что только определение кристаллической структуры образца с количеством серебра, заметно превышающим четыре атома на формульную единицу, может дать достоверную информацию о характере происходящих в структуре изменений при замещении меди серебром. В частности, при изучении серии образцов с различным содержанием серебра это дало бы возможность выяснить порядок изменения заселенности позиций металлов и серы, а также влияние этих изменений на межатомные расстояния, а, следовательно, и на параметр элементарной ячейки.

Характеристика образцов. Из имеющейся в нашем распоряжении коллекции минералов ряда тетраэдрит — фрейбергит из золоторудных и серебро-полиметаллических месторождений Восточной Якутии для монокристалльного рентгеновского исследования удалось выбрать четыре образца с содержанием серебра от 0 до 5,82 атомов в формуле. Предварительные результаты их изучения опубликованы в работе [15]. Результаты микронзондовых анализов образцов приведены в табл. 1. Расчет кристаллохимических формул выполнен по общепринятой методике на базе 29 атомов. Для обр. 4 с дефицитом серы целесообразно привести дополнительно расчет формулы на основе 12 атомов метал-

лов (ан. 46) [5]. Получены следующие кристаллохимические формулы:

1. $Cu_{9,96}Ag_{0,06}Zn_{1,92}Fe_{0,35}Sb_{3,87}S_{12,82}$;
2. $Cu_{7,25}Ag_{2,81}Zn_{1,26}Fe_{0,84}Sb_{3,88}As_{0,12}S_{12,83}$;
3. $Cu_{6,41}Ag_{3,64}Zn_{1,35}Fe_{0,70}Sb_{3,91}As_{0,06}S_{12,93}$;
- 4а. $Cu_{4,42}Ag_{6,07}Zn_{0,62}Fe_{1,41}Sb_{4,0}S_{12,42}$;
- 4б. $Cu_{4,24}Ag_{5,82}Zn_{0,60}Fe_{1,35}Sb_{3,89}S_{11,90}$.

Исследованные образцы по своему химическому составу характеризуются достаточно постоянным содержанием сурьмы, стабильным суммарным количеством атомов (Zn+Fe), незначительными примесями мышьяка и варьирующим в широком диапазоне содержанием меди и серебра. Количество серы в обр. 4 уменьшается на один атом. Такой состав подобранных образцов позволяет проследить за изменением структурных параметров и поведением серы при увеличении замещения $Ag \rightarrow Cu$ в структуре.

Эксперимент. Параметры элементарных ячеек образцов уточнены методом наименьших квадратов по 12 рефлексам, одинаковым для всех кристаллов, в области углов $2\theta = 40 \pm 5^\circ$ на монокристалльном дифрактометре $P2_1$. Их значения вместе с другими характеристиками кристаллов и эксперимента приведены в табл. 2.

Экспериментальные массивы интенсивностей получены на $MoK\alpha$ -излучении $\theta/2\theta$ — методом с переменной скоростью сканирования 2—30 град/мин. Для каждого образца съемка проводилась в $1/8$ обратного пространства с $h, k, l \geq 0$ до $\sin \theta/\lambda = 0,846$ в пр. гр. $P43m$. Одна-

Таблица 1. Результаты микронзондового исследования образцов ряда тетраэдрит — фрейбергит

Элемент	Номер образца			
	1	2	3	4
Cu	38,2	25,5	22,3	14,3
Ag	0,4	16,8	21,5	33,4
Fe	1,2	2,6	2,2	4,0
Zn	7,6	4,5	4,8	2,1
Sb	28,5	26,2	26,1	25,2
As	—	0,5	0,3	—
S	24,8	22,8	22,7	20,3
Σ	100,7	98,9	99,9	99,3

Примечание. Аналитик Н. В. Лескова, Условия анализа: микроанализатор «Самебах піско», 20 кВ, 17 нА, аналитические линии $Cu, Fe, Zn, S - K\alpha, Ag, Sb, As - L\alpha$. Эталоны для $Cu, Sb, S - CuSbS_2$; для $As - GaAs$; для $Zn - ZnS$; для $Fe - CuFeS_2$; для $Ag - 100\% Ag$. Кроме указанных элементов анализировались Bi, Pb, Hg, Te, Se, Tl (не обнаружены).

