

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БЕТЕХТИНИТЕ: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ

С.В. Кривовичев, В.Н. Яковенчук*

Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

* Центр наноматериаловедения, КНЦ РАН, 184200, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14, Россия

Кристаллическая структура бетехтинита из Джезказганского рудного месторождения (Казахстан) уточнена до $R_1 = 0.047$ по 1321 независимым рефлексам. Минерал принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа $Immm$, $a = 3.9047(6)$, $b = 14.796(2)$, $c = 22.731(3)$ Å, $V = 1313.3(3)$ Å³. В сравнении с предыдущими структурными исследованиями уточнение структуры позволило выявить пять дополнительных частично заселенных позиций Cu. Всего кристаллическая структура содержит одну позицию Pb и тринадцать позиций Cu. Атом Pb находится в семерной координации. Координационные геометрии меди различны: позиции Cu1, Cu2, Cu3, Cu6, Cu7, Cu8 и Cu9 имеют тетраэдрическую координацию, тогда как позиции Cu4, Cu5, Cu10, Cu11 и Cu13 окружены тремя атомами серы. Позиция Cu12 координирована двумя атомами S с образованием гантельной конфигурации CuS₂. Кристаллическая структура бетехтинита состоит из сложных Pb-Cu-сульфидных стержней, вытянутых параллельно оси a . Стержни имеют ромбическое сечение с размерами вдоль диагоналей $11 \cdot 16$ Å². Ядро стержней составляют колонки из тетраэдров CuS₄, которые можно рассматривать как модули, вырезанные из структуры флюорита CaF₂. Колонки инкрустированы треугольниками Cu4S₃ и Cu5S₃, а также атомами Pb, что приводит к образованию стержней состава [Pb₂Cu₁₆S₁₅], связанных вдоль оси b через атомы S6. Слабозаселенные позиции меди находятся в пространстве между стержнями. Кристаллохимическая формула изученного образца бетехтинита может быть представлена как Pb₂Cu_{22.18}Fe_{1.04}S₁₅, что находится в полном согласии с химическими анализами минерала и расходится с предложенной ранее формулой Pb₂(Cu, Fe)₂₁S₁₅. Общая кристаллохимическая формула минерала может быть записана как Pb₂(Cu, Fe)₂₂₋₂₄S₁₅. Параметры информационной сложности кристаллической структуры бетехтинита равны следующим величинам: $I_G = 3.696$ бит/ат. и $I_{G, total} = 144.131$ бит/яч. Распад бетехтинита при температурах выше 150 °C, приводящий к образованию смеси галенита (PbS, $I_G = 1.000$ бит/ат.; $I_{G, total} = 2.000$ бит/яч.) и халькозина (Cu₂S, $I_G = 1.500$ бит/ат.; $I_{G, total} = 12.000$ бит/яч.), сопровождается понижением структурной сложности и повышением конфигурационной энтропии системы.

Бетехтинит, кристаллическая структура, сульфид, медь, Джезказган, Казахстан.

NEW DATA ON BETEKHTINITE: REFINEMENT OF CRYSTAL STRUCTURE AND REVISION OF CHEMICAL FORMULA

S.V. Krivovichev and V.N. Yakovenchuk

The crystal structure of betekhtinite from the Dzhzhkazgan copper ore deposit, Kazakhstan, has been refined to $R_1 = 0.047$ for 1321 unique observed reflections. The mineral is orthorhombic, $Immm$, $a = 3.9047(6)$, $b = 14.796(2)$, and $c = 22.731(3)$ Å, and $V = 1313.3(3)$ Å³. The structure refinement revealed five additional partially occupied Cu sites compared to the previous structural study. The structure contains one Pb and thirteen Cu sites. The coordination of the Pb site is sevenfold. Coordination geometries of the Cu sites are variable: The Cu1, Cu2, Cu3, Cu6, Cu7, Cu8, and Cu9 sites are tetrahedrally coordinated, whereas Cu4, Cu5, Cu10, Cu11, and Cu13 have a triangular coordination. The Cu12 site is coordinated by two S atoms to form a CuS₂ dumbell. The crystal structure of betekhtinite is based upon complex Pb-Cu sulfide rods running parallel to the a axis. The rods have a rhombus-like cross section with lateral dimensions of *ca.* $11 \cdot 16$ Å². The core of the rod is composed from the CuS₄ tetrahedra and may be considered a module extracted from the archetype structure of fluorite, CaF₂. The tetrahedral columns are further incrustated by the Cu4S₃ and Cu5S₃ triangles and Pb atoms to form the [Pb₂Cu₁₆S₁₅] rods, which are linked to each other along the b axis via S6 atoms. The low-occupied Cu sites are located in between the rods. The structural formula determined on the basis of the crystal-structure refinement can be written as Pb₂Cu_{22.18}Fe_{1.04}S₁₅, which is in agreement with the chemical analyses of betekhtinite and disagrees notably with the formula Pb₂(Cu, Fe)₂₁S₁₅, suggested by Dornberger-Schiff and Höhne. The general crystal chemical formula of betekhtinite can be written as Pb₂(Cu, Fe)₂₂₋₂₄S₁₅. Information-based structural complexity parameters for betekhtinite are: $I_G = 3.696$ bits/atom and $I_{G, total} = 144.131$ bits/cell. Decomposition of betekhtinite into a mixture of galena (PbS; $I_G = 1.000$ bits/atom; $I_{G, total} = 2.000$ bits/cell) and chalcocite (Cu₂S; $I_G = 1.500$ bits/atom; $I_{G, total} = 12.000$ bits/cell) at temperatures above 150 °C is associated with the loss of structural complexity and the rise of configurational entropy of the system.

