

СТРУКТУРНОЕ И ГЕНЕТИЧЕСКОЕ РОДСТВО ДЖЕРФИШЕРИТА И БАРТОНИТА И ПРОБЛЕМА ИЗОМОРФИЗМА В СИСТЕМЕ ДЖЕРФИШЕРИТ – «Cu-ДЖЕРФИШЕРИТ» – БАРТОНИТ

Ю.В. Азарова, Д.И. Кринов, М.Н. Соколова

Институт Геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, azarova@igem.ru

В результате анализа данных, полученных авторами настоящей статьи, и сопоставления их с ранее опубликованными материалами установлено следующее: джерфишерит и бартонит являются полными структурными аналогами и могут быть охарактеризованы как конечные члены следующих изоморфных рядов: $K_6Fe_{24}S_{26}Cl-K_6Fe_{24}S_{27}$; $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl-K_6(Cu,Fe)_{24}S_{26}Cl$; $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{27}-K_6(Cu,Fe)_{24}S_{27}$. Установлен не отмечавшийся ранее джерфишерит, состав которого характеризуется соотношением $Cu:Fe > 1$ – «Cu-джерфишерит». Возможно, эта фаза является потенциально новым минеральным видом. Практически во всех известных в настоящее время случаях в различных геологических образованиях джерфишерит и бартонит формируются в ходе одного и того же минералообразующего процесса. Таким образом, эти минералы являются как структурными, так и генетическими аналогами. Сделано предположение, что структурные различия джерфишерита и бартонита, отмечавшиеся ранее, являются следствием существенных неточностей, допущенных при расшифровке структуры джерфишерита. Предположено также, что утверждение как самостоятельного минерального вида «хлорбартонита» на основании структурного отличия от джерфишерита тоже может быть следствием неточностей в описании структуры джерфишерита. В действительности джерфишерит и «хлорбартонит» являются, возможно, одним и тем же минералом.

В статье 3 таблицы, 4 рисунка и список литературы из 22 названий.

Известно, что кристаллическая структура джерфишерита была впервые расшифрована около 30 лет назад М.Т. Дмитриевой (Дмитриева, Илюхин, 1975); чуть позже была расшифрована структура бартонита (Evans, Clark, 1981). Почти сразу же было обращено внимание на структурное родство этих минералов, позволившее отнести их к одному и тому же структурному типу. Однако исследования последних лет обнаружили целый ряд фактов, касающихся особенностей состава джерфишерита и указывающих на существенные неточности, допущенные при изучении его структуры и выводе кристаллохимической формулы $K_6Mg(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$, а позже – $K_6Na(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$. К таким фактам относятся, в частности, следующие: натрий, занимающий, согласно Дмитриевой, одну из структурообразующих позиций в структуре джерфишерита, в изученных образцах (несколько сотен анализов) не установлен, и, судя по имеющимся данным, он не относится к элементам, обязательным для реализации структуры джерфишерита (Балабонин и др., 1980). Магний в значительных количествах установлен лишь в нескольких хибинских образцах методом мокрой химии, что не позволяет полностью исключить примеси других минералов, этот материал и был позднее использован для расшифровки структуры джерфишерита. Сопоставление составов джерфишерита из разных геологических образований показывает значительные колебания соотношений

металлов (Fe, Cu) и серы относительно предложенной формулы. Не согласуются эти составы и с распространенной в последнее время формулой $K_6(Fe,Cu)_{23}S_{26}Cl$. Более широкие колебания состава, чем это было предположено в кристаллохимической формуле при расшифровке структуры, установлены и для бартонита – $(K,Na)_6(Cu,Fe,Ni)_{20}S_{26}(S,Cl)$. Рядом авторов был описан широкий спектр фаз, промежуточных по составу между бартонитом и джерфишеритом (Czamanske *et al.*, 1981; Barkov *et al.*, 1997). В последнее время описан «хлорбартонит» (Yakovenchuk *et al.*, 2003) – практически полный аналог джерфишерита по составу. Возможно, что существование непрерывных рядов изменения составов между бартонитом и джерфишеритом, обусловлены гораздо более тесным структурным родством, чем это было предположено при первых расшифровках структур. «Родство» джерфишерита и бартонита подчеркивается еще и тем, что во всех случаях эти минералы формируются в составе одного и того же парагенезиса, на одном этапе минералообразования, в ходе одного и того же минералообразующего процесса. Исходя из этого, представляется необходимым предложенный в данной статье подробный критический анализ составов и структурных особенностей бартонита, джерфишерита и близких к ним фаз и уточнение структурной и генетической природы этих щелочных сульфидов.