Таблица 2. Характеристика исследованных кристаллов и эксперимента

Номер образца	1	2	3	4
Содержание Ag (атом. ед.)	0,06	2,82	3,64	5,87
Размер (мм ³)	$0,3 \times 0,4 \times 0,4$	$0,2 \times 0,22 \times 0,25$	$0,075 \times 0,1 \times 0,15$	$0,05 \times 0,1 \times 0,1$
a (нм)	1,0382 (1)	1,0529 (3)	1,0576 (3)	1,0492 (8)
V (нм ³)	1,1190 (2)	1,1672 (1)	1,1829 (1)	1,1548 (2)
$d_{выч}$ (г/см ³)	4,95	5,07	5,06	5,62
μ (см ⁻¹)	176,7	163,9	158,1	166,4
Всего рефлексов	1260	1237	341	440
Неэквивалентных рефлексов	267	265	143	141

ко рефлексов, нарушающих объемно центрированную ячейку не наблюдалось. Поэтому уточнение проводилось в пр. гр. 143m. Общее число измеренных рефлексов и усредненных для независимой части с $I > 1,96 \sigma_I$ приведено в табл. 2. При расчете структурных факторов вводились поправки на LP-фактор. Поправка на поглощение на этом этапе не вводилась.

Уточнение структур проводилось на ЭВМ СМ-4 по комплексу программ CSD [7]. В качестве исходных задавались координаты атомов по данным работы [10]. Тип атомов в позициях M1 и M2—Cu, S1 и S2—S, Sb—Sb. Использовались атомные факторы рассеяния для нейтральных атомов [9]. Весовая схема: $W=1/\sigma_F^2$, $F > 3,92 \sigma_F$.

На первых этапах проводилось несколько циклов уточнения координат атомов по неусредненному массиву. Затем уточнялись заселенности позиций M1 и M2 по набору рефлексов с $\sin \theta/\lambda < 0,5$. По результатам этого уточнения изменяли тип атомов в этих позициях и проводили еще несколько циклов уточнения. Программа позволяет уточнять три сорта атомов в одной позиции при условии, что их суммарное содержание в каждой позиции равно 1. Поскольку атомные факторы рассеяния меди и цинка близки между собой, в каждой из уточняемых позиций задавалось соответственно по два сорта атомов (Cu и Fe) и (Cu и Ag). Потом проводилось несколько циклов уточнения координат атомов и изотропных тепловых факторов, после чего использовалась программа DIFABS [16] для коррекции экспериментальных данных на поглощение в образцах произвольной формы. Затем массивы рефлексов усреднялись для независимой части ячейки и проводилось поочередно несколько циклов уточнения заселенностей позиций по усредненному массиву и координат атомов и тепловых параметров в изотропном и анизотропном приближении по полному массиву. На последних этапах уточнения особое внимание уделялось заселенности и тепловому параметру атома в позиции S2. Учитывая высокую степень корреляции между фактором заселенности и тепловым параметром, их уточнение проводилось поочередно и контролировалось по значению R-фактора и отношению высоты пика в позиции S2 к уровню фона на разностном синтезе. Для большей достоверности и сравнения результатов рассчитаны также и R-факторы и разностные синтезы при удаленном атоме серы из позиции S2.