Betekhtinite, crystal structure, sulfide, copper, Dzhzhkazgan, Kazakhstan

Таблица 1.

**Катионный состав бетехтинита из разных месторождений
(рассчитанный в атомах на формульную единицу на 15 атомов S)**

Месторождение	Pb	Cu	Fe	Ag	Si	Zn	Источник
Мансфельд, Германия	2.00	22.49	1.15	—	—	—	[Шюллер, Хёне, 1960]
Иошино, Япония	2.02	22.67	1.06	—	—	—	[Imai, Ogawa, 1976]
Лайелл, Тасмания	1.95	21.68	1.13	—	—	—	[Markham, Ottemann, 1968]
Радка, Болгария	1.98	21.64	0.98	0.02	—	—	[Kouzmanov, 2004]
»	2.01	21.71	0.68	—	—	—	[Цонев и др., 1970]
Буланчак, Турция	2.11	22.73	1.05	—	—	—	[Akinci, 1970]
Джезказган, Казахстан	2.01	22.11	1.20	0.17	—	—	[Муканов и др., 1960]
»	1.97	22.41	1.02	—	0.02	0.01	RRUFF [Lafuente et al., 2015]

ВВЕДЕНИЕ

Бетехтинит — сложный сульфид меди и свинца — был впервые описан А. Шюллером и Е. Вольманном [Schüller, Wohlmann, 1955] в медистых сланцах Мансфельда (Германия). Минерал был назван в честь выдающегося советского минералога и петролога Анатолия Георгиевича Бетехтина (1897–1962). Первоначально химическая формула мансфельдского бетехтинита была определена как $Pb(Cu, Fe)_{11}S_6$ или $(Pb, Fe)Cu_{10}S_6$. К. Донбергер-Шифф и Е. Хёне [Dornberger-Schiff, Höhne, 1959] решили кристаллическую структуру минерала и уточнили ее до кристаллографических факторов сходимости R , равных 0.165 для 220 рефлексов типа $0kl$ и 0.20 для 190 рефлексов типа $1kl$. Решение структуры показало наличие в минерале одной позиции свинца и восьми позиций меди, из которых три — Cu6, Cu7 и Cu8 — оказались заполненными лишь частично с заселенностями, равными 50, 50 и 33 % соответственно. Также было выяснено, что кроме позиций Cu4 и Cu5 все атомы меди в структуре тетраэдрически координированы атомами серы, а атомы Cu4 и Cu5 имеют координационное число 3 и образуют практически плоские треугольники CuS_3 . Структурное исследование позволило К. Донбергер-Шиффу и Е. Хёне уточнить химическую формулу бетехтинита как $Pb_2(Cu, Fe)_{21}S_{15}$. Более поздние химические анализы мансфельдских образцов оказались в общем согласии с данными [Шюллер, Хёне, 1960].

Т.А. Сатпаева [1959] и К.М. Муканов с соавторами [1960] сообщили о находке бетехтинита в медных рудах Джезказганского месторождения в Казахстане, где минерал был обнаружен в виде субпараллельных сростаний черных игольчатых кристаллов с сильным металлическим блеском. Химический состав и физические свойства джезказганского бетехтинита практически полностью совпали с таковыми для мансфельдских находок, описанных А. Шюллером и Е. Вольманном [Schüller, Wohlmann, 1955]. Позднее бетехтинит был описан во многих месторождениях мира, включая гору Лайелл (Тасмания) [Markham, Ottemann, 1968], Урупское месторождение (Северный Кавказ, Россия) [Качаловская, Хромова, 1970], Радка (Болгария) [Цонев и др., 1970, Kouzmanov, 2004], медный рудник Ла Леона (Аргентина) [Honnorez-Guerstein, 1971], Цумеб (Намибия) [Geier, Ottemann, 1973], Буланчак (Турция) [Akinci, 1976], Оденвальд (Германия) [Fettl,

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры бетехтинита

Параметр	Значение
Кристаллографические данные	
Температура, К	293
Излучение, длина волны, Å	MoK_{α} , 0.71073
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	$Immm$
Параметры эл. ячейки a, b, c , Å	3.9047 (6), 14.796 (2), 22.731 (3)
Объем эл. яч., Å ³	1313.3 (3)
Z	2
Плотность, г/см ³	5.975
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	32.027
Размеры кристалла, мм ³	0.06·0.12·0.22
Сбор данных	
Интервал углов Θ , град.	1.64–35.84
Пределы значений h, k, l	–6 → 6, –21 → 24, –37 → 37
Всего рефлексов	11159
Независимых рефлексов (R_{int})	1752 (0.033)
Независимых рефлексов с $F > 4\sigma(F)$	1321
Уточнение структуры	
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Весовые коэффициенты a, b	0.0760, 41.3949
Данные/ограничения/параметры	1752/0/123
$R_1 [F > 4\sigma(F)]$, $wR_2 [F > 4\sigma(F)]$	0.047, 0.072
R_1, wR_2 для всех рефлексов	0.118, 0.138
S	0.926
$\rho_{min}, e \text{ Å}^{-3}$	2.625, –4.019

