

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, В. И. СТЕПАНОВ, Н. Г. ШУМКОВА,
Е. Б. ХАЛЕЗОВА

**ИКУНОЛИТ Bi_4S_3 ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
КАРА-ОБА (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН) —
ПЕРВАЯ НАХОДКА В СССР**

Икунолит впервые установлен А. Като в ферберито-кварцевых жилах месторождения Икуно (Япония) в ассоциации с самородным висмутом, висмутином и халькопиритом (Kato, 1959). Позднее этот минерал был найден Н. Л. Маркхамом в трубообразном теле висмута-молибденовых руд в Кингсгейт (Новый Южный Уэльс, Австралия) в ассоциации с самородным висмутом, висмутином и жозеитом А (Markham, 1962). Настоящая работа излагает результаты исследования свинцовистого икунолита из вольфрамито-кварцевых жил месторождения Кара-Оба — третий случай обнаружения этого редкого минерала.

На месторождении Кара-Оба икунолит был первоначально определен И. А. Шацкой¹. Позднее авторы обнаружили пластинчатые выделения этого минерала до 3 см величиной в концентрате самородного висмута и непосредственно в рудных жилах. Результаты изучения этого материала приведены ниже.

Кара-Обинское месторождение локализовано в куполе пермских алякитовых гранитов и представлено серией разновозрастных пересекающихся жил до одного метра мощности. Ранние молибденито-кварцевые жилы с микроклином секутся более поздними массивными вольфрамито-кварцевыми жилами с мусковитом, топазом, касситеритом, пиритом, висмутовыми минералами и флюоритом. Третий по относительному возрасту тип жил представлен полосчатыми телами мелкозернистого и гребенчатого кварца с гюбнеритом. В центральной части полос этих жил наблюдаются скопления пирита, большей частью вторичного по пирротину, арсенопирита, галенита и сфалерита. Флюорито-кварцевые жилы секут жилы всех предыдущих типов. На месторождении описано около 100 минералов (Ермилова, 1964).

Агрегаты висмутовых минералов с икунолитом выполняют интерстиции между крупными идиоморфными зернами кварца в вольфрамито-кварцевых жилах. В них на грани кристаллов кварца нередко нарастают друзочки хорошо окристаллизованного мусковита с кристаллами касситерита и топаза, резко идиоморфных по отношению к более поздним висмутовым минералам. Встречено две ассоциации минералов с икунолитом. Первая, наиболее распространенная, представлена агрегатом крупнокристаллического самородного висмута и икунолита с идиоморфными выделениями длиннопризматического висмутина. Вторая ассоциация представляет собой агрегат тонкоигольчатых кристаллов галеновисмутита, в котором заключены ксеноморфные выделения икунолита, висмутина и висмута первой ассоциации. Нами изучен икунолит первой минеральной ассоциации.

Макроскопически икунолит очень похож на теллуриды висмута, особенно на жозеит А. Цвет его светлый свинцово-серый, черта темно-серая. Иногда наблюдается характерная желтовато-зеленоватая побежалость. Блеск очень сильный, металлический. Слайность весьма совершенная по (0001) и ясная по (1011). Слайные пластинки гибкие, но не эластичные.

¹ Устное сообщение И. А. Шацкой.

Таблица 1
Микротвердость икунолита (ПМТ-3)

Измерение в плоскости	Положение пирамидки	Число измерений	Пределы колебаний (среднее), кг/мм ²	Анизотропия твердости
Спайность (0001)	Произвольное	6	68-82 (75)	-
Зона [0001]	следам спайности	5	71-82 (76)	$K_{n_1}=1,30$
	⊥ следам спайности	5	50-56 (53)	$K_{n_2}=1,21$
	Под $\angle 45^\circ$ к следам спайности	4	57-68 (62)	

Не ковок. На плоскости спайности под острием иглы икунолит ломается на тонкие листочки, образуя шестиугольные фигуры в параллельном положении. Контуры этих фигур, также как и преимущественное направление излома пластинок, приблизительно совпадает с плоскостью ясной спайности по ромбоэдру (10 $\bar{1}$ 1). Плотность минерала 7,7 г/см³ (гидростатическое взвешивание в спирте, навеска 0,32 г, аналитик В. Ф. Недобой). Твердость по шкале Мооса 2,5, а не 2, как у А. Като (гипс легко царапается икунолитом). Микротвердость определялась О. И. Лебедевой.