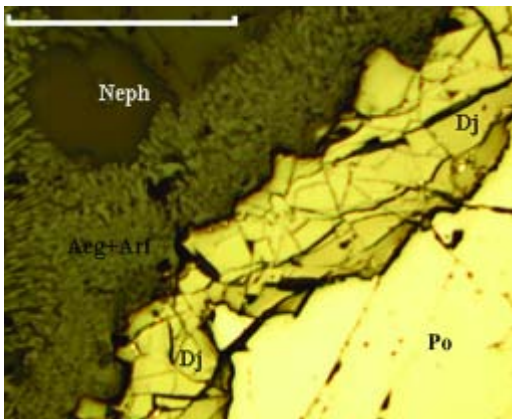


Рис. 1. Выделения джерфишерита (Dj) в виде кайм вокруг пирротина (Po) в массивных уртитах Хибинского массива. Neph - нефелин; Arg - арфведсонит; Aeg - эгирин. (Николы скрещены, увеличение 10. Масштабная линейка 0.5 мм)

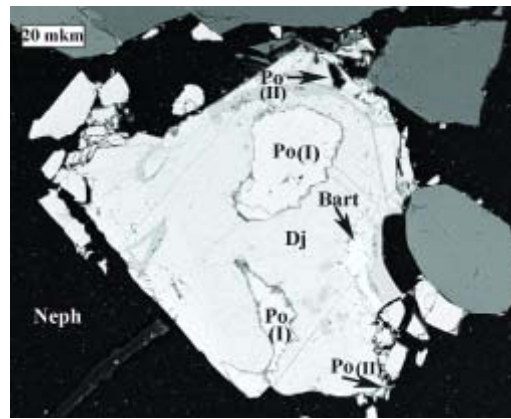


Рис. 2. Проявления бартонита (Bart) и джерфишерита (Dj) в составе псевдоморфозы по пирротину (Po) в мельтейгит-уртитах Хибинского массива. Po(I) - 1 генерация; Po(II) - 2 генерация (снимок в отраженных электронах, JSM-5300, Link ISIS)

Нахождение в природе джерфишерита, бартонита и «хлорбартонита»

Джерфишерит был открыт в метеоритах (энстатитовых хондритах) в 1966 году. В настоящее время его находки известны практически во всех крупных щелочных комплексах: в Хибинском, Ловозерском и Ковдорском щелочных массивах Кольского п-ва, Мурунском (Восточная Сибирь) и Инаглинском (Южная Якутия) щелочных массивах, щелочных меланократовых породах диатремы Койот Пик (округ Гумбольдт, Калифорния), Илимаусакском щелочном массиве (Южная Гренландия) (Fuchs, 1966; Соколова и др., 1971; Добровольская, Соколова, 1978; Яковенчук, 1999; Тихоненкова и др., 1979; Ифантопуло и др., 1983; Балабонин, 1980; Добровольская и др., 1980; Еремеев и др., 1982). Он установлен также в скарновых породах Тажерана (Прибайкалье), в медно-никелевых рудах Талнахского месторождения (Норильск, Сибирь) и кимберлитах Якутии (Еремеев и др., 1982).

Остановимся подробнее на нахождении джерфишерита в тех комплексах, где он установлен в ассоциации с бартонитом.

В Хибинском щелочном массиве джерфишерит характерен преимущественно для пород Центральной дуги: апатито-нефелиновых, мельтейгит-уртитов, малиньитов, рисчорритов и пегматитов этих пород. В пегматитах наиболее распространены самостоятельные выделения джерфишерита, отмечаются его каймы вокруг пирротина. В массивных и дифференцированных мельтейгит-уртитах распространены выделения

джерфишерита в виде кайм вокруг пирротина, халькопирита, иногда борнита (Соколова, 1986) (рис. 1). В составе этих же кайм в тесном сростании с джерфишеритом отмечается и бартонит (данные настоящей статьи).

В щелочных породах диатремы Койот Пик джерфишерит установлен в меланократовых щелочных породах в виде мелких зерен, рассредоточенных в интерстициях между зернами ранних порообразующих силикатов или, изредка в виде кайм, развивающихся по пирротину. Он ассоциирует с бартонитом, расвумитом, эрдитом, магнетитом и двумя не идентифицированными натриевыми сульфидами железа (Czamanske *et al.*, 1981).

Соотношения минералов позволили установить, что наиболее ранним минералом среди сульфидов в этих щелочных комплексах являлся, как правило, пирротин, иногда халькопирит, реже борнит или кубанит. Следом формировался джерфишерит, замещая более ранние минералы и образуя характерные каймы вокруг их зерен. Кроме такой, наиболее типичной схемы последовательности формирования сульфидов, нами в мельтейгит-уртитах Хибинского массива отмечен случай «обратной схемы», когда кроме раннего пирротина (1 генерация) формируется и пирротин более поздний, чем джерфишерит (генерация 2), он развивается по трещинам и по краям зерен последнего (рис.2).