1978]. Авторы работы [Imai, Ogawa, 1976] обнаружили бетехтинит в руднике Иошино (префектура Ямагата, Япония) и определили его химическую формулу как $Pb_{2.02}(Cu_{22.67}Fe_{1.06})S_{15}$ или $Pb_{0.94}(Cu_{10.58}Fe_{0.49})S_7$, рассчитанную на 15 или 7 атомов S соответственно. Они также отметили, что первая формула существенно отличается от идеальной формулы $Pb_2(Cu, Fe)_{21}S_{15}$, предложенной в работе [Dornberger-Schiff, Höhne, 1959]. Так, количество катионов (Cu+Fe) оказалось выше 21, что противоречит данным рентгеноструктурного анализа. В табл. 1 собраны эмпирические формулы бетехтинита из различных месторождений, включая последние по времени анализы джезказганских образцов, содержащиеся в минералогической базе данных RRUFF [Lafuente et al., 2015]. Н. Имаи и К. Огава отметили, что для разрешения вопроса необходимо провести повторное исследование кристаллической структуры минерала, что и является предметом данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл бетехтинита из Джезказганского месторождения был закреплен на стеклянной игле при помощи эпоксидной смолы. Более полусферы рентген-дифракционных данных было собрано с использованием монокристалльного дифрактометра Bruker APEX CCD (условия съемки: MoK_α излучение, напряжение на трубке 50 кВ, сила тока 40 мА, шаг сканирования 0.5° по оси ω , экспозиция 20 с). Данные были проинтегрированы и поправка на поглощение была введена с использованием модели мультисканирования при помощи программ APEX и SADABS. Полученные параметры элементарной ячейки (табл. 2) оказались в хорошем соответствии с определенными в работе [Dornberger-Schiff, Höhne, 1959]. В качестве первоначальной модели были использованы атомные координаты, найденные К. Дорнбергер-Шиффом и Е. Хёне, что привело к значению кристаллографического фактора сходимости $R_1 \sim 0.11$. Для структурных расчетов использовался пакет кристаллографических программ SHELX [Sheldrick, 2008]. Анализ разностных Фурье-синтезов электронной плотности позволил выявить пять дополнительных частично заселенных позиций атомов меди, находящихся между свинец-медь-сульфидными стержнями (см. ниже). Добавление этих позиций к структурной модели понизило фактор сходимости R_1 до 0.05. Для того, чтобы локализовать позиции Fe в кристаллической структуре минерала, были уточнены факторы заселенности всех позиций меди, в результате чего Fe было помещено в позицию Cu2, заселенность которой удалось определить как $Fe_{0.52}Cu_{0.48}$. Вместе с тем сделать окончательное заключение о локализации Fe именно в этой позиции не представляется возможным, так как все полностью

Таблица 3. Атомные координаты, заселенности и параметры атомных смещений (\AA^2) для бетехтинита

Атом	Заселенность	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	Pb	0	0.14771(4)	0	0.03236(18)	0.0303(3)	0.0334(3)	0.0334(3)	0	0	0
Cu1	Cu	½	0.36505(8)	0.06540(6)	0.0303(3)	0.0264(5)	0.0252(5)	0.0393(7)	-0.0001(4)	0	0
Cu2	$Fe_{0.52}$ $Cu_{0.48}$	0	½	0.06095(7)	0.0222(5)	0.0150(7)	0.0294(9)	0.0221(7)	0	0	0
Cu3	Cu	0	½	0.18590(10)	0.0397(5)	0.0150(7)	0.0294(9)	0.0221(7)	0	0	0
Cu4	Cu	0	0.26570(13)	0.13946(7)	0.0439(4)	0.0523(12)	0.0294(9)	0.0374(10)	0	0	0
Cu5	$Cu_{0.70}$	½	0.4076(7)	0.2654(5)	0.0402(15)	0.0327(7)	0.0585(9)	0.0406(8)	-0.0048(7)	0	0
Cu6	$Cu_{0.39}$	0	0.2544(5)	0.2940(2)	0.0472(19)	0.0334(13)	0.050(3)	0.037(3)	-0.008(2)	0	0
Cu7	$Cu_{0.28}$	½	-0.0543(18)	-0.0976(5)	0.044(3)	0.053(3)	0.053(4)	0.035(2)	0.018(2)	0	0
Cu8	$Cu_{0.27}$	0	0.3703(16)	0.3246(8)	0.096(8)	0.044(4)	0.048(11)	0.040(5)	-0.004(3)	0	0
Cu9	$Cu_{0.32}$	0	0.4021(11)	0.3470(10)	0.065(5)	0.20(3)	0.046(10)	0.045(7)	0.023(6)	0	0
Cu10	$Cu_{0.43}$	½	0	-0.0991(3)	0.09(5)	0.048(4)	0.055(6)	0.091(10)	0.036(6)	0	0
Cu11	$Cu_{0.20}$	0	0.2281(8)	0.2673(6)	0.050(2)	0.051(4)	0.19(14)	0.024(3)	0	0	0
Cu12	$Cu_{0.24}$	0	0.329(3)	0.3149(11)	0.083(16)	0.044(4)	0.059(6)	0.046(5)	0.018(5)	0	0
Cu13	$Cu_{0.10}$	-0.563(9)	0.4065(19)	0.2733(15)	0.057(7)	0.049(6)	0.14(4)	0.065(12)	0.076(19)	0	0
S1	S	½	0.21685(15)	0.09520(10)	0.0244(4)	0.11(2)	0.030(8)	0.029(8)	0.006(6)	-0.031(12)	-0.040(11)
S2	S	0	0.3731(2)	0	0.0181(5)	0.0188(8)	0.0242(9)	0.0301(10)	0.0030(8)	0	0
S3	S	½	½	0.11771(12)	0.0194(5)	0.0133(9)	0.0221(11)	0.0190(11)	0	0	0
S4	S	0	0.35705(16)	0.22060(11)	0.0262(4)	0.0154(10)	0.0251(12)	0.0176(11)	0	0	0
S5	S	½	½	0.34738(15)	0.0260(6)	0.0215(9)	0.0278(10)	0.0293(10)	0.0061(8)	0	0
S6	S	½	0	0	0.0194(7)	0.0215(12)	0.0312(15)	0.0253(13)	0	0	0