При приготовлении аншлифов икунолит хорошо полируется, хотя трудно избавиться от легких царапин и видны трещины спайности по (0001). Срезы, параллельные спайности, напротив очень плохо полируются за счет деформации краев спайных пластинок. В полированных шлифах рельеф икунолита заметно выше, чем у висмута, и чуть ниже, чем у висмита и галеновисмутита (вторая группа минералов, по Волинскому). В отраженном свете он белый со слабым кремовым оттенком. По сравнению с висмутом икунолит значительно темнее и имеет зеленовато-серый оттенок.

При одинаковой с висмутином и галеновисмутитом отражательной способности икунолит белый с кремовым оттенком, в то время как висмутин и галеновисмутит кажутся голубоватыми. Двухотражение на воздухе не наблюдалось. При скрещенных николях в сечениях, перпендикулярных спайности, при повороте столика видны четкие цветовые эффекты, варьирующие от коричневатого до темного синевато-серого. При сильном освещении вблизи положения погасания обнаруживается неясно-блочная структура зерен с пламеневидными очертаниями отдельных блоков, сильно вытянутых перпендикулярно спайности и отличающихся по интенсивности цветовых оттенков. При слабом освещении цветовые оттенки почти не видны и анизотропия выявляется лишь колебаниями в интенсивности серого цвета. В базальном сечении зерна икунолита изотропны.

Результаты измерения главных показателей отражения икунолита в интервале спектра 440-660 нм приведены в табл. 2. Величина двухотражения ($R_0 - R_e$) рассчитывалась по формуле $(R_0 - R_e)/R_0$ (Волинский,

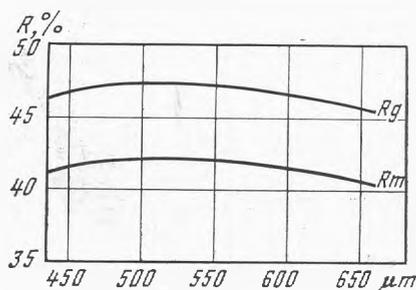
Таблица 2
Коэффициенты отражения икунолита в интервале спектра 440-660 нм

%	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
R_0	46,4	46,9	47,2	47,3	47,3	47,3	47,1	47,0	46,7	46,4	46,2	46,0
R_e	41,3	41,8	42,1	42,2	42,3	42,2	42,1	41,9	41,7	41,3	40,9	40,5
$R_0 - R_e$	0,11	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12

1966). Совпадение максимального значения отражательной способности в зоне призмы с его значением в базальной плоскости свидетельствует о том, что икунолит является оптически отрицательным минералом. Анализ колориметрических кривых икунолита показывает, что они относятся к аномальному типу. Главные показатели отражения (R_o , R_e) однородны по характеру дисперсии (рис. 1).

Коэффициенты отражения икунолита измерены в лаборатории рудной микроскопии ИМГРЭ Г. Н. Нечелюстовым на приборе ПООС-1 в ориентированных сечениях на воздухе с объективом 21*. Эталон — кремний.

Рис. 1. Спектры отражения икунолита (в воздухе)



Направление колебаний в поляризаторе перпендикулярно плоскости падения света (табл. 2). Диагностическое травление разноориентированных зерен икунолита в полированных шлифах показало отсутствие реакции с HCl , KOH , $HgCl_2$. От HNO_3 минерал быстро темнеет и разлагается со вскипанием. От $FeCl_3$ икунолит становится темно-коричневым.

