

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.35 (925.16)

© Д. чл. Л. З. РЕЗНИЦКИЙ,* д. чл. Е. В. СКЛЯРОВ,* д. чл. З. Ф. УЩАПОВСКАЯ,*
Л. Ф. СУВорова,** д. чл. Ю. С. ПОЛЕХОВСКИЙ,*** П. ДЗЕРЖАНОВСКИЙ,**** И. Г. БАРАШ*

КУПРОКАЛИНИНИТ CuCr_2S_4 — НОВАЯ СУЛЬФОШПИНЕЛЬ ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД СЛЮДЯНСКОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)¹

* Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128;
e-mail: garry@crust.irk.ru

** Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А

*** Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9

**** Институт геохимии, минералогии и петрологии, Варшавский университет,
02-089, Варшава, ул. Звирки и Вигуры, 93

Купрокалининит в качестве аксессуарного минерала обнаружен в Cr-V-содержащих кварцево-диопсидовых метаморфических породах слюдянского комплекса, Южное Прибайкалье. Эмпирическая формула $(\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})_{1.01}(\text{Cr}_{1.65}\text{V}_{0.34}\text{As}_{0.01})_{2.00}\text{S}_{3.99}$ (на 7 ионов). Название купрокалининит дано по составу как Cu-аналогу калининита (ZnCr_2S_4).

Ключевые слова: новые минералы, купрокалининит, калининит, флоренсовит, сульфопшпинели.

L. Z. REZNITSKY, E. V. SKLYAROV, Z. F. USHCHAPOVSKAYA, L. F. SUVOROVA, Yu. S. POLEKHOVSKY,
P. DZERZANOVSKY, I. G. BARASH. CUPROKALININITE CuCr_2S_4 — THE NEW SULFOSPINEL
FROM METAMORPHIC ROCKS OF SLUDYANKA COMPLEX (SOUTH BAIKAL REGION)

Cuprokalinite has been found as an accessory mineral in Cr-V-bearing quartz-diopside metamorphic rocks of Sludyanka complex, South Baikal region, Russia. The mineral is named for its composition as the Cu-analogue of kalininite (ZnCr_2S_4). It associates with quartz, Cr-V-bearing tremolite and mica, calcite, diopside-kosmochlor, goldmanite-uvarovite, dravite-chromdravite, Cr-V spinelides, karelianite-eskolaite, V-bearing titanite, pyrite, plagioclase. Cuprokalinite forms euhedral microcrystals, up to 0.05—0.20 mm, of octahedral and cube-octahedral habit with faces $o\{111\}$ and $a\{100\}$, with polysynthetic and simple twinning by $\{111\}$. Cleavage and parting were not observed. Its color is black with dark-bronze tint, streak black, luster metallic. Microhardness VHN (loads 20 and 30 g) 356—458, mean 396 kgf/mm^2 ; Mohs' hardness near 4.5—5, d_{calc} 4.16(2). In reflected light the mineral is pale cream, without anisotropy; reflectance values (λ , nm — R , %): 400 — 34.3, 420 — 34.1, 440 — 33.9, 460 — 33.7, 480 — 33.5, 500 — 33.2, 520 — 33.0, 540 — 32.8, 560 — 32.3, 580 — 32.2, 600 — 31.9, 620 — 31.6, 640 — 31.2, 660 — 30.9, 680 — 30.6, 700 — 30.4. Cubic, sp. gr. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$; unit cell parameter $a = 9.814(2)$ Å. $V = 945.2(4)$ Å³. Strongest lines of the powder diffraction pattern [d , Å (hkl)]: 3.44 (6)(220); 2.94 (10)(311); 2.44 (6)(400); 1.884 (9)(511, 333); 1.731 (10)(440); 1.133 (6)(751, 555); 1.098 (6)(840); 1.030 (6)(931), 1.002 (10)(844). Chemical composition (mean of 202 microprobe analyses of 11 grains, wt %): Cu 21.03, Fe 0.47, Zn 0.17, Cr 29.01, V 5.85, As 0.21, Sb 0.08, S 43.25, total sum 100.07. Empirical formula is $(\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})_{1.01}(\text{Cr}_{1.65}\text{V}_{0.34}\text{As}_{0.01})_{2.00}\text{S}_{3.99}$ (on the base of 7 ions). The type material is deposited at the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

Key words: new minerals, cuprokalinite, kalininite, florensovite, sulfospinel.

¹ Новый минерал и его название рассмотрены Комиссией по новым минералам РМО 18 марта 2010 г. и утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА 30 апреля 2010 г. (ИМА № 2010-008).

В 80-х годах прошлого века в породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) были найдены две новые сульфошпинели — калининит $ZnCr_2S_4$ и флоренсовит $Cu(Cr_{1,5}Sb_{0,5})_2S_4$, образующие непрерывный изоморфный ряд (Резницкий и др., 1985, 1989). Это были первые хромовые сульфошпинели, обнаруженные в земных породах. Сейчас к ним добавляется еще одна новая сульфошпинель — природный аналог тиохромата меди $CuCr_2S_4$. Новому минералу дано название купрокалининит (cuprokalinite) как медному аналогу калининита. Соединение $CuCr_2S_4$ многократно синтезировалось; его свойства детально изучены, на чем мы остановимся в заключение статьи.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хромово-ванадиевая минерализация в слюдянском комплексе связана с определенным типом пород, традиционно выделяемых в отдельную группу «кварцево-диопсидовых». Ранее они неоднократно характеризовались при описании найденных в них новых и редких минералов хрома и ванадия (пироксенов, слюд, шпинелей, турмалинов, простых оксидов и других). Наиболее полно Cr-V-содержащие кварцево-диопсидовые породы рассмотрены в монографиях по слюдянскому комплексу и новым и редким минералам Восточной Сибири (Васильев и др., 1981; Конев и др., 2001). Образец, содержащий купрокалининит (ПР-78), представляет собой типичную разновидность пород группы, состоящей из чередующихся грубых полос и линз (3—4 см) светло-серого, зеленоватого кварца и бледно-зеленого мелкозернистого («сахаристого») диопсида. Хромовые и ванадиевые минералы, включая купрокалининит, находятся (большей частью в акцессорных количествах) в виде рассеянных включений в кварце.

Для диагностики и исследования купрокалининита предварительно, сепарацией на электромагнитах и в тяжелых жидкостях, были сконцентрированы рудные минералы, которые анализировались на электронном микроскопе с ЭДС приставкой. Таким образом, из штучной пробы было выделено чуть более тридцати микрокристаллов минерала. Из диагностированных зерен изготавливались препараты для дальнейшего изучения. В ассоциации с купрокалининитом, помимо породообразующих кварца и Cr-V-содержащего диопсида, второстепенных кальцита и Cr-V-содержащего тремолита в виде включений и мелких скоплений в кварце находятся наталиит-космохлор, голдманит-уваровит, хромово-ванадиевые шпинелиды, турмалины и слюды, карелинит-эсколаит, ванадийсодержащий титанит, пирит, плагиоклаз.

