

УДК 549.331 (470.21)

ОРИКИТ ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ) И ЕГО СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

И.В. Пеков

Геологический факультет МГУ, Москва; ГЕОХИ РАН, Москва, igorepkov@mail.ru

В.О. Япаскерт, И.А. Брызгалов, Н.В. Зубкова

Геологический факультет МГУ, Москва

В Хибинском щелочном массиве (Кольский п-ов, Россия) сделана вторая в мире находка водного сульфида Fe и Cu орикита. Он обнаружен на горе Коашва, в полостях гидротермально измененного ультращелочного пегматита, с натролитом, эгирином, астрофиллитом, лоренценитом, фторapatитом, флюоритом, бербанкитом, сфалеритом, хлорбартонитом, амичитом, вишневитом, эльпасолитом и другими минералами. Орикит образует гексагональные пластинчатые кристаллы (до 1.5 мм) бронзово-желтого цвета с металлическим блеском. Химический состав минерала (мас.%, электронно-зондовые данные): Na 0.0–0.2, K 0.1–0.2, Ca 0.05–0.2, Ti 0.0–0.3, Fe 27.7–31.7, Cu 29.9–33.8, Zn 0.2–0.9, S 28.8–34.0, O 5.2–8.6. Усредненная эмпирическая формула наиболее изученного образца: $\text{Ca}_{0.01}\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{1.03}\text{Zn}_{0.01}\text{S}_{1.95} \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$. Упрощенная формула орикита: $\text{CuFeS}_2(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 0.8$. По результатам анализа порошковых рентгенограмм для орикита в качестве наиболее вероятных предположены гексагональная симметрия, пространственная группа $P6_3mc$ и модель структуры, отвечающая вюртциту, с неупорядоченным распределением молекул H_2O , которые образуют слои (или их «обрывки»), статистически замещающие пары слоев [(Fe,Cu)-S]. Хибинский орикит представляет собой срастание двух политипных модификаций, одна из которых (преобладающая) отвечает по метрике ячейки вюртциту-2H ($a = 3.71(4)$, $c = 6.16(3)$ Å – по монокристалльным данным; $a = 3.700(2)$, $c = 6.137(6)$ Å – по порошковым данным), а вторая – вюртциту-4H (по порошковым данным: $a = 3.700(2)$, $c = 12.267(12)$ Å).

В статье 3 таблицы, 2 рисунка, список литературы из 17 наименований.

Ключевые слова: орикит, водные сульфиды, структурный тип вюртцита, щелочные пегматиты, Хибинский массив, Кольский полуостров.

Орикит – водный сульфид железа и меди, открытый Р. Эрдом и Дж. Самански (Erd, Czamanske, 1983), был известен до настоящего времени только в высокощелочных пегматоидах небольшой диатремы Койот Пик (Калифорния, США), сложенных в основном флогопитом, шорломитом, эгирином, содалитом, пектолитом и натролитом. Интересная особенность этих пород – уникальное разнообразие сульфидов, содержащих в качестве видообразующих компонентов щелочные металлы и/или молекулы воды: это джерфшерит, бартонит, хлорбартонит, расвумит, эрдит, койотеит и орикит. Последний весьма слабо изучен: отсутствие индивидов, пригодных для монокристалльного рентгеновского исследования, позволило судить о структурных особенностях лишь по порошковой диаграмме. Даже несмотря на ее низкое качество (диффузность линий), было выявлено несомненное родство орикита с вюртцитом-2H, что позволило охарактеризовать новый минерал как гексагональный с параметрами элементарной ячейки $a = 3.695(10)$, $c = 6.16(1)$ Å, $V = 72.8$ Å³. Впрочем, авторы не исключали для него и ромбическую псевдогексагональную симметрию. На основании электронно-зондовых данных (табл. 1, ан. 1) для орикита была выведена формула

$\text{Na}_x\text{K}_y\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.06}\text{S}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x, y < 0.03, z < 0.5$) (Erd, Czamanske, 1983), которую нередко записывают в упрощенном виде: $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Нами сделана вторая находка орикита – на горе Коашва в Хибинском щелочном массиве (Кольский полуостров, Россия). Минерал обнаружен в 2007 г. И.В. Пековым и А.С. Подлесным в ультращелочном пегматите, вскрытом карьером, который разрабатывает апатитовое месторождение Коашва. К настоящему времени этот пегматит, находившийся на горизонте +100 м в юго-западной части карьера, уничтожен горными работами.