Таблица 3. Координаты атомов (x, y, z) и температурные факторы ($B^*_{эвк}$) в структурах фрейбергитов

Номер образца	Позиция	x	y	z	$B^*_{эвк}$
1	M1	1/4	1/2	0	1,27 (4)
	M2	0,2163 (3)	0	0	4,37 (8)
	Sb	0,2681 (6)	x	x	1,10 (1)
	S1	0,1160 (2)	x	0,3612 (2)	1,00 (4)
2	M1	1/4	1/2	0	1,38 (5)
	M2	0,2154 (4)	0	0	4,62 (7)
	Sb	0,2682 (1)	x	x	1,23 (2)
	S1	0,1203 (3)	x	0,3658 (3)	1,20 (5)
3	M1	1/4	1/2	0	2,36 (8)
	M2	0,2126	0	0	4,86 (13)
	Sb	0,2687 (2)	x	x	1,46 (4)
	S1	0,1210 (6)	x	0,3661 (7)	1,26 (12)
4	M1	1/4	1/2	0	1,36 (5)
	M2	0,1919 (1)	0	0	2,16 (4)
	Sb	0,2700 (1)	x	x	0,88 (2)
	S1	0,1202 (2)	x	0,3654 (3)	0,90 (6)

Примечание. Анизотропные тепловые параметры можно получить у авторов. $*B^*_{эвк} = (B11 \cdot B22 \cdot B33)^{1/3}$.

Полученные в ходе уточнения координаты атомов и тепловые параметры ($B_{экв}$) приведены в табл. 3, длины связей и углы — в табл. 4, результаты изучения заселенности позиции S2(0, 0, 0) — в табл. 5. Уточнение заселенности позиции M2 в обр. 1—4 привело к следующим результатам: обр. 1 — 0,97 Cu, обр. 2 — (0,52 Cu+0,48 Ag), обр. 3 — (0,41 Cu+0,59 Ag), обр. 4 — 1,0 Ag.

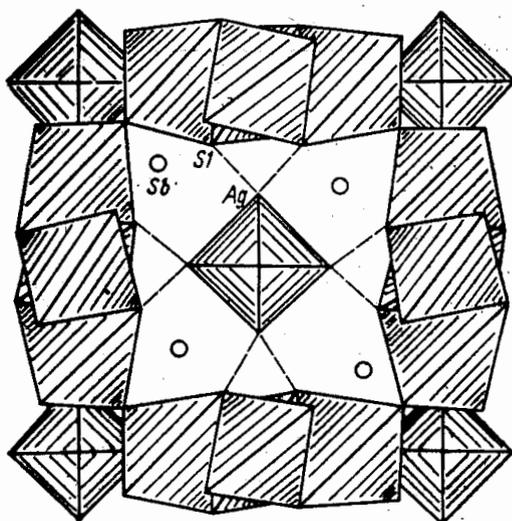
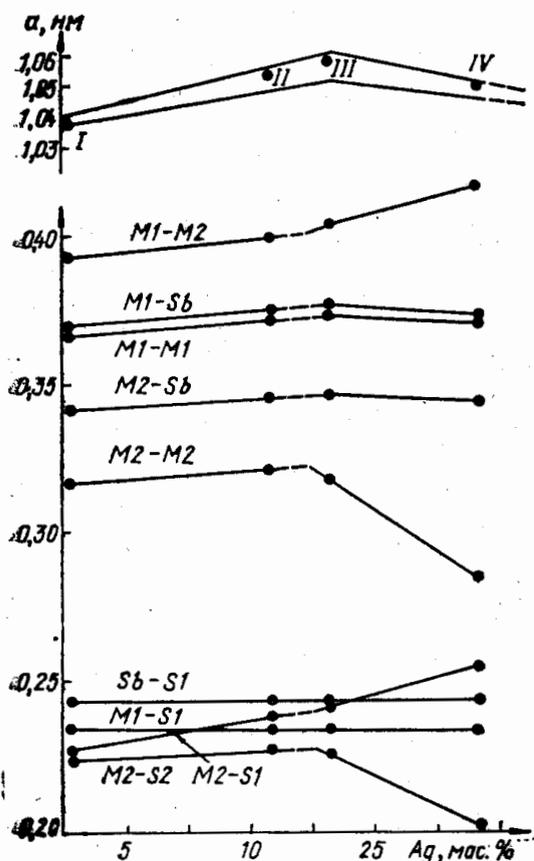


Рис. 2. Фрагмент структуры фрейбергита с октаэдрическим Ag-кластером. Штриховыми линиями показаны восемь из 12 Ag—S1 связей. Кругами обозначены атомы сурьмы.

Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки a [4] и межатомных расстояний d от содержания серебра в структурах фрейбергитов.

Таблица 4. Длины связей (нм) и углы (град) в структурах фрейбергитов

Номер образца	1	2	3	4
M1—S1 [4]	0,2337 (2)	0,2338 (3)	0,2346 (7)	0,2332 (3)
—M1 [4]	0,3671 (3)	0,3723 (5)	0,3739 (2)	0,3709 (4)
—M2 [4]	0,3926 (3)	0,3988 (3)	0,4028 (5)	0,4163 (1)
—Sb [4]	0,3685 (1)	0,3737 (1)	0,3755 (2)	0,3727 (1)
M2—S1 [2]	0,2273 (3)	0,2391 (4)	0,2431 (8)	0,2548 (3)
—S2 [1]	0,2245 (4)	0,2268 (5)	0,2249 (6)	0,2013 (1)
—M2 [4]	0,3175 (4)	0,3208 (5)	0,3180 (6)	0,2847 (1)
—Sb [2]	0,3409 (1)	0,3456 (1)	0,3466 (2)	0,3436 (1)
Sb—S1 [3]	0,2434 (2)	0,2429 (3)	0,2437 (7)	0,2438 (3)
S1—S1 [1]	0,3406 (3)	0,3584 (4)	0,362 (1)	0,3566 (4)
—S1 [2]	0,3600 (3)	0,3654 (5)	0,366 (1)	0,3639 (4)
—S1 [2]	0,3756 (3)	0,3796 (5)	0,381 (1)	0,3786 (4)
—S1 [4]	0,3847 (3)	0,3829 (4)	0,3838 (9)	0,3820 (4)
S1—M1—S1 [2]	106,93 (7)	108,5 (1)	109,2 (2)	108,5 (1)
S1—M1—S1 [4]	110,75 (7)	109,9 (1)	109,5 (2)	109,9 (1)
S1—M2—S1 [1]	97,0 (1)	97,0 (1)	97,8 (2)	88,79 (9)
S1—M2—S2 [2]	131,4 (1)	131,4 (1)	131,0 (2)	135,61 (7)
S1—Sb—S1 [3]	95,41 (7)	97,5 (1)	97,8 (2)	96,5 (1)
M1—S1—M1 [1]	103,49 (8)	105,5 (1)	105,7 (2)	105,3 (1)
M1—S1—M2 [2]	116,7 (1)	114,9 (1)	114,3 (2)	117,0 (1)
M1—S1—Sb [2]	101,12 (7)	103,2 (1)	103,7 (2)	102,7 (1)
M2—S1—Sb [1]	115,1 (1)	113,5 (1)	113,6 (2)	110,1 (1)

Примечание. В квадратных скобках — кратность связи.