Рентгенометрическое исследование икунолита проводилось в лаборатории кристаллохимии Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Е. Б. Халезовой. Параметры элементарной ячейки были определены по рентгенограмме порошка (табл. 3). Монокристалл для

Таблица 3
Параметры элементарной ячейки икунолита

Установка	Параметр	Кара-Оба	Икуно
Гексагональная	z	3	3
	a_h	4,14	4,15
	c_h	39,16	39,19
	V_o	581,396	584,507
Ромбоэдрическая	z	1	1
	a_{rh}	13,27	13,28
	α	17°28'	18°00'
Пространственная группа	—	$D_{3d}^5 = R\bar{3}m$	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$

съемки не удалось получить из-за деформации образца. Уточнение констант решетки проводилось методом наименьших квадратов.

Порошковая диаграмма индцирована аналитически на основе полученных параметров (табл. 4). Межплоскостные расстояния икунолита из Кара-Оба и Икуно идентичны. Меньшее число отражений на диффрактограмме икунолита из Икуно, особенно при больших углах Θ , вызвано пропуском слабых отражений. Об этом свидетельствуют данные, приведенные А. Като в табл. 4 и 5 (Kato, 1959), где на основании анализа рентгенограмм качения по слоевым линиям (001) и hkl указаны структурные факторы для наблюдавшихся отражений с индексами (000.15), (000.24) и (112.30),

Таблица 4
Межплоскостные расстояния икунолита

№ п/п	Кара-Оба						Икуно	
	РКУ-114, λ , Fe, k_{α} *		ДРОН-1, λ , Cu — Ni**		$d_{\text{вычисл.}}$ Å	hkl	Дифрактометр, λ , Cu — Ni	
	I	d_{α} измер., Å	I	d_{α} измер., Å			I	d_{α} , Å
1	1	13,1	—	—	13,0	0003	5	13,08
2	2	6,53	10	6,54	6,52	0006	20	6,56
3	5	4,36	30	4,32	4,35	0009	50	4,34
4	3	3,55	15	3,56	3,53	1012	20	3,536
5	4	3,25	32	3,27	3,26; 3,26	000.12; 1015	—	—
6	10	3,01	100	3,01	3,02	0117	100	3,022
7	1	2,60	5	2,59	2,61	000.15	—	—
8	1	2,51	3	2,52	2,53	101.11	10	2,527
9	2	2,35	5	2,36	—	—	—	—
10	1	2,30	3	2,31	2,31	011.13	—	—
11	2	2,26	5	2,26	—	—	—	—
12	8	2,20	38	2,21	2,18; 2,20	000.18; 101.14	30	2,205
13	3	2,07	23	2,06	2,07	1120	20	2,076
14	2	2,014	9	2,03	2,022	011.16	5	2,026
15	7	1,863	22	1,865	1,865	000.21	20	1,865
16	4	1,784	7	1,787	1,785	0222	5	1,791
17	3	1,747	9	1,745	1,745; 1,748	0225; 112.12	—	—
18	4	1,708	11	1,706	1,707	2027	5	1,713
19	1	1,636	3	1,636	1,632	000.24	—	—
20	2	1,540	4	1,539	1,538; 1,540	101.23; 202.13	—	—
21	4	1,509	9	1,508	1,509	022.14	10	1,513
22	1	1,476	2	1,473	—	—	—	—
23	3	1,452	5	1,453	1,450	000.27	—	—
24	1	1,438	4	1,441	1,435	011.25	—	—
25	6	1,387	12	1,388	1,386; 1,389	112.21; 101.26	10	1,391
26	2	1,353	3	1,351	1,352; 1,353	2132; 202.19	—	—
27	2	1,327	5	1,328	1,322	022.20	—	—
28	2	1,314	10	1,317	1,317	1237	5	1,312
29	4	1,305	10	1,308	1,305; 1,306	000.30; 2138	10	1,308
30	1	1,237	2	1,234	1,236	123.13	—	—
31	3	1,220	5	1,220	1,220	213.14	—	—
32	3	1,789	5	1,192	1,787; 1,190	000.33; 0333	—	—
33	2	1,155	—	—	1,153	022.26	—	—
34	2	1,134	—	—	1,132	123.19	—	—
35	1	1,116	—	—	1,114	112.30	—	—
36	3	1,106	—	—	1,104	112.30	—	—
37	1	1,094	—	—	1,096	011.34	—	—
38	1	1,086	2	2	1,086; 1,088	033.15; 000.36	—	—
39	1	1,080	—	—	1,079	022.29	—	—

* Поправки по внутреннему стандарту с NaCl.