Пегматитовое тело представляло собой линзу протяженностью около 3 м, находившуюся в уртите у контакта с нефелин-апатитовой породой. Его краевую зону слагали в основном микроклин и эгирин с подчиненными количествами нефелина, содалита, щелочного амфибола, эвдиалита, титанита, лампрофилита, лоренценита и фторapatита. Основной объем пегматита занимало кавернозное ядро, образованное гидротермальными минералами, среди которых резко преобладали натролит и зеленый тонкоигльчатый эгирин, а второстепенными компонентами являлись астрофиллит, фторapatит, проме-

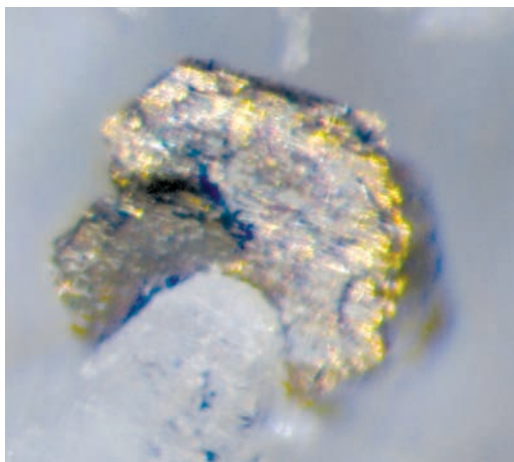


Рис. 1. Кристалл орикита (0,4 мм в поперечнике), выросший на натролит. Гора Коашва, Хибинь, Кольский полуостров, Россия. Фото: И.В. Пеков и А.В. Касаткин.

жуточный член ряда ильменит-пирофанит, титанит, лоренценит, флюорит, бербанкит и сфалерит, а также твердый битум в виде сферических обособлений. В малых количествах присутствовали пектолит, хлорбартонит, тайниолит, лампрофиллит, баритолампрофиллит, виноградовит, лейкофан, амичит, вишневит, эльпасолит, лабунцовит-Mn, катаплеит, циркон, пирохлор, галенит, орикит и Na-содержащий высокожелезистый хлоритоподобный минерал.

Орикит встречается в полостях эгирин-натролитовых агрегатов, где образует пластинчатые гексагональные кристаллы (рис. 1), как правило несовершенные, в той или иной мере искривленные, расщепленные, с неровной поверхностью, и их сростки, в том числе веерообразные или напоминающие раскрытую книгу. Размер большинства его кристаллов не превышает 0,5 мм, отдельные индивиды достигают 1,5 мм, а сростки — 2 мм. Ограниченные кристаллы орикита найдены впервые. Их главная габитусная форма — пинакоид {001}, индексы боковых граней определить не удалось. Индивиды минерала мягкие, гибкие, легко расщепляются по плоскости весьма совершенной спайности {001} на тонкие чешуйки. Цвет орикита бронзово-желтый, блеск металлический. При нахождении на воздухе минерал постепенно темнеет и тускнеет.

Химический состав хибинского орикита определен электронно-зондовым методом для нескольких кристаллов в разных лабораториях.

На кафедре петрологии МГУ (аналитик В.О. Япаскурт) минерал изучен под сканиру-

ющим электронным микроскопом Jeol JSM-6480LV с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа (табл. 1, ан. 2). Анализ проводился в сопряженном режиме: содержания металлов и серы измерялись с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA-Energy 350 (окно ATW-2), кислорода — с помощью волнового дифракционного четырехкристального спектрометра INCA-Wave 500. Условия анализа: ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 45,8 нА, площадь сканирования от 12 до 100 мкм², продолжительность накопления энергодисперсионного спектра — 100 сек (мертвое время 32%), время набора сигнала при измерении концентрации кислорода на пике — 20 сек, на фоне — 10 сек. Эталоны: Cu, Fe, S — CuFeS₂; Zn — ZnS; Ca, O — CaWO₄.

На кафедре минералогии МГУ (аналитик И.А. Брызгалов) минерал изучен волново-дисперсионным методом на микроанализаторе Camebax SX 50 (табл. 1, ан. 3). Ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 30 нА, время набора сигнала на пике 10 секунд, на фоне — с каждой стороны по 5 секунд. Анализы выполнены расфокусированным зондом с площади 10 x 10 мкм. Эталоны: Cu — ковеллин; Fe, S — FeS; Na — альбит; K — KTiPO₅; Tl — лорандит.

Как видно из таблицы 1, содержания главных компонентов — Cu, Fe и S, полученные для хибинского орикита в двух лабораториях, весьма близки между собой и мало отличаются от соответствующих данных для образца из Койот Пик. Концентрации Na и K варьируют, но остаются низкими; в хибинском минерале обнаружены также небольшие примеси Ca и Tl. Количество кислорода в ориките из Хибин заметно выше, чем в калифорнийском: рассчитанное из него среднее содержание воды в нашем образце составляет 0,83H₂O на формулу (при Cu + Fe + Zn + S = 4), тогда как в минерале из Койот Пик оно варьирует в пределах (0,18 — 0,61)H₂O. Таким образом, упрощенную формулу орикита можно модифицировать так: CuFeS₂(H₂O)_{1-x}, где величина x колеблется, согласно эмпирическим данным, от 0,0 до 0,8.