Бартонит был описан как новый минерал в меланократовых щелочных породах диатремы Койот Пик (Czamanske *et al.*, 1981). Он находится в разрозненных сростках сульфидов, в которых преобладает пирротин, в интерсти-

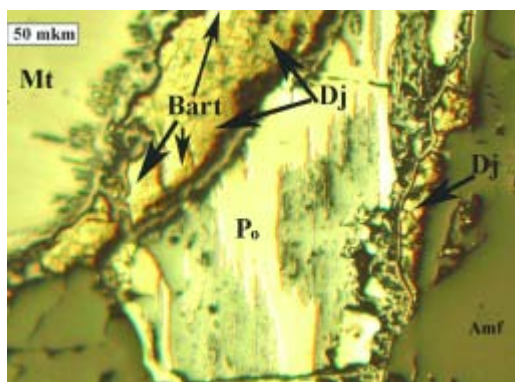
циях среди ранних породообразующих силикатов (флогопит, шорломит, акмит, клинопироксен, нефелин и др.), в ассоциации с джерфишеритом, расвумитом, эрдитом, магнетитом и двумя не идентифицированными натриевыми сульфидами железа. В этой же ассоциации установлены соединения с промежуточными составами в ряду бартонит-джерфишерит, не идентифицированные точнее из-за микроскопически малых размеров.

Наиболее ранним сульфидом здесь является пирротин. Бартонит формируется почти одновременно или чуть позже джерфишерита – оба минерала образуют характерные каймы вокруг зерен пирротина.

Авторами данной статьи бартонит идентифицирован в мельтейгит-уртитях Центральной дуги Хибинского массива и в лывочорритах. В лывочорритах горы Рисчорр бартонит установлен в тесном сростании с «Cu-джерфишеритом» в каймах замещения вокруг пирротина и на контакте с титаномagnetитом (рис. 3). В мельтейгит-уртитях проявления бартонита отмечены как очень мелкие зоны также в составе псевдоморфозы джерфишерита по пирротину. Судя по соотношению сульфидных минералов, бартонит формируется, как и в породах Койот Пик, почти одновременно с джерфишеритом (рис. 2).

Бартонит и фазы, близкие к нему по составу и ранее описывались в мельтейгит-уртитях и их пегматитах (Минералогия Хибинского массива, 1978; Добровольская и др., 1978, 1979), но идентифицировались как «джерфишерит» вследствие не совсем корректного способа расчета формулы (подробнее эта проблема будет рассмотрена ниже).

Рис. 3. Бартонит (Bart) в сростании с «Cu-джерфишеритом» (Dj) в каймах замещения вокруг пирротина (Po) и на контакте с титаномagnetитом (Mt), лывочорриты горы Рисчорр Хибинского массива (снимок в отраженных электронах, JSM-5300, Link ISIS)



Особенности химического состава джерфишерита и бартонита

В зависимости от соотношения железа, меди и никеля в геологической системе в природе образуются как минимум три разновидности джерфишерита, присущие определенному генетическому типу сульфидной минерализации (Добровольская, Некрасов, 1992). Так никельсодержащий джерфишерит типоморфен для руд медно-никелевых месторождений. Медьсодержащий развит главным образом в ультращелочных породах (чароититах) Мурунского массива, а высокожелезистый характерен для метеоритов, щелочных пегматитов Хибинского и Ловозерского, а также для перидотитов Илимаусакского массива. Исключительно редко в природе наблюдается совместное нахождение этих трех разновидностей джерфишерита. Три упомянутые разновидности джерфишерита были найдены в щелочных породах Хибинского массива, процесс формирования которого многоэтапен – от кристаллизационной дифференциации щелочной магмы до образования пегматитов и различных метасоматитов (Добровольская, Некрасов, 1992).

Для рисчорритов Хибинского массива типоморфен джерфишерит с низким содержанием меди (от 0 до 4–8 %) (Агеева, 2002). В пегматитах массивных мельтейгит-уртитов Центральной дуги также часто отмечается джерфишерит с таким составом.

Джерфишерит с наиболее высоким из известных на сегодняшний день для Хибин и других районов содержанием меди (до 30–32 мас. % Cu, Cu:Fe>1, ан. 7–8 в табл. 1) установлен нами в малиньитах, пространствен-

Рис. 4. «Cu-джерфишерит» (Dj) в малиньитах (снимок в отраженных электронах, JSM-5300, Link ISIS)