** Скорость движения счетчика дифрактометра 1 град./мин.

отсутствующих на приведенном расчете диффрактограммы. Однако пропуск базального отражения (000.12) с высокой интенсивностью (32), также указанного А. Като в табл. 4, нельзя объяснить такой причиной. Видимо, эта линия была пропущена случайно при работе с рукописью.

При расчете рентгенограмм икунолита из Кара-Обы оказалось, что три слабых линии не поддаются индицированию. Они присутствуют на всех снятых рентгенограммах, и их появление нельзя приписать загрязнению препаратов механической примесью посторонних минералов. Вероятно, эти отражения обязаны эндотаксическим врослкам хедлита, кристаллографически близкого икунолиту (Berry, Thompson, 1962). Самая интенсивная линия хедлита совпадает с таковой икунолита ($d=3,25$, $I=10$), а другие три линии соответствуют неиндицирующимся линиям в рентгенограмме икунолита ($d=2,37$, $I=5$; $d=2,24$, $I=4$; $d=1,48$, $I=4$) (табл. 4). Наличие примеси теллура в икунолите частично может быть связано с примесью хедлита.

Обращает на себя внимание существенное расхождение между плотностью, вычисленной из рентгеновских данных и химического анализа, и плотностью икунолита, по экспериментальным данным. Для караобинского образца вычислено 7,93 при измеренной плоскости 7,7, а для японского образца 7,90 и 7,8 соответственно. Значительные ошибки при измерении плотности сульфидов методом пикнометра, по меньшей мере частично, вызваны уменьшением навески в процессе измерения за счет флотации.

Спектральный анализ икунолита из Кара-Обы выполнен в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР Р. В. Кортман. Кроме основных компонентов, обнаружено значительное количество свинца (3–7%) и теллура (1%), а также немного мышьяка, серебра и сурьмы (по 0,05%), меди (0,007%), олова (0,005%), цинка и кадмия (по 0,003%). На химический анализ отбирались крупные спайные чашуйки икунолита. Анализ произведен из навески 200 мг микрохимическим методом Н. Г. Шумковой (ИМГРЭ) и на электронном микроанализаторе ЖХА-3А аналитиком А. С. Авдоиным (ВИМС) (табл. 5). Интенсивность рентгеновского излучения каждого

Таблица 5
Химические анализы икунолита

Элемент	Кара-Оба					Кингсгейт			Икуно			
	1		2*			3			4			
	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва
Bi	82,96	0,396 938	3,687	82,0	0,3924	3,61	83,24	0,398 277	3,699	79,69	0,381 292	3,904
Sb	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
As	»	—	—	»	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	5,68	0,027 412	0,255	7,0	0,0338	0,31	5,49	0,026 495	0,244	—	—	—
Ag	0,05	0,000 463	0 004	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	0,02	0,000 315	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	10,36	0,323 084	3,001	10,6	0,3306	3,04	10,41	0,324 643	2,991	8,89	0,277 241	2,839
Se	0,07	0,000 886	0,008	Не обн.	—	—	0,27	0,003 419	0,031	1,98	0,025 076	0,257
Te	0,57	0,004 467	0,041	0,6	0,0047	0,04	0,78	0,006 112	0,056	—	—	—
	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	9,44	—	—
Сумма	99,71			99,6			100,23			100,00		
Плотность	7,7									7,8		

Аналитик Н. Г. Шумкова А. С. Авдоин

* Микросонд ХА-3А. Ускоряющее напряжение 30 кВ по линиям Bi L_{α} и Pb L_{α} и при ускоряющем напряжении 20 кВ по линиям Te L_{α} и SK α

