

Синтез джерфшерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ методом изобарно-изотермической выдержки при $T = 500^\circ C$ и $P = 500$ атм

С. В. Потапов¹, И. С. Шарыгин¹, В. Я. Медведев¹, Л. А. Иванова¹,
С. В. Ращенко², Ю. Д. Щербаков³

¹Институт земной коры СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, e-mail: potapovsv@crust.irk.ru

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3

³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А

Поступила в редакцию 08.01.2025 г., принята к печати 17.04.2025 г.

Объект исследования. Проведена серия экспериментов по синтезу железистого джерфшерита методом изобарно-изотермической выдержки. В качестве сосудов высокого давления использовались стандартные автоклавы из легированной стали, объемом 200 см³. Исходным материалом для синтеза послужила смесь FeS₂ (пирит) + Fe₂O₃ + K₂CO₃ + KCl, перетертая в пудру; металлический алюминий и флюид (вода + этанол), использовались для создания восстановительной внешней среды. **Цель.** Установить оптимальные параметры синтеза джерфшерита и получить представительное количество джерфшерита для дальнейших исследований его устойчивости в контролируемых условиях (T, P, fO₂ и др.). **Методы.** С целью идентификации полученных фаз сначала был проведен рентгеноструктурный анализ, затем применена спектроскопия комбинационного рассеяния света; и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным микроанализом использовалась для определения химического состава всех новообразованных фаз. **Результаты.** Был синтезирован джерфшерит состава K₆Fe_{24.5}S₂₆Cl совместно с троилитом ± сильвинном. Полуколичественные соотношения новообразованных фаз указывают на присутствие джерфшерита в количествах от 30 до 80 мас. %. КРС-спектры синтетического джерфшерита соответствуют предыдущим исследованиям. **Выводы.** Благоприятные параметры для синтеза джерфшерита составляют: T = 500°C, P = 500 атм, t = 168 часов. В результате экспериментов удалось синтезировать джерфшерит (72 мас. %), совместно с троилитом (21 мас. %) и сильвинном (7 мас. %), общей массой около 15 г.

Ключевые слова: джерфшерит, синтез, эксперимент, автоклав, температура, давление

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИЗК СО РАН (№ 121050400020-9), ИГМ СО РАН (№ 122041400176-0) и ИГХ СО РАН (№ 0284-2021-0007)

Synthesis of djerfisherite $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ by isobaric-isothermal holding method at $T = 500^\circ C$ и $P = 500$ atm

Sergey V. Potapov¹, Igor S. Sharygin¹, Vladimir Ya. Medvedev¹, Larisa A. Ivanova¹,
Sergey V. Rashchenko², Yuri D. Shcherbakov³

¹Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontova st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: potapovsv@crust.irk.ru

²V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Koptuyug av., Novosibirsk 630090, Russia

³A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia

Received 08.01.2025, accepted 17.04.2025

Research subject. A series of experiments on the synthesis of ferrous djerfisherite by the isobaric-isothermal holding method were carried out. We used standard autoclaves made of alloy steel with a volume of 200 cm³ as high-pressure vessels. The starting material for the synthesis was a mixture of FeS₂ (pyrite) + Fe₂O₃ + K₂CO₃ + KCl, ground into powder, metallic aluminum and fluid (water + ethanol) were used to maintain reducing conditions. **Aim.** To establish the optimal parameters for the synthesis of djerfisherite and to obtain a representative amount of djerfisherite for further studies of its stability under controlled conditions (T, P, fO₂, etc.). **Methods.** In order to identify the obtained phases, we first carried out X-ray

Для цитирования: Потапов С.В., Шарыгин И.С., Медведев В.Я., Иванова Л.А., Ращенко С.В., Щербаков Ю.Д. (2025) Синтез джерфшерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ методом изобарно-изотермической выдержки при $T = 500^\circ C$ и $P = 500$ атм. *Литосфера*, **25**(2), 344–354. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-344-354>. EDN: WCJFEF

For citation: Potapov S.V., Sharygin I.S., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Rashchenko S.V., Shcherbakov Yu.D. (2025) Synthesis of djerfisherite $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ by isobaric-isothermal holding method at $T = 500^\circ C$ и $P = 500$ atm. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 344–354. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-344-354>. EDN: WCJFEF

© С.В. Потапов, И.С. Шарыгин, В.Я. Медведев, Л.А. Иванова, С.В. Ращенко, Ю.Д. Щербаков, 2025

diffraction analysis and then Raman spectroscopy; scanning electron microscopy with energy-dispersive spectrometry were used to determine the chemical composition of all newly formed phases. *Results.* Djerfisherite of the composition $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ was synthesized together with troilite \pm sylvite. Semi-quantitative ratios of newly formed phases indicate the presence of djerfisherite in amounts from 30 to 80 wt %. The Raman spectra of synthetic djerfisherite correspond to previous studies. *Conclusions.* Favorable parameters for the synthesis of djerfisherite are: $T = 500^\circ C$, $P = 500$ atm, $t = 168$ hours. As a result of experiments we synthesized djerfisherite (72 wt %), together with troilite (21 wt %) and sylvite (7 wt %), with a total mass of about 15 g.

Keywords: djerfisherite, synthesis, experiment, autoclave, temperature, pressure

Funding information

The work was carried out within the framework of the State assignment projects of the IEC SB RAS (No. 121050400020-9), IGM SB RAS (No. 122041400176-0) and IGC SB RAS (No. 0284-2021-0007)

ВВЕДЕНИЕ

Джерфшиерит $K_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$, кубической сингонии с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, является редким сульфидным минералом, содержащим К и Cl, который впервые был обнаружен в метеоритах (Fuchs, 1966). В настоящий момент джерфшиерит был задокументирован в различных железистых метеоритах – энстатитовых хондритах и обритах (Fuchs, 1966; El Goresy et al., 1988; Lin, El Goresy, 2002; Clay et al., 2014), а также в земных средах: в сульфидных месторождениях Cu и Ni; щелочных магматических комплексах и карбонатитах; в кимберлитах, мантийных ксенолитах и ксенокристаллах из кимберлитов; в контактных мраморах и скарнах (Шарыгин и др., 2012; Clay et al., 2014; Golovin et al., 2017; Abersteiner et al., 2019; Панина, Исакова, 2019; Sokol et al., 2021). Химический состав джерфшиерита характеризуется широкими вариациями по соотношению Fe, Ni и Cu (рис. 1) с преобладанием железа. Самым железистым по составу является джерфшиерит, обнаруженный в метеоритах (см. рис. 1). Наиболее разнообразным по составу является джерфшиерит из мантийных ксенолитах и кимберлитах (см. рис. 1).

