

Метавивианит или метаферроштрунцит?

Р.К.Расцветаева,

доктор геолого-минералогических наук

Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН
Москва

Нередко минералогии (и не только) задают вопрос — так ли уж необходимо знать внутреннее строение минерала? Разве не достаточно описать его внешний вид, определить химический состав, изучить оптические свойства, измерить плотность и твердость, снять порошковую рентгенограмму? А если есть еще ИК- или мессбауэровские спектры или термические константы, то и желать больше нечего. Посмотрим, так ли это?

Совсем недавно мы столкнулись с ситуацией, когда почти 40 лет оставалась неопределенность в статусе минерала метавивианита.

Минерал найден К.Ритцем на руднике Биг Чиф в Южной Дакоте (США) [1]. Его химический состав несложный: он содержит железо, фосфор и воду и укладывается в формулу $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Своим цветом прозрачные сине-зеленые кристаллы метавивианита напоминают симплезит — тоже железистый и водный минерал, но с мышьяком вместо фосфора. Из-за неоднородности кристаллов твердость метавивианита не определялась, а кристаллы описывались то мутными, то просвечивающими. Оптические измерения привели к некорректным значениям индекса рефракции, а ИК-спектры из-за включений аморфного сантабарбарита не отвечали ни чистому вивианиту, ни метавивианиту.

В названии минерала греческая приставка *мета* указывала на определенную связь с вивианитом (рис.1), который назван в честь открывшего его английского минералога Дж. Вивиана. Предположение авторов о диморфности триклинного метавивианита и моноклинного вивианита основывалось на отличиях в их симметрии. Однако диморфность предполагает полную идентичность химических составов. Тем не менее, спустя несколько лет, в образце метавивианита из Керченского месторождения (Крым, Украина) наряду с двухвалентным установили и трехвалентное железо [2]. В вивианите же все железо двухвалентное. А эти формы железа считаются разными элементами. Их соотношение ($\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 15:85$), определенное мессбауэровским спектром, означает,

что керченский минерал содержит преимущественно трехвалентное железо, отличаясь как от вивианита, так и от метавивианита Ритца. По сути дела, он представляет собой третий минерал — керченит.

К.А.Роджерс с соавторами [3] проанализировал мессбауэровские спектры нескольких образцов метавивианита с разным соотношением $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ и предложил для них общую формулу $\text{Fe}_{3-x}\text{Fe}_x^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_x \cdot (8-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x > 1.4$), которая, однако, не отвечала на вопрос, как оба типа атомов железа распределены в структуре минерала.

С этой проблемой к нам обратились коллеги из Бразилии. Они нашли и исследовали гомогенный образец метавивианита из пегматитовой породы в Бо Виста, что в западной части провинции Минаис Джераис (Бразилия). А нам предстояло детально разобраться со структурой этого минерала.

Параметры ячейки триклинного метавивианита и родственных ему минералов — моноклинного вивианита и триклинного ферроштрунцита имеют сходство (таблица). Химический состав метавивианита определялся методом локального рент-



Рис.1. Радиальные агрегаты вивианита, центральные части которых сложены метавивианитом.

Фото М.В.Лейбова

Таблица

Размеры ячеек и симметрия метавивинита и родственных минералов

Минерал	Метавивинит	Вивинит	Ферроштрунцит
Формула	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Пространственная группа	триклинная $P\bar{1}$	моноклинная $C2/m$	триклинная $P1$ или $P\bar{1}$
a (Å)	7.989(1)	4.70	10.20
b (Å)	9.321(2)	13.44	9.78
c (Å)	4.629(1)	10.06	7.38
α (°)	97.34(1)	90	89
β (°)	95.96(1)	103.5	97.9
γ (°)	108.59(2)	90	117.4

геноспектрального анализа в сочетании с мессбауэровской спектроскопией, а содержание воды — методом хроматографического анализа газообразных продуктов прокаливания. Согласно мессбауэровским данным, отношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 43:57$, что близко к голотипному образцу Ритца из рудника Биг Чиф.

