

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.35 (925.16)

Д. чл. Л. З. РЕЗНИЦКИЙ, д. чл. Е. В. СКЛЯРОВ, Л. Ф. ПИСКУНОВА, д. чл. З. Ф. УЩАПОВСКАЯ

ФЛОРЕНСОВИТ $\text{Cu}(\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5})\text{S}_4$ — НОВАЯ СУЛЬФОШПИНЕЛЬ ИЗ ПРИБАЙКАЛЯ¹

При первом описании калининита ZnCr_2S_4 указывалось, что в сростании с ним постоянно присутствует фаза состава, близкого CuCr_2S_4 (в которой часть хрома замещена сурьмой), и высказывалось предположение, что она, как и калининит, также является сульфошпинелью (Резницкий и др., 1985). Последующие исследования позволили охарактеризовать еще одну новую халькогенидную шпинель из Прибайкалья — флоренсовит (flogensovite) $\text{Cu}(\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5})\text{S}_4$.

Название новому минералу дано в память члена-корреспондента АН СССР, директора-организатора ИЗК СО АН СССР Николая Александровича Флоренсова (1909—1986), виднейшего советского ученого-геолога, с именем которого связано становление академической науки в Восточной Сибири.

Хромовые сульфошпинели в качестве акцессорных (редко второстепенных) минералов присутствуют в некоторых разновидностях богатых хромом и ванадием метаморфических парапород, входящих в состав слюдянского гранулитового комплекса Южного Прибайкалья. Главные минералы ассоциации — Cr-V-диопсид ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ до 10—12 мас.%), кальцит и кварц; второстепенные и акцессорные — Cr-V-содержащие тремолиты (смарагдиты), гранаты ряда уваровит—голдманит, магнезиохромит (часто ванадийсодержащий), оксиды ряда карелианит—эсколаит, пирит, ильменит, пирротин, халькопирит, франклинит, барит, апатит, циркон и некоторые другие минералы. Сульфошпинели образуют мелкие (до 0.5, редко 0.8 мм), неправильные по форме включения в пироксене и гранате, часто обрастают эсколаит—карелианит (рис. 1). Скопления сульфошпинелей представляют рыхловатые шлакообразные хрупкие агрегаты, которые легко раздавливаются иглой и плохо полируются. В полированных препаратах большинство зерен разбито тончайшей «черепаховой» сетью микротрещин.

Флоренсовит находится в постоянных сростаниях с калининитом, минералы даже микроскопически практически неразличимы и, кроме того, между ними существует полный изоморфный ряд (см. ниже). В связи с указанными обстоятельствами, сильно затруднявшими изучение флоренсовита, предпринята следующая методика его исследований. Из предварительно обогащенных протолок под биноклем извлекались зерна силикатов с «крупными» включениями

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 18 декабря 1986 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 22 мая 1987 г.