Обсуждение результатов. На рис. 1 показана известная из литературы [3, 4] зависимость параметра элементарной ячейки блеклых руд от содержания серебра. Она не укладывается на одну прямую, а находится в некотором интервале, обозначенном двумя прямыми с точкой перегиба при содержании серебра примерно 20—22 мас. %. Такое поведение параметра a может быть связано с различными изоморфными замещениями в структуре. На этом же рисунке точками показаны исследованные нами образцы фрейбергитов. Результаты уточнения заселенности позиций однозначно показывают, что замещение атомов $Ag \rightarrow Cu$ происходит в позиции $M2$. Атомы $(Zn+Fe)$ располагаются в позиции $M1$. Динамику изменения структуры, а также параметра a при замещении $Ag \rightarrow Cu$ легко представить, проанализировав изменение межатомных расстояний (табл. 4; рис. 1) в образующих структуру полиэдрах. Наиболее стабильными по своим геометрическим характеристикам являются полиэдры вокруг позиций $M1$ и Sb , в которых расстояния $M1-S1$ (0,23 нм) и $Sb-S1$ (0,243 нм) имеют близкие значения для всех образцов. Увеличение содержания серебра в позиции $M2$ сопровождается почти равномерным увеличением расстояния $M2-S1$ от 0,2273 до 0,2548 нм, что приводит к ослаблению связи атомов в позициях $M2$ и $S1$. Самое значительное изменение наблюдается для расстояния $M2-M2$, являющегося ребром октаэдра вокруг позиции $S2$. Ранее оно не анализировалось и представляет наибольший интерес, так как именно оно оказывает существенное влияние на динамику структуры. С увеличением содержания серебра это расстояние сначала несколько увеличивается от 0,3175 до 0,3208 нм в обр. 2, а затем уменьшается до 0,318 в обр. 3, и до 0,2847 нм в обр. 4. Эта величина сравнима с расстоянием $Ag-Ag$ в металлическом серебре (0,284 нм). Расстояние $M2-S2$ в этом октаэдре сначала несколько возрастает от 0,2245 до 0,2268 нм в обр. 2, затем уменьшается до 0,2013 нм в обр. 4. Это соответствует смещению атома φ позиции $M2$ к началу координат и уменьшению ребра октаэдра в образце с максимальным содержанием серебра. Изменение расстояния между атомами $M1-M2$ обусловлено изменением расстояний $M2-S1$ и $M2-S2$, поскольку расстояние $M1-S1$ неизменно. До точки перегиба расстояние $M1-M2$ увеличивается как следствие того, что расстояние $M2-S1$ увеличивается быстрее, чем $M2-S2$. После точки перегиба, когда атом в позиции $M2$ начинает смещаться в обратную сторону, расстояние $M1-M2$ также испытывает перегиб, но в отличие от большинства других расстояний в сторону еще большего его увеличения. В то же время расстояния $M1-Sb$, $M1-M1$ и $M2-Sb$ в целом менее подвержены изменениям, хотя и для них наблюдается сначала некоторое увеличение, а затем уменьшение примерно до исходной величины. Наибольшие изменения угловых характеристик в полиэдрах на-

Таблица 5. Результаты уточнения структур фрейбергитов и заселенности позиции $S2(0,0,0)$

Номер образца	1	2	3	4
G	1,0	0,97 (7)	0,71 (6)	0,09 (3)
B	1,6 (2)	8,8 (7)	8,5 (11)	3,8 (4)
R/R_w	0,063/0,051	0,047/0,049	0,045/0,041	0,030/0,018
$H_{S2}/\Delta H$	<1	<1	<1	<1
R/R^*w	0,102/0,167	0,060/0,080	0,055/0,054	0,030/0,019
$H_{S2}/\Delta H^*$	>6	>1,5	1,5	1,5

Примечание. G — заселенность, B — изотропный тепловой параметр, R, R_w — обычный и взвешенный, R — факторы. $H_{S2}/\Delta H$ — отношение высоты пика в позиции $S2$ к фону на разностном синтезе. * Результаты уточнения структур без атома серы в позиции $S2$.

блюдаются для углов $S1 - M2 - S1$, $S1 - M2 - S2$ и $M2 - S1 - Sb$ и связаны преимущественно со смещением катиона в позиции $M2$.