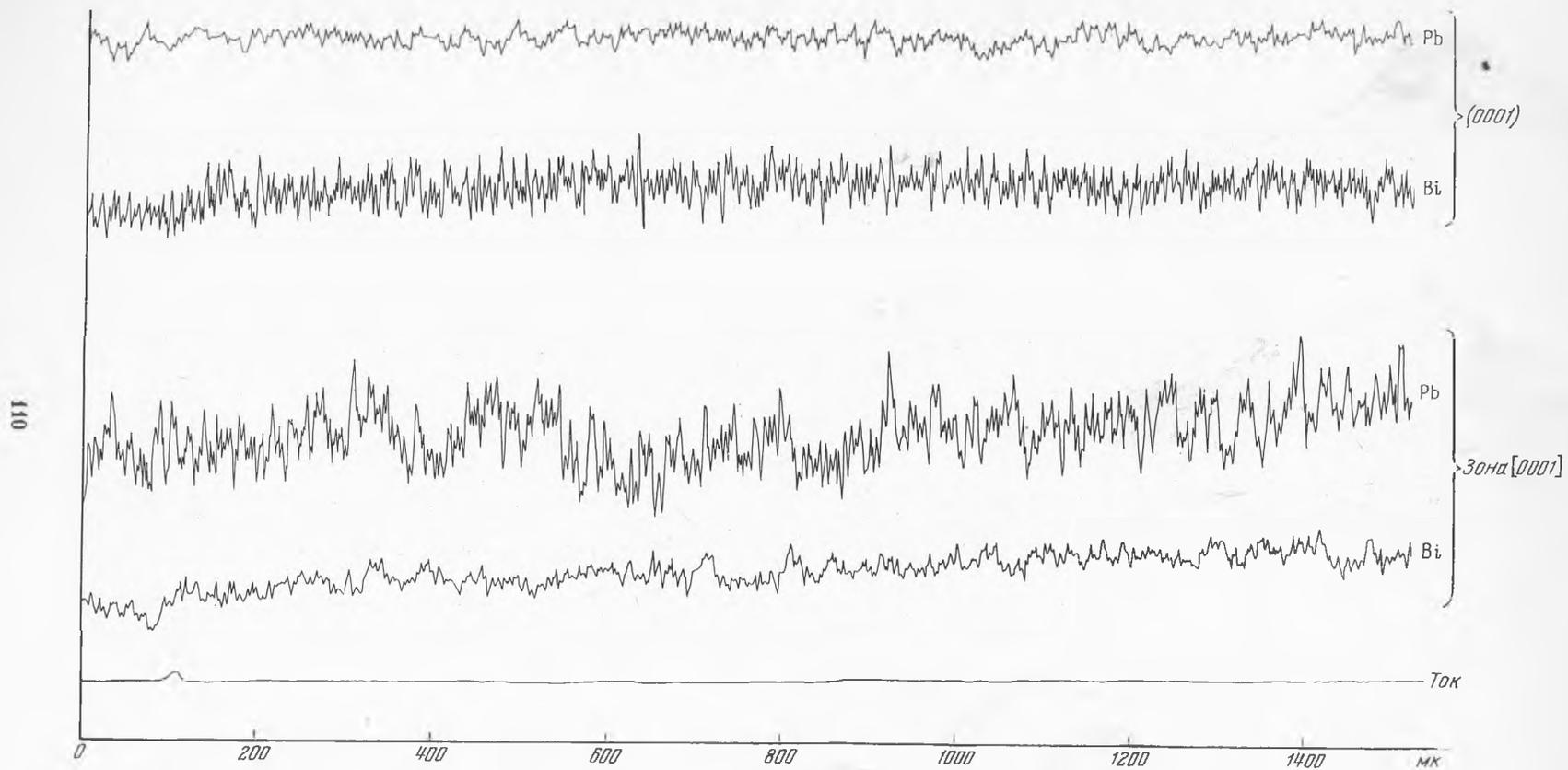


Рис. 2. Концентрационные кривые $Bi L_{\alpha}$ и $Pb L_{\alpha}$, полученные в результате линейного сканирования икунолита