Рентгеноструктурный анализ выполнен нами на современном дифрактометре «Xcalibur Oxford Diffraction», оснащённом CCD-детектором.

Основу структуры метавивинита образуют слои, в которых содержатся пары реберно связанных октаэдров $[\text{Fe}_2^3+\text{O}_4(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_4]$ и одиночные октаэдры состава $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Распределение атомов двух- и трехвалентного железа (ионные радиусы которых различаются на 0.1 Å) удалось сделать с учетом разницы в размерах октаэдров (рис.2). Спаренные по ребру октаэдры меньше (расстояния катиона до вершин октаэдра в пределах 2.010—2.127 Å) и хорошо подходят для более мелких атомов трехвалентного железа (с небольшой примесью двухвалентных атомов железа и магния), в то время как в одиночном октаэдре эти расстояния заметно больше и составляют 2.075—2.196 Å. Не только состав, но и роль октаэдров в структуре различна. Если спаренные $\text{Fe}(2)$ -октаэдры объединяются фосфорными тетраэдрами в колонки, идущие вдоль короткого на-

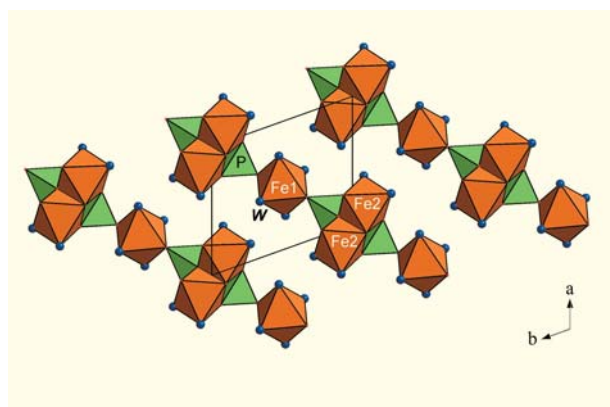


Рис.2. Кристаллическая структура метавивинита в проекции на плоскость (100).

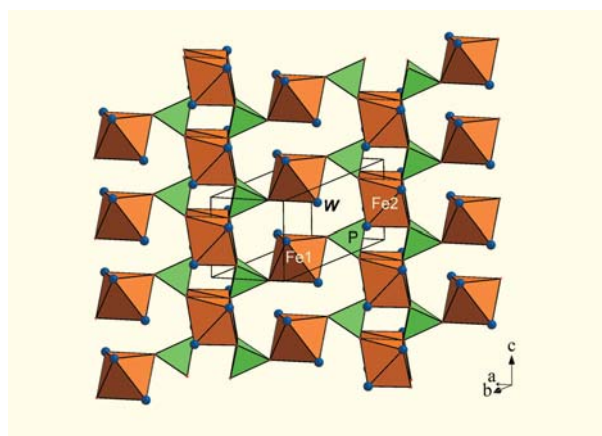


Рис.3. Гетерополиэдрический слой в структуре метавивинита.

правления $a = 4.6$ Å, то более крупные одиночные $\text{Fe}(1)$ -октаэдры связывают эти колонки через свободные вершины тех же P-тетраэдров в слое (рис.3).

Распределение атомов двух- и трехвалентного железа по позициям $\text{Fe}(1)$ - и $\text{Fe}(2)$ -октаэдров не согласуется с установленным в структуре керченского образца [2]. В нем оба октаэдра меньших размеров (средние расстояния катион—анион 1.994 и 2.075 Å), а значит, обе позиции в них Fe^{3+} -доминантные.

Как мы уже отметили, метавивинит с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не диморфен по отношению к вивиниту $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [4]. Эти минералы различаются не только химически, но и структурно — главным образом сдвигом слоев относительно друг друга, что хорошо видно из сравнения их поперечных сечений (рис.4).