Купрокалининит образует идиоморфные микрокристаллы размером от 40—50 до 150—200 мкм октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов с гранями $\{111\}$ и $\{110\}$ (рис. 1), часто с отчетливыми ступенями роста (рис. 2). Постоянны полисинтетические двойники $\{111\}$; следы двойниковых швов видны на гранях каждого микрокристалла. Иногда обнаруживается простое двойникование, также по шпинелевому закону (рис. 3). Заметим, что морфология зерен купрокалининита резко отличается от таковой у двух других сульфошпинелей — калининита и флоренсовита, образующих ксеноморфные, без признаков каких-либо граней, включения в минералах (Резницкий и др., 1985, 1989). Признаков спайности в минерале не обнаружено.

Макроскопически и под бинокулярным микроскопом купрокалининит черный со слабым темно-бронзовым оттенком; порошок черный, блеск, близкий к металлическому, излом неровный. Минерал очень хрупкий. При измерении микротвердости на приборе УИ ПМТ-3 пришлось применить нагрузку 20 и 30 г, но даже при этом большинство отпечатков сопровождалось микротрещинами. Полученные значения $VHN = 356—458$ кгс/мм², среднее 396 (восемь отпечатков в шести зернах), соответствующие твердости 4.5—5 по шкале Мооса, следует считать весьма приблизительными. Рентгеновская плотность купрокалининита 4.16(2).

На магнитных сепараторах минерал отделяется в электромагнитную фракцию при слабом токе, притягивается сильными гранями магнита Сочнева, нерастворим в HCl.

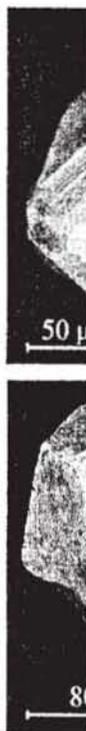


Рис. 1. Мо

Рис. 2. Г

е Прибай-
оренсовит
др., 1985,
х породах.
налог тио-
uprokalinini-
интезиро-
е статьи.

с опреде-
ево-диоп-
ных в них
, турмали-
ю-диопси-
и новым и
(01). Обра-
разновид-
(3—4 см)
сахаристонит,
нахо-
чений в

епарацией
е минера-
ой. Таким
ристаллов
ьнейшего
к кварца и
эго тремо-
осмохлор,
и, карелиа-

40—50 до
и {111} и
олисинте-
го микро-
нелевому
ичается от
азующих
езницкий

ерный со
еталличе-
рдости на
том боль-
значения
оответст-
зительны-

фракцию
растворим

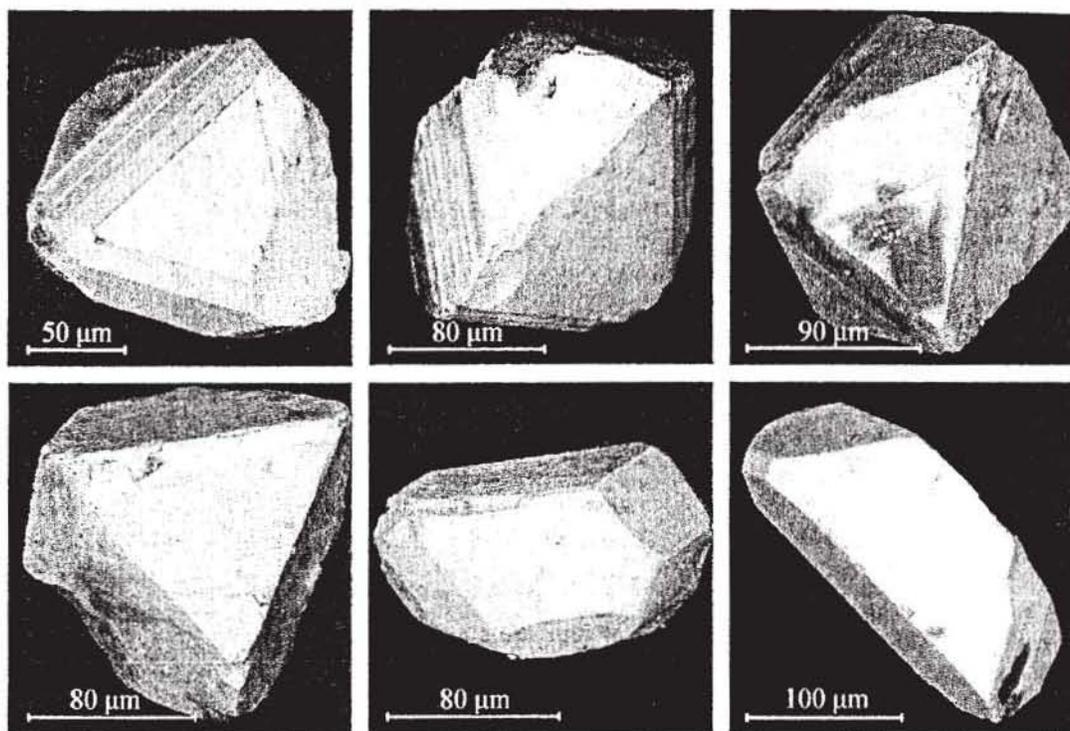


Рис. 1. Морфология микрокристаллов купрокалининита (фото на сканирующем электронном микроскопе).

Fig. 1. Morphology of cuprokalininite microcrystals (SEM image).

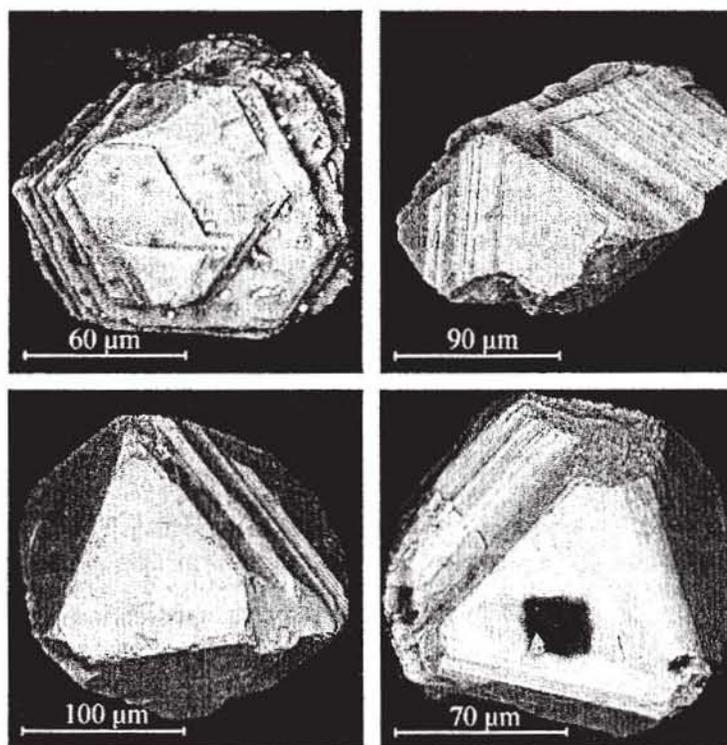


Рис. 2. Поверхности роста купрокалининита (фото на сканирующем электронном микроскопе).