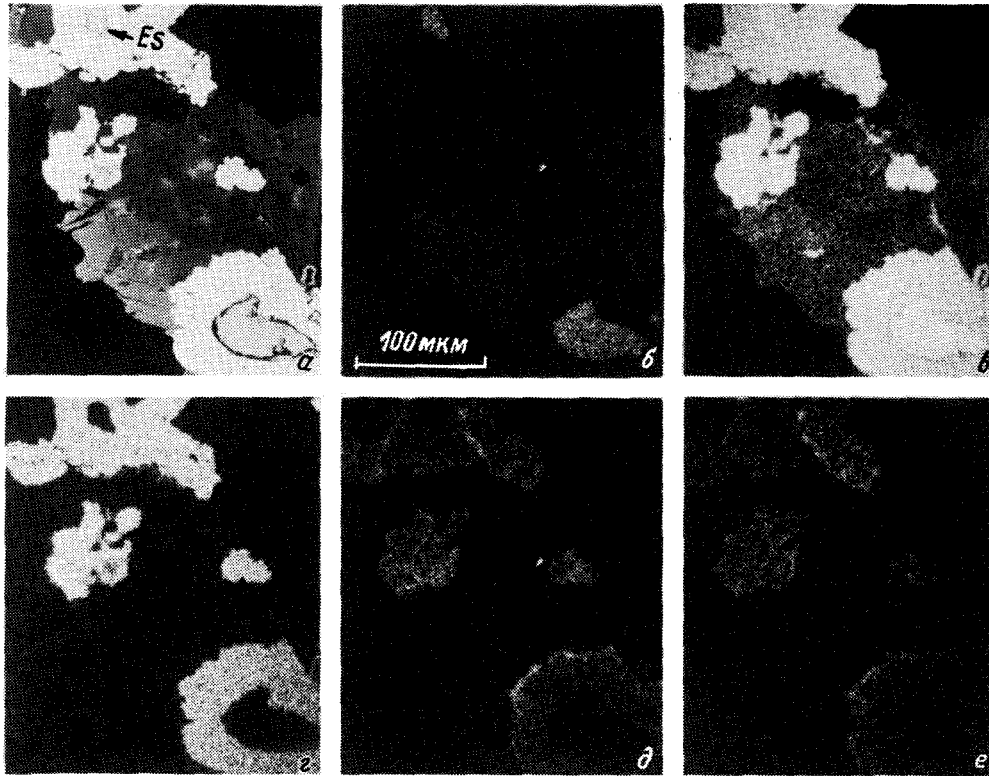


Рис. 1. Типичный парагенезис и морфология включений хромовых сульфоспиinelей.

a — в обратнорассеянных электронах; *b—e* — в характеристических лучах соответственно V, Cr, S, Zn, Cu и Sb; Py — пироксен, Es — эсכולаит, Sf — сульфоспинель (калининит, в отдельных участках переходящий в бедный медью флоренсовит). Длина шкалы 100 мкм.

сульфоспиinelей или агрегаты-скопления последних и запрессовывались в шашки из эпоксидного клея (в общей сложности более 600 зерен). Первое «поисковое» изучение проводилось на микрозонде MS-46 «Камека» (Е. В. Склярковым): качественно просматривались все зерна, отмечались участки или зерна с преобладанием меди (и сурьмы) над цинком и заверялись частичным, реже полным анализом. Отобранные зерна затем исследовались на зонде Superprobe-733 (Л. Ф. Пискуновой). Среди сульфоспиinelей калининит преобладает по объему, но в 80 % случаев он содержит включения флоренсовита. Наметились два типа взаимоотношений этих минералов: первый тип — постепенные переходы (без фазовых границ) богатого Cu калининита в «бедный» медью флоренсовит (Cu до 10—13 мас. % или 0.5—0.65 форм. ед.); второй тип — срастания с резкими границами (хорошо различимы в обратнорассеянных электронах) и контрастным составом минералов: калининит Zn 0.8 форм. ед. и флоренсовит Cu 0.7—0.8 форм. ед. (рис. 2). Размер абсолютного большинства зерен флоренсовита не превышает 50—60 мкм. Удалось обнаружить не более десятка мономинеральных зерен размерами более 80—100 мкм, а наиболее крупное из них (150×200 мкм) с относительно хорошей полировкой было использовано для определения твердости и затем извлечено для рентгеноструктурного анализа.

Флоренсовит макроскопически черный с сильным блеском (алмазным или металлическим), местами с цветами побежалости. В отраженном свете минерал светло-кремовый, изотропный, без внутренних рефлексов. В сравнении с калининитом флоренсовит имеет заметно более низкое отражение (440 нм — 23.2 %,

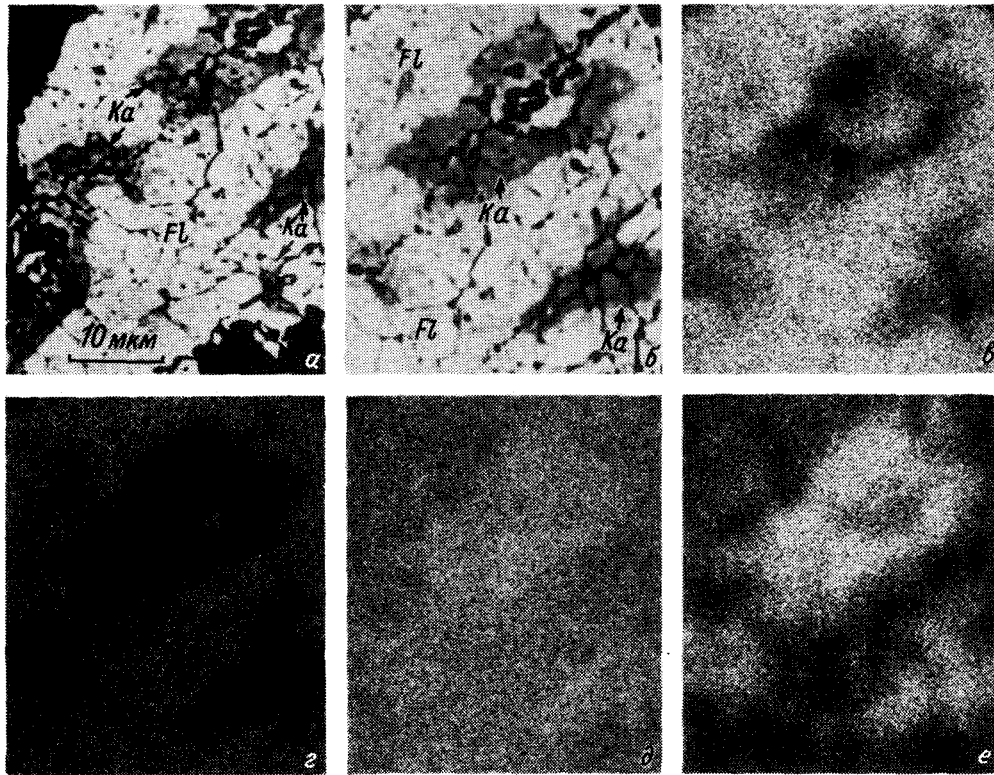


Рис. 2. Срастания флоренсовита (Fl) и калининита (Ka).