Таблица 4. Избранные длины связей (Å) в кристаллической структуре бетехтинита

Pb-S6	2.9306(5) 2x	Cu5-S5	2.311(12)	Cu10-S6	2.254(7)
Pb-S1	3.0888(19) 4x	Cu5-S4	2.325(6) 2x	Cu10-S5	2.300(4) 2x
Pb-S2	3.335(2)	<Cu5-S>	2.320	<Cu10-S>	2.285
<Pb-S>	3.079				
Cu1-S1	2.295(3)	Cu6-S4	2.256(5)	Cu11-S4	2.183(10)
Cu1-S3	2.324(2)	Cu6-S1	2.555(6)	Cu11-S4	2.340(6) 2x
Cu1-S2	2.4568(9) 2x	Cu6-S4	2.577(6) 2x	<Cu11-S>	2.288
<Cu1-S>	2.383	<Cu6-S>	2.463		
Cu2-S2	2.333(3) 2x	Cu7-S6	2.359(7)	Cu12-S1	2.151(13)
Cu2-S3	2.3401(18) 2x	Cu7-S1	2.41(3)	Cu12-S4	2.184(17)
<Cu2-S>	2.337	Cu7-S5	2.454(14) 2x	<Cu12-S>	2.168
		<Cu7-S>	2.419		
Cu3-S4	2.257(2) 2x	Cu8-S1	2.233(15)	Cu13-S5	2.19(4)
Cu3-S3	2.493(2) 2x	Cu8-S4	2.373(19)	Cu13-S4	2.21(4)
<Cu3-S>	2.375	Cu8-S5	2.786(19)	Cu13-S4	2.61(3)
		<Cu8-S>	2.545	<Cu13-S>	2.34
Cu4-S4	2.287(3)	Cu9-S1	2.195(8)		
Cu4-S1	2.3122(16) 2x	Cu9-S5	2.431(10) 2x		
<Cu4-S>	2.304	Cu9-S4	2.950(10)		
		<Cu9-S>	2.502		

заселенные позиции Cu находятся в координационных полиэдрах, типичных для сульфидов как Cu, так и Fe. Таким образом, отнесение всех атомов Fe в структуре исключительно к позиции Cu₂ является, скорее, рабочей гипотезой, чем полноценным выводом. Окончательное уточнение включало позиционные параметры и параметры смещения всех атомов (табл. 3). Избранные межатомные расстояния приведены в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Координация катионов. Кристаллическая структура бетехтинита содержит одну позицию Pb и тринадцать позиций Cu (рис. 1). Координационное число атома Pb равно семи; его координационный полиэдр состоит из шести связей Pb-S с длинами 2.931—3.089 Å, направленных к вершинам тригональной призмы PbS₆, одна из боковых граней которой накрыта позицией S2, образующим связь Pb-S2 длиной 3.335 Å. Координационно-геометрические параметры позиций меди отличаются разнообразием. Всего в структуре четыре полностью заселенных позиции, из которых три — Cu1, Cu2 и Cu3 — имеют тетраэдрическую координацию с вариациями длин связей Cu-S в пределах от 2.257 до 2.493 Å, тогда как атом Cu4 находится в центре практически плоского треугольника S₃, образуя три связи Cu4-S с длинами в пределах 2.287—2.312 Å. Все остальные позиции Cu заселены не полностью, и их координационные полиэдры существенно искажены по сравнению с аналогичными полиэдрами для бездефектных структур. Атомы Cu6, Cu7, Cu8 и Cu9 координированы тетраэдрически; позиции Cu5, Cu10, Cu11 и Cu13 находятся в треугольной координации. Атом Cu12 координирован двумя атомами S с образованием гантельной конфигурации CuS₂. Степень искажения координационных полиэдров меди в существенной мере зависит от степени заполнения соответствующих позиций.

Описание структуры. Кристаллическая структура бетехтинита состоит из сложных Pb-Cu-сульфидных стержней, вытянутых вдоль оси *a* (рис. 2). Стержни имеют ромбовидное сечение с размерами 11·16 Å². Конструкция стержней изображена схематически на рис. 3. Основным элементом стержня является однозвенная простая цепочка из связанных вершинами тетраэдров CuS₄ (рис. 3, а). Две однозвенные цепочки, состоящие из полиэдров Cu₂S₄, связываются в двойные цепочки путем обобществления ребер тетраэдров соседних цепочек (см. рис. 3, б). Двойные цепочки окружены четырьмя однозвенными цепочками, состоящими из тетраэдров Cu1S₄, в результате чего образуются ромбовидные стержни, связанные друг с другом двойными колонками PbS₇ призм (см. рис. 3, в; 4). Присоединение к колонкам двух дополнительных однозвенных цепочек из тетраэдров Cu3S₄ завершает образование одномерного тетраэдрического ядра сульфидных стержней. Это ядро может рассматриваться как модуль, вырезанный из кристаллической структуры флюорита CaF₂, если последняя представлена в «антифлюоритовом» аспекте как состоящая из объединенных ребрами тетраэдров FCa₄. Для вырезки тетра-