Несмотря на редкость джерфшиерита, актуальность его исследований не вызывает сомнений ввиду того, что он может быть индикатором петрогенезиса различных пород (Clay et al., 2014). В частности, этот сульфид встречается в мантийных ксенолитах из кимберлитов и, таким образом, часто рассматривается как источник К и Cl в кратонной литосферной мантии (Clay et al., 2014). Однако в работах (Шарыгин и др., 2012; Abersteiner et al., 2019) предполагается, что образование джерфшиерита в мантийных ксенолитах связано с инфильтрацией транспортирующего кимберлитового расплава. Таким образом, решение проблемы генезиса джерфшиерита в мантийных ксенолитах требует изучения его стабильности при высоких температурах (T) и давлениях (P).

Стабильность джерфшиерита при различных T и P , а также фугитивности кислорода (fO_2), на сегод-

няшний день детально не изучена. Кроме того, нет информации о продуктах распада джерфшиерита, что является актуальной задачей современной петрологии. Для того, чтобы провести исследования по определению поля стабильности джерфшиерита, необходимо синтезировать исходный материал, в котором этот сульфид будет являться преобладающей фазой, в лабораторных условиях.

Существует несколько экспериментальных исследований по синтезу джерфшиерита. Джерфшиерит, совместно с пирротинном и пентладитом, был синтезирован в сульфидно-хлоридной системе при температурах $350\text{--}650^\circ C$ и давлении 1 атм (в качестве стартового материала были использованы: $KFeS_2 + FeS + NiS + KCl$ (Clarke, 1979)). Джерфшиерит, совместно с пирротинном, миллеритом, кубанитом и расвумитом, был синтезирован при температуре $470^\circ C$ и давлении около 1000 атм в герметичных золотых ампулах на УВД-5000; в составе стар-

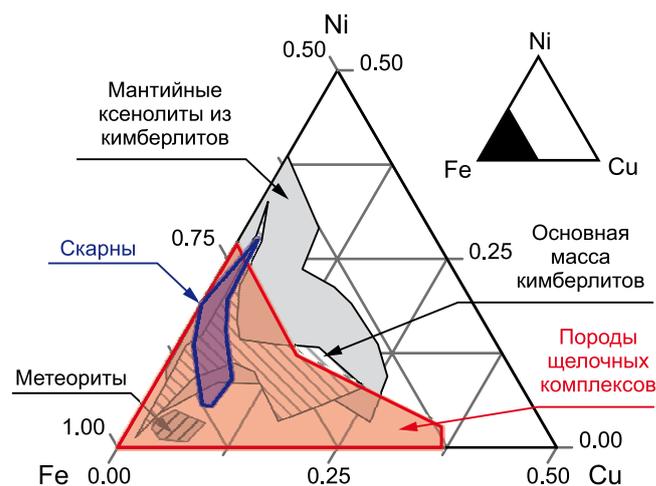


Рис. 1. Диаграмма вариации состава джерфшиерита из наиболее часто встречающихся проявлений.

Fig. 1. Diagram of compositional variations of djerfisherite from the most common occurrences.

товой шихты были использованы: FeS, NiS, CuFeS₂, H₂C₂O₄, 2H₂O, KHCO₃ и NH₄Cl (Горбачев, Некрасов, 1980). Синтетический джерфишерит, в ассоциации с FeS и KCl, был также получен при температуре 950°C, в результате сплавления KFeS₂, KCl, Fe и S в молярных отношениях 5:1:20:16, и дальнейшем остывании (Golovin et al., 2017).

Целью данной работы являлось: 1) синтез джерфишерита с применением изобарно-изотермической выдержки; 2) поиск наиболее благоприятных параметров для синтеза представительного количества джерфишерита, для серии дальнейших экспериментов по воспроизведению условий устойчивости джерфишерита при контролируемых параметрах (T , P , fO_2 и др.).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные условия

Для поиска оптимальных условий синтеза джерфишерита проведена серия экспериментов на установке УВД-10000 в области температур 650–800°C и давлений 500–1000 атм в реакторе с наружным нагревом (диаметр реактора – 40 мм, канал – 10 мм, рабочий объем – 25 см³). Шихта (1, 2), приготовлена из смеси исходных компонентов: 1) FeS₂ (пирит), Fe₂O₃, KOH, K₂CO₃, KCl – для джерфишерита; 2) FeS₂, NiO, KOH, K₂CO₃, KCl – для Ni-аналога. Эти составы в тиглях из окиси алюминия или графита, помещались в платиновую ампулу, вставляемую в реактор. Расчетное количество воды и/или этанола для создания давления флюида (в некоторых экспериментах), заливалось в реактор предварительно. В большинство экспериментов добавлялся металлический алюминий (до 20 г), в отдельном тигле, для создания восстановительных условий. После герметизации системы эксперименты проводились длительностью от 6 до 45 часов. Выход на рабочий режим 60 минут. Остывание от 40 до 70 минут. В указанном интервале параметров эксперименты проводились в системе с C–O–H флюидом с различным соотношением компонентов. В УВД-10000 было проведено 10 экспериментов в температурном интервале 650–800°C разной длительности. В продуктах экспериментов в некоторых опытах методом рентгеноструктурного анализа (РСА) были идентифицированы фазы, сходные по структуре с джерфишеритом.

Результаты экспериментов на УВД-10000 были далее использованы для подбора условий синтеза джерфишерита при температуре 500°C и давлении 500 атм методом изобарно-изотермической выдержки в контролируемых условиях (автоклавная методика). В качестве сосудов высокого давления применялись стандартные автоклавы. Это позволило точно регулировать состав флюидной фазы и проводить эксперименты большей длитель-

ности и увеличить количества полученного вещества. Автоклавы объемом 200 см³, изготовленные из легированных низкоуглеродистых сталей марки 12X18H9T, представляют собой цельнометаллические сосуды с уплотнением некомпенсированной площади. Химический состав материала автоклава следующий (%): C ≤ 0.12, Si ≤ 0.8, Mn ≤ 2.0, Cr – 17.0–19.0, Ni – 8.0–9.5, Ti до 0.8, Mo ≤ 0.5, Fe около 70, S ≤ 0.2, P ≤ 0.035, Cu ≤ 0.30. Всего выполнено 8 экспериментов. Ниже приводится описание двух представительных экспериментов по синтезу джерфишерита в автоклавах.

Аналитические методы исследования

Рентгеноструктурный анализ (РСА) для экспериментальной характеристики продуктов эксперимента выполнен в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН. Пробы были истерты в агатовой ступке со спиртом и исследованы методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0. Условия съемки: излучение – CuKα, Ni – фильтр, V = 30 кВ, I = 20 мА, шаг сканирования – 0.05°, диапазон сканирования – 5–55°, время набора – 50 м. Рентгенограммы идентифицированы с помощью программы поиска фаз. Полуколичественные соотношения минералов рассчитаны методом полнопрофильного анализа в программе Jana2020 (Petříček et al., 2023).