a, б — в обратнорассеянных электронах (*б* — фрагмент); *в—е* — в характеристических рентгеновских лучах соответственно Cu, Sb, Cr и Zn; черное — микротрещины. Длина шкалы 10 мкм.

460 — 24.5, 480 — 25.7, 500 — 26.4, 520 — 26.5, 540 — 26.5, 560 — 26.8, 580 — 27.0, 600 — 27.4, 620 — 27.5, 640 — 27.1, 660 — 26.6, 680 — 26.3, 700 — 26.2 %) ² и смещение положительного экстремума в длинноволновую область (рис. 3). Твердость микровдавливания $H=477-541$, $H_{cp}=511$ кгс/мм² (ПМТ-3, $P=50$ г, $n=3$) на зерне состава $Cu_{0.80-0.85}Zn_{0.15-0.20} \dots$, или ~ 5 по шкале Мооса. Рентгеновская плотность $d=4.28$ г/см³. Минерал сильно магнитен, нерастворим в разбавленной и концентрированной HCl.

Рентгенометрическое изучение флоренсовита проведено методом порошка (табл. 1) для зерна состава $Cu_{0.81}Zn_{0.19}Cr_{1.62}Sb_{0.38}S_4$ (среднее из 6 анализов). Порошкограмма флоренсовита наиболее близка к рентгенограмме тиохромата цинка $ZnCr_2S_4$ и соответственно калининита, за исключением линии средней интенсивности 5.78 (111), отсутствующей у $ZnCr_2S_4$. Ее можно считать диагностической для отличия флоренсовита от калининита по порошкограмме. По аналогии с тиохроматом цинка для флоренсовита пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $z=8$. Для определения параметра элементарной ячейки использовались рефлексы 731, 800, 751, 840 и 844. Заметим, что, хотя к флоренсовиту по химическому составу ближе синтетический тиохромат меди $CuCr_2S_4$, различия с ним по a значительно больше, чем с калининитом.

² Измерения на зернах состава $(Cu_{0.85}Zn_{0.15})$; фотометрическая насадка ФМЭП-IV, объектив 40X, эталон — кремний, 10—15 отсчетов; приведены средние 5-кратных измерений на 2 зернах ($\pm 0.5\%$); отражение минерала, возможно, занижено (из-за плохой полировки); измерения Г. К. Власовой и Л. З. Резницкого.

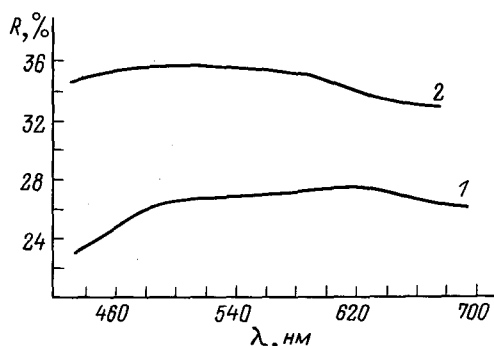


Рис. 3. Спектры отражения флоренсита (1) и калининита (2).

Между флоренситом и калининитом устанавливается непрерывный ряд составов. Интервал собственно флоренсита ($\text{Cu} > 0.5$ форм. ед.) иллюстрируется табл. 2. Средний химический состав флоренсита с определенной условностью можно оценить, используя часть ряда с $\text{Cu} \geq 0.75$ форм. ед., так как именно этим диапазоном характеризуются зерна флоренсита, имеющие резкие границы с калининитом, на которых изучались свойства нового минерала.

Эмпирическая формула для флоренсита указанного диапазона составов: $(\text{Cu}_{0.84}\text{Zn}_{0.15})_{0.99}(\text{Cr}_{1.58}\text{Sb}_{0.41}\text{V}_{0.01})_{2.00}\text{S}_{4.01}$.