В действительности метавивинит диморфен ферроштрунциту $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Именно с этим минералом он имеет одинаковую формулу, но разную структуру. В структуре ферроштрунцита [5] (как и собственно штрунцита $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [6] также можно выделить слои, но устроены они по-другому. Вместо спаренных по ребру октаэдров присутствуют свя-

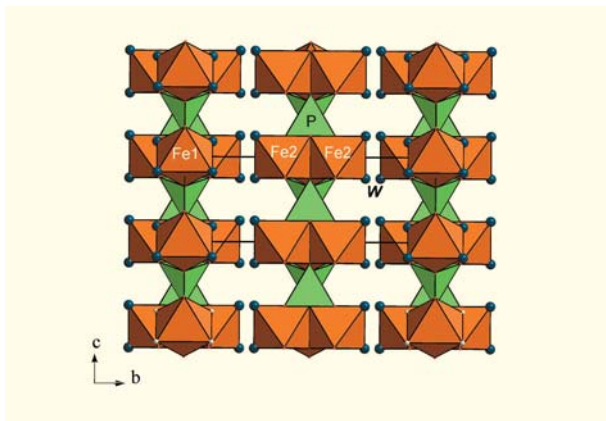


Рис.4. Укладка слоев в структурах вивианита (слева) и метавивианита.

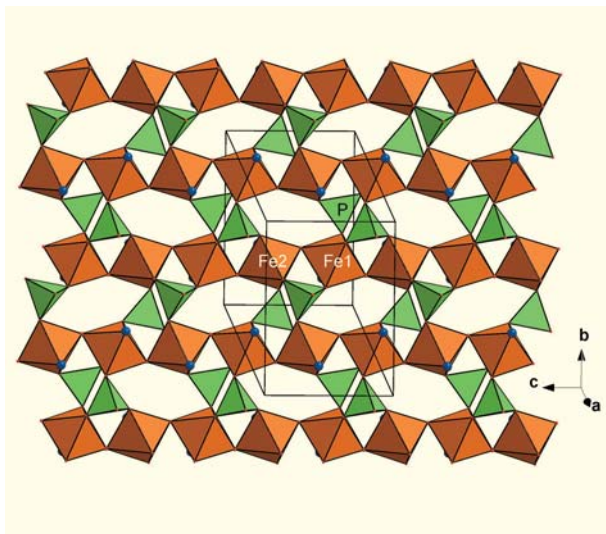
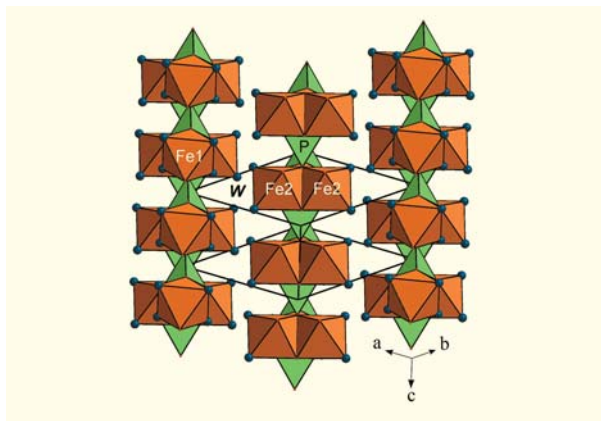


Рис.5. Гетерополиэдрический слой из октаэдров и тетраэдров в структуре штрунцита и ферроштрунцита.

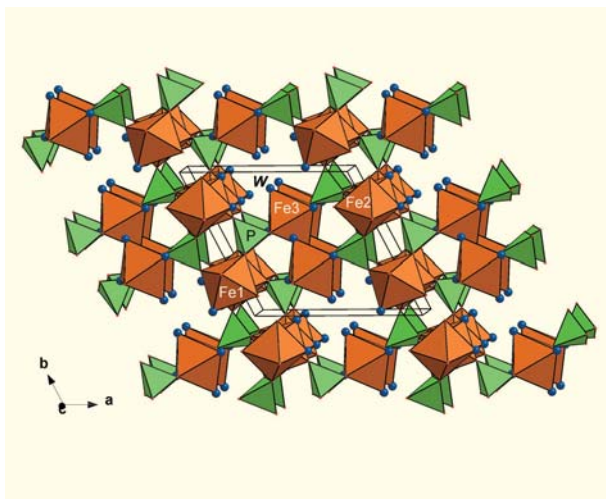


Рис.6. Каркасная структура ферроштрунцита.