Fig. 2. Surfaces of cuprokalininite growth (SEM image).

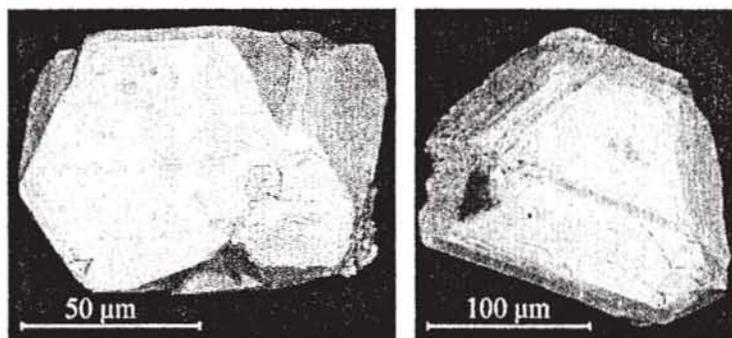


Рис. 3. Двойники купрокалининита (фото на сканирующем электронном микроскопе).

Fig. 3. The twins of cuprokalininite (SEM image).

Таблица 1

Коэффициенты отражения (R , %) купрокалининита и флоренсовита
Reflectance values of cuprokalininite and florensovite

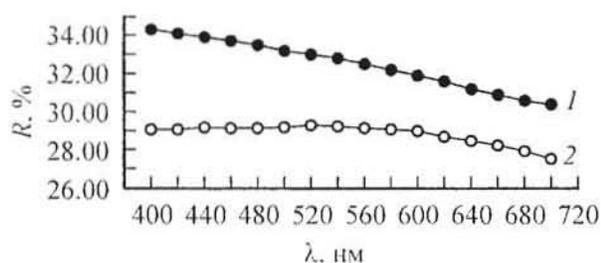
| Минерал | R для различных длин волн (нм) | | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 400 | 420 | 440 | 460 | 480 | 500 | 520 | 540 |
| Купрокалининит | 34.30 | 34.10 | 33.90 | 33.70 | 33.50 | 33.20 | 33.00 | 32.80 |
| Флоренсовит | 29.10 | 29.10 | 29.20 | 29.15 | 29.15 | 29.20 | 29.30 | 29.25 |

Таблица 1 (продолжение)

| Минерал | R для различных длин волн (нм) | | | | | | | |
|----------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 560 | 580 | 600 | 620 | 640 | 660 | 680 | 700 |
| Купрокалининит | 32.50 | 32.20 | 31.90 | 31.60 | 31.20 | 30.90 | 30.60 | 30.40 |
| Флоренсовит | 29.15 | 29.10 | 29.00 | 28.70 | 28.50 | 28.25 | 27.95 | 27.55 |

Примечание. Микроспектрофотометр МФ-21, щель монохроматора 0.4 мм (степень монохроматичности 12—15 нм), зонд — 0.1 мм (с диаметром фотометрируемого участка 4.8 мкм). Регистрация автоматическая, с шагом измерения через 20 нм. Эталон — SiC (Reflectionsstandard — 474251, № 545, Германия).

В полированных препаратах в отраженном свете минерал бледно-кремовый, изотропный, без внутренних рефлексов. Коэффициенты отражения приведены в табл. 1. Как видно в табл. 1 и на рис. 4, минерал характеризуется нормальной дисперсией отражения — с наклоном кривой R в длинноволновую область. Для сравнения при тех же условиях была измерена отражательная способность сульфопинелей ряда калининит—флоренсовит. Для калининита подтвердился приведенный при его описании характер спектральной кривой — дугообразная, с положительным экстремумом и максимумом в области 520—540 нм. С ростом содержания меди и сурьмы кривая дисперсии отражения выполаживается и для зерна состава $\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}$, т. е. 85 моль. % флоренсовита близка к нейтральной, а в длинноволновой области



становит метно ндр., 1985 (видимо, Провальные и скими дван мате тронном

Рис. 4. Спектральные кривые отражения купрокалининита (1) и флоренсовита (2).

Fig. 4. Curves of reflectance spectra of cuprokalininite (1) and florensovite (2).

Результаты расчета дебаеграммы купрокалининита

X-ray powder analysis data for cuprokalininite

| Купрокалининит | | | | CuCr ₂ S ₄ (PDF 03-065-4606) | | Флоренсовит (Резницкий и др., 1989) | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|---|--------------|--|--------------|
| <i>I</i> | <i>d</i> _{изм} (Å) | <i>d</i> _{выч} (Å) | <i>hkl</i> | <i>I</i> | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> | <i>d</i> (Å) |
| — | — | — | 111 | 110 | 5.66 | 4 | 5.78 |
| 6 | 3.44 | 3.47 | 220 | 373 | 3.468 | 5 | 3.53 |
| 10 | 2.94 | 2.96 | 311 | 999 | 2.958 | 10 | 3.01 |
| 1 | 2.82 | 2.83 | 222 | 29 | 2.832 | — | — |
| 6 | 2.44 | 2.45 | 400 | 50 | 2.452 | 8 | 2.50 |
| — | — | — | 331 | 4 | 2.250 | — | — |
| 4 | 1.997 | 2.00 | 422 | 112 | 2.002 | 4 | 2.04 |
| 9 | 1.884 | 1.889 | 511, 333 | 374 | 1.888 | 8 | 1.923 |
| 10 | 1.731 | 1.735 | 440 | 712 | 1.734 | 10 | 1.768 |
| — | — | — | 531 | 10 | 1.658 | — | — |
| 1 | 1.552 | 1.552 | 620 | 35 | 1.551 | 1 диф | 1.582 |
| 2 | 1.497 | 1.497 | 533 | 76 | 1.496 | 4 | 1.525 |
| — | — | — | 622 | 5 | 1.479 | — | — |
| 2 | 1.416 | 1.417 | 444 | 63 | 1.416 | 4 | 1.444 |
| — | — | — | 711 | 12 | 1.374 | 1 диф | 1.401 |
| 2 | 1.312 | 1.312 | 642 | 40 | 1.312 | 3 | 1.336 |
| 5 | 1.277 | 1.278 | 731, 553 | 93 | 1.277 | 6 | 1.302 |
| 5 | 1.227 | 1.227 | 800 | 73 | 1.226 | 4 | 1.250 |
| — | — | — | 733 | 4 | 1.198 | — | — |
| 1 | 1.155 | 1.157 | 822, 660 | 17 | 1.156 | 1 | 1.178 |
| 6 | 1.133 | 1.133 | 751, 555 | 55 | 1.133 | 5 | 1.156 |
| 6 | 1.098 | 1.097 | 840 | 61 | 1.097 | 5 | 1.119 |
| — | — | — | 911 | 5 | 1.077 | — | — |
| 1 | 1.045 | 1.046 | 664 | 4 | 1.046 | 1 диф | 1.066 |
| 6 | 1.030 | 1.029 | 931 | 43 | 1.028 | 5 | 1.050 |
| 10 | 1.002 | 1.002 | 844 | 121 | 1.001 | 8 | 1.021 |