элемента измерялась на двух спектрометрах в пяти — восьми точках, с последующим усреднением. В качестве эталонов использовались: для висмута — металлический висмут и гидротермально-перекристаллизованный висмутин, для свинца — галенит и линдстремит⁴, для теллура — синтетический имгреит — NiTe, для серы — галенит и висмутин. Расчет концентраций производился по методу гипотетического состава (Батырев, Рыдник, 1970) с введением поправок на атомный номер, поглощение и характеристическую флюоресценцию элементов.

Пересчет химических анализов икунолита из расчета на семь атомов в формульной единице привел к следующим эмпирическим формулам:

1. $(\text{Bi}_{3,69}\text{Pb}_{0,26})_{3,95}(\text{S}_{3,00}\text{Te}_{0,04}\text{Se}_{0,01})_{3,05}$.
2. $(\text{Bi}_{3,61}\text{Pb}_{0,61})_{3,62}(\text{S}_{3,04}\text{Te}_{0,04})_{3,08}$,
3. $(\text{Bi}_{3,69}\text{Pb}_{0,24})_{3,93}(\text{S}_{2,99}\text{Te}_{0,05}\text{Se}_{0,03})_{3,07}$,
4. $\text{Bi}_{3,90}(\text{S}_{2,94}\text{Se}_{0,26})_{3,10}$.

Отклонения химического состава анализированных образцов от теоретической формулы икунолита $(\text{Bi}, \text{Pb})_4(\text{S}, \text{Te}, \text{Se})_3$ наиболее вероятно связано с неточностями анализов.

При рассмотрении результатов анализов (табл. 5) обращает на себя внимание совпадение составов свинцовистого икунолита из двух месторождений, соответствующих целочисленным отношениям содержания висмута и свинца в расчете на двенадцать формульных единиц, т. е. на содержание четырех элементарных ячеек. Линейное сканирование образцов икунолита по линиям BiM_α и PbL_α на электронном зонде при скорости движения образца 80 мкм/мин на отрезке 1400 — 1500 мкм показало равномерное распределение указанных элементов (рис. 2). Имеющиеся единичные данные о содержании свинца в минералах со структурой типа жозеита интерпретировались на основе представлений о изоморфизме между свинцом и висмутом (Дунин-Барковская и др., 1968). Однако возможен и другой вариант — упорядоченное положение свинца в структуре минерала, что обычно приводит к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах. К сожалению, в применяемой сейчас методике эти отражения на рентгенограммах экспериментально не могут быть обнаружены вследствие незначительной разницы между факторами рассеяния рентгеновских лучей атомами висмута и свинца.

Образцы исследованного икунолита хранятся в Минералогическом музее АН СССР им. А. Е. Ферсмана и минералогическом музее ИМГРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Заводская лаборатория, 1970, № 6.
- Вольинский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1. «Недра», 1966.
- Дунин-Барковская Э. А., Лидер В. Н., Рожанский В. Н. Свинцовсодержащий жозеит из Устарасая.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, ч. 93, вып. 3, 1968.
- Ермилова Л. П. Минералы молибденово-вольфрамового месторождения Кара-Оба в Центральном Казахстане. «Наука», 1964.
- Нечелюстов Г. Н., Халезова Е. Б., Авдонин А. С., Шумкова Н. Г. Новые данные о линдстремите.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 24. «Наука», 1974.
- Berry L. G., Thompson R. M. X-ray data of ore minerals.— In: The Peacock Atlas. N. Y., 1962.
- Kato A. Ikuonolite, a new bismuth mineral from the Ikuno mine, Japan.— Miner. juor. Japan, 1959, 2, N 6.
- Markham N. L. Plumbian ikuonolite from Kingsgate, New South Wales.— Amer. Miner., 1962, 47, N 11—12.

⁴ Материалы по изучению этого образца опубликованы (Нечелюстов и др., 1974).