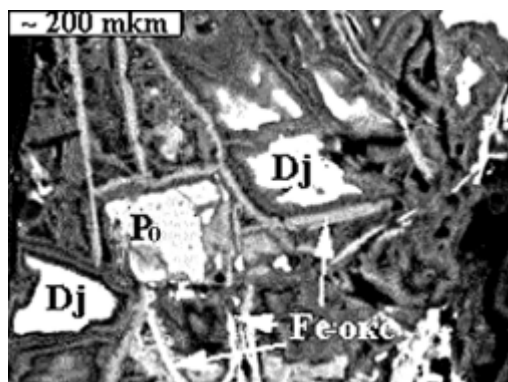


Таблица 1. Химический состав джерфишерита, бартонита и промежуточных фаз

джерфишерит	промежуточные фазы					бартонит									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13*	14	15
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.13	0.00
K	9.79	9.89	9.10	8.69	8.49	8.93	8.92	8.64	8.95	9.28	9.97	9.18	9.54	8.26	8.66
Cu	0.00	4.30	8.00	19.35	20.18	21.36	30.34	31.59	31.18	28.74	5.65	8.27	0.62	9.31	25.66
Fe	48.16	50.42	47.20	37.26	35.25	34.51	25.20	25.25	26.09	27.84	48.75	46.58	51.20	45.10	30.32
S	35.27	33.23	33.10	33.12	32.32	31.89	31.68	32.41	33.73	33.71	34.13	35.03	38.40	34.91	34.24
Cl	1.32	1.44	1.75	1.18	1.99	1.35	1.35	1.30	1.34	0.77	0.59	0.25	0.02	0.00	0.00
Сумма	94.54	99.29	99.15	99.60	98.23	98.04	97.88	99.49	101.29	100.34	99.13	99.33	100.51	97.71	98.89
Формульные коэффициенты (расчет на сумму элементов = 57)															
Na	-	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.05	0.14	-
K	6.34	6.27	5.80	5.60	5.55	5.88	5.69	5.67	5.73	5.98	6.32	5.82	5.56	5.33	5.65
Cu	0.00	1.68	3.14	7.68	8.12	8.65	12.47	12.75	12.28	11.40	2.20	3.23	0.22	3.70	10.29
Fe	21.84	22.37	21.08	16.82	16.13	15.90	11.78	11.60	11.70	12.57	21.64	20.67	20.88	20.37	13.84
S	27.87	25.68	25.75	26.05	25.77	25.60	25.80	25.94	26.34	26.50	26.40	27.08	27.28	27.47	27.22
Cl	0.94	1.01	1.23	0.84	1.43	0.98	0.99	0.94	0.95	0.55	0.61	0.17	0.01	-	-
Cu:Fe	0.00	0.08	0.15	0.46	0.50	0.54	1.06	1.10	1.05	0.91	0.10	0.16	0.01	0.18	0.74

Примечания. 1 - джерфишерит из рисчорритов Хибинского массива (Агеева, 2002), 2 - из пегматитов в массивных уртигах, Апатитовый Цирк (Добровольская и др., 1979), 3 - из пегматитов в ийолитах (Балабонин, 1980); 4-6 - из массивных мельтейгит-уртитов (наши данные); 7, 8 - из малиньитов (наши данные), 9 - из льявочорритов, скв. 112/1232 (наши данные). 10 - промежуточная фаза из мельтейгит-уртитов (наши данные), 11 - из пегматитов в массивных уртигах, Апатитовый Цирк (Добровольская и др., 1979), 12 - там же (наши данные). 13 - бартонит из Койот Пик (Czamatansky et al., 1981), 14 - из массивных уртитов, Хибинский массив (наши данные), 15 - из льявочорритов, скв. 112/1232, гора Рисчорр, Хибинский массив (наши данные). Анализы 4-6, 8, 10, 12, 14 - сканирующий микроскоп JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром, аналитик Д.И. Кринов; анализы 7, 9, 15 - сканирующий микроскоп JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром, аналитик Н.В. Трубкин. * - расчет сделан на сумму элементов = 54, согласно опубликованным данным.

но приуроченных к верхней части комплекса трахитоидных мельтейгит-уртитов на горе Кукисвумчорр. Условно его можно назвать «Cu-джерфишеритом» (Азарова, 2005). В малиньитах «Cu-джерфишерит» (рис. 4) отмечен в областях скоплений Na-амфиболов и эгирин-салита. Размер его образований не превышает 300 мкм. Джерфишерит с таким же высоким содержанием меди установлен нами и в льявочорритах, в районе горы Рисчорр (рис. 3) – ан. 9 в табл. 1. Ранее доминантно медистый джерфишерит не отмечался ни в одном из геологических образований, в которых был установлен этот минерал. Возможно, «Cu-джерфишерит» является потенциально новым минеральным видом.

В мельтейгит-уртигах и апатито-нефелиновых породах распространен джерфишерит с «промежуточным» содержанием меди (10–20 %) – наиболее характерная для Хибинского массива разновидность. Высокомедистый джерфишерит близкого состава (содержание Cu 21–22 мас. %) отмечается также в массивных уртигах. Составы джерфишерита из различных пород Хибинского массива приведены в таблице 1.