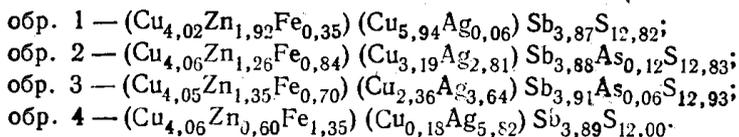
Представляет интерес одновременно с анализом изменения заселенности позиции $M2$ проанализировать заселенность серы в позиции $S2$ и ее тепловой фактор (табл. 5). В обр. 1 эта позиция полностью заселена ($G=1$) и ее тепловой фактор низкий ($B=1,6$). В обр. 2 заселенность также близка к 1, но тепловой фактор заметно увеличивается ($B=8,8$). Заселенность уменьшается до 0,71 в обр. 3, при этом высокий тепловой фактор сохраняется. В обр. 4 с максимальным содержанием серебра заселенность позиции $S2$ уменьшается до 0,09, тепловой фактор также уменьшается. Достоверность полученных результатов подтверждается тем, что для всех образцов R -факторы, рассчитанные при удаленном атоме серы из позиции $S2$ хуже, а отношение высоты пика в этой позиции к фону на разностном синтезе превышает 1,5. Установленное поведение тепловых параметров и заселенностей позиции $S2$ свидетельствует о том, что одновременно с увеличением количества серебра в позиции $M2$ наблюдается как позиционное разупорядочение серы, так и уменьшение ее содержания до значений, близких к нулю. Увеличение содержания серебра в позиции $M2$ до 1,0 атома (≈ 34 мас. %), уменьшение расстояния $M2 - M2$ до 0,2847 нм и уменьшение заселенности серы в позиции $S2$ практически до нуля свидетельствует об образовании октаэдрического Ag -кластера вокруг пустой позиции (0, 0, 0) (рис. 2).

Таким образом, анализируя полученные структурные характеристики, можно сделать вывод, что при увеличении содержания серебра в позиции $M2$ до точки перегиба (рис. 1) возрастает расстояние между атомами в этой позиции и атомами серы в обеих позициях, что приводит к опосредованному увеличению всех других межатомных расстояний, а также параметра a . При достижении критической величины содержания серебра начинается образование Ag -кластера, что подтверждает высказанное ранее Н. В. Беловым и Е. А. Победимской предположение о возможности образования металлического кластера в структуре блеклой руды [1]. Образование Ag_3 -кластера влечет за собой уменьшение большинства межатомных расстояний, в первую очередь $M2 - M2$ и $M2 - S2$, а, следовательно, и параметра a . Хотя по результатам исследования четырех образцов невозможно точно определить точку перегиба на графиках зависимости межатомных расстояний от содержания серебра в структуре, однако очевидно, что почти во всех случаях она находится в области содержания $Ag \sim 20$ мас. %, что соответствует примерно 3,7 атома серебра. Для получения более полной картины необходимо провести исследование структур во всем интервале содержания серебра, особенно в области точки перегиба. Однако и из полученных данных ясно, что образование Ag -кластера начинается при содержании серебра, превышающем три атома на формулу, т. е. более 0,5 атома в позиции $M2$.

Полученные результаты объясняют данные, приведенные в работе [8], где справедливо указано, что в образцах с большим содержанием серебра последнее замещает медь в трехкратнокоординированной позиции и что координационное число (к. ч.) серебра при этом уменьшается до двух. Однако авторы интерпретировали обсуждаемое уменьшение параметра элементарной ячейки как следствие взаимодействия сурьмы и серебра в позиции $M2$. Как видно из рис. 1, расстояние $M2 - Sb$ действительно уменьшается, но не так значительно, как расстояние $M2 - M2$. В этой же работе уменьшение к. ч. серебра связывают с большим разбросом $Ag - S$ длин связей, проявляющимся в увеличении теплового фактора и неопределенности при этом к. ч. На самом деле при образовании Ag -кластера у каждого атома серебра остается действительно лишь по две длинных $Ag - S1$ связи, так что сам Ag -кластер как бы «подвешен» в структуре на 12 таких связях (рис. 2).

Увеличение замещения $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ более шести атомов на формулу должно приводить к вхождению серебра в другую кристаллохимическую позицию и дальнейшему ослаблению связей в структуре. Не исключено, что при этом структура становится нестабильной и разрушается, чем, вероятно, и объясняется крайне редкая встречаемость образцов фрейбергитов с высоким содержанием серебра.