При анализе составов минералов ряда калининит—флоренсит устанавливается прямая корреляция между содержанием Cu и Sb при стабильных их атомных отношениях $\text{Cu}:\text{Sb} \sim 2:1$ (рис. 4). Следовательно, при полном вытеснении цинка медью четвертая часть Cr должна заместиться на Sb, что дает для флоренсита идеальную формулу $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ или $\text{Cu}(\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5})\text{S}_4$. Теоретический состав его следующий (мас. %): Cu 19.21, Cr 23.59, Sb 18.41, S 38.79.

Выдержанные стехиометрические соотношения Cu, Sb и Cr во флоренсите и в минералах ряда калининит—флоренсит кристаллохимически обусловлены, что следует из анализа данных по синтетическим бескислородным шпинелям. Халькогениды переходных металлов с общей формулой AB_2X_4 (X — S, Se, Te) и структурой шпинели являются объектом исследований физики и химии твер-

Таблица 1

Результаты расчета дебаегранны флоренсита

Флоренсит				ZnCr_2S_4 (Lapluze, Abello, 1963)	
<i>l</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
4	5.78	5.78	111	—	—
5	3.53	3.54	220	35	3.53
10	3.01	3.02	311	76	3.001
8	2.50	2.50	400	48	2.498
4	2.04	2.04	422	13	2.042
8	1.923	1.925	511, 333	49	1.920
10	1.768	1.769	440	100	1.762
1 диф.	1.582	1.582	620	6	1.580
4	1.525	1.526	533	12	1.520
4	1.444	1.444	444	7	1.443
1 диф.	1.401	1.401	711, 551	—	—
3	1.336	1.337	642	6	1.334
6	1.302	1.302	731, 553	21	1.300
4	1.250	1.250	800	16	1.248
1	1.178	1.179	822, 660	1	1.176
5	1.156	1.155	751, 555	13	1.151
5	1.119	1.119	840	9	1.119
1 диф.	1.066	1.066	664	—	—
5 ш.	1.050	1.049	931	12	1.045
8	1.021	1.021	844	45	1.017

Параметр элементарной ячейки (Å)

10.005(6)

9.974

Примечание. Условия съемки: РКД = 57.3 мм; $d = 0.2$ мм FeK_α -излучение, резиновый шарик; диф. — диффузная, ш. — широкая. Аналитик З. Ф. Ушаповская.

дого тела. Благодаря большому диапазону и сильной взаимосвязи оптических, магнитных и электрических свойств (ферри-, ферро- и антиферромагнетики, полупроводники, металлы, сверхпроводники) в сочетании с широким изоморфизмом (способностью к легированию) халькошпинели представляют материалы, которые могут обладать заданными комплексами свойств и множеством потенциальных областей применения (Белов и др., 1981). Теоретиков особенно привлекает уникальное сочетание магнитных и электрических их особенностей. Наиболее неясна природа этих свойств у металлических халькошпинелей, к которым относится и тиохромат меди CuCr_2S_4 , из синтезированных сульфоспинелей наиболее близкий флоренсовиту. CuCr_2S_4 отличается необычным сочетанием ферромагнетизма с металлической проводимостью p -типа, что послужило основанием для создания двух альтернативных моделей зонной структуры, известных как модели Ф. Лотгеринга и Дж. Гуденафа.

Согласно Ф. Лотгерингу (Lotgering, 1962, 1964), свойства CuCr_2S_4 можно объяснить, если принять, что ион меди, занимающий тетраэдрические позиции, одновалентен в диамагнитной $3d^3$ -конфигурации и не дает вклада в магнитный момент и проводимость кристалла. Соответственно половина ионов Cr в октаэдрах должна находиться в четырехвалентном состоянии $3d^2$, а половина — в трехвалентном, в $3d^3$ -конфигурации: $\text{Cu}^+ [\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}] \text{X}_4^{2-}$.

Дж. Гуденаф (Goodenough, 1967) исходил из невозможности сосуществования Cr^{4+} и Cu^+ вследствие резкого различия в соответствующих потенциалах ионизации и предложил модель, основанную на валентной формуле $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2\text{X}_4^{2-}$.