занные вершинами цепочки октаэдров, стянутых попеременно сверху и снизу Р-тетраэдрами (рис.5).

Свободными вершинками Р-тетраэдров параллельные цепочки соединяются друг с другом в слой. Здесь также есть одиночные октаэдры (и тоже с двухвалентным железом), которые через четвертую вершину Р-тетраэдров объединяют слои между собой [7]. В результате в ферроштрунците образуется гетерополиэдрическая каркасная постройка (рис.6), в то время как слои в метавивианите изолированы и объединяются лишь водородными связями молекул воды и гидроксильных ОН-групп.

Метавивианит — трансформационный минерал, он образовался в результате низкотемпературного окисления вивианита с содержанием Fe^{3+} , превышающим 1.4 атома на формулу. И потому он относится к серии минералов с разной степенью окисления железа: вивианит — частично окисленный вивианит — метавивианит — Fe^{3+} -аналог метавивианита (керченит) — сантабарбарит. Члены этой серии, кроме аморфного сантабарбарита $Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$ [8], характеризуются родственными структурами, что и делает возможной трансформацию этих минералов. А ферроштрунцит, хотя и имеет с метавивианитом одинаковую формулу и симметрию, не вписывается в этот ряд, поскольку образуется в иных условиях.

Итак, мы установили [9, 10] точную формулу метавивианита и показали, что он диморфен вовсе не вивианиту, а ферроштрунциту. Как же правильно называть этот минерал — метавивианит или метаферроштрунцит? Согласно решению Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА), приставка *мета* может использоваться в разных ситуациях, указывая на любое родство с минералом, от которого это название происходит. Что ж, приставка *мета* к вивианиту остается в силе, так как означает всего лишь родство, а оно имеет место

быть: в случае метавивианита есть структурное, стехиометрическое (если игнорировать валентность железа) и, главное, генетическое родство с вивианитом, так как метавивианит всегда обра-

зует псевдоморфозы по вивианиту. Поэтому давно утвержденное название *метавивианит* формально остается правильным и по сей день. К тому же оно и короче. ■

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 10-05-00092а.

Литература

1. Ritz C., Essene E.J., Peacor D.R. Metavivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new mineral // Amer. Miner. 1974. V.59. P.896—899.
2. Dormann J., Gaspérin M., Poullen J.-F. Etude structurale de la sequence d'oxydation de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Bulletin de Miner. 1982. V.105. P.147—160.
3. Rodgers K.A. Metavivianite and kerchenite: a review // Mineral. Mag. 1986. V.50. P.687—691.
4. Rodgers K.A., Kobe H.W., Chibils C.W. Characterization of vivianite from Catavi, Liallagua, Bolivia // Mineralogy and Petrology. 1993. V.47. P.193—208.
5. Tassel R., Grave E. Ferrostrunzite from Arnsberg, Sauerland, Germany // Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte, 1992. S.207—212.
6. Fanfani L., Tomassini M., Zanazzi P.F., Zanzari A.R. The crystal structure of strunzite, a contribution to the crystal chemistry of basic ferricmanganous hydrated phosphates // Mineralogy and Petrology. 1978. V.25. P.77—87.
7. Peacor D.R., Dunn P.J., Simmons W.B. Ferrostrunzite, the ferrous iron analogue of strunzite from Mullica Hill, New Jersey // Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte, 1983. S.524—528.
8. Pratesi G., Cipriani C., Giuli G., Birch W.D. Santabarbarite: a new amorphous phosphate mineral // European Journal of Miner. 2003. V.15. P.185—192.
9. Чуканов Н.В., Шолц Р., Аксенов С.М. et al. Metavivianite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: new data and formula revision // Mineral. Mag. 2012. V.76. №3. P.725—741.
10. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. Первое определение кристаллической структуры метавивианита // Доклады АН. 2012. Т.445. №1.