Для более детальной характеристики джерфишерита и продуктов эксперимента опыта № 3650 методом РСА был использован порошковый дифрактометр Tongda D3700 (Китай) в ИГМ СО РАН. Условия съемки: излучение – CuKα, Ni – фильтр, V = 30 кВ, I = 20 мА, шаг сканирования – 0.0095°, диапазон сканирования – 5–55°, время набора – 40 м. Полученная дифрактограмма была использована для уточнения структуры джерфишерита методом полнопрофильного анализа в программе Jana2020 (Petříček et al., 2023).

Для экспериментальной идентификации полученных минеральных фаз также использовался метод конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС-спектроскопия) в ЦКП ИЗК СО РАН. Полученный агрегат вещества монтировался в шашку из эпоксидной смолы диаметром 25 мм, полировался и исследовался с использованием КРС-спектрометра WITec alpha 300R, оборудованного Nd:YAG-лазером с длиной волны 532 нм. Фокусировка лазерного луча на образец осуществлялась через объектив “Zeiss” 100x/NA0.90, обеспечивающий пространственное разрешение менее 1 мкм. Спектральное разрешение составляло ~1.6 см⁻¹. Калибровка спектров проводилась с использованием известных спектральных линий ртутно-неоновой лампы. В процессе съемки дрейф спектрометра контролировался измерением пика 520.7 см⁻¹

кристаллического кремния. Мощность лазера составляла <1 мВт (Golovin et al., 2017). Фильтр для отсекающего возбуждающего излучения ограничивал доступную спектральную область значениями >90 см⁻¹. Полученные КРС-спектры сравнивались с базой данных RRUFF (<http://rruff.info/>) и литературными источниками. Для сравнения полученных результатов с джерфшеритом, синтезированным в (Golovin et al., 2017), КРС-спектры последнего были измерены в настоящей работе при тех же условиях. Анализ спектров КРС проводился их разложением на лоренцевы контуры с помощью программы Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась в ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН. Полированные шашки напылялись тонким слоем углерода. Анализ основных элементов и изображения в отраженных электронах были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMN, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) с системой микроанализа с беззотным детектором Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия). Условия работы: режим высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочим расстоянием 15 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперимент № 3646

На дно стандартного автоклава помещался пустой тигель из окиси алюминия, 20 г металлического Al и смесь воды (15 см³) и этанола (5 см³) для создания восстановительной атмосферы. Сверху помещались 2 тигля (рис. 2) из окиси алюминия размером 35 мм (верхний диаметр – 20 мм, нижний – 18 мм) вставленных друг в друга, в каждом из которых был установлен маленький тигель из окиси алюминия размером 18 мм (верхний диаметр – 10 мм, нижний – 8 мм) заполненный шихтой. В верхней паре – Fe содержащий состав шихты ($FeS_2 = 1000$ мг, $Fe_2O_3 = 614.7$ мг, $K_2CO_3 = 141.7$ мг, $KCl = 47.32$ мг) – 1), в нижней – Ni содержащий ($FeS_2 = 1000$ мг, $NiO = 573.8$ мг, $KCl = 47.32$ мг, $K_2CO_3 = 141.7$ мг) – 2). В качестве крышки сверху использовался еще один пустой тигель. Параметры эксперимента: $T - 500$ °С, $P - 500$ атм, длительность – 168 часов. Обобщенная схематическая модель загрузки автоклава показана на рис. 2.

В результате экспериментов было получено черное рыхлое комковатое вещество с сульфидными минералами.

Результаты РСА для эксперимента 3646 (табл. 1) указывают на присутствие троилита (66 мас. %) и джерфшерита (34 мас. %) среди новообразованных фаз в железосодержащем составе шихты. Параметры элементарной ячейки джерфшерита

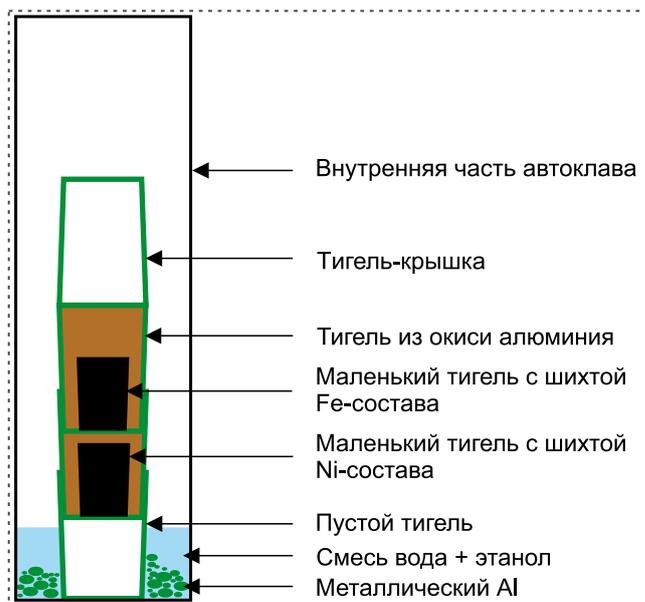


Рис. 2. Схематичное изображение эксперимента № 3646 в автоклаве.

Fig. 2. Schematic image of experiment No. 3646 in autoclave.

$a = 10.3122$ (3) Å. В Ni содержащем составе шихты аналог джерфшерита не синтезирован.

КРС-спектры джерфшерита из эксперимента 3646 по форме идентичны спектрам джерфшерита $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$, синтезированного в работе (Golovin et al., 2017) (рис. 3а).

СЭМ-ЭДС исследования также показали, что троилит (отношение $Fe/S = 1.01-1.02$) является преобладающей фазой над джерфшеритом (рис. 4а). Джерфшерит формирует оторочки (рис. 4б) вокруг троилита и заполняет пространство между ним (рис. 4в). Сильвин и соединения невыясненного состава встречаются редко. В составе джерфшерита наблюдается примесь Ni и Co, до 0.24 и 0.32 мас. % соответственно, что вероятно обусловлено присутствием этих компонентов в реакционном объеме (материал автоклава и Ni-содержащей шихты). Кристаллохимическая формула джерфшерита, рассчитанная из химического состава на основе 26 атомов серы, следующая – $K_{5.76}(Fe_{24.67}Ni_{0.10}Co_{0.14})_{\Sigma 24.91}S_{26}Cl_{0.90}$.