Рассматриваемая проблема дала толчок серии экспериментов и широкой дискуссии вокруг валентной формулы этих соединений, не приведших к однозначному ответу (Sleight, 1967; Lotgering, van Stapel, 1967; Goodenough, 1969; Hollander e. a., 1974; Ballan, Mande, 1976, и др.). В последнее десятилетие обнаружено, что в зависимости от P—T состояния в соединении могут реализоваться обе модели и промежуточная фаза с неравными концентрациями Cr^{3+} и Cr^{4+} и разновалентной медью. При нормальных и высоких температурах стабильна фаза Ф. Лотгеринга, понижение температуры до $T=60-62$ К приводит к электронному фазовому переходу из ферро- в ферримагнитное состояние с изменением валентностей катионов: $\text{Cu}_{1-x}^+ \text{Cu}_x^{2+} [(\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+})_{1-x} \text{Cr}_x^{3+}] \text{X}_4^{2-}$. «Чистая» фаза Дж. Гуденафа реализуется, по-видимому, только вблизи 0 К, но к ней можно перейти и с ростом давления (Ковтун и др., 1977; Kovtun e. a., 1978; Овчинников, 1979; Вальков, Овчинников, 1980). В отличие от CuCr_2S_4 более однозначно отдается предпочтение одновалентной меди в сложных шпинелях с гетеровалентным компенсационным изоморфизмом как в катионных А-, В-, так и в анионной подрешетках: $(\text{A}^+, \text{Me}^{3+})\text{B}_2^3\text{X}_4^{2-}$, где Me^{3+} — Fe, Co, Al, Ga, In; $\text{A}^+ (\text{B}^3+\text{Me}^{4+}) \text{X}_4^{2-}$, где Me^{4+} — Ti, V, Rh, Co, Sn, Zr; $\text{A}^+\text{B}_2^2\text{X}_3^-\text{X}^-$, где X^- — Br, Cl, F. Реализация таких замещений нередко рассматривается как доказательство того, что медь единственный переходный металл, образующий устойчивые одновалентные ионы с халькогенами. Так, одновалентность меди доказана в природной сульфоспинели — карролите, для которого предлагается валентная формула $\text{Cu}^+ [\text{Co}^{3+}\text{Co}^{4+}] \text{S}_4^{2-}$ (Nakai e. a., 1976).

Если, ориентируясь на изложенное, принять валентность меди во флоренсовите равной единице, логично предположить для него валентную формулу $\text{Cu}^+ \cdot [\text{Cr}_{1.5}^{3+}\text{Sb}_{0.5}^{5+}] \text{S}_4^{2-}$ или для промежуточных составов $\text{Cu}^+ \text{Zn}_{1-x}^{2+} [\text{Cr}_{2-0.5x}^{3+} \text{Sb}_{0.5x}^{5+}] \text{S}_4^{2-}$, как единственно согласующуюся со стехиометрией минерала и переходного ряда, а также объясняющую сам факт существования последнего и некоторые особенности минерала. Смешимость металлических и полупроводниковых шпинелей весьма ограничена даже при полной изоструктурности, но с некоторыми типичными полупроводниками, например тиохроматами железа и кобальта, CuCr_2S_4 образует полные серии твердых растворов, что связывается со способностью Fe и Co легко принимать трехвалентное состояние и стабилизировать

одновалентную медь. Полная смесимость CuCr_2S_4 и ZnCr_2S_4 достигается предположительно при $T > 650^\circ\text{C}$. В экспериментах даже при закалке до комнатной температуры твердые растворы их распадаются на крайние составляющие (Lutz, Okonska-Koziowska, 1982). Напротив, флоренсовит и калининит образуют непрерывный переходный ряд, хотя длительная термическая история метаморфических пород представляла идеальные условия для полного распада. Поскольку единственное отличие состава флоренсовита от CuCr_2S_4 — замена части Cr сурьмой, только последняя могла играть стабилизирующую роль и, следовательно, должна иметь валентность более 3^+ . Параметр элементарной ячейки флоренсовита значительно больше, чем у CuCr_2S_4 ($a=9.822 \text{ \AA}$), что трудно объяснить только различием химических составов этих фаз. Но если сравнивать валентные формулы $[\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}]$ и $(\text{Cr}_{1.5}^{3+}\text{Sb}_{0.5}^{5+})$, теоретическое различие составит $+0.1 \text{ \AA}$ в пользу флоренсовита, т. е. приближается к фактическому значению (расчеты выполнены Г. Г. Афоной по модели Ханика). Добавим,

Таблица 2

Химический состав флоренсовита (мас. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	10.37	10.64	11.33	11.39	11.47	11.72	12.92	12.96	13.41	13.41
Zn	10.01	9.64	8.65	8.63	8.81	9.03	6.27	6.56	7.63	6.78
Cr	29.34	28.96	28.45	28.08	28.08	27.86	27.21	27.07	26.99	27.18
Sb	9.34	9.53	10.77	11.51	11.05	11.26	13.05	12.53	10.91	11.98
V	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.05	0.01	0.03	0.23	0.01
S	40.81	41.02	40.38	40.54	40.41	40.05	38.68	39.71	39.85	39.88
Сумма	99.87	99.80	99.56	100.16	99.82	99.97	98.14	98.86	99.02	99.15
Формульные коэффициенты (в пересчете на 7 атомов)										
Cu	0.512	0.526	0.566	0.568	0.573	0.587	0.666	0.659	0.676	0.678
Zn	0.481	0.463	0.420	0.418	0.428	0.439	0.314	0.324	0.374	0.333
Cr	1.771	1.748	1.736	1.710	1.713	1.704	1.715	1.682	1.663	1.679
Sb	0.241	0.246	0.280	0.299	0.288	0.294	0.351	0.332	0.287	0.314
V	—	0.001	0.001	0.001	—	0.003	0.001	0.002	0.014	0.001
S	3.995	4.016	3.998	4.004	3.999	3.973	3.954	4.001	3.984	3.996