С момента первого описания бартонита в диатреме Койот Пик и до последнего времени в природе была известна только одна разновидность бартонита – практически безмедистый, с содержанием металлов (Fe + Cu + Ni) около 50–52 вес. % (табл. 2). Установленный в Ловозерском массиве бартонит (Пеков и др., 2003) является почти полным его аналогом по составу. Однако на основании полученных нами данных в Хибинском массиве был идентифицирован еще один его тип – высокомедистый бартонит. Для бартонита, установленного в мельтейгит-уртигах (см. выше), отмечено содержание меди до 9–15 вес. %, в льявочорритах горы Рисчорр – до 20–25 вес. % при более высокой общей сумме металлов – до 55 вес. % (табл. 1, ан. 14, 15). Таким образом, данная фаза из пород Хибинского массива представляет собой первую находку обогащенного медью бартонита и позволяет предположить возможность широкого изоморфизма в бартоните – от доминантно железистых до доминантно медных составов – аналогично изоморфизму, установленному в джерфишерите.

Кроме широких вариаций по составу основных металлов для бартонита и джерфише-

Таблица 2. Основные структурные характеристики джерфишерита, бартонита и "хлорбартонита"

Минерал	Джерфишерит (структура в кубической установке) (Дмитриева и др., 1975)	Джерфишерит (в тетрагональной установке) (рассчитано авторами)	Бартонит (Evans, Clark, 1981)	"Хлорбартонит" (Yakovenchuk <i>et al.</i> , 2003)
Пространственная группа	Pm3m	I4	I4/mmm	I4/mmm
Параметры элементарной ячейки, (Å)	a = 10.465	a = 10.427 c = 20.662	a = 10.424 c = 20.626	a = 10.381 c = 20.614
Количество формульных единиц в ячейке	2	2	2	2
Объем ячейки, (Å) ³		2246	2241	2221
Некоторые межатомные расстояния структур	S-(Fe,Cu) = 2.29 S-(Fe,Cu) = 2.31 S-(Fe,Cu) = 2.30 S-K = 3.35 S-K = 3.44 Cl-K = 3.12	-	S-Fe = 2.298 S-Fe = 2.313 S-Fe = 2.298 S-K = 3.346 S-K = 3.466 S-K = 3.120	S-Fe = 2.293 S-Fe = 2.313 S-Fe = 2.307 S-K = 3.325 S-K = 3.439 Cl-K = 3.071

рита, известна целая серия фаз со значительными колебаниями содержания серы и хлора. В той же диатреме Койот Пик в одной ассоциации с бартонитом и джерфишеритом установлены «промежуточные» фазы, представляющие собой все промежуточные составы в ряду бартонит-джерфишерит (Czarnanskie *et al.*, 1981).

Серия фаз, которые могут быть рассмотрены как низкохлористые обогащенные никелем, свинцом и таллием аналоги джерфишерита, установлена в Октябрьском сульфидном месторождении (Норильск, Сибирь). Низкохлористые аналоги джерфишерита установлены и в Салмагорском комплексе (Barkov *et al.*, 1997).

В целом все установленные на сегодняшний день вариации составов джерфишерита и бартонита могут быть описаны в рамках трех двойных систем: джерфишерит→бартонит; джерфишерит→«Cu-джерфишерит» и бартонит→«высокомедистый бартонит».

Условия формирования джерфишерита и бартонита

Согласно данным опубликованных работ, во всех случаях образование джерфишерита происходит в условиях высокой активности

калия, а особенности его состава обусловлены взаимодействием поздних растворов с более ранними минеральными образованиями (Добровольская и др., 1978, 1979, и др.). Однако при сходстве общей «схемы» формирования джерфишерита в различных породах процессы, приведшие к его образованию, имеют несколько различную природу. Остановимся подробнее на рассмотрении процессов формирования джерфишерита в Хибинском массиве – единственном природном образовании, где установлены практически все разновидности этого минерала.

Формирование «низкомедистого» джерфишерита в пегматитах, локализованных среди мельтейгит-уртитов Хибин, обусловлено, вероятно, автометасоматозом. При формировании джерфишерита в условиях достаточной фугитивности серы калий заимствуется из породообразующих минералов (Добровольская и др., 1978) – нефелина, амфиболов и слюд, а основные металлы – из более ранних сульфидов при их изменении. Низкое содержание меди может быть объяснено преобладанием в ранней сульфидной ассоциации сульфидов железа – пирротина, троилита и др. (Добровольская и др., 1978).

В рисчорритах, ювитах, их пегматитах и других породах, для формирования которых

определяющую роль играли относительно высокотемпературные метасоматические процессы, образование джерфшерита вызвано процессами K,Si-метасоматоза. Так формирование «низкомедистого» джерфшерита в ассоциации с другими высококалийными минералами в рисчорритах происходило, согласно Агеевой (2002), при взаимодействии щелочно-ультраосновных протопород (массивных уртитов) с щелочным высокотемпературным флюидом и при повышении активности калия.