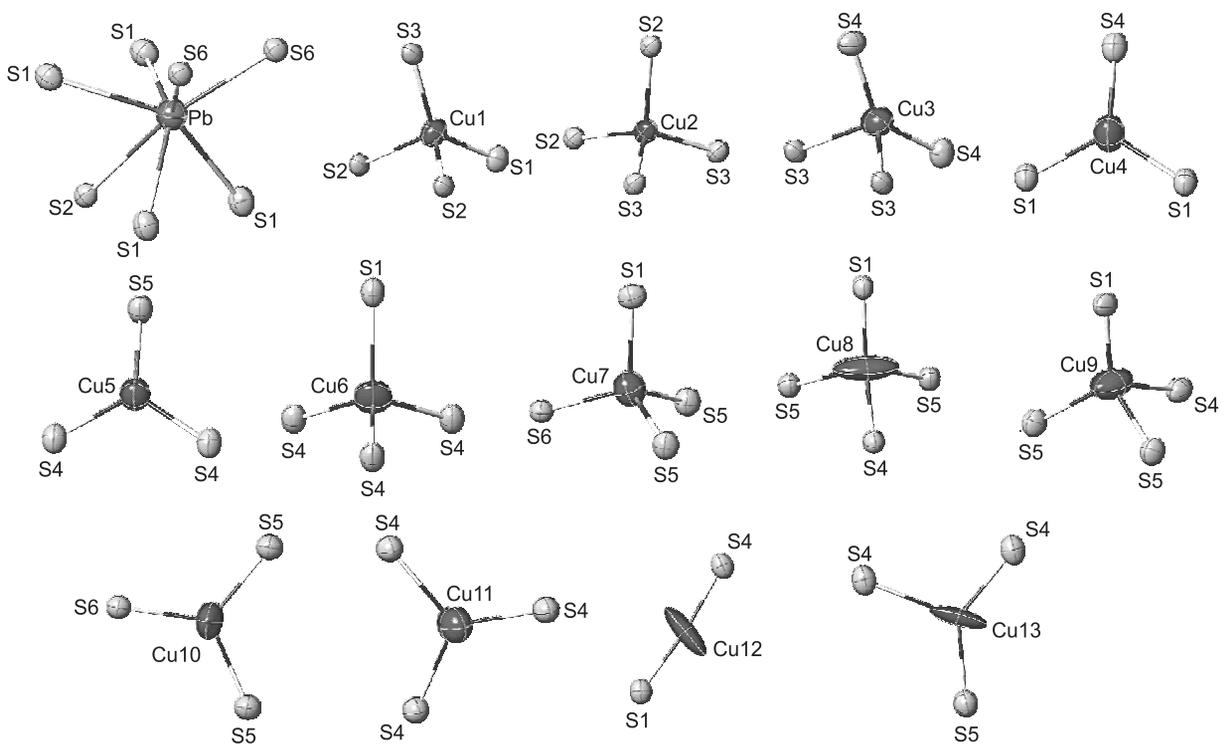


Рис. 1. Координация катионов в кристаллической структуре бетехтинита.

Эллипсоиды атомных смещений изображены на уровне вероятности 75 %.

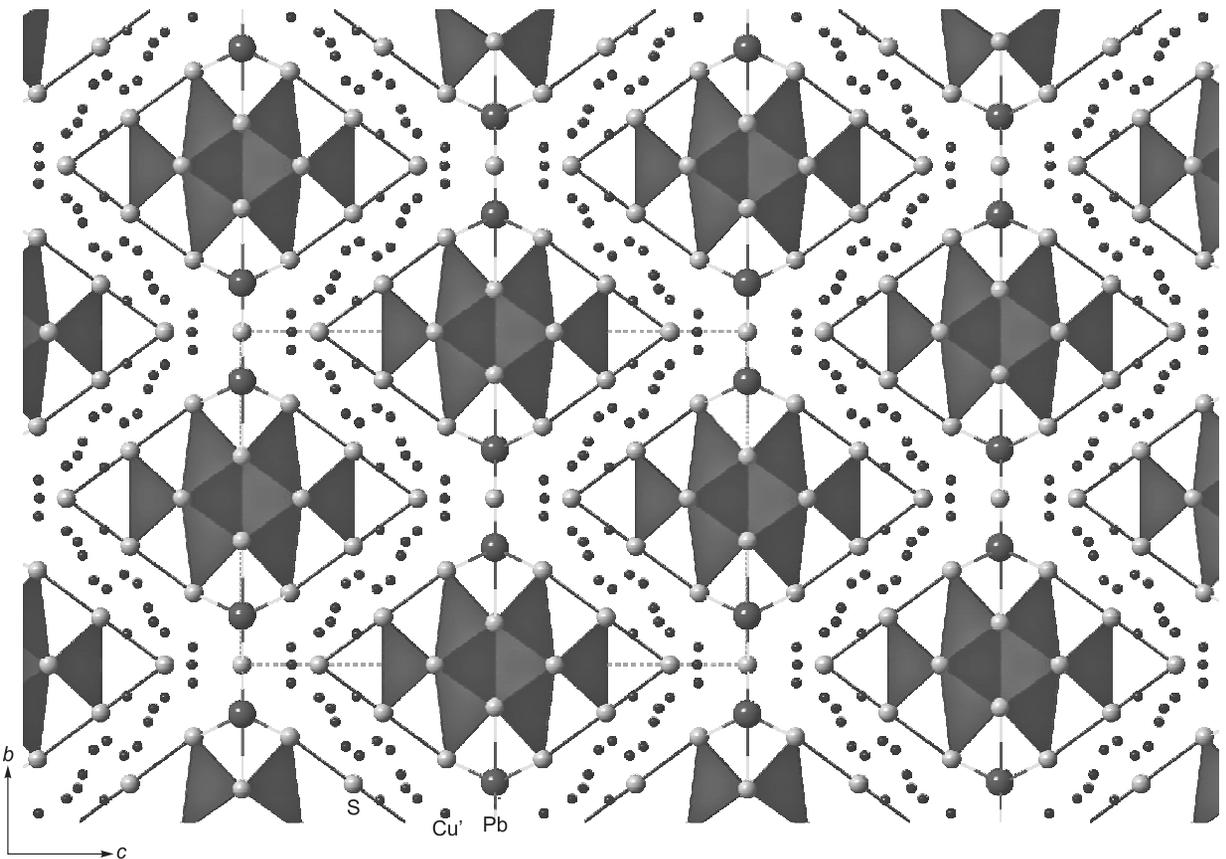


Рис. 2. Кристаллическая структура бетехтинита в проекции вдоль оси *a*.