Параметр элементарной ячейки

$a = 9.814(2) \text{ \AA}$

$V = 945.2(4) \text{ \AA}^3$

$a = 9.810 \text{ \AA}$

$a = 10.005(6) \text{ \AA}$

Примечание. Условия съемки: рентгенограмма получена в камере РКД 57.3 мм. $d_{обр}$ 0.3 мм. $FeK\alpha$ -излучение (β -линии исключены), образец из-за очень малого количества закатан в шарик из резинового клея, съемка велась без внутреннего стандарта. Закладка пленки асимметричная. Аналитик З. Ф. Ушаповская; диф — диффузная линия.

становится нормальной (рис. 4). При этом отражательная способность флоренсовита заметно ниже, чем у купрокалининита. Таким образом, ранее приведенные (Резницкий и др., 1989) данные по отражательной способности флоренсовита оказались неточными (видимо, из-за плохого качества стандартов и прибора) и должны быть изменены.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Провести монокристалльные исследования купрокалининита не удалось. Даже идеальные на вид октаэдрические микрокристаллы минерала оказались с полисинтетическими двойниками. Поэтому изучение выполнено только методом порошка. Исследован материал трех микрокристаллов из предварительно проанализированных на электронном микроскопе с ЭДС приставкой. В совокупности их состав был достаточно

близок среднему составу купрокалининита. Результаты расчета дебаеграммы приведены в табл. 2. Дебаеграмма близка к таковой у синтетического CuCr_2S_4 , за исключением пяти слабых линий, не обнаруженных у купрокалининита. По аналогии с синтетическими CuCr_2S_4 купрокалининиту приписана пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$. При определении параметра элементарной ячейки ($a = 9.814(2) \text{ \AA}$) использовались рефлексы 731, 800, 822, 751, 840, 664, 931 и 844 (при расчете по всем линиям результат практически тот же: $a = 9.813 \text{ \AA}$). Приводимые в литературе параметры элементарной ячейки CuCr_2S_4 варьируют от 9.810 до 9.822 \AA , вероятно в зависимости от условий синтеза. Совпадающие с параметром купрокалининита значения приводятся в литературе (Racah et al., 1966; Третьяков и др., 1973).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Количественный анализ купрокалининита выполнялся на микроанализаторе Superprobe JXA-820 Jeol Л. Ф. Суворовой. Условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, диаметр зонда 1 мкм. Образцы сравнения: халькопирит на Cu, Fe, S, сфалерит на Zn, арсенипирит на As, халькостибит на Sb, пирит на S, Cr_2O_3 на Cr, V_2O_5 на V. Для контроля одно зерно (03-Z-10-12) проанализировано в Варшавском университете П. Держановским на микросонде CAMECA SX-100 (15 кВ, 20 нА), диаметр 1—2 мкм, стандарты: GaAs на As, галенит на S, Cr_2O_3 на Cr, GaSb на Sb, V_2O_5 на V, халькопирит на Cu, Fe, сфалерит на Zn.

В общей сложности получено 202 качественных анализа одиннадцати микрокристаллов (табл. 3). Как видно в приведенных результатах, помимо основных компонентов — меди, хрома и серы минерал содержит заметное количество ванадия (максимум до 9.09 мас. % или 0.526 атомов в формуле); в некоторых зернах есть значимая примесь железа (до 1.82 мас. %, 0.096 к. ф.), реже мышьяка (до 1.16 мас. %, 0.046 к. ф.) и цинка (до 0.80 мас. %, 0.036 к. ф.). Примесь сурьмы незначительна; других компонентов в пределах чувствительности анализа не зафиксировано. Интересно, что если для других минералов хрома и ванадия в слюдянских метаморфических породах (и вообще в метаморфических породах) характерны значительные колебания составов в пределах микрозерен, то состав купрокалининита в пределах отдельных микрокристаллов довольно стабилен. Между микрокристаллами вариации состава по второстепенным компонентам значительны, хотя все зерна выделены из одного образца. Эмпирическая формула купрокалининита $(\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})_{1.01}(\text{Cr}_{1.65}\text{V}_{0.34}\text{As}_{0.01})_{2.00}\text{S}_{3.99}$; идеальная формула CuCr_2S_4 . Теоретический состав: Cu 21.48, Cr 35.16, S 43.36 мас. %.

Обратим внимание, что по большинству анализов содержание серы немного ниже теоретического (хотя анализы многократно повторялись, а сера определялась по разным стандартам). При синтезе CuCr_2S_4 (Третьяков и др., 1973) были также получены нестехиометрические составы $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-\sigma}$, σ до 0.16. Фазы с дефицитом серы получались либо при существенном дефиците халькогена в системе, либо при повышенных температурах синтеза. Последнее хорошо согласуется с вероятными условиями образования купрокалининита (см. ниже).

ОБСУЖДЕНИЕ

Купрокалининит по составу близок ранее открытому флоренсовиту $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$. Но помимо различия в химическом составе и параметрах элементарной ячейки эти минералы, если обратиться к синтетическим аналогам, принципиально отличаются по валентным формулам (валентному состоянию хрома) и вытекающим отсюда важным физическим свойствам.