Мы предприняли попытку монокристалльного рентгеновского исследования хибинского орикита с помощью дифрактометра Xcalibur S CCD, MoK α -излучение (кафедра кристаллографии и кристаллохимии МГУ). К сожалению, все протестированные кристаллы оказались непригодны для рентгеноструктурного анализа по причине искривленности и/или расщепленности. Од-

Таблица 1. Химический состав орикита из Койот Пик, Калифорния, США (1) и Хибинского массива, Кольский полуостров, Россия (2–3)

Компонент	1	2	3
	мас.%		
Na	0.4 (0.2–0.5)	нпо	0.08 (0.00–0.2)
K	0.2 (0.05–0.25)	нпо	0.14 (0.1–0.2)
Ca	0.15 (0.05–0.2)	не опр.	
Fe	31.0 (30.0–32.2)	28.90 (27.7–31.7)	29.45 (28.1–29.9)
Cu	31.7 (30.8–32.7)	32.01 (29.9–33.8)	30.91 (30.3–31.7)
Zn	0.49 (0.2–0.9)	не опр.	
S	33.6 (33.1–34.4)	31.30 (28.8–34.0)	31.41 (30.2–32.4)
O	1.5–5.1	6.60 (5.2–8.6)	не опр.
[H ₂ O выч.]	[1.7–5.7]	[7.43]	
Сумма	96.9 (без кислорода)	99.45 [100.28]*	92.10**
число атомов на формулу, расчет на (Cu + Fe + Zn + S) = 4			
Na	0.03	–	0.01
K	0.01	–	0.01
Ca		0.01	
Fe	1.06	1.03	1.06
Cu	0.95	1.01	0.98
Zn		0.01	
S	1.99	1.95	1.96
H ₂ O	0.18–0.61	0.83	

Примечание: 1 – литературные данные (Erd, Czamanske, 1983), 2–3 – наши данные для двух разных кристаллов (среднее по 6 анализам в каждом случае).

* – значение суммы анализа в квадратных скобках включает не O, а H₂O;

** – в сумму анализа входит также 0.11% П (среднее по 6 анализам, разброс значений: 0.0–0.3%);

нпо – ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом;

не опр. – компонент не определялся.

нако, впервые удалось определить параметры элементарной ячейки орикита методом монокристалла: минерал гексагональный, $a = 3.71(4)$, $c = 6.16(3)$ Å.

Порошковое рентгеновское исследование хибинского орикита выполнено на монокристалльном дифрактометре STOE IPDS II (кафедра кристаллографии СПбГУ), оснащенном IP-детектором и позволяющем регистрировать рентгенограммы по принципу, используемому в камере Гандольфи. Использовалось MoK α -излучение. Наша порошковая рентгенограмма по главным линиям очень близка к рентгенограмме калифорнийского орикита, но дополнительно содержит еще 7 отражений (табл. 2). Все ее рефлексы, кроме одного, имеющего $d = 1.938$ Å, хорошо индицируются в гексагональной ячейке, предложенной Р. Эрдом и Дж. Самански (Erd, Czamanske, 1983) и базирующейся на ячейке вюртцита-2H. Уточненные по 17 линиям из 18 (исключая упомянутую, с $d = 1.938$ Å) параметры ячейки орикита из Хибин: $a = 3.700(2)$, $c = 6.137(6)$ Å, $V = 72.8(2)$ Å³. Линии на рентгенограмме нашего образца, как и калифорнийского, несколько уширены, диффузны.

Опираясь на новые рентгеновские данные, мы попытались более детально, чем авторы первого описания, проанализировать особенности строения орикита.