Затемненные проекции тетраэдров CuS_4 для позиций Cu1, Cu2, Cu3 и линейные проекции треугольников Cu_4S_3 , Cu_5S_3 представляют основу Pb-Cu-сульфидных стержней; координационные полиэдры атомов Pb и атомов Cu6—Cu13 не показаны.

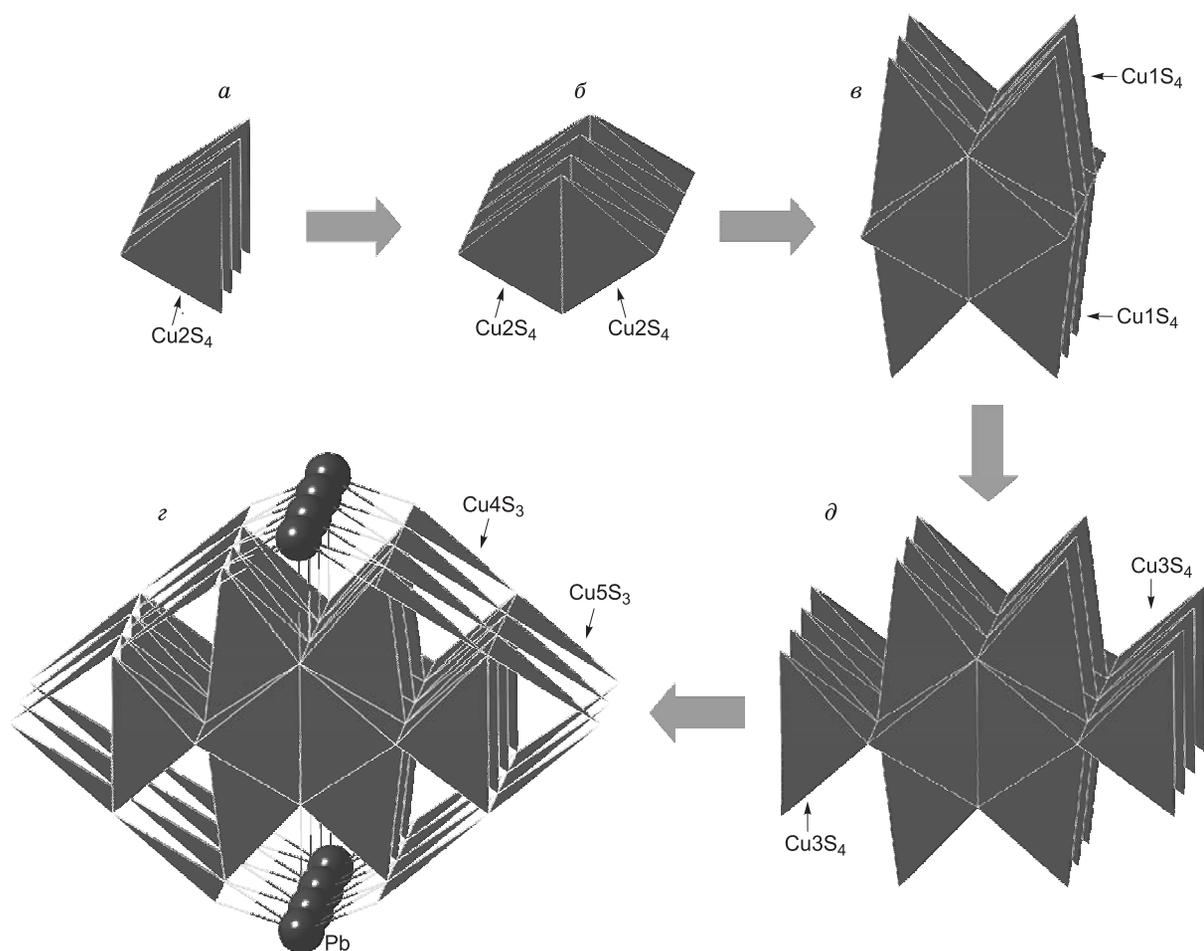


Рис. 3. Последовательная конструкция Pb-Cu-сульфидных стержней в кристаллической структуре бетехтинита.

a—d — пояснения см. в тексте.

эдрического модуля флюоритовый каркас необходимо разрезать вдоль направления $[101]$. Таким образом, в терминах модульного подхода кристаллическая структура бетехтинита может рассматриваться как производная от флюорита, который является ее структурным архетипом [Makovicky, 1997; Ferraris et al., 2004]. Тетраэдрические колонки инкрустированы треугольными группами Cu_4S_3 и Cu_5S_3 , а также атомами Pb с образованием стержней $[\text{Pb}_2\text{Cu}_{16}\text{S}_{15}]$ (см. рис. 3, *z*), связанных друг другом вдоль оси b через атомы S_6 (см. рис. 2). Слабозаселенные позиции Cu находятся в пространстве между стержнями. Эллипсоиды их атомных смещений достаточно сильно вытянуты (см. рис. 1), что указывает, по крайней мере, на частичную мобильность ионов Cu^+ .