Эксперимент № 3650

Следующая серия экспериментов в автоклавах проводилась с использованием Ti-V контейнера и Fe-шихты, загружаемой в большем объеме. На дно автоклава помещался пустой тигель из окиси алюминия с 20 г металлического Al и смесь воды (15 см³) и этанола (5 см³) для создания восстановительной атмосферы. На тигель сверху установ-

Таблица 1. Результаты исследования методом РСА

Table 1. Results of the study using the X-ray diffraction method

№	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$	$t, \text{ч}$	Часть реакционного объема	Фазы	Полуколичественные соотношения, мас. %
3646	500	500	168	Тигель с шихтой Fe-состава	Джерфишерит Троилит	34 ± 3 66 ± 3
				Тигель с шихтой Ni-состава	Не исследовались	Не исследовались
3650	500	500	168	Верхняя часть	Джерфишерит Троилит KCl	29 ± 3 67 ± 3 4 ± 3
				Средняя часть 1	Джерфишерит Троилит KCl	80 ± 3 16 ± 3 4 ± 3
				Средняя часть 2	Джерфишерит Троилит KCl	51 ± 3 38 ± 3 11 ± 5
				Нижняя часть	Джерфишерит Троилит KCl	76 ± 3 9 ± 3 15 ± 3

Примечание. № – номер эксперимента; $T, ^\circ\text{C}$ – температура в градусах Цельсия; $P, \text{атм}$ – давление в атмосферах; $t, \text{ч}$ – время в часах. KCl – сильвин.

Note. № – experiment number; $T, ^\circ\text{C}$ – temperature in degrees Celsius; $P, \text{атм}$ – pressure in atmospheres; $t, \text{ч}$ – time in hours. KCl – sylvite.

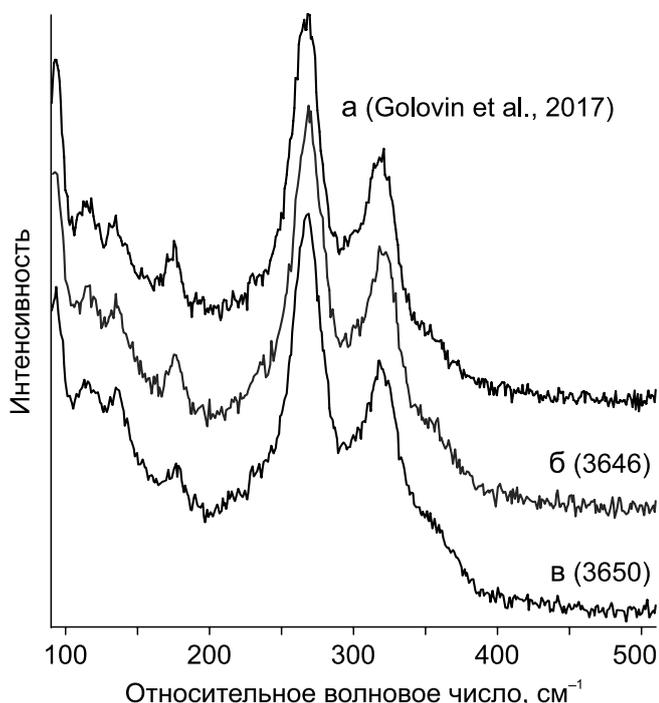


Рис. 3. КРС-спектры синтетического джерфишерита.

а – из (Golovin et al., 2017), б – из эксперимента 3646; в – из эксперимента 3650.

Fig. 3. Raman spectra of synthetic djerfisherite.

а – from (Golovin et al., 2017), б – from experiment 3646, в – from experiment 3650.

ливался негерметично закрученный контейнер (Ti-V) (BT2, BT4) (размером 100 мм, диаметр – 40 мм), пассивированный в азотной кислоте (HNO_3), с шихтой в тигле из окиси алюминия (размером 35 мм, верхний диаметр 20 мм, нижний – 18 мм (рис. 5). Шихта представляла собой перетертую в пудру смесь, состоящую из: $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3$ (28.60 + 17.50 + 1.28 + 6.00 в граммах соответственно), соответствующих составу джерфишерита. Время выдержки эксперимента (от момента установки автоклава в печь, до его извлечения) составляло 168 часов. Время вывода автоклава на режим 6 часов. Точность поддержания температуры при изотермической выдержке составляет $\pm 10^\circ\text{C}$. Обобщенная схематическая модель загрузки автоклава показана на рис. 5. Затем происходил разбор эксперимента и процесс исследования полученного вещества.

Полученное вещество эксперимента 3650 было визуально разделено на 4 части, и каждая часть исследовалась отдельно. Результаты исследования методом РСА эксперимента 3650 (см. табл. 1) показали, что в составе новообразованных фаз присутствуют джерфишерит, троилит и сильвин. Полуколичественные отношения минералов говорят о

