

МОЗАИЧНОЕ СТРОЕНИЕ КУПЕРИТА

Рождествина В.И. (veronika@ascnet.ru), Удовенко А.А., Мудровская Н.В.
Амурское отделение. ИГиП ДВО РАН, ИХ ДВО РАН

MOSAIC STRUCTURE OF COOPERITE

Rozhdestvina V.I., Udovenko A.A., Mudrovskaya N.V.
Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch of RAS

Куперит редкий сульфидный минерал платины названный по имени Р. Купера, впервые описавшего этот минерал в 1928 году (Cooper, 1928). Расшифровку структуры куперита (PtS) и уточнения его формулы выполнены Баннистером и Хейем в 1932 году (Bannister, Hey, 1932). Ими установлено, что минерал кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 3.47$, $c = 6.10$ Å, пространственная группа $P4_2/mmc$ (№ 131). Для синтетического PtS по порошковым рентгенограммам определены $a = 3.4700$, $c = 6.1096$ Å, $Z=2$ (Berry, Thompson, 1962). Следует отметить, что на основе расчетных методов установлено аномальное поведение упругих свойств куперита (Marmier et al., 2010) и, по мнению авторов, это связано с тем, что реальная структура куперита менее симметрична, чем первоначально определенная.

Монокристаллы куперита отобраны из шлихов Юнско-Даньского узла Прихотской платиноносной провинции Маймаканской зоны Дальнего Востока. Проведенные ранее комплексные исследования монокристаллов выявили ряд особенностей в их тонком строении (Рождествина и др., 2008). Куперит установлен в виде призматических кристаллов и их обломков черного цвета. Отмечаются кристаллы буроватой окраски. Такие кристаллы характеризуются присутствием медьсодержащих включений, объемная доля которых иногда весьма существенна. Медь также образует поверхностные пленочные фазы. Кроме того, спорадически встречаются микрокристаллические агрегаты куперита, как самостоятельные зерна, так и в виде сульфидных оболочек вокруг зерен самородной платиной и Pt-Fe минералов, с которыми также он образует сростки, занимая подчиненное положение, развиваясь по периферии, или входит в них в виде микровключений. Обобщенная кристаллохимическая формула для исследованных образцов куперита – $Pt_{1-x}S_{1+x}$ ($-0.1 \geq x \leq +0.1$). Состав куперита отличается от стехиометрического дефицитом платины для одних образцов и избытком для других, отмечаются микропримеси Fe, Cu, Ni, Pd.

Рентгеноструктурный эксперимент выполнен на монокристалльном CCD дифрактометре Bruker SMART-1000. Сбор рентгеновских экспериментальных данных проводился при 297 °К с использованием $MoK\alpha$ - излучения ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -сканирование через 0.2° при трех φ – установках с $2\theta = -33$ и -65° на расстоянии от детектора 45 mm группами по 906 кадров с временем

экспозиции 20 sec на один кадр. Все рефлексы проиндцированы в соответствующих ячейках и проинтегрированы с помощью SMART и SAINT-Plus программ (Bruker, 1998). Структуры решены прямым методом и уточнены по F^2 полноматричным методом наименьших квадратов.

Дифракционная картина исследованных образцов характеризуется присутствием дополнительных рефлексов ($\leq 60 \sigma(I)$) удваивающих параметр структур, описанных в литературе (Bannister, Hey, 1932; Berry, Thompson, 1962). Согласно погасаниям отражений основным рефлексам соответствует пространственная группа симметрии $P4_2/mmc$ (№ 131). Но уточнение структуры по литературным данным дает высокие значения коэффициента экстинкции и фактора достоверности и нулевые значения тепловых параметров U_{ii} (0.00001) для атомов Pt и S. На электронной плотности четко проявляется остаточный пик высотой $48 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, отстоящий от атома платины на расстоянии 2.31 Å . Уточнение структуры с учетом этого пика в качестве атома серы (S2) значительно понижает R1 до 0.0735 для 211 /Fo/. Остальные параметры уточнения заметно не изменились, но на нулевой электронной плотности остаточные пики электронной плотности, претендующие на атомы, исчезли ($\Delta\rho_{\text{max}} = 5.6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). Атомы серы S1 и S2 в структуре статистически занимают две частные позиции $(0,0, \frac{1}{4})$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ с заселенностью 0.051(0) и 0.074(0). Суммарный мотив структуры следует рассматривать как наложение мотивов от двух доменов, ячейки которых параллельно смещены по всем трем осям относительно друг друга на величину $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$.

Учет слабых рефлексов отвечает пространственной группе $I4/mmm$ (№ 139). И в этой большой ячейке находятся два независимых атома серы, которые с заселенностью 0.277(2) и 0.223(2) статистически занимают две частные позиции. Структурные мотивы большой и малой ячеек тождественны. Структуру в группе $I4/mmm$ также следует рассматривать как наложение мотивов от двух доменов, раздвинутых на $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0]$. Параметры уточнения структуры: R1=0.0899 для 384 /Fo/, EXTI = 1019.7. Тепловые параметры атомов также занижены.

Дифракционная рентгеновская картина обратной решетки от тонких пластинок, полученных в результате случайных сколов монокристаллов ($d \leq 0.03 \text{ мм}$), наблюдаемая RLatt программой, внешне не отличается от объемных кристаллов. На ней также присутствует небольшое количество слабых рефлексов ($< 40 \sigma(I)$), но уточнение структуры в пространственной группе, которая однозначно определяется по основным рефлексам, дает хорошие результаты. Тепловые параметры атомов имеют разумные величины, а фактор достоверности структуры снижается.

В результате проведенных исследований установлено, что кристаллы куперита состоят из доменов, интенсивности отражений от которых накладываются, а результирующие интенсивности не соответствуют отражениям от монокристалла. При исследовании тонких пластинок, получаемых в результате сколов минерала по плоскостям спайности, интенсивность дополнительных рефлексов существенно снижается, в результате получается картина, характерная для монокристалла.

Подтверждение мозаичности строения являются и электронно-микроскопические исследования. Кристаллы куперита имеют двухкомпонентное двойниковое строение. Соотношение компонент двойника близко 0.5 : 0.5. Элементарные ячейки двойников А и В параллельно раздвинуты между собой на $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$. Структура куперита модулирована, вектор модуляции имеет вид $\frac{1}{2} \mathbf{a}^* + \frac{1}{2} \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$. Немодулированная идеализированная структура соответствует структуре куперита, описанной в литературе.

Cooper R.A. A New Platinum Mineral in the Rustenburg Norites // J. Chem. Metall. Mineral. Soc. South Africa. 1928. Vol. 28. 281-283.

Bannister F.A., Hey M.H. Determination of Minerals in Platinum Concentrates from the Transvaal by X-Ray Methods. // Mineral. Mag. 1932. Vol. 28. p. 188-206.

Berry L.G., Thompson R.M. X-ray Powder Data for Ore Minerals: the Peacock Atlas. // Geol. Soc. Am. Mem. 1962. 85. p.71.

Marmier A, Ntoahae PS, Ngoepe PE, Pettifor DG, Parker SC. Negative compressibility in platinum sulfide using density-functional theory // Journal: Physical Review B - PHYS REV B. 2010. vol. 81, no. 17, article no. 172102.

Рождествина В.И., Иванов А.В., Заремба М.А., Анцуткин О.Н., Форилинг В. Монокристаллический куперит (PtS): кристаллохимические особенности, ЭПР и ЯМР ¹⁹⁵Pt спектроскопия // Кристаллография. 2008. т. 53, №3. с. 423-430.