Халькогениды переходных металлов уже давно являются объектами детальных исследований в физике и химии твердых тел благодаря большому диапазону и силь-

имы приве-
а исключе-
ни с синте-
пта *Fd3m*,
спользова-
линим ре-
метры эле-
симости от
приводятся

заторе Su-
ди анали-
10 нА, диа-
ла Zn, арсе-
в контроля
Т. Дзержа-
и, стандар-
ригт на Cu,

икрокрис-
компонен-
максимум
имая при-
146 к. ф.) и
их компо-
с, что если
х породах
ния соста-
ых микро-
ва по вто-
о образца.
0.01) $_{2.00}S_{3.99}$
36 мас. %.
ного ниже
ась по раз-
получены
ы получа-
зышенных
ями обра-

$_{1.5}Sb_{0.5}S_{4.}$
чейки эти
чаются по
да важным
детальных
ну и силь-

Таблица 3

Химический состав (мас. %) купрокалининита

Chemical composition (wt %) of cuprokalinitite

| Компонент | 99T2-15-27 | | 08R1-13-16 | | 08R1-12-13 | | 08R2-1-1 | | 08R2-2-1 | | 03Z-10-12 | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | диапазон | среднее (22) | диапазон | среднее (20) | диапазон | среднее (17) | диапазон | среднее (4) | диапазон | среднее (5) | диапазон | среднее (9) |
| Cu | 21.15—21.83 | 21.51 | 19.77—20.57 | 20.23 | 20.46—21.20 | 20.86 | 20.59—20.70 | 20.65 | 21.30—21.56 | 21.45 | 20.97—21.84 | 21.44 |
| Fe | 0.17—0.23 | 0.21 | 0.84—1.07 | 0.94 | 0.73—0.90 | 0.80 | 0.26—0.34 | 0.31 | 0.03—0.07 | 0.05 | 0.32—0.45 | 0.37 |
| Zn | 0.00—0.10 | 0.04 | 0.28—0.43 | 0.33 | 0.06—0.14 | 0.10 | 0.43—0.48 | 0.46 | 0.17—0.23 | 0.19 | 0.00—0.11 | 0.04 |
| Cr | 26.28—27.05 | 26.63 | 31.13—31.93 | 31.59 | 31.73—32.49 | 32.16 | 30.04—30.50 | 30.32 | 27.14—27.64 | 27.46 | 29.14—30.29 | 29.61 |
| V | 8.17—8.85 | 8.53 | 2.65—3.05 | 2.82 | 2.70—3.05 | 2.87 | 3.87—4.06 | 3.95 | 7.46—7.89 | 7.67 | 4.93—5.50 | 5.09 |
| As | 0.00 | 0.00 | 0.97—1.16 | 1.02 | 0.00—0.14 | 0.07 | 0.46—0.53 | 0.49 | 0.00 | 0.00 | 0.02—0.07 | 0.04 |
| Sb | 0.00 | 0.00 | 0.12—0.25 | 0.17 | 0.09—0.20 | 0.16 | 0.19—0.24 | 0.21 | 0.00 | 0.00 | 0.00—0.06 | 0.02 |
| S | 42.71—43.66 | 43.17 | 42.75—43.50 | 43.04 | 42.61—43.99 | 43.09 | 43.23—43.43 | 43.32 | 42.63—43.95 | 43.42 | 42.92—43.48 | 43.23 |
| Сумма | 99.51—100.53 | 100.09 | 99.49—100.67 | 100.13 | 99.53—100.59 | 100.12 | 99.40—99.85 | 99.70 | 99.52—100.76 | 100.25 | 99.46—100.16 | 99.82 |

Коэффициенты атомов в формуле (на 7 ионов)

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|---------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| Cu | 42.71—43.66 | 1.000 | 0.926—0.959 | 0.944 | 0.946—0.987 | 0.972 | 0.962—0.967 | 0.965 | 0.986—1.006 | 0.995 | 0.974—1.018 | 1.000 |
| Fe | 99.510—100.53 | 0.011 | 0.045—0.057 | 0.050 | 0.039—0.048 | 0.042 | 0.014—0.018 | 0.016 | 0.002—0.004 | 0.003 | 0.017—0.024 | 0.019 |
| Zn | 0.000—0.005 | 0.002 | 0.013—0.020 | 0.015 | 0.003—0.006 | 0.005 | 0.020—0.022 | 0.021 | 0.008—0.010 | 0.009 | 0.000—0.005 | 0.001 |
| Cu+Fe+Zn | 0.993—1.029 | 1.013 | 0.990—1.028 | 1.009 | 0.992—1.032 | 1.019 | 1.000—1.003 | 1.002 | 0.996—1.019 | 1.007 | 0.993—1.038 | 1.020 |
| Cr | 1.491—1.534 | 1.513 | 1.775—1.827 | 1.802 | 1.793—1.852 | 1.831 | 1.719—1.742 | 1.732 | 1.532—1.576 | 1.557 | 1.659—1.719 | 1.687 |
| V | 0.477—0.513 | 0.495 | 0.154—0.177 | 0.164 | 0.157—0.176 | 0.167 | 0.225—0.236 | 0.230 | 0.429—0.456 | 0.444 | 0.286—0.320 | 0.296 |
| As | — | — | 0.038—0.046 | 0.041 | 0.000—0.005 | 0.003 | 0.018—0.021 | 0.019 | — | — | 0.001—0.003 | 0.001 |
| Sb | — | — | 0.003—0.006 | 0.004 | 0.002—0.005 | 0.004 | 0.005—0.006 | 0.005 | — | — | 0.000—0.001 | 0.000 |
| Cr+V+As+Sb | 1.992—2.029 | 2.008 | 1.984—2.032 | 2.011 | 1.977—2.022 | 2.004 | 1.973—1.996 | 1.986 | 1.982—2.022 | 2.001 | 1.972—2.006 | 1.985 |
| S | 3.957—4.008 | 3.979 | 3.959—4.015 | 3.981 | 3.958—4.031 | 3.977 | 4.001—4.024 | 4.012 | 3.959—4.013 | 3.992 | 3.983—4.011 | 3.995 |

Таблица 3 (продолжение)

| Компонент | 09R2-1 | | 09R2-2 | | 09R2-3 | | 09R2-4 | | 09R2-5 | | Среднее по 11 зернам |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|
| | диапазон | среднее (43) | диапазон | среднее (26) | диапазон | среднее (8) | диапазон | среднее (27) | диапазон | среднее (21) | |
| Cu | 20.57—21.90 | 21.47 | 21.23—21.99 | 21.57 | 20.62—21.16 | 20.95 | 20.20—21.22 | 20.90 | 19.97—20.60 | 20.31 | 21.03 |
| Fe | 0.06—0.15 | 0.10 | 0.02—0.09 | 0.06 | 0.29—0.39 | 0.36 | 0.23—0.37 | 0.29 | 1.51—1.82 | 1.70 | 0.47 |
| Zn | 0.00—0.08 | 0.05 | 0.03—0.10 | 0.06 | 0.06—0.10 | 0.08 | 0.38—0.80 | 0.48 | 0.04—0.10 | 0.06 | 0.17 |
| Cr | 26.79—28.36 | 27.59 | 25.97—26.71 | 26.35 | 27.42—28.27 | 27.94 | 30.17—31.32 | 30.79 | 28.25—29.29 | 28.64 | 29.01 |
| V | 6.99—7.84 | 7.53 | 8.42—9.09 | 8.78 | 6.78—7.42 | 7.05 | 3.70—4.07 | 3.90 | 5.88—6.33 | 6.11 | 5.85 |
| As | 0.00—0.03 | 0.00 | 0.00—0.02 | 0.01 | 0.00—0.03 | 0.02 | 0.40—0.54 | 0.47 | 0.00—0.05 | 0.01 | 0.21 |
| Sb | 0.00—0.05 | 0.02 | 0.00—0.06 | 0.02 | 0.00—0.04 | 0.02 | 0.11—0.27 | 0.17 | 0.00—0.08 | 0.02 | 0.08 |
| S | 42.74—44.00 | 43.28 | 42.85—43.74 | 43.27 | 43.15—44.00 | 43.56 | 42.68—43.48 | 43.11 | 42.75—43.90 | 43.21 | 43.25 |
| Сумма | 99.44—100.75 | 100.03 | 99.53—100.96 | 100.09 | 99.51—100.39 | 99.95 | 99.40—100.80 | 100.11 | 99.50—100.53 | 100.04 | 100.07 |