В 1988 г. был описан новый минерал чвилеваит Na(Cu,Fe,Zn)₂S₂, тригональный, $a = 3.873$, $c = 6.848$ Å (Качаловская и др., 1988), а затем охарактеризована его кристаллическая структура, оказавшаяся производной от структуры вюртцита, но с другим законом чередования слоев трех типов: S, переходных металлов (Cu, Fe, Zn) и Na; это вызвало понижение симметрии от $R\bar{6}_3mc$ у вюртцита до $P3m1$ у чвилеваита (Каплунник и др., 1990; рис. 2). Очень близким строением, хотя и другими пространственными группами характеризуется целое семейство чвилеваито-подобных синтетических сульфидов и селенидов: Na(CuFe)S₂, Li(CuFe)S₂, Li(CuFe)Se₂ – $P-3m1$ (Ramirez *et al.*, 2001), Na(Cu_{1.54}V_{0.46})S₂ – $P-3$ (Mujica *et al.*, 1996). Интересно, что замена слоев атомов Na или Li на слои из более крупных K, Cs или Tl приводит к переходу от структурного типа тригонального чвилеваита к структурному типу тетрагонального буюковита (Ramirez *et al.*, 2001), к которому, в частности, относится мурунскит K(CuFe)S₂, встречающийся на горе Коашва (Пеков и др., 2009) в пегматитах того же типа, что и орицит, только менее измененных позднегидротермальными процессами.

Опираясь на химический состав, стехиометрию, метрики элементарных ячеек, и структурное подобие вюртциту, один из ав-

Таблица 2. Порошковые рентгеновские данные для орикита, вюртцита-2H и вюртцита-4H

hkl(2H)	Ориkit				Вюртцит-2H				Вюртцит-4H		hkl (4H)	
	г. Коашва, Хибинь (наши данные)		Койот Пик (Erd, Czamanske, 1983)		синтетический (Swanson, Fuyat, 1953)		вычислено по (Kisi, Elcombe, 1989)		вычислено по (Chao, Gault, 1989)			
	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}^{\text{А}}$	$d_{\text{выч}}^{\text{А}}$	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}^{\text{А}}$	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}^{\text{А}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}^{\text{А}}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}^{\text{А}}$	
100	100	3.199	3.204	90	3.20	100	3.309	100	3.311	25	3.311	100
—			3.100*					—	—	100	3.200	101
002	85	3.078	3.069	100	3.08	86	3.128	62	3.130	64	3.130	004
101	41	2.853	2.840	60	2.84	84	2.925	98	2.927	75	2.927	102
—			2.522*					—	—	11	2.594	103
102	15	2.224	2.216	15	2.20	29	2.273	36	2.275	9	2.274	104
—	27	1.938*	1.948*					—	—	33	1.997	105
110	40	1.854	1.850	70	1.85	74	1.911	71	1.911	78	1.911	110
103	19	1.736	1.724	55	1.73	52	1.764	69	1.765	58	1.765	106
200			1.602			10	1.654	10	1.655	3	1.655	200
—			1.589*					—	—	13	1.641	201
112	13	1.593	1.584	30	1.583	45	1.630	44	1.631	50	1.631	114
201	8	1.550	1.550	3	1.543**	12	1.599	13	1.600	12	1.600	202
004			1.534			2	1.564	1	1.565	2	1.565	008
202	4	1.417	1.420			5	1.462	7	1.463	2	1.463	204
104	5	1.370	1.384			1	1.414	1	1.415	0.4	1.415	108
203	7	1.265	1.261	10	1.261	14	1.296	21	1.297	19	1.297	206
210	3	1.213	1.211			6	1.251	7	1.251	2	1.251	210
211	4	1.187	1.188			3	1.226	9	1.227	8	1.227	212
105	4	1.149	1.146	5	1.146	4	1.170	14	1.171	14	1.171	1.0.10
212	4	1.119	1.127			8	1.161	6	1.162	2	1.162	214
204			1.108			<1	1.136	0.4	1.137	0.2	1.137	208
300	5	1.070	1.068			13	1.103	9	1.104	12	1.104	300
213	12	1.042	1.042	5	1.043	6	1.072	20	1.073	21	1.073	216

симметрия и параметры элементарной ячейки, А

гекс., $P6_3mc$ (?)	гекс., $P6_3mc$ (?)	гекс., $P6_3mc$	гекс., $P6_3mc$	гекс., $P6_3mc$
a 3.700	a 3.695	a 3.820	a 3.8227	a 3.8227
c 6.137	c 6.16	c 6.254	c 6.2607	c 12.52

Примечание: в таблицу не включены рефлексы теоретических рентгенограмм вюртцита с интенсивностью <10, которые не проявлены на экспериментальных порошкограммах. Для вюртцита-2H это (hkl-d, А) 114–1.211 и 301–1.087, а для вюртцита-4H: 002–6.260, 006–2.087, 112–1.828, 107–1.574, 203–1.539, 116–1.409, 205–1.381, 109–1.282, 0.0.10–1.251, 211–1.245, 207 – 1.215, 118–1.211, 213–1.199, 215–1.119, 301–1.094, 302–1.087 и 1.0.11–1.076. Прочерк означает, что рефлекс запрещен по симметрии ($P6_3mc$) для вюртцита-2H. * – рефлексы, возможные для модификации орикита, соответствующей по метрике ячейки вюртциту-4H, но не вюртциту-2H; ** – рефлекс с $d = 1.543$ А проиндицирован в оригинальной работе как 004 (Erd, Czamanske, 1983), но, исходя из соотношений интенсивностей в теоретических рентгенограммах вюртцита, это скорее всего 201.