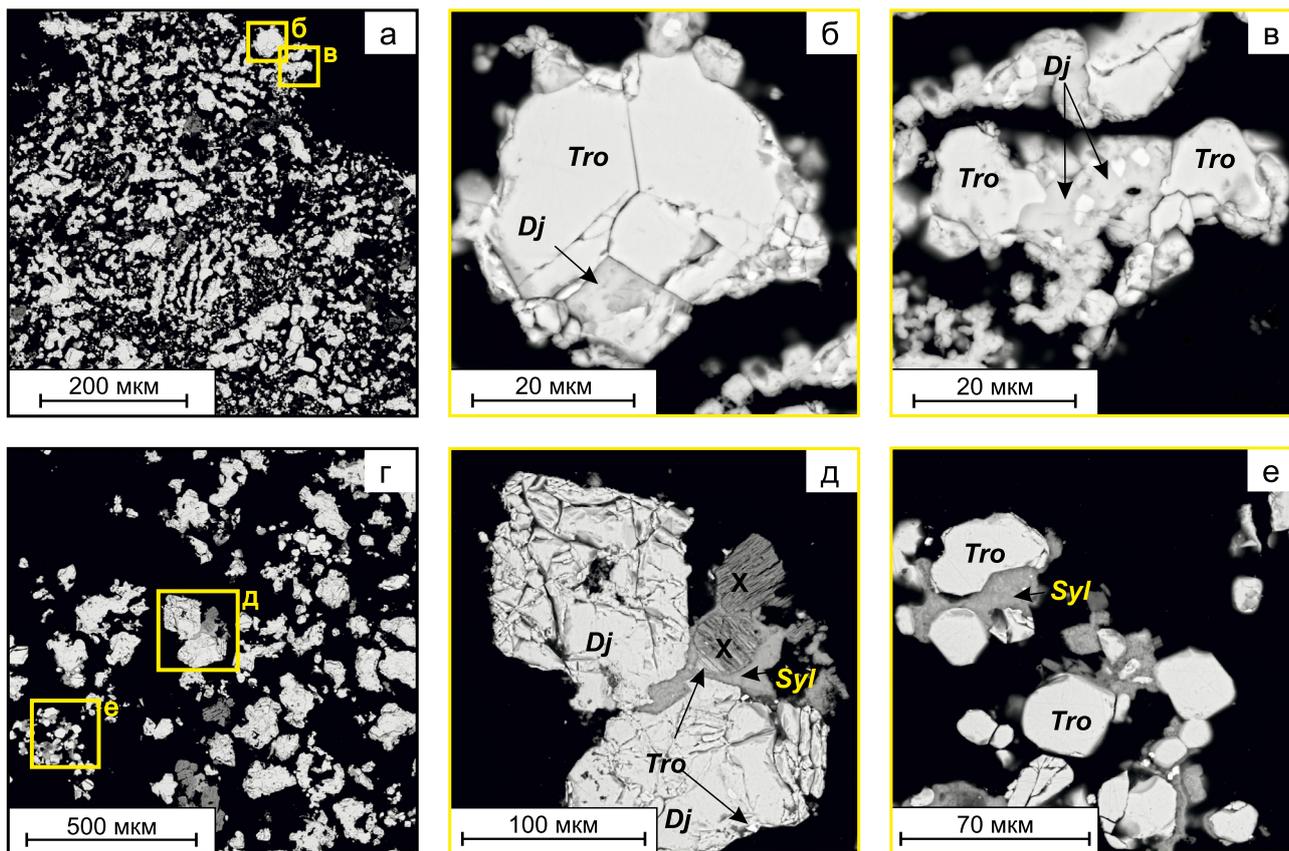


Рис. 4. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

а–в – результаты эксперимента 3646, г–е – результаты эксперимента 3650. *Dj* – джерфшерит, *Tro* – троилит, *Syl* – сальвин, *X* – не определенная фаза.

Fig. 4. Images in backscattered electron.

а–в – results of experiment 3646, г–е – results of experiment 3650. *Dj* – djerfisherite, *Tro* – troilite, *Syl* – sylvite, *X* – unidentified phase.

присутствии джерфшерита в количестве от 30 до 80 мас. %, троилита – от 9 до 67 мас. %, сальвина – от 4 до 15 мас. %.

СЭМ-ЭДС исследования показали, что джерфшерит является преобладающей новообразованной фазой, его количество значительно превалирует по сравнению с троилитом (отношение Fe/S = 0.96–1.00) и сальвином, что подтверждается результатами РСА. Кроме того, в данном эксперименте были обнаружены соединения неясного состава (рис. 4д) и в редких случаях наблюдается сидерит и корунд. Джерфшерит формирует крупные скопления/обособления, которые могут достигать размера более 100 мкм (рис. 4г, д). Состав джерфшерита эксперимента 3650 почти не изменяется по всему реакционному объему и характеризуется незначительными вариациями следующих элементов: K = 9.55–9.60; Fe = 54.75–54.95; S = 33.43–33.69; Cl = 1.33–1.36. В данном случае не наблюдалось примеси Ni и Co (табл. 2). Таким образом кристал-

лохимическая формула джерфшерита, рассчитанная из химического состава на основе 26 атомов серы, следующая – $K_{6.06-6.11}Fe_{24.31-24.54}S_{26}Cl_{0.93-0.95}$. Как видно из табл. 2, химические составы джерфшерита, полученные в ходе данного исследования, близки джерфшериту, синтезированному в работе (Golovin et al., 2017).

РСА исследования

Структурная формула джерфшерита имеет вид $A_6BC_{24}S_{26}X$, где катионы А (K, Na), В (Fe, Ni, Cu, Co) и С (Fe, Ni, Cu, Co) занимают девятикоординированную, октаэдрическую и тетраэдрическую позицию соответственно, Cl и S занимают позицию X (Golovin et al., 2017). В основе кристаллической структуры джерфшерита лежат $[Fe_8S_{14}]$ -кластеры из восьмерок тетраэдров, прилегающих к пустому октаэдру по общей грани (ребру) (Дмитриева, Илюхин, 1975; Sharygin et al., 2007). Кубическая ячейка

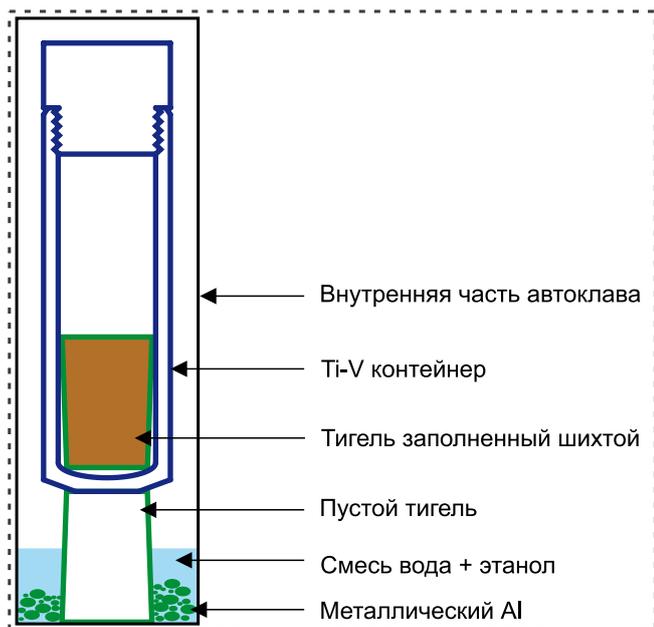


Рис. 5. Схематичное изображение эксперимента № 3650 в автоклаве.

Fig. 5. Schematic image of experiment No. 3650 in autoclave.

примитивная, с тремя ($6 \cdot 1/2$) кластерами в центре каждой грани. Кластеры не имеют кубической симметрии, обладая точечной группой $4/m\bar{3}m$. В вершинах ячейки помещается атом Cl, окруженный по октаэдру шестью атомами K (Белов и др., 1982).

Предыдущие исследования структуры джерфшерита приводят следующие параметры элементарной ячейки: $a = 10.34(1) \text{ \AA}$ (Fuchs, 1966); $a = 10.465(1) \text{ \AA}$ (Дмитриева, Илюхин, 1975); $a = 10.297$ и 10.285 \AA (Clarke, 1979); $a = 10.385 \text{ \AA}$ (Zaccarini et al., 2007). Железистый крайний член состава $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$, синтезированный в работе (Golovin et al., 2017), имеет параметры элементарной ячейки $a = 10.3168(3) \text{ \AA}$.

Близкие к джерфшериту по составу сульфиды серии бартонит-хлорбартонит $K_6Fe_{24}S_{26}(S,Cl)$ принадлежат другому структурному типу (тетрагональному), в котором отсутствует октаэдрическая позиция B (Golovin et al., 2017).