Коэффициенты атомов в формуле (на 7 ионов)

| | | | | | | | | | | | |
|------------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------|
| Cu | 0.960—1.022 | 0.998 | 0.986—1.016 | 1.003 | 0.963—0.984 | 0.973 | 0.940—0.990 | 0.975 | 0.925—0.958 | 0.944 | 0.979 |
| Fe | 0.003—0.008 | 0.005 | 0.001—0.005 | 0.003 | 0.015—0.021 | 0.019 | 0.012—0.020 | 0.016 | 0.080—0.096 | 0.090 | 0.025 |
| Zn | 0.000—0.004 | 0.002 | 0.001—0.004 | 0.003 | 0.003—0.005 | 0.004 | 0.017—0.036 | 0.022 | 0.002—0.005 | 0.003 | 0.008 |
| Cu+Fe+Zn | 0.966—1.029 | 1.006 | 0.989—1.023 | 1.009 | 0.987—1.004 | 0.995 | 0.993—1.027 | 1.012 | 1.018—1.052 | 1.037 | 1.011 |
| Cr | 1.516—1.604 | 1.568 | 1.477—1.521 | 1.497 | 1.562—1.606 | 1.586 | 1.721—1.779 | 1.755 | 1.609—1.659 | 1.627 | 1.650 |
| V | 0.406—0.454 | 0.437 | 0.487—0.526 | 0.509 | 0.391—0.432 | 0.409 | 0.216—0.237 | 0.227 | 0.341—0.367 | 0.354 | 0.340 |
| As | 0.000—0.001 | — | 0.000—0.001 | 0.000 | 0.000—0.001 | — | 0.016—0.022 | 0.019 | 0.000—0.002 | — | 0.008 |
| Sb | 0.000—0.001 | — | 0.000—0.001 | 0.000 | 0.000—0.001 | — | 0.003—0.007 | 0.004 | 0.000—0.002 | — | 0.002 |
| Cr+V+As+Sb | 1.962—2.045 | 2.005 | 1.987—2.027 | 2.006 | 1.973—2.020 | 1.995 | 1.966—2.029 | 2.004 | 1.957—2.022 | 1.982 | 2.000 |
| S | 3.956—4.032 | 3.989 | 3.960—4.014 | 3.986 | 3.983—4.033 | 4.010 | 3.962—4.015 | 3.984 | 3.960—4.018 | 3.981 | 3.989 |

ной взаимной антиферромагнитной структуры CuCr_2S_4 с металлами двух моноклинной системы CuCr рехвалент $\text{Cu}^+ \text{Cr}^{3+}$ лентной (резкого периода) После в зависимости промежуточные нормальные нижнее изменение с изменением, а ч и др., 197 также по пределы новой формы должно (0.55 и 0. На в себя хром ряду тверда и пред рез восста и был ком-полу синтезир шествова; ле (Резни

Fig. 5. E

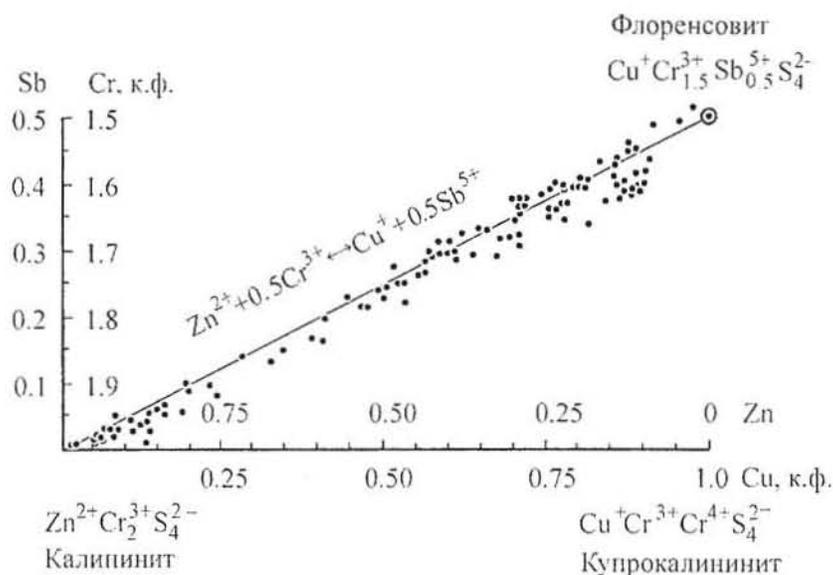


Рис. 5. Соотношения калининита, флоренсовита и купрокалининита.

Fig. 5. End-member diagram for studied compositions of kalininite, florensovite and cuprokalinitite.

ной взаимосвязи оптических, магнитных и электрических свойств (ферри-, ферро- и антиферромагнетики, полупроводники, металлы, сверхпроводники). Сульфощпинель CuCr_2S_4 отличается от других тioxроматов необычным сочетанием ферромагнетизма с металлической проводимостью p -типа, что послужило основанием для создания двух моделей зонной структуры, известных как модели Лотгеринга и Гудинафа.

Согласно Ф. Лотгерингу (Lotgering, 1962, 1964; Lotgering, van Stapele, 1967), свойства CuCr_2S_4 можно объяснить, если половина ионов Cr в октаэдрах находится в четырехвалентном $3d^2$ -состоянии, а половина в трехвалентном, в $3d^3$ -конфигурации: $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}]\text{S}_4^{2-}$. Дж. Гудинаф (Goodenough, 1967, 1969) предложил модель с валентной формулой $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$, считая что Cr^{4+} и Cu^+ не могут сосуществовать из-за резкого различия в потенциалах ионизации.