торов настоящей статьи в 2006 г. предположил, что орикит может быть аналогом чвилевайта со слоями из молекул H_2O вместо атомов Na, который способен возникать при выносе из последнего Na и гидратации: $Na(Cu,Fe)_2S_2 \rightarrow (Cu,Fe)_2S_2 \cdot 0.1nH_2O$ (Pekov, 2006).

Однако изучение найденного в 2007 г. в Хибинах орикита показывает, что этот минерал и чвилевайт скорее всего не являются прямыми структурными аналогами. Так, на

порошкограмме чвилевайта присутствуют сильные рефлексы 001 и 111, а также более слабые линии 003 и 113 (Качаловская и др., 1988), запрещенные по симметрии для вюртцита ($P6_3mc$, $a = 3.823$, $c = 6.261$ А; Kisi, Elcombe, 1989). Этих отражений нет у орикита (табл. 2), если не считать слабого рефлекса с $d = 1.370$ А на рентгенограмме хибинского образца, который можно было бы интерпретировать как 113. Однако он может быть про-

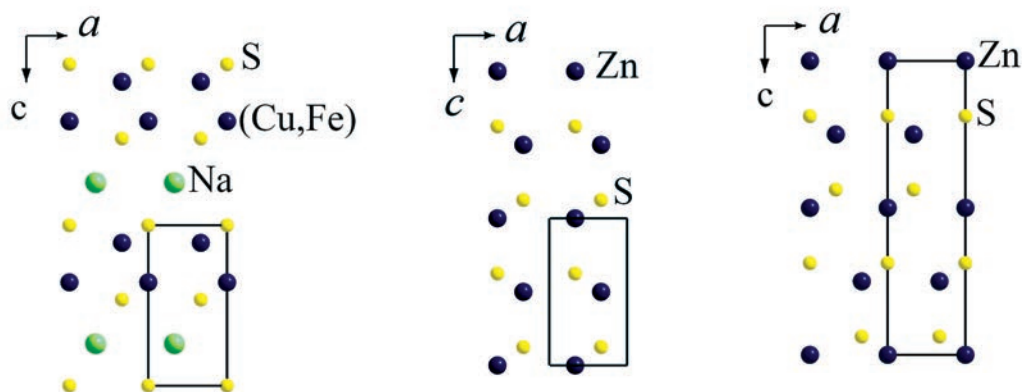


Рис. 2. Кристаллические структуры чивлевайта (а), вюртцита-2H (b) и вюртцита-4H (c) в проекции ac . Показаны элементарные ячейки. Вычерчено с использованием данных из работ: а – Каплунник и др., 1990; b – Kisi, Elcombe, 1989; c – Chao, Gault, 1989.

индексирован скорее как 104: проявление слабой линии 113 при отсутствии сильного рефлекса 111 представляется весьма маловероятным. Мы смоделировали при помощи программы LAZY PULVERIX (Yvon *et al.*, 1977) порошкограмму $\text{CuFeS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.83}$ – гипотетического аналога чивлевайта, у которого Na замещен на H_2O с сохранением симметрии $P3m1$, а параметры ячейки (как и заселенность позиции H_2O) соответствуют хибинскому орикиту. Сопоставление этой теоретической рентгенограммы с экспериментальной порошкограммой хибинского орикита (табл. 3) показывает существенные различия, которые носят систематический характер. В первую очередь они заключаются в отсутствии у орикита рефлекса 001 ($d = 6.14 \text{ \AA}$) и очень высокой интенсивности рефлекса 002 ($d = 3.078 \text{ \AA}$), тогда как у гипотетического чивлевайтоподобного $\text{CuFeS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.83}$ отражение 001 должно быть очень сильным, а 002 – слабым. Также отметим отсутствие на экспериментальной рентгенограмме орикита рефлексов 003 и 111, запрещенных по симметрии для вюртцита ($P6_3mc$), но достаточно интенсивных у его производных, кристаллизующихся в пространственных группах $P-3m1$, $P3m1$ и $P-3$ (порошкограммы перечисленных выше синтетических чивлевайтоподобных фаз также были смоделированы нами).

Набор рефлексов и картина распределения их интенсивностей у орикита наиболее сходны с таковыми у вюртцита-2H. Это отмечалось Р. Эрдом и Дж. Самански (Erd, Szamanske, 1983), а теперь подтверждено нами на порошкограмме более высокого качества (табл. 2).