Таблица 2 (продолжение)

Компонент	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cu	13.93	13.96	13.98	14.02	14.02	14.08	15.05	15.12	15.14	15.28
Zn	5.37	5.40	5.55	5.85	5.23	5.69	4.98	4.18	4.82	4.94
Cr	26.43	26.63	26.71	26.82	26.45	26.36	26.93	25.59	25.89	26.00
Sb	14.48	13.96	13.48	13.06	14.30	14.38	13.15	15.43	15.47	14.87
V	0.00	0.01	0.04	0.06	0.07	0.03	0.00	0.00	0.02	0.05
S	40.58	39.76	39.73	40.41	39.15	40.02	40.13	40.34	40.10	39.51
Сумма	100.79	99.72	99.49	100.22	99.22	100.56	100.24	100.66	101.44	100.65
Формульные коэффициенты (в пересчете на 7 атомов)										
Cu	0.699	0.709	0.710	0.704	0.719	0.711	0.756	0.765	0.762	0.775
Zn	0.262	0.266	0.274	0.285	0.261	0.279	0.243	0.205	0.236	0.244
Cr	1.621	1.652	1.658	1.645	1.657	1.626	1.655	1.581	1.593	1.612
Sb	0.379	0.370	0.357	0.342	0.382	0.379	0.345	0.407	0.407	0.394
V	—	0.001	0.003	0.004	0.005	0.001	—	—	0.001	0.003
S	4.038	4.001	3.999	4.020	3.977	4.004	4.000	4.042	4.001	3.972

Таблица 2 (продолжение)

Компонент	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Cu	15.29	15.31	15.69	15.75	16.34	16.39	16.51	16.54	16.72	16.68
Zn	4.21	3.97	4.01	3.22	3.74	2.73	2.35	2.60	3.42	2.21
Cr	26.10	25.83	25.29	25.39	25.10	24.98	24.98	25.03	26.39	24.79
Sb	13.89	13.87	14.63	14.63	12.72	16.30	15.27	16.17	14.20	16.47
V	0.27	0.31	0.04	0.02	1.24	0.13	0.01	0.19	0.00	0.10
S	39.50	39.45	39.93	39.59	40.76	40.39	39.44	38.81	39.98	39.62
Сумма	99.26	98.74	99.72	98.59	99.90	100.92	98.56	99.34	100.71	99.97
Формульные коэффициенты (в пересчете на 7 атомов)										
Cu	0.780	0.785	0.800	0.811	0.820	0.830	0.853	0.856	0.842	0.861
Zn	0.209	0.198	0.199	0.161	0.182	0.134	0.118	0.131	0.167	0.110
Cr	1.628	1.618	1.575	1.597	1.538	1.545	1.577	1.583	1.623	1.554
Sb	0.370	0.371	0.392	0.393	0.333	0.431	0.412	0.437	0.372	0.441
V	0.017	0.020	0.002	0.001	0.077	0.008	0.001	0.012	—	0.007
S	3.996	4.008	4.032	4.037	4.050	4.052	4.039	3.981	3.989	4.028

Таблица 2 (продолжение)

Компонент	31	32	33	34	35	36	37	38	39	Среднее (для интервала Cu ≥ 0.75 форм. ед.)
Cu	16.87	16.92	17.01	17.09	17.39	17.44	17.71	17.98	18.80	16.48
Zn	2.29	2.59	2.90	2.73	2.24	1.65	1.14	1.65	0.75	3.01
Cr	24.83	23.85	24.44	25.12	25.94	23.48	24.41	24.66	24.24	25.19
Sb	16.70	17.02	14.08	15.11	14.46	17.81	18.28	16.29	19.17	15.48
V	0.08	0.01	0.67	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.14
S	38.85	38.91	39.82	39.45	39.54	38.52	39.67	39.82	38.45	39.59
Сумма	99.62	99.30	98.92	99.50	99.57	98.90	101.21	101.40	100.43	99.89
Формульные коэффициенты (в пересчете на 7 атомов)										
Cu	0.873	0.880	0.870	0.877	0.886	0.916	0.906	0.918	0.972	0.843
Zn	0.115	0.131	0.144	0.136	0.111	0.084	0.057	0.082	0.038	0.149
Cr	1.570	1.516	1.528	1.574	1.617	1.505	1.526	1.538	1.531	1.574
Sb	0.451	0.462	0.376	0.404	0.385	0.489	0.488	0.434	0.517	0.413
V	0.005	0.001	0.043	—	—	—	0.001	—	0.001	0.009
S	3.985	4.010	4.038	4.009	3.993	4.006	4.022	4.028	3.940	4.012