Кристаллохимическая формула. Структурная формула, определенная на основе уточнения кристаллической структуры, может быть записана как $\text{Pb}_2\text{Cu}_{22.18}\text{Fe}_{1.04}\text{S}_{15}$, что находится в хорошем согласии с химическими данными, приведенными в табл. 1 (можно, в частности, отметить формулы $\text{Pb}_{2.01}\text{Cu}_{22.11}\text{Fe}_{1.20}\text{Ag}_{0.17}\text{S}_{15}$ и $\text{Pb}_{1.97}\text{Cu}_{22.41}\text{Fe}_{1.02}\text{Si}_{0.02}\text{Zn}_{0.01}\text{S}_{15}$, определенные для джезказганских образцов К.М. Мукановым с соавторами [1960] и авторами базы данных RRUFF [Lafuente et al., 2015] соответственно). С другой стороны, полученная структурная формула существенно отличается от идеальной формулы $\text{Pb}_2(\text{Cu}, \text{Fe})_{21}\text{S}_{15}$, предложенной в работе [Dornberger-Schiff, Höhne, 1959]. В частности, сумма катионов ($\text{Cu}+\text{Fe}$) равна 23.22, что значительно превосходит значение 21, предложенное К. Дорнбергер-Шиффом и Е. Хёне. Полученное расхождение структурных формул объясняется локализацией в нашем структурном уточнении дополнительных позиций меди, аккумулирующих ее избыток в структуре. Предсказать минимально и максимально возможные количества катионов ($\text{Cu}+\text{Fe}$) в кристаллической структуре бетехтинита представляется трудновыполнимой задачей. Согласно данным, приведенным в табл. 1, это количество находится в пределах 22—24 атомов на формульную единицу. Принимая во внимание достаточно неопределенное распределение атомов Fe по позициям меди, наиболее разумная общая кристаллохимическая формула бетехтинита может быть записана как $\text{Pb}_2(\text{Cu}, \text{Fe})_{22-24}\text{S}_{15}$.

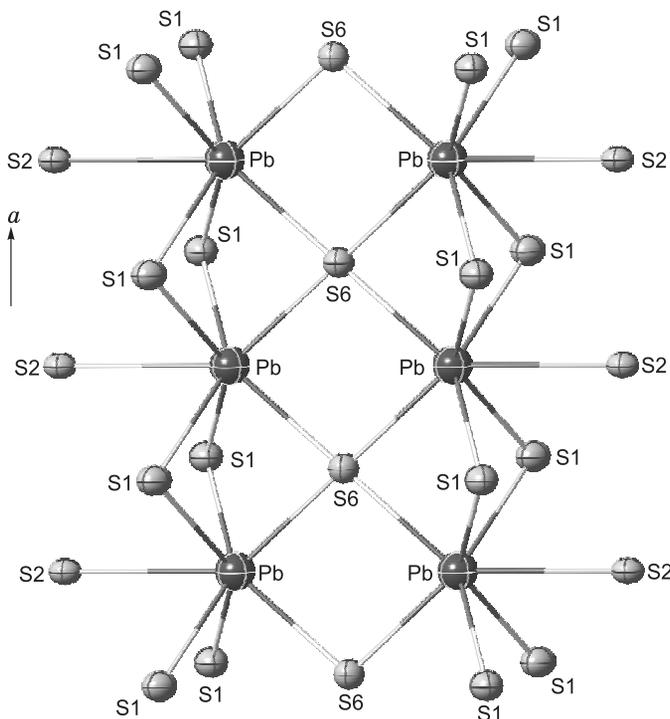


Рис. 4. Двойные колонки из призм PbS7 в кристаллической структуре бетехтинита.

ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие в кристаллической структуре бетехтинита частично заселенных позиций меди, расположенных между Pb-Cu-сульфидными стержнями, предполагает наличие у минерала ионопроводящих свойств с катионами Cu^+ , играющими роль переносчиков заряда. Материалы с похожей структурной архитектурой и высокой мобильностью ионов Cu^+ были недавно описаны в работах [Heerwig et al., 2011, 2012].

Авторы работ [Славская и др., 1963; Craig, Kullerud, 1968] показали, что бетехтинит является низкотемпературным минералом и неустойчив в системе Cu—Pb—S при

температурах выше 150—200 °С, при которых бетехтинит распадается, образуя смесь галенита и халькозина, формирующих симплектические текстуры [Kouzmanov, 2004].

Высокотемпературный распад минерала на две кристаллические фазы может быть рассмотрен с точки зрения понятия структурной сложности, близкого к понятию конфигурационной энтропии [Krivovichev, 2012, 2013, 2016]. В рамках этого подхода сложность кристаллической структуры можно оценить как количество шенноновской информации, измеряемой в битах (от англ. binary digits) на атом (I_G , бит/ат.) и элементарную ячейку ($I_{G,\text{total}}$, бит/яч.) соответственно. Количество шенноновской информации отражает разнообразие и соотношение различных позиций в элементарной ячейке кристаллической структуры. Расчет этих параметров проводится по следующим формулам:

$$I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \lg_2 p_i \text{ (бит/ат.)}, \quad (1)$$

$$I_{G,\text{total}} = -v I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \lg_2 p_i \text{ (бит/яч.)}, \quad (2)$$

где k — число различных правильных систем точек (независимых атомных позиций) в структуре, а p_i — нормализованная вероятность случайного обнаружения в ячейке атома из i -й правильной системы, рассчитываемая по формуле:

$$p_i = m_i / v, \quad (3)$$

где m_i — кратность данной правильной системы точек (т. е. число точек этой системы на приведенную элементарную ячейку), а v — полное число атомов в приведенной ячейке.