Образование «Cu-джерфшерита» в малиньитах, «меланократовых аналогах» рисчорритов, обусловлено, также как и в последних, возрастанием активности щелочных элементов в ходе K,Si-метасоматоза. Обогащенность медью джерфшерита малиньитов объясняется, вероятно, составом «матрицы» – высоким содержанием сульфидов меди первичных породах. Однако, идентифицировать более ранние сульфиды не удалось: их реликты пока не установлены. Развитие по пирротину и титаномагнетиту «Cu-джерфшерита» в лявочорритах горы Рисчорр, возможно, обусловлено автометасоматическими процессами, сопровождающими поздние этапы формирования этих пород. Вероятно, как и в других породах Хибинского массива, здесь осуществлялась переработка ранних минеральных образований поздними растворами в условиях высокой активности калия. Чрезвычайная обогащенность джерфшерита медью требует дополнительного изучения: минеральный состав ранней сульфидной ассоциации лявочорритов на настоящий момент изучен не достаточно.

Образование «промежуточного» по содержанию меди джерфшерита в массивных и дифференцированных мельтейгит-уртитов, возможно, также обусловлено автометасоматическими процессами. По данным М.Г. Добровольской с соавторами, особенности состава джерфшерита (обогащенность его медью) в мельтейгит-уртитов обусловлены «заимствованием» им основных металлов при изменении более ранних сульфидов меди, характерных для этих пород (халькопирита, кубанита и др.).

Аналогичными процессами обусловлено и формирование бартонита. Почти во всех установленных случаях (кроме Ловозерского массива) он формируется почти одновременно с джерфшеритом. Таким образом, наиболее вероятно, что формирование бартонита и джерфшерита происходило в ходе одних и тех же метасоматических процессов.

Согласно данным М.Г. Добровольской и И.Я. Некрасова (1992), минеральные парагенезисы в системах (K,Na)-(Fe,Ni)-Cu-S в значительной мере зависят от состава вмещающих пород, но определяющим фактором являются физико-химические параметры минералообразующей среды. Главным параметром, регулирующим смену одних минеральных парагенезисов другими, является активность или химический потенциал вполне подвижных компонентов системы – щелочных металлов (mNa и mK) и сульфидной серы (mS₂), устойчивость парагенезиса сульфидов зависит от соотношения mS₂/mK в системе. Так значительное увеличение mK приводит к полному замещению пирротина и пентландита джерфшеритом или к образованию сростков этих трех минералов. Примером таких образований является замещение пирротина и пентландита джерфшеритом в Якутии и в флогопитовых перидотитах Инаглинского массива. В случае одновременного повышения mS₂ и mK в парагенезисе с джерфшеритом может отложиться и бартонит, что, вероятно, осуществлялось в щелочном массиве Койот Пик. Такой процесс минералообразования реализуется в особых условиях на заключительном этапе становления щелочных массивов.

Формирование парагенезиса – высокомедистый или «Cu-джерфшерит» и высокомедистый бартонит в лявочорритах и мельтейгит-уртитов Хибинского массива, замещающие пирротин, – нигде более в настоящее время не отмечавшегося, обусловлено, возможно, сочетанием нескольких физико-химических факторов. Это одновременное повышение в ходе метасоматических процессов mS₂ и особенно mK и высокий химический потенциал меди в данной системе. В редких случаях, отмеченных для мельтейгит-уртитов, когда наоборот пирротин развивается позже джерфшерита (см. выше), вероятно, можно допустить некоторое локальное снижение химического потенциала калия и его возрастание для серы.

Кроме того, можно также предположить, что причиной формирования парагенезиса «Cu-джерфшерита» и высокомедистого бартонита стало взаимодействие растворов с породами, содержащими ранние сульфиды меди и породообразующие калийсодержащие силикаты. В результате этого взаимодействия, возможно, происходило более позднее переотложение калиевых сульфидов с высоким содержанием меди в данных породах и (или) породах, контактирующих с ними.

Таблица 3. Межплоскостные расстояния джерфишерита, бартонита и "хлорбартонита"