В отличие от калифорнийского, у хибинского орикита присутствует достаточно

сильный рефлекс с $d = 1.938 \text{ \AA}$, который нарушает картину, соответствующую ячейкам типа вюртцита-2H и чивлевайта (табл. 2 и 3). Однако, он хорошо индексируется как 105 при удвоении параметра c (табл. 2). Появление этого рефлекса могло бы служить указанием на то, что хибинский орицит по метрике ячейки является аналогом вюртцита-4H, но у последнего соотношение интенсивностей рефлексов 100 и 101 существенно другое, нежели у вюртцита-2H (табл. 2). Если отсутствие рефлекса 111 ($d_{\text{выч}} = 3.100 \text{ \AA}$) еще можно объяснить в рамках модели «4H» тем, что он слился с рефлексом 004 ($d_{\text{выч}} = 3.069 \text{ \AA}$) в единую широкую сильную линию с $d \approx 3.08 \text{ \AA}$, то высокая интенсивность рефлекса 100 (главная линия на всех порошкограммах орикита) четко указывает на лучшее соответствие модели вюртцита-2H. Таким образом, можно с большой вероятностью предположить, что орикиту, как и вюртциту, свойственна политипия, и калифорнийский образец по метрике ячейки соответствует вюртциту-2H, а хибинский представлен сростками этого же политипа, имеющего минимальную из возможных по объему ячейку, с другим, у которого параметр c удвоен в соответствии с моделью вюртцита-4H (рис. 2). Расчет параметров его ячейки по 18 линиям, включая рефлекс с $d = 1.938 \text{ \AA}$, дает: $a = 3.700(2)$, $c = 12.267(12) \text{ \AA}$, $V = 145.5(3) \text{ \AA}^3$. Судя по соотношениям интенсивностей отражений на рентгенограмме хибинского образца, политип с малой ячейкой в нем преобладает.

Из отсутствия на порошкограммах орикита других рефлексов, в первую очередь в малоугловой области ($d > 3.25 \text{ \AA}$), можно заключить, что политипов с еще большими значениями параметра c (соответствующих

Таблица 3. Сопоставление экспериментальной порошковой рентгенограммы орикита из Хибины и теоретической рентгенограммы гипотетического аналога чвилеваита с составом $\text{CuFeS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,83}$, пространственной группой $P3m1$ и параметрами элементарной ячейки $a = 3.700$, $c = 6.137 \text{ \AA}$

Орикит		$\text{CuFeS}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,83}$		hkl
$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{ \AA}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}, \text{ \AA}$	
		80	6.137**	001**
100	3.199	100	3.204	100
85	3.078	9	3.069	002
41	2.853	56, 27	2.840	011, 101
15	2.224	57, 14	2.216	102, 012
		18	2.046**	003**
27	1.938*			
40	1.854	69	1.850	110
		9, 9	1.771**	111**, 11-1**
19	1.736	16, 35	1.724	013, 103
		11	1.602	200
13	1.593	4, 4	1.584	112, 11-2
8	1.550	3, 8	1.550	021, 201
		1	1.534	004
4	1.417	3, 12	1.420	202, 022
5	1.370	4, 1	1.384	104, 014
		13, 13	1.372**	113**, 11-3**
7	1.265	5, 11	1.261	203, 023
		1	1.227**	005**
3	1.213	4, 4	1.211	210, 120
4	1.187	2, 1, 2, 1	1.188	21-1, 12-1, 121, 211
		1, 1	1.181	114, 11-4
4	1.149	4, 4	1.146	105, 015
4	1.119	1, 4, 1, 4	1.127	21-2, 12-2, 122, 212
		0, 5, 1	1.108	204, 024
5	1.070	8	1.068	300
		1, 1	1.052	301, 031
12	1.042	2, 2, 5, 5	1.042	123, 21-3, 12-3, 213

Примечание: * – рефлекс, невозможный для кристаллов, соответствующих по метрике ячейки вюртциту-2H; ** – рефлексы, запрещенные по симметрии в пространственной группе $P6_3mc$.

вюртциту-6H, -8H и др.) в изученных образцах нет или же пренебрежимо мало.

По аналогии со всеми вышеперечисленными структурно изученными природными и синтетическими соединениями, а также исходя из параметров ячейки орикита, можно с большой долей вероятности предположить, что Cu и Fe в нем разупорядочены.