В соответствии с установленными схемами изоморфных замещений кристаллохимические формулы исследованных образцов могут быть записаны следующим образом:



Содержание атомов меди и серебра в позиции $M2$, полученное в процессе уточнения кристаллических структур, близко к рассчитанному по результатам микронзондового анализа на базе 29 атомов. Для высоко-серебристого фрейбергита с дефицитом серы (обр. 4) подтверждается целесообразность расчета формулы на базе 12 атомов металлов.

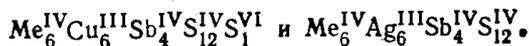
Заключение. Проведенное структурное исследование указанной серии образцов фрейбергитов позволяет сделать следующие выводы:

1. Замещение $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ в структуре тетраэдрита происходит в трехкратнокоординированной позиции $M2$ до полного ее замещения атомами серебра, т. е. до шести атомов на формулу ($\sim 34\text{—}35$ мас. %).

2. Замещение $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ сопровождается разупорядочением и уменьшением содержания серы в позиции $S2(0, 0, 0)$, что проявляется сначала в увеличении теплового фактора атома в этой позиции, а затем в уменьшении заселенности этой позиции. При полном замещении $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ в позиции $M2(x, 0, 0)$ атом серы в позиции $(0, 0, 0)$ практически отсутствует. В этом случае вокруг позиции $(0, 0, 0)$ образуется Ag -кластер в форме октаэдра с расстоянием $\text{Ag—Ag} = 0,2847$ нм. Каждый атом серебра связан лишь с двумя атомами серы, а весь кластер — с 12 такими атомами.

3. Образование Ag -кластера начинается при содержании серебра примерно 20 мас. %, т. е. более 0,5 атома серебра в позиции $M2$, и приводит к изменению поведения большинства структурных характеристик, в том числе и уменьшению параметра элементарной ячейки.

Полученные структурные данные могут быть полезны для систематики блеклых руд, базирующейся в настоящее время на суммарных изоморфных замещениях. Очевидно, что должны учитываться замещения в конкретных позициях структуры. Крайние члены этих рядов могут иметь собственные названия. Одним из таких рядов является ряд тетраэдрит — фрейбергит с замещением $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ в позиции $M2(x, 0, 0)$, для крайних членов которого могут быть предложены следующие кристаллохимические формулы:



Хотелось бы особо обратить внимание на то, что в данной работе рассмотрены особенности поведения структуры при замещениях $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ для ряда образцов, укладывающихся в рамки описанного поведения параметра a и приводящих к крайнему члену ряда при замещениях в одной позиции. Установленные в работах [6, 12] особенности параметра элементарной ячейки указывают на то, что возможны иные схемы изоморфных замещений с соответствующими изменениями структурных параметров, но это уже будут другие ряды блеклых руд.