Вещество эксперимента 3650, было объединено в одну пробу (масса всей пробы ~ 15 г), перетерто в агатовой ступке и повторно, более детально, исследовано методом PCA (Tongda D3700). Полнопрофильный анализ, выполненный с помощью программы "Jana2020" (Petříček et al., 2023),

Таблица 2. Средний химический состав синтетического джерфшерита, мас. %

Table 2. Mean chemical compositions of synthetic djerfisherite, wt %

Элементы	Обр. 3646	Обр. 3650-1	Обр. 3650-2	Обр. 3650-3	Обр. 3650-4	Synt1 (Golovin et al., 2017)
	Тигель с шихтой Fe-состава	Верхняя часть	Средняя часть 1	Средняя часть 2	Нижняя часть	
	n = 12	n = 45	n = 24	n = 56	n = 35	n = 14
K	9.05	9.58	9.59	9.55	9.60	9.16
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
Fe	55.36	54.95	54.84	54.75	54.85	55.59
Ni	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
Co	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
S	33.51	33.43	33.69	33.61	33.65	33.60
Cl	1.28	1.34	1.36	1.33	1.35	1.42
Сумма	99.77	99.30	99.49	99.25	99.45	99.77
Формула рассчитана на 26S Ф.Е.						
K	5.76	6.11	6.07	6.06	6.09	5.81
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	24.67	24.54	24.31	24.34	24.37	24.69
Ni	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00
Cl	0.90	0.94	0.95	0.93	0.94	1.00
Fe*	24.90	24.54	24.31	24.34	24.37	24.69
Ni*	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe**	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Примечание. Fe* = Fe + Ni + Cu + Co, Ni* = Ni + Cu + Co, Fe** = Fe/(Fe + Ni + Cu + Co); Ф.Е. – формульные единицы; n – кол-во измерений.

Note. Ф.Е. – formula units; n – number of measurements.

был использован для полуколичественной оценки соотношения синтезированных фаз и определения заселенности позиции В в джерфишерите. Дифракционные данные описываются тремя фазами – джерфишеритом, троилитом (политип-2Н FeS) и сильвином (KCl), в количестве (мас. %) 72, 21 и 7 соответственно. Джерфишерит с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, имеет параметры элементарной ячейки $a = 10.3345(4) \text{ \AA}$; заселенность октаэдрической позиции Fe составляет 50(2)%, что соответствует стехиометрии $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$. Графическое представление уточнения модели методом Ритвельда приведено на рис. 6. Кристаллохимическая формула, полученная при уточнении структуры, согласуется с формулой, рассчитанной из химического состава.

КРС исследования

Исследования джерфишерита методом КРС-спектроскопии детально выполнены в работе (Golovin et al., 2017). Согласно проведенному в этой статье моделированию динамики решетки, КРС-спектр железистого джерфишерита характеризуется присутствием пиков в области 90–160 см^{-1} , соответствующих деформационным колебательным модам S-Fe-S в тетраэдрах FeS_4 и октаэдрах FeS_6 , и 250–370 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями Fe-S в тех же полиэдрах. Теоретические

спектры имеют один пик сильной интенсивности в районе 250–270 см^{-1} , а также три и две малоинтенсивные спектральные линии в области 100–160 и 290–370 см^{-1} соответственно, которые отнесены к колебательным модам A_{1g} (описание колебательных мод см. в работе (Golovin et al., 2017)). Кроме того, пики слабой интенсивности, отвечающие модам F_g , находятся в диапазоне от 30 до 160 см^{-1} .

В экспериментальных КРС-спектрах синтезированного джерфишерита состава $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$ (Golovin et al., 2017) выделили два интенсивных пика на 270 и 323 см^{-1} и четыре малоинтенсивных пика на 96, 121, 137, 179 см^{-1} . В настоящей работе КРС-спектры джерфишерита из (Golovin et al., 2017) были измерены на том же приборе и при тех же параметрах, что джерфишерит из экспериментов 3646 и 3650 (см. рис. 3).

Деконволюция экспериментальных КРС-спектров джерфишерита из (Golovin et al., 2017) и экспериментов 3646 и 3650 показала, что они хорошо описываются девятью колебательными модами, положение которых во всех спектрах близко (рис. 7). Помимо мод, выделенных в (Golovin et al., 2017), мода на 225–230 см^{-1} описывает плечо у интенсивного пика 267–269 см^{-1} , и линии на 300–307 и 356–358 см^{-1} плечи у интенсивного пика 319–323 см^{-1} (см. рис. 7).

В целом КРС-спектры синтетического джерфишерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ ($a = 10.3345(4) \text{ \AA}$), полученного

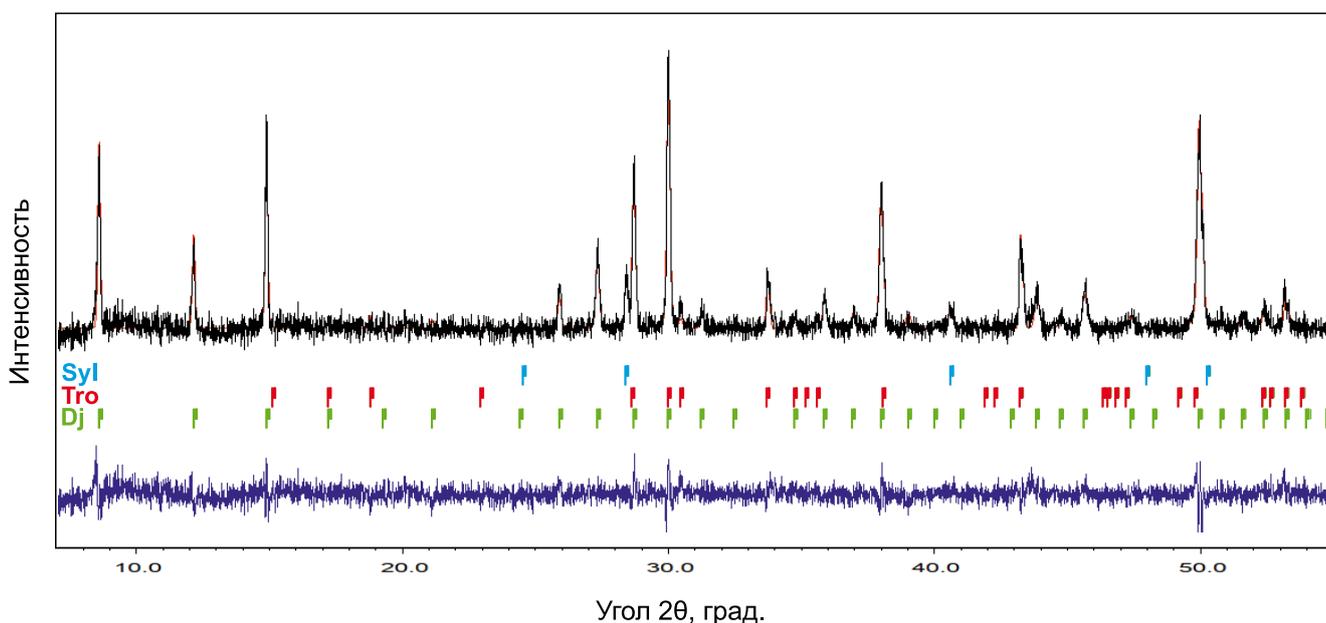


Рис. 6. Результат полнопрофильного анализ дифрактограммы образца из эксперимента № 3650.