Опираясь на систематические погасания рефлексов порошкограммы (четные значения l в сериях $00l$ и hhl) и исходя из того, что

структурным архетипом орикита скорее всего является тип вюртцита-2H, можно предположить, что наиболее вероятная пространственная группа для орикита такая же: $P6_3mc$. Отвечающие тому же закону погасаний пространственные группы $P6_3/mmc$, $P-62c$, $P-31c$ и $P31c$ не находят подтверждения в структурных моделях на основе вюртцита-2H. Переход к другим, более низкосимметричным вариантам (в первую очередь внимание привлекали пространственные группы $P-3m1$, $P3m1$ и $P-3$, которым отвечают чвилеваит и родственные синтетические фазы – см. выше) неизбежно приводит к появлению на теоретических порошкограммах дополнительных сильных рефлексов, отсутствующих у орикита.

В природе известны и другие гексагональные и тригональные сульфиды меди и железа со стехиометрией $(\text{Cu,Fe})_2\text{S}$ = 1:1 – это нукундамит $(\text{Cu,Fe})_2\text{S}_4$ ($P-3m1$, $a = 3.783$, $c = 11.195 \text{ \AA}$; Rice *et al.*, 1979; Sugaki *et al.*, 1981) и идаит Cu_3FeS_4 (\AA) (гексагональный, $a = 3.90$, $c = 16.95 \text{ \AA}$; Frenzel, 1959; Rice *et al.*, 1979). Однако, первый близок по структуре не к вюртциту, а к ковеллину (Sugaki *et al.*, 1981), а второй изучен слабо, и его структурные особенности неизвестны. По порошковым рентгенограммам нукундамит и идаит сильно отличаются от орикита.

Где же в ориките находится вода? Мы попытались смоделировать кристаллические структуры соединения $\text{CuFeS}_2(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ (при $x < 0.5$) с упорядоченным расположением молекул H_2O , которые при этом обладали бы метриками ячейки вюртцита-2H. Оказалось, что такое возможно только при понижении симметрии с исчезновением плоскости скользящего отражения c . Это с неизбежностью приводит к исчезновению систематических погасаний и, соответственно, появлению на теоретических порошкограммах сильных рефлексов, отсутствующих у орикита (примерами являются структуры чвилеваита и родственных синтетических соединений; см. табл. 3, рис. 2). Другой путь – кратное увеличение одного или обоих параметров ячейки – также ведет к появлению дополнительных отражений, которых нет на рентгенограммах орикита. Таким образом, экспериментальным порошкограммам этого минерала удовлетворяет только структура собственно вюртцита. Из этого, а также из диффузности рефлексов, наблюдавшейся авторами первого описания минерала (Erd, Szamanske, 1983) и нами, следует вывод, что распределение молекул H_2O в структуре орикита, которая в целом аналогична структуре

вюртцита (в первую очередь, политипу $2H$), скорее всего неупорядоченное. Вероятно, они образуют слои (или их «обрывки»), статистически замещающие пары слоев $[(Fe,Cu)-S]$. Как раз такая неупорядоченность может быть причиной широких вариаций в содержании кислорода, выявленных в результате электронно-зондового исследования.

Не исключено, что именно вхождение молекул H_2O стабилизирует вюртцитовую структуру у сульфида железа и меди: в литературе не удалось обнаружить сведений о соединениях со структурой вюртцита и составами, близкими к $(CuFe)S_2$.

Отметим, что у нас нет оснований предполагать вхождение в состав орикита кислорода не в виде нейтральных молекул H_2O , а в какой-либо иной форме (O^{2-} , OH^-). Стехиометрия $(Cu,Fe):S = 1:1$ четко выдерживается и находится в согласии с вюртцитовым типом порошкограммы, что подразумевает зарядово-сбалансированную сульфидную часть структуры. Появление в этом слоистом минерале заряженного O-содержащего компонента (аниона) потребовало бы компенсатора в виде дополнительного катиона, как, например, в смешаннослойных гидроксид-сульфидах семейства валлериита (Органова, 1989), которого в ориките, судя по электронно-зондовым данным, нет.

Водные сульфиды в целом характерны для поздних стадий минералообразования именно в высокощелочных системах (Пеков, 2006). В Хибинском массиве они представлены двумя слоистыми сульфидами Cu и Fe, найденными в гидротермально измененных ультраагпаитовых пегматитах Коашвы — это вильгельмрамзит $Cu_3FeS_3 \cdot 2H_2O$ (Пеков и др., 2006) и орикит. Вероятно, такие минералы могут образовываться в природе двумя способами: как за счет безводных сульфидов со щелочными металлами — путем выноса последних, сопровождающегося гидратацией, так и в результате прямой кристаллизации из водного раствора (флюида). Первый механизм хорошо иллюстрируется на примере эволюционного ряда слоистых сульфидов касуэллсилверит $NaCrS_2 \rightarrow$ шёллхорнит $Na_{0,3}CrS_2 \cdot H_2O \rightarrow$ кронсит $Ca_{0,2}CrS_2 \cdot 2H_2O$, в котором первая стадия представляет собой процесс выщелачивания 70% Na с заменой его молекулой H_2O , а вторая — обмен оставшегося Na на Ca и встраивания между Cr, S-слоями (с их раздвиганием) еще одной молекулы H_2O (Бритвин и др., 2001). Для орикита вероятными представляются как непосредственная кристаллизация из гидротермального раствора, так и преобразование