После полутора десятилетий экспериментов и дискуссий было установлено, что в зависимости от P - T состояния в соединении могут реализовываться обе модели и промежуточные фазы $\text{Cu}_{1-x}^{2+}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+)_x[(\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+})_x\text{Cr}_{2-x}^{3+}]\text{S}_4^{2-}$, $0 \leq x \leq 1$. При нормальных и высоких температурах стабильна фаза с разновалентным Cr и Cu^+ ; понижение температуры до $T = 60$ — 62 К приводит к электронному фазовому переходу с изменением валентностей и перераспределением электронов между медью и хромом, а чистая фаза Гудинафа реализуется, по-видимому, только вблизи 0 К (Ковтун и др., 1977; Kovtun et al., 1978; Овчинников, 1979; Вальков, Овчинников, 1980). Было также показано, что пониженные параметры элементарной ячейки (9.810—9.822 Å), в пределы которых попадает купрокалининит, отвечают фазе Лотгеринга, т. е. валентной формуле $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ (Ballal, Mande, 1976; Hill et al., 1979). В принципе, это должно было следовать из различия в эффективных ионных радиусах $\text{Cr}_{\text{VI}}^{4+}$ и $\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}$ (0.55 и 0.615 Å соответственно).

На время открытия флоренсовита не было известно соединений, включающих в себя хром с сурьмой. Исходя из схемы изоморфизма в обнаруженном непрерывном ряду твердых растворов флоренсовит—калининит, мы установили формулу минерала и предложили валентную формулу $\text{Cu}^+[\text{Cr}_{1.5}^{3+}\text{Sb}_{0.5}^{5+}]\text{S}_4^{2-}$ (Резницкий и др., 1989). Через восемь лет флоренсовит был синтезирован, была подтверждена валентная формула и было установлено, что соединение $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ является антиферромагнетиком-полупроводником (Warczewski et al., 1997). Еще восемь лет спустя были синтезированы промежуточные фазы $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ — ZnCr_2S_4 , т. е. подтвердилось существование стабильных твердых растворов, установленных на природном материале (Резницкий и др., 1989; Zajdel et al., 2005). В то же время CuCr_2S_4 как металлическая

шпинель не образует стабильных твердых растворов с титохроматами-полупроводниками, в частности с $ZnCr_2S_4$ (Lutz, Okonska-Koziowska, 1982). Нам также не удалось обнаружить признаков смесимости калининита с купрокалининитом. Таким образом, калининит и купрокалининит соответствуют разным типам титошпинелей, что подтверждает их отнесение к разным минеральным видам. Соотношение показано на рис. 5.

Вмещающие купрокалининит кварцево-диопсидовые Cr-V-содержащие породы рассматриваются как кремнисто-карбонатные осадки, метаморфизованные в условиях высокотемпературной (~800 °C) субфации гранулитовой фации. Форма нахождения купрокалининита в породе допускает возможность его образования в прогрессивную стадию, т. е. сингранулитовую природу. Допущение не противоречит условиям синтеза $CuCr_2S_4$, осуществляющимся при T до 750 °C (Третьяков и др., 1973; Ballal, Mande, 1976, и др.).

Эталонные купрокалининита переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва (рег. № 3886/1—3). Они состоят из пяти полированных зерен (09R2-1-5 в табл. 3), являющихся частью голотипа (химический состав и физические свойства), шести микрокристаллов, диагностированных под электронным микроскопом (котип), и образца вмещающей породы. Все зерна из одного штуфа.

Систематическую консультативную помощь при исследовании минерала оказывал Е. В. Галускин, которому авторы выражают искреннюю признательность.

Список литературы

- Васильев Е. П., Резницкий Л. З., Вишняков В. Н., Некрасова Е. А. Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск: Наука, 1981. 198 с.
- Вальков В. В., Овчинников С. Г. Фазовый переход с изменением валентности в халькогенидных хромовых шпинелях // Физ. тверд. тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3418—3425.
- Ковтун Н. М., Калиниников В. Т., Шемяков А. А. Об одном механизме фазового перехода ферромагнитного в ферримангнитное состояние // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. № 3. С. 162—164.
- Конев А. А., Резницкий Л. З., Феоктистов Г. Д., Сапожников А. Н., Конева А. А., Скляр Е. В., Воробьев Е. И., Иванов В. Г., Уцаповская З. Ф. Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М.: Интермет-Инжиниринг, 2001. 240 с.
- Овчинников С. Г. Переменная валентность в халькогенидных хромовых шпинелях // Физ. тверд. тела. 1979. Т. 21. № 10. С. 2994—3002.
- Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Уцаповская З. Ф. Калининит $ZnCr_2S_4$ — новая природная сульфшпинель // ЗВМО. 1985. Вып. 5. С. 622—627.
- Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Пискунова Л. Ф., Уцаповская З. Ф. Флоренсовит $Cu(Cr_{1.5}Sb_{0.5})S_4$ — новая сульфшпинель из Прибайкалья // ЗВМО. 1989. Вып. 1. С. 57—65.
- Третьяков Ю. Д., Белов К. Л., Гордеев И. В., Королева Л. И., Педько А. В., Саксонов Ю. Г., Алферов В. А., Смирновская Е. М. Магнитные халькогенидные шпинели // Структура и свойства ферритов. Минск: Наука и техника, 1974. С. 12—19.
- Ballal M. M., Mande C. X-ray spectroscopic study of valency of the copper in spinels $CuCr_2X_4$ // Solid State Commun. 1976. Vol. 19. N 4. P. 325—327.
- Goodenough J. B. Tetrahedral-site copper in chalcogenide spinels // Solid State Commun. 1967. Vol. 5. N 8. P. 577—580.
- Goodenough J. B. Description of outer d-electrons in thiospinels // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. N 2. P. 261—280.
- Hill R. J., Craig J. R., Gibbs G. V. Systematics of the spinel structure type // Phys. Chem. Miner. 1979. Vol. 4. P. 317—339.
- Kovtun N. M., Prokopenko V. K., Shamyakov A. A. Electroconductivity and electron exchange in spinel structures // Solid State Commun. 1978. Vol. 26. P. 877—878.
- Lotgering F. K. Monovalent copper in chalcogenide spinels $CuCr_2S_4$ // J. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23. P. 1153—1158.
- Lotgering F. K. Ferromagnetism in spinels: $CuCr_2S_4$ and $CuCr_2Se_4$ // Solid State Commun. 1964. Vol. 2. P. 55—56.
- Lotgering F. K., van Stapele R. P. Magnetic and electrical properties of copper-containing sulfides and selenides with spinel structure // Solid State Commun. 1967. Vol. 5. P. 143—146.
- Lutz H. D., Okonska-Koziowska I. X-ray investigation of the solid solution $Zn_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ with spinel structure // Mat. Res. Bull. 1982. Vol. 17. P. 25—28.