Бартонит "Хлорбартонит"			Джерфишерит							
Пик Койот, (Szamansky e. a., 1981)			Ловозеро (Пеков и др., 2003)				Хибины, Коашва (Yakovenchuk et al., 2003)			
Хибины, гора Рассвумчорр, уртиты (наши данные) ***										
hkl*	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
002	10.31	15	—	—	10.31	14	10.26	100	—	—
101	9.31	27	9.27	90	9.25	33	—	—	—	—
110	7.38	8	—	—	7.31	12	7.45	80	—	—
112	5.99	77	5.99	52	5.97	65	6.04	80	6.10	90
103	5.74	8	—	—	5.72	7	—	—	—	—
301	3.428	12	3.47	60	3.43	9	3.48	40	3.45	60
310	3.296	15	3.31	60	3.28	10	3.30	90	3.31	60
312	3.139	27	3.17	70	—	—	3.13	90	3.13	70
116	3.116	15	—	—	3.12	45	—	—	—	—
303	3.102	10	—	—	—	—	—	—	—	—
224	2.998	100	3.00	100	2.986	100	2.98	100	2.99	100
321	2.863	8	—	—	2.863	7	2.90	10	—	—
107	2.837	6	2.84	25	2.831	13	2.77	10	2.82	10
—	—	—	2.64	30	2.592	5	2.63	30	2.58	10
411	2.510	6	2.54	30	2.511	9	2.52	30	2.53	90
332	2.389	17	2.40	80	2.380	38	2.38	70	2.38	80
316	2.379	25	—	—	2.374	57	—	—	—	—
406	2.075	8	2.08	30	2.063	13	2.08	40	2.10	40
—	—	—	—	—	—	—	2.03	40	—	—
336	2.000	6	—	—	1.993	13	1.998	40	2.00	40
11'10	1.987	6	1.97	40	—	—	—	—	—	—
435	1.860	4	—	—	—	—	—	—	—	—
440	1.841	25	1.84	100	1.834	51	1.838	100	—	—
408	1.833	40	—	—	1.830	82	—	—	1.830	100
255**	—	—	1.77	20	1.751	9	1.761	10	1.757	30
602**	—	—	1.72	20	1.746	10	1.734	20	1.723	30
—	—	—	1.65	10	—	—	—	—	1.614	70
624	1.570	12	1.58	30	1.576	4	1.570	40	1.569	70
538**	—	—	1.488	5	—	—	—	—	1.484	70
712	1.459	2	1.450	10	1.451	5	1.457	10	1.459	30
—	—	—	1.360	10	1.348	4	1.356	30	1.352	30
800	1.302	2	1.305	40	—	—	1.302	40	1.300	30
00'16	1.288	2	1.293	30	1.296	4	—	—	—	—
736	1.272	2	1.278	30	1.265	5	1.272	30	1.269	30
664**	—	—	1.197	20	—	—	1.199	10	1.188	30
840**	—	—	—	—	—	—	1.172	10	—	—
484**	—	—	1.143	10	1.135	3	1.145	30	—	—
293**	—	—	1.124	30	—	—	—	—	—	—
486**	—	—	—	—	—	—	1.107	30	1.091	40
—	—	—	1.066	80	1.057	10	1.064	70	—	—
—	—	—	1.061	60	1.054	6	—	—	1.057	80

Примечания. * - все hkl приведены в предположении тетрагональной сингонии джерфишерита и бартонита. ** - отражения проинципированы с использованием программы LAZY PULVERIX. *** - съемка в камере Гинье, FeKa-излучение. Условия съемки бартонита: Szamansky e. a., 1981 - дифрактометр, SiKa-излучение; Пеков и др., 2003 - УРС-50, камера РКД-57.3, Fea-излучение. Условия съемки "хлорбартонита": дифрактометр ДРОН-2, SiKa-излучение

Структурное родство джерфишерита, бартонита и так называемого «хлорбартонита»

Согласно данным, полученным М.Т. Дмитриевой (Дмитриева, Илюхин, 1975), основу каркаса структуры джерфишерита составляют гофрированные слои кластеров, состоящие из восьмигранов Fe, Си-тетраэдров и прилегающие к пустому октаэдру по общей грани. Элементарная ячейка структуры содержит три кластера, центрирующие ребра ячейки. По предположению Дмитриевой вершины последней заняты Mg-октаэдрами, по более поздним данным – Na-октаэдрами (Минералогия Хибинского массива, 1978). Пустоты сформированного таким образом каркаса заняты искаженными K_6Cl -октаэдрами. Структура джерфишерита была решена в кубической сингонии, пространственная группа – $R\bar{m}3m$, ячейка содержит две формульные единицы, $R=0.073$.

Структура бартонита расшифрована Эвансом и Кларком ($R=0.068$). По их данным, элементарная ячейка бартонита тетрагональная, ее пространственная группа $I4/mmm$, $a=10.424$, $c=20.626$ Å, ячейка содержит две формульные единицы. Межатомные расстояния структуры приведены в таблице 3. Структура бартонита весьма родственна структуре джерфишерита. Обе в своей основе имеют слои, содержащие FeS_4 -тетраэдры, собранные в Fe_8S_{14} -кластеры. В бартоните в интерстициях между кластерами расположены K_6S -октаэдры (Evans, Clark, 1981).

По данным В.Н. Яковенчука с соавторами (2003), так называемый «хлорбартонит» также минерал тетрагональный, пространственная группа $I4/mmm$, $a=10.3810(8)$, $c=20.614(2)$, $V=2221.5(3)$, $Z=2$. Основу структуры, как и в джерфишерите и бартоните, составляют слои Fe_8S_{14} -кластеров, образованные FeS_4 -тетраэдрами. Широкие полости структуры заняты K_6Cl -октаэдрами.