Примечание. Superprobe-733 «Jeol», 15 кВ, 30 мА, диаметр зонда 1 мкм. Аналитические линии K_{α} (Cu, Zn, S, Cr, V) и L_{α} (Sb). Образцы сравнения: ZnS — Zn, CuSbS₂ — Cu и Sb, FeS (пирротин) — S, хромит обр. УВ-126 — Cr, V₂O₅ синт. — V. Пересчет относительных интенсивностей в концентрации в автоматическом режиме, матобеспечение зонда (ZAF-метод, ЭВМ PDP-11). MS-46 «Сатеса», 15 кВ, 100 мА, диаметр зонда 10 мкм. Образцы сравнения: ZnS — Zn и S, CuFeS₂ — Cu, Sb₂S₃ — Sb, хромит обр. УВ-126 — Cr, V₂O₅ синт. — V. Пересчет относительных интенсивностей в концентрации по программе «Карат» (Бердичевский и др., 1977) на ЭВМ ЕС-1033.

что, если исходить из формулы Дж. Гуденафа, теоретическое значение a для CuCr₂S₄ значительно ближе параметрам флоренсовита и калининита, чем к экспериментальным (Hill e. a., 1979). Очевидно, данные для CuCr₂S₄ характеризуют именно фазу Ф. Лотгеринга, отсюда имеет место различие с флоренсовитом. Наконец, вхождение пентавалентной сурьмы предпочтительнее с кристаллохимических позиций: ионные радиусы Cr³⁺ и Sb⁵⁺ близки, тогда как ион Sb³⁺ значительно крупнее.

В заключение отметим, что в минералогической литературе нам не удалось обнаружить примеров изоморфизма Cr и Sb. Среди огромного количества синтезированных и прогнозируемых халькошпинелей также нет подобных

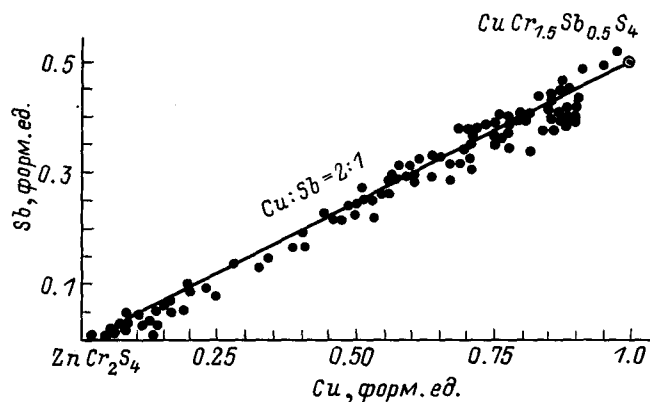


Рис. 4. Корреляция между содержанием меди и сурьмы в ряду флоренсовит—калининит.

соединений (Безносиков, Александров, 1985). Видимо, флоренсовит — первый пример такого изоморфизма.

Эталонные образцы с флоренсовитом переданы в Центральный Сибирский геологический музей (Новосибирск). Кроме того, флоренсовит содержится во всех образцах с калининитом, ранее представленных в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва).