Raccah I
Vol. 37. P. 14
Warczen
Aminov T. G.
J. Magn. Mag
Zajdel P.
Cinque G., G
tronic structu
LAPW nume

УДК 549 (047)

Учр
петрогр

1. Гекса
Z = 2. Мелки
Плотн. 11.90
содержание
(17), 1.255 (17),
шт. Чиуауа (нефелином.
Ma C., I (англ.); www
2. Паша
Крист. стр. р
рактистик
Хрупкий. Ст
с коричнева
отчетливо ст
546, 52.2 и ±
Bi 0.19, Te 2
(100)(211), ±
1.8906 (42)(2
поляритом, с
мыритом, фр
га и геохими
Vumaz
2009, в. 47, 1
3. Лисы
Ромб. с. P2₁
литч. или пл
ма — пинак
Плотн. 7.42
слабая до ум
(%): 39.2/36
39.4/37.5 и 2

Racchah P. M., Bouchard R. J., Wold A. Crystallographic study of chromium spinels // J. Appl. Phys. 1966. Vol. 37. P. 1436—1437.

Warczewski J., Kusz J., Filimonov D. S., Kessler Ya. A., Koroleva L. I., Mikheev M. G., Odintsov A. G., Aminov T. G., Busheva E. V., Shabunina G. G. New antiferromagnetic semiconductor $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ // J. Magn. Magn. Mat. 1997. Vol. 175. P. 299—303.

Zajdel P., Kisiel A., Warczewski J., Konior J., Koroleva L. I., Krok-Kowalski J., Gusin P., Burattini E., Cinque G., Grilli A., Demin R. V. The influence of the concentration of Sb ions onto the local crystal and electronic structures of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$). Studied by XANES and EXAFS measurements and LAPW numerical calculations // J. Alloys Comp. 2005. Vol. 401. P. 145—149.

Поступила в редакцию
15 мая 2010 г.

УДК 549 (047)

ЗРМО, № 6, 2010 г.
Записки РМО, N 6, 2010

© Д. член В. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ. LXIV

V. N. SMOLYANINOVA. NEW MINERALS. LXIV

Учреждение Российской академии наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), 119017, Москва, Старомонетный пер., 35;
e-mail: smolvernik@yandex.ru, smvn@igem.ru

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ, СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФОСОЛИ

1. Гексамолибден (hexamolybdenum) — (Mo, Ru, Fe). Гекс. с. $P6_3/mcc$. $a = 2.7506$, $c = 4.4318$ Å. $Z = 2$. Мелкие включения до 1.2 мкм в частично измененных тугоплавких включениях до 70×120 мкм. Плотн. 11.90 (выч.). Эмпирическая ф-ла $\text{Mo}_{0.82}\text{Ru}_{0.08}\text{Fe}_{0.04}\text{Os}_{0.03}\text{W}_{0.02}\text{Ir}_{0.02}$ (для зерна с наибольшим содержанием Mo). Рентгенограмма (интенс. л.): 2.382 (24), 2.216 (26), 2.098 (100), 1.622 (15), 1.375 (17), 1.255 (18), 1.169 (20), 1.150 (14). В метеорите Allende (1969), район Пуэблито-де-Альенде, шт. Чиуауа (Мексика), с альендеитом (реф. № 19 данного обзора), клинопироксеном, перовскитом, нефелином. Назван по составу. Утв. КНМ ММА.

Ma C., Beckett J. R., Rossman G. R. 40th Lunar and Planetary Science Conference, 2009, p. 1402 (англ.); www.mindat.org.

2. Пашавант (pašavaite) — $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{Te}_2$. Ромб. с. $Pm\bar{m}n$. $a = 8.599$, $b = 5.9381$, $c = 6.3173$ Å. $Z = 2$. Крист. стр. решена. Структурно связан с шэндитом и паркеритом. Зерна до 20 мкм в полярите. Все характеристики, кроме хим. состава, приведены для синт. аналога. Цв. серый. Черта серая. Бл. метал. Хрупкий. Сп. несовершенная по {001}. Микротв. 233 (средн.); тв. ≈ 2 . В поляриз. св. бледно-розовый с коричневатым оттенком. Сильное двуотражение. Плеохр: от коричневатого и бледно-розового до отчетливо сильно анизотропного. R_{\max} и R_{\min} на воздухе (%): 49.9. и 42.4 при 470 нм, 51.8 и 44.6 при 546, 52.2 и 45.7 при 589, 52.8 и 46.9 при 650 нм. Хим. (м. з., средн. из 4 опр.): Pd 31.51, Pb 41.54, Bi 0.19, Te 25.75, сумма 98.99. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.3152 (34)(001), 3.1572 (33)(002), 3.0495 (100)(211), 2.5456 (63)(202), 2.4424 (34)(220), 2.2786 (42)(221), 2.1637 (71)(022), 2.1496 (30)(400), 1.8906 (42)(203), 1.5248 (31)(422). На м-нии Талнах, Таймырский АО (Россия), в тесной ассоциации с поляритом, сферулитом, Au-Ag фазами и недиагностированными Pd-Pb-Bi-Te фазами, а также таймыритом, фрудитом, галенитом, халькопиритом и пентландитом. Назван в честь чешского минералога и геохимика Яна Пашавы (Jan Pašava, p. 1957). Утв. КНМ ММА.

Vymazalová A., Laufek F., Drábek M., Haloda J., Sidorinova T., Plášil J. Can. Miner., 2009, v. 47, N 1, p. 53 (англ.).

3. Лисыгуанит (lisiguangite) — CuPtBiS_3 — гр. лапидита, Pt-доминантный аналог мюккента. Ромб. с. $P2_12_1$. $a = 7.7152$, $b = 12.838$, $c = 4.9243$ Å. $Z = 4$. Крист. стр. решена. Идиоморфные, таблитч. или пластинч. по (010) кристаллы, вытянутые вдоль [100] до 2×0.5 мм. Доминирующая форма — пинакоид. Хрупкий. Изл. ступен. Сп. совершенная по {100}. Тв. 2.5. Микротв. 48.3 (средн.). Плотн. 7.42 (выч.). В отр. поляризованном св. светло-белый с желтоватым оттенком. Анизотропия слабая до умеренной с синне-зеленым до коричневого цветами. R_1/R_2 , R_3/R_4 на воздухе и R_3/R_4 в масле (%): 39.2/36.7, 37.5/35.7 и 23.4/22.3 при 470 нм, 40.3/37.3, 38.6/36.5 и 23.6/22.6 при 546, 40.7/37.9, 39.4/37.5 и 23.6/22.7 при 589, 40.8/37.9, 40.3/38.2 и 23.7/22.9 при 650 нм. Хим. (м. з., средн. из 8 опр.):