(выщелачивание Na с гидратацией) под влиянием этого раствора гипотетической фазы $Na_{1-x}(CuFe)S_2$. В последнем случае небольшое количество Na, зафиксированное в ориките из Койот Пик и Хибин, может быть реликтовым, а K, Ca, Tl — продуктами природного ионообмена.

Авторы благодарны С.С. Глубокому и А.П. Николаеву за помощь в проведении исследовательских работ на действующем руднике, а С.Н. Бритвину — за содействие в порошковом рентгенографическом исследовании минерала. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-00143-а.

Литература

- Бритвин С.Н., Гуо Й.С., Коломенский В.Д., Болдырева М.М., Крецер Ю.А., Яговкина М.А. Кронсит $Ca_{0,2}(H_2O)_2CrS_2$ — новый минерал из энстатитового ахондрита Norton County // Зап. ВМО. 2001. № 3. С. 29 — 36.
- Каплунник Л.Н., Петрова И.В., Побегимская Е.А., Качаловская В.М., Осипов Б.С. Кристаллическая структура природного щелочного сульфида чвилеваита $Na(Cu,Fe,Zn)_2S_2$ // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 90 — 93.
- Качаловская В.М., Осипов Б.С., Назаренко Н.Г., Кукоев В.А., Мазманян А.О., Егоров И.Н., Каплунник Л.Н. Чвилеваит — новый щелочной сульфид состава $Na(Cu,Fe,Zn)_2S_2$ // Зап. ВМО. 1988. В. 2. С. 204 — 207.
- Органова Н.И. Кристаллохимия несоизмерных и модулированных смешаннослойных минералов. М., Наука. 1989. 144 с.
- Пеков И.В., Зубкова Н.В., Лисицин Д.В., Пуцаровский Д.Ю. Кристаллохимия мурунсита // Докл. РАН. 2009. Т. 424. С. 385 — 387.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Болдырева М.М., Дубинчук В.Т. Вильгельмрамзит $Cu_3FeS_3 \cdot 2H_2O$ — новый минерал из Хибинского массива, Кольский полуостров // Зап. РМО. 2006. № 1. С. 38 — 48.
- Chao G.Y., Gault R.A. The occurrence of two rare polytypes of wurtzite, $4H$ and $8H$, at Mont Saint-Hilaire, Quebec // Can. Miner. 1998. V. 36. P. 775 — 778.
- Erd R.C., Czamanske G.K. Orickite and coyoteite, two new sulfide minerals from Coyote Peak, Humboldt County, California // Amer. Miner. 1983. V. 68. P. 245 — 254.
- Frenzel G. Ein neues Mineral: Idait, natuerliches Cu_3FeS_6 // N. Jb. Miner. Abh. 1959. Bd. 93. S. 87 — 114.

- Kisi E.H., Elcombe M.M.* U parameters for the the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction // *Acta Crystallogr., sec. C.* **1989.** V. 45. P. 1867–1870.
- Mujica C., Llanos J., Carvajal G., Wittke O.* Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{VS}_4$ // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996.** V. 33. P. 987–992.
- Pekov I.V.* Alkali and hydrous sulfide minerals: classification and genetic aspect of crystal chemistry // 19th General Meeting of IMA. Kobe, **2006.** P. 298.
- Ramirez R., Mujica C., Buljan A., Llanos J.* A family of new compounds derived from chalcopyrite. Common patterns in their electronic and crystal structures // *Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica.* **2001.** V. 46. P. 235–245.
- Rice C.M., Atkin D., Bowles J.F.W., Criddle A.J.* Nukundamite, a new mineral, and idaite // *Miner. Mag.* **1979.** V. 43. P. 194–200.
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Mizota T.* Hydrothermal synthesis of nukundamite and its crystal structure // *Amer. Miner.* **1981.** V. 66. P. 398–402.
- Swanson H.E., Fuyat R.K.* Standard X-ray diffraction powder patterns // National Bureau of Standards Circular. **1953.** V. 539. P. 14–15.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthe E.* LAZY PULVERIX – a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns // *J. Appl. Cryst.* **1977.** V. 10. P. 73–74.