Литература

- Безносиков Б. В., Александров К. С. Кристаллохимия и структуры ожидаемых соединений A_2BX_4 . III. Оксиды, сульфиды и селениды состава $A_2^{3+}B^{2+}X_4^{2-}$ // Кристаллография. 1985. Т. 30, вып. 5. С. 923—926.
- Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В. и др. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. 279 с.
- Бердичевский Г. В., Лаврентьев Л. И., Чернявский Л. И. Нахождение концентраций элементов при количественном рентгеноспектральном микроанализе // Геол. и геофиз. 1977. № 3. С. 156—158.
- Вальков В. В., Овчинников С. Г. Фазовый переход с изменением валентности в халькогенидных шпинелях // ФТТ. 1980. Т. 22, вып. 11. С. 3418—3425.
- Ковтун Н. М., Калинин В. Т., Шемяков А. А. и др. Об одном механизме фазового перехода ферромагнитного в ферримангнитное состояние // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25, № 3. С. 162—164.
- Овчинников С. Г. Переменная валентность в халькогенидных хромовых шпинелях // ФТТ. 1979. Т. 21, № 10. С. 2994—3002.
- Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Ушаповская З. Ф. Калининит $ZnCr_2S_4$ — новая природная сульфшпинель // ЗВМО. 1985. Вып. 5. С. 622—627.
- Ballan M. M., Mande C. X-ray spectroscopic study of the valency of copper in the 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. K., Gibbs G. V. Systematics of the spinel structure type // Phys. Chem. Minerals. 1979. Vol. 4, N 4. P. 317—339.
- Hollander J. C. Th., Sawatzky G., Haas C. Monovalent copper in the chalcogenide spinel $CuCr_2Se_4$ // Solid State Commun. 1974. Vol. 5, N 4. P. 747—751.
- Kovtun N. M., Prokopenko V. K., Shamyakov A. A. Electroconductivity and electron exchange in spinel structures // Solid State Commun. 1978. Vol. 26, N 12. P. 878—887.
- Lapluye G., Abello L. Preparation et etude structural de thiospinelles $Zn_xCd_{1-x}Cr_2S_4$ // Bull. Soc. Chim. France. 1963. N 5. P. 1062—1065.
- Lotgering F. K. Monovalent copper in chalcogenide spinels $CuCr_2X_4$ // J. Phys. Chem. Solids. 1962. Vol. 23, N 10. P. 1153—1158.
- Lotgering F. K. Ferromagnetic netism in spinels: $CuCr_2S_4$ and $CuCr_2Se_4$ // Solid State Commun. 1964. Vol. 2, N 2. P. 55—56.
- Lotgering F. K., van Stapelle R. P. Magnetic and electrical properties of copper-containing sulfides and selenides with spinel structure // Solid State Commun. 1967. Vol. 5, N 2. P. 143—146.

- Lutz H. D., Okonska-Koziowska I. X-Ray investigation of the solid solution zinc copper chromium sulfide ($Zn_{1-x}Cu_xCr_2S_4$) with spinel structure // Mat. Res. Bull. 1982. Vol. 17, N 1. P. 25—28.
- Nakai I., Izawa M., Sugitani Y. et al. X-Ray photoelectron spectroscopic study of copper minerals // Miner. J. 1976. Vol. 8, N 2. P. 135—138.
- Sleight A. W. Copper (II) or copper (I) in chalcogenide soineis? // Mat. Res. Bull. 1967. Vol. 2, N 12. P. 1107—1109.

Институт земной коры,
Иститут геохимии,
Геологический институт
(Бурятский филиал)
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск—Улан-Удэ.

Поступила в редакцию
19 февраля 1988 г.

УДК 549.753:553.2.067

ЗВМО, № 1, 1989 г.

Д. члены Л. П. ВЕРГАСОВА, С. К. ФИЛАТОВ, Т. Ф. СЕМЕНОВА, Т. М. ФИЛОСОФОВА

СОФИИТ $Zn_2(SeO_3)Cl_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ¹

Минерал является продуктом fumarольной деятельности Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ), происшедшего на Камчатке в 1975—1976 гг. (БТТИ, 1984). Со дня окончания извержения и до 1985 г. в районе Северного прорыва встречался в незначительных количествах и только на fumarольных площадках II шлакового конуса и его лавовых потоках. На южном прорыве был обнаружен также в незначительных количествах в 1978 г. на основном fumarольном поле (северо-восточная кромка кратера) шлакового конуса. В 1985 г. минерал имел широкое распространение в продуктах fumarола, приуроченных к линейным просадкам субмеридианального простирания юго-восточной части II конуса. Много этого минерала осаждалось также на I конусе, но только в одном месте, во вновь образованной трещине в пределах юго-восточного fumarольного поля. Тесно ассоциировал с ватоподобными гигроскопическими возгонами, содержащими цинк и хлор, с которыми он выполнял мелкие трещинки и пространство между обломками изверженных пород — фторметасоматитов (Набоко, Главатских, 1983) до глубины 1—3 см от поверхности fumarольного поля. Помимо софиита и ватоподобных масс белых возгонов в продуктах деятельности fumarола, приуроченных к линейным просадкам II конуса, были встречены также тенорит CuO , котуннит $PbCl_2$ (Семенова и др., 1988), пономаревит $K_4Cu_4OCl_{10}$ (Вергасова и др., 1988), галит с сильвином и редкие тончайшие чешуйки самородного золота (Вергасова и др., 1982). Температура поверхности отбора проб соответствовала 180—230 °С.

Образует скопления хорошо образованных кристаллов тонкотаблитчатого до слюдоподобного габитуса (рис. 1,а). Размер кристаллов до 5 мм (обычно ≈ 1 мм) в плоскости уплощения (по удлинению) и составляет 0.01—0.10 мм по их толщине. Кристаллы имеют псевдогексагональный облик (рис. 1,2) с раз-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 27 марта 1987 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 сентября 1987 г.