1. Белов Н. В., Победимская Е. А. Ковеллин (клокнанит) — халькозин (акантит, штроемейрит, борнит) — блеклые руды // Кристаллография.—1968.—13, № 6.— С. 969—975.
2. Мозгова Н. Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей.—М.: Наука, 1985.—264 с.
3. Мозгова Н. Н., Целин А. И. Блеклые руды.—М.: Наука, 1983.—280 с.
4. Самусиков В. П., Зайкина Н. В., Лескова Н. В. Зависимость размера элементарной ячейки блеклых руд от концентрации серебра // Докл. АН СССР.—1988.—299, № 2.— С. 468—471.
5. Самусиков В. П., Лескова Н. В. Кристаллохимические и физико-химические факторы изоморфизма в блеклых рудах ряда тетраэдрит — фрейбергит // Топоминералогия и типоморфизм минералов.— Якутск: Б. и., 1988.— С. 124—136.
6. Спиридонов Э. М., Чвилева Т. Н., Качаловская В. М. О влиянии серебра на оптические свойства и параметры решетки блеклых руд // Докл. АН СССР.—1986.—289, № 2.— С. 482—487.
7. Aksehrud L. G., Grun Ju. N., Zavotti P. Yu. et al. CSD — universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment // Collect. Abstr. XII ECM, 1989.—3.— P. 155.
8. Charnock J. M., Garner C. D., Patrick R. A. D., Vengham D. J. Investigation into the Nature of Copper and Silver Sites in Argentinian Tetrahedrites Using EXAFS Spectroscopy // Phys. and Chem. Minerals.—1983.—15.— P. 296—299.
9. International Tables for X-Ray Crystallography.—Birmingham: Kynoch Press.—1976.—IV.— P. 72.
10. Jonson M. L., Burnham C. V. Crystal structure refinement of an arsenic — bearing argentinum tetrahedrite // Amer. Miner.—1985.—70, N 1/2.— P. 165—170.
11. Kalksopf R. Strukturverfeinerung des Freibergite // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.—1972.—18.— P. 147—155.
12. Patrick R. A., Hall A. J. Silver substitution into synthetic zink, cadmium, and iron tetrahedrites // Mineral. Mag.—1963.—47.— P. 441—451.
13. Peterson R. C., Miller I. Crystal structure and cation distribution of freibergite and tetrahedrite // Mineral. Mag.—1936.—59.— P. 717—721.
14. Riley J. F. The tetrahedrite — freibergite series, with references to the Mount Isa Pb—Zn—Ag orebody // Mineralium. Deposita.—1974.—9, N 2.— P. 117—124.
15. Rozhdestvenskaya I. V., Zayakina N. V., Samusikov V. P. Crystal structure variations in the tetrahedrite — freibergite series // Collect. Abstr. XII ECM, 1989.—2.— P. 145.
16. Walker N., Stuart D. An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects // Acta Crystallogr.—1983.—A39 p. 1.— P. 158—165.
17. Wuensch B. J. The crystal structure of tetrahedrite, $Cu_{12}S_{24}S_{13}$ // Kristallogr.—1964.—119.— P. 437—453.

Науч.-произв. об-ние «Буревестник», Санкт-Петербург
Якут. ин-т геол. наук. Сиб. отд-ния РАН, Якутск

Поступила 13.04.92

РЕЗЮМЕ. Уточнені кристалічні структури чотирьох зразків з ряду тетрадрит — фрейбергит, які вміщують 0,06, 2,18; 3,64; 5,82 атомів срібла на формульну одиницю. Встановлено, що атоми срібла заміщують атоми міді трьохкратнокоординованої позиції M2 та займають її майже повністю в зразку, який вміщує 5,82 атома срібла. Заміщення Ag→Cu супроводжується позиційним розупорядкуванням і зменшенням вмісту сірки в позиції S2 (0, 0, 0). При повному заміщенні Ag→Cu в позиції M2 атом сірки в позиції S2 практично відсутній, навкруги цієї позиції утворюється октаедричний Ag-кластер. Утворення Ag-кластера починається при вмісті срібла, яке перевищує три атоми на формулу, і супроводжується зміною майже всіх міжатомних відстаней та зменшенням параметрів елементарної комірки.

SUMMARY. Crystal structures of four samples from a series of tetrahedrite-freibergite, containing 0.06, 2.81, 3.64, 5.82 silver atoms per a formula unit have been refined. It is stated that silver atoms substitute copper atoms of three-fold-coordinated position M2 and occupy it almost completely in the sample containing 5.82 silver atom. Substitution of Ag→Cu is accompanied by position disordering and decrease of sulphur content in position S₂ (0, 0, 0). In the case of complete substitution of Ag→Cu in position M2 a sulphur atom in position S2 is practically absent, an octahedric Ag-cluster is formed around this position. The formation of Ag-cluster is initiated when silver content exceeds three atoms per a formula and is accompanied by a change in almost all interatom distances and by a decrease in elementary cell parameters.