Параметры сложности кристаллической структуры бетехтинита, рассчитанные по уравнениям (1)—(3), равны: $I_G = 3.696$ бит/ат. и $I_{G,\text{total}} = 144.131$ бит/яч. При повышении температуры бетехтинит распадается на галенит (PbS , $I_G = 1.000$ бит/ат., $I_{G,\text{total}} = 2.000$ бит/яч.) и халькозин (Cu_2S , $I_G = 1.500$ бит/ат.; $I_{G,\text{total}} = 12.000$ бит/яч. для модификации, устойчивой в температурном интервале 105—457 °С [Cava et al., 1981]). Таким образом, при распаде бетехтинита с повышением температуры полная структурная сложность системы понижается, что соответствует повышению конфигурационной энтропии. Такое поведение хорошо согласуется с общим принципом, согласно которому повышение температуры сопровождается повышением энтропии (сложность является переменной, обратной энтропии: менее сложные системы обладают более высокой конфигурационной энтропией).

Структурные исследования проводились в Ресурсном центре рентген-дифракционных методов исследования СПбГУ. Авторы благодарны С.В. Борисову и Ю.В. Сереткину за полезные замечания и рекомендации по тексту статьи.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (14-17-00071).

ЛИТЕРАТУРА

Качаловская В.М., Хромова М.М. Бетехтинит, гессит и штрмейерит в борнитовых рудах Урупского месторождения // Геология рудных месторождений, 1970, т. 12, с. 93—97.

Муканов К.М., Наркелюн Л.Ф., Яковлевская Т.А. О находке бетехтинита на Джекказганском месторождении // Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 404—407.

Сатпаева Т.А. Бетехтинит из рудного месторождения Джекказган // Изв. АН Каз. ССР. Сер. геол., 1959, с. 96—103.

Славская А.И., Рудниченко В.Е., Богословская Е.И. О разложении бетехтинита при нагревании // Геология рудных месторождений, 1963, т. 5, с. 97—100.

Цонев Д., Бонев И., Терзиев Г. Бетехтинит из месторождения Радка // Изв. Геологического института Болгарской АН. Сер. геохим., минерал., петрогр., 1970, т. 19, с. 167—177.

Шюллер А., Хёне Е. Бетехтинит — свинцово-медный сульфид в рудных проявлениях Мансфельда // Зап. ВМО, 1960, т. 123, с. 433—439.

Akinci O.T. Discovery of betekhtinite in the Bulancak (Giresun, Turkey) sulfide veins // Bull. Miner. Res. Explor. Inst. Turkey, 1976, v. 86, p. 51—56.

Cava R.J., Reidinger F., Wuensch B.J. Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu_2S // Solid State Ionics, 1981, v. 5, p. 501—504.

Craig J.R., Kullerud G. Phase relations and mineral assemblages in the copper-lead-sulphur system // Amer. Miner., 1968, v. 53, p. 145—161.

Dornberger-Schiff K., Höhne E. Die Kristallstruktur des Betehtinit $\text{Pb}_2(\text{CuFe})_{21}\text{S}_{15}$ // Acta Crystallogr., 1959, v. 12, p. 646—651.

Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of modular materials. Oxford, Oxford University Press, 2004.

Fettel M. The bismuth-cobalt-nickel-silver-uranium formation in crystalline rocks of Odenwald // Aufschluss, 1978, Bd. 29, s. 307—320.

Geier B.H., Ottemann J. Betehtinite from Tsumeb // N. Jb. Mineral. Mh., 1973, Bd. 1973, s. 416-426.

Heerwig A., Merkle R., Maier J., Ruck M. $\text{Cu}_{22}\text{Bi}_{12}\text{S}_{21}\text{Cl}_{16}$ — a mixed conductor with fast one-dimensional copper (I) ion transport // J. Solid State Chem., 2011, v. 184, p. 191—198.

Heerwig A., Müller U., Nitsche F., Ruck M. Copper bismuth chalcogenide halogenides with extensively disordered and mobile copper (I) cations // Z. Anorg. Allg. Chem., 2012, v. 638, p. 1462—1467.

Honnorez-Guerstein B.M. Betehtinite and bismuth sulfosalts from the La Leona copper mine (Argentina) // Miner. Dep., 1971, v. 6, p. 111—121.

Imai N., Ogawa K. Betehtinite from the Yoshino mine, Yamagata Prefecture, Japan: a summary of its sulfide mineralogy // Mem. School Sci. Eng. Waseda Univ., 1976, v. 40, p. 53—78.

Kouzmanov K. Galena-bearing myrmekitic intergrowths from the Radka deposit, Bulgaria: origin and mechanisms of formation // Geokhim. Miner. Petrol., 2004, v. 41, p. 17—30.

Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // Acta Crystallogr., 2012, v. A68, p. 393—398.

Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Miner. Mag., 2013, v. 77, p. 275—326.

Krivovichev S.V. Structural complexity and configurational entropy of crystalline solids // Acta Crystallogr., 2016, v. B 72, p. 274—276.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. The power of databases: the RRUFF project // Highlights in mineralogical crystallography / Eds. T. Armbruster, R.M. Danisi. Berlin, Germany, W. De Gruyter, 2015, p. 1—30.

Makovicky E. Modularity — different types and approaches // Modular aspects of minerals // Ed. S. Merlina. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy. V. 1. Eötvös University Press, Budapest, 1997, p. 315—343.

Markham N.L., Ottemann J. Betehtinite from Mt. Lyell, Tasmania // Miner. Deposita, 1968, v. 3, p. 171—173.

Schüller A., Wohlmann E. Betehtinit, ein neues Blei-Kupfer-Sulfid aus dem Mansfelder Rücken // Geol., 1955, Bd. 4, s. 535—555.

Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr., 2008, v. A64, p. 112—122.