Вертикальные зеленые, красные и синие полосы указывают положение пиков джерфишерита, троилита и сильвина соответственно.

Fig. 6. The result of a full-profile analysis of the diffraction pattern of sample experiment No. 3650.

The vertical green, red and blue bars indicate the position of the peaks of djerfisherite, troilite and sylvite respectively.

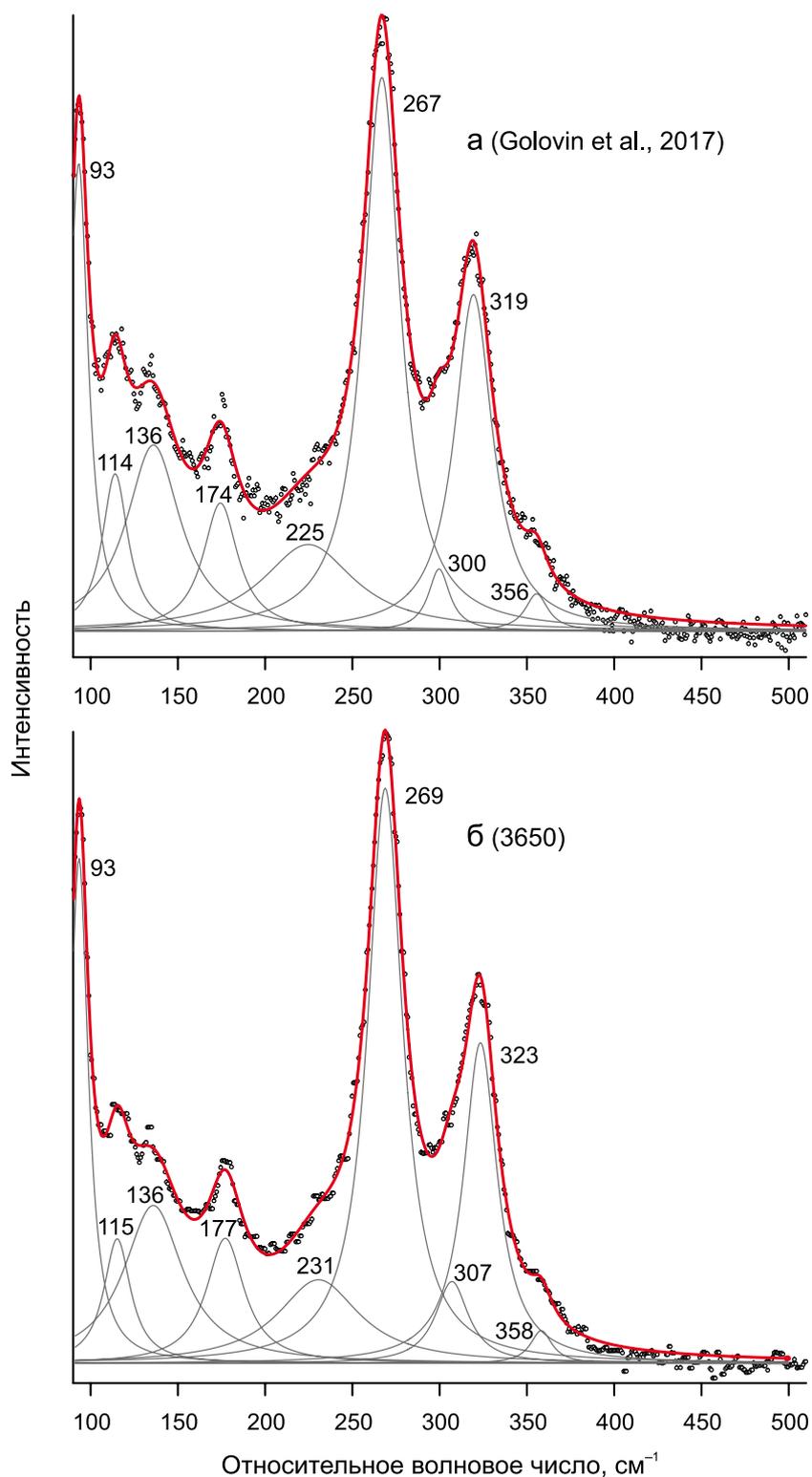


Рис. 7. Экспериментальные КРС-спектры (кружки) джерфишерита, синтезированного в работе (Golovin et al., 2017) (а) и в эксперименте 3650 (б), и их деконволюция на компоненты лоренцевой формы (серые линии).

Красная линия – суммарный расчетный спектр.

Fig. 7. Experimental Raman spectra (circles) of djerfisherite synthesized in (Golovin et al., 2017) (a) and in experiment 3650 (б) and their deconvolution into Lorentzian components (grey lines).

The red line is the calculated spectrum.

в ходе данного исследования (см. рис. 7б) соответствуют положению пиков спектральных линий джерфшерита $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$ ($a = 10.3168(3) \text{ \AA}$), полученного в работе (Golovin et al., 2017) (см. рис. 7а). КРС-спектры природного джерфшерита (Golovin et al., 2017; Abersteiner et al., 2019) по форме близки синтетическому железистому джерфшериту. Однако положение пиков может изменяться в виду более сложного состава природного джерфшерита, в котором варьируют содержания Fe, Ni, Cu и Co.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках экспериментальных исследований методом изобарно-изотермической выдержки нами был синтезирован джерфшерит в стандартных автоклавах из легированной стали с использованием тиглей из окиси алюминия при $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 500$ атм, $t = 168$ часов. В результате экспериментов удалось синтезировать джерфшерит ($K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$), совместно с троилитом и сильвином, общей массой около 15 г. Полученный джерфшерит (72 мас. %) (+ троилит (21 мас. %) + сильвин (7 мас. %)) может быть использован для дальнейших экспериментов в системе K-Cl-Fe-S при различных контролируемых параметрах. Сильвин может быть удален из образца путем его растворения в воде.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.Н. Рубцовой (ИЗК СО РАН) и К.А. Коху (ИГМ СО РАН) за проведение исследований методом РСА. Авторы благодарят двух анонимных рецензентов за предоставленные отзывы и замечания, которые помогли улучшить работу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. (1982) Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 206 с.
- Горбачев Н.С., Некрасов И.Я. (1980) Особенности образования синтетических и природных сульфидов калия. *Докл. АН СССР*, **251**(3), 682-685.
- Дмитриева М.Т., Илюхин В.В. (1975) Кристаллическая структура джерфшерита. *Докл. АН СССР*, **223**(2), 343-346.
- Панина Л.И., Исакова А.Т. (2019) Джерфшерит из монтчеллитовых пород Крестовской интрузии, Полярная Сибирь. *Петрология*, **27**(2), 187-205.
- Шарыгин И.С., Головин А.В., Похиленко Н.П. (2012) Джерфшерит в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): проблемы происхождения и связь с кимберлитовым магматизмом. *Геология и геофизика*, **53**(3), 321-340.
- Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., Golovin A.V., Sharygin I.S., Giuliani A., Rodemann T., Spetsius Z.V., Kamenetsky M. (2019) Djerfisherite in kimberlites and their xenoliths: Implications for kimberlite melt evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, **174**(8).

- Clarke D.B. (1979) Synthesis of nickeloan djerfisherite and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith mine. *The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics*. Proc. Second Int. Kimberlite Conf. V. 2. 300-307.
- Clay P.L., O'Driscoll B., Upton B.G.J., Busemann H. (2014) Characteristics of djerfisherite from fluid-rich, metasomatized alkaline intrusive environments and anhydrous enstatite chondrites and achondrites. *Amer. Miner.*, **99**, 1683-1693.
- El Goresy A., Yabuki H., Ehlers K., Woolum D., Pernicka E. (1988) Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, **1**, 65-101.
- Fuchs L.H. (1966) Djerfisherite, alkali cooper iron sulfide: A new mineral from enstatite chondrites. *Science*, **153**(3732), 166-167.
- Golovin A.V., Goryanov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko S.V., Kokh K.A., Sokol E.V., Devyatiyarova A.S. (2017) The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification. *J. Raman Spectroscopy*, **48**, 1574-1582.
- Lin Y., El Goresy A. (2002) A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): Representatives of EH and EL parent bodies. *Meteor. Planet. Sci.*, **37**(4), 577-599.
- Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. (2023) Jana2020 – a New Version of the Crystallographic Computing System Jana. *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*, **238**(7-8), 271-282.
- Sharygin V.V., Golovin A.V., Pokhilenko N.P., Kamenetsky V.S. (2007) Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): Paragenesis, composition and origin. *Europ. J. Mineral.*, **19**, 51-63.
- Sokol E.V., Devyatiyarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. (2021) Sulfide Minerals as Potential Tracers of Isochemical Processes in Contact Metamorphism: Case Study of the Kochumdek Aureole, East Siberia. *Minerals*, **11**(1), 17.
- Wojdyr M. (2010) Fityk: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 1126-1128.
- Zaccarini F., Thalhhammer A.O.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. (2007) Djerfisherite in the Guli dunite complex, Polar Siberia: A primary or metasomatic phase? *Can. Mineralogist*, **45**, 1201-1211.

REFERENCES

- Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., Golovin A.V., Sharygin I.S., Giuliani A., Rodemann T., Spetsius Z.V., Kamenetsky M. (2019) Djerfisherite in kimberlites and their xenoliths: Implications for kimberlite melt evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, **174**(8).
- Belov N.V., Godovikov A.A., Bakakin V.V. (1982) Essays on theoretical mineralogy. Moscow, Nauka Publ., 206 p. (In Russ.)
- Clarke D.B. (1979) Synthesis of nickeloan djerfisherite and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith mine. *The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics*. Proc. Second Int. Kimberlite Conf. V. 2. 300-307.
- Clay P.L., O'Driscoll B., Upton B.G.J., Busemann H. (2014) Characteristics of djerfisherite from fluid-rich, metaso-

- matized alkaline intrusive environments and anhydrous enstatite chondrites and achondrites. *Amer. Miner.*, **99**, 1683-1693.
- Dmitrieva M. T., Ilyukhin V. V. (1975) Crystal structure of djerfisherite. *Sov. Phys. Dokl.*, **20**, 7, 469-470. (In Russ.)
- El Goresy A., Yabuki H., Ehlers K., Woolum D., Pernicka E. (1988) Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, **1**, 65-101.
- Fuchs L.H. (1966) Djerfisherite, alkali cooper iron sulfide: A new mineral from enstatite chondrites. *Science*, **153**(3732), 166-167.
- Golovin A.V., Goryanov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko S.V., Kokh K.A., Sokol E.V., Devyatiyarova A.S. (2017) The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification. *J. Raman Spectroscopy*, **48**, 1574-1582.
- Gorbachev N.S., Nekrasov I.Y. (1980) Genesis of synthetic and natural potassium sulfides. *Dokl. Acad. Sci. USSR*, **251**, 126-129. (In Russ.)
- Lin Y., El Goresy A. (2002) A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): Representatives of EH and EL parent bodies. *Meteor. Planet. Sci.*, **37**(4), 577-599.
- Panina L.I., Isakova A.T. (2019) Djerfisherite in monticellite rocks of the Krestovskaya intrusion (Polar Siberia). *Petrology*, **27**, 171-185 (translated from *Petrologiya*, **27**(2), 187-205).
- Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. (2023) Jana2020 – a New Version of the Crystallographic Computing System Jana. *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*, **238**(7-8), 271-282.
- Sharygin V.V., Golovin A.V., Pokhilenko N.P., Kamenetsky V.S. (2007) Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): Paragenesis, composition and origin. *Europ. J. Mineral.*, **19**, 51-63.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Pokhilenko N.P. (2012) Djerfisherite in xenoliths of sheared peridotite in the Udachnaya-East pipe (Yakutia): Origin and relation to kimberlite magmatism. *Rus. Geol. Geophys.*, **53**(3), 247-261 (translated from *Geol. Geofiz.*, **53**(3), 321-340).
- Sokol E.V., Devyatiyarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. (2021) Sulfide Minerals as Potential Tracers of Isochemical Processes in Contact Metamorphism: Case Study of the Kochumdek Aureole, East Siberia. *Minerals*, **11**(1), 17.
- Wojdyr M. (2010) Fityk: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 1126-1128.
- Zaccarini F., Thalhammer A.O.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. (2007) Djerfisherite in the Guli dunite complex, Polar Siberia: A primary or metasomatic phase? *Can. Mineralogist*, **45**, 1201-1211.