Основные структурные характеристики джерфишерита, бартонита и хлорбартонита приведены в таблице 2. При сопоставлении этих данных нельзя не заметить крайнего сходства структур этих минералов. Из таблицы видно, что все основные параметры почти идентичны. Сходство становится еще отчетливой, если учесть следующее.

1. По данным целого ряда авторов (Соколова и др., 1971; Добровольская, Соколова, 1978; Яковенчук, 1999; Балабонин, 1980; Добровольская и др., 1980; Еремеев и др., 1982 и др.) и нашим данным, натрий в изученных образцах из различных геологических образований не установлен, и, исходя из получен-

ных на настоящий момент результатов, он не относится к структурообразующим элементам джерфишерита. Магний в значительных количествах установлен лишь в нескольких хибинских образцах, этот материал был позднее использован для расшифровки структуры джерфишерита. Из имеющихся более чем сотни анализов джерфишерита магний установлен лишь в 4-х, без характеристики его распределения по анализируемой площади. Исследования Балабонина с соавторами (1980) показывают, что повышенный фон магния, как правило, обусловлен тончайшими вростками посторонних фаз (железисто-магнезиальные слюды, серпентин, валлеиит и др.), и магний не входит в структуру самого джерфишерита, как считалось ранее. Таким образом, несмотря на относительно низкое значение R-фактора, расшифровка структуры джерфишерита М.Т. Дмитриевой была не вполне точной: она предполагает каркасообразующие позиции, которые в действительности, по всей вероятности, не реализуются, – структура этого минерала требует повторного изучения.

2. Теоретические параметры элементарной ячейки структуры джерфишерита, рассчитанные нами с помощью программ LAZY PULVERIX и Mpk в тетрагональной установке (в предположении пространственной группы $I4$), а не в кубической, идентичны параметрам ячейки бартонита и «хлорбартонита» (табл. 2).

3. Рентгенограммы бартонита, «хлорбартонита» и джерфишерита практически не отличаются друг от друга (в таблице 3 для сравнения приведены некоторые опубликованные рентгенограммы джерфишерита, рентгенограммы бартонита и «хлорбартонита»).

На основании приведенных данных можно заключить следующее.

1. Джерфишерит и бартонит являются структурными аналогами. Разница структур отмечается лишь в заселении октаэдрических пустот каркаса: в джерфишерите это K_6Cl -октаэдры, а в бартоните K_6S -октаэдры, при этом сера и хлор могут замещать друг друга в любом соотношении. 2. Для джерфишерита и «хлорбартонита» не отмечается разницы даже в заселении внекаркасных позиций. Можно предположить, что при расшифровке их структур на самом деле был изучен один и тот же минерал, и это не было замечено из-за не вполне корректных данных по составу исследованного материала, полученных методом мокрой химии, а также вследствие сильных неточностей, допущен-

ных при первой расшифровке структуры джерфишерита.

Проблема эмпирических формул бартонита и джерфишерита

Непостоянство составов джерфишерита и бартонита неизбежно повлекло за собой проблему расчета идеализированных формул для этих минералов. Так первая формула джерфишерита, предложенная М.Т. Дмитриевой на основании структурных данных – сначала $K_6Mg(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$, а затем $K_6Na(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$. Ей же был предложен первый способ пересчета на формулу химических составов джерфишерита – на сумму атомов калия и серы, равную 32. Как уже говорилось, более позднее систематическое исследование состава джерфишерита из различных геологических образований показало неточность этой формулы: практически ни в одном из полученных составов не было установлено ни значимого количества натрия, ни магния. На долгое время утвердился другой способ расчета формулы джерфишерита – на сумму атомов, равную 58, при формуле $K_6(Fe,Cu)_{25}S_{26}Cl$. Однако при таком способе расчета большинство из опубликованных составов оказывается нестехиометричными относительно предложенной формулы. Джерфишерит из разных геологических образований показывает значительные колебания соотношений элементов: от 5.5 до 7 ф.е. для калия, от 22 до 25 для суммы (Fe + Cu + Ni), от 26 до 28 ф.е. для серы.

Не менее сложной оказалась проблема расчета состава бартонита. Реальный состав минерала из Койот Пик ближе всего отвечал формуле $K_6(Fe,Cu)_{21}S_{26}(S,Cl)$. От этого бартонита мало отличается ловозерский аналог, для которого предложен расчет на сумму атомов, равную 54. Однако обнаруживалось резкое несоответствие такой формуле для целого ряда составов из Койот Пик, для обогащенного медью бартонита из Хибинского массива и «хлорбартонита» $K_6Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$, описанного В.Н. Яковенчуком с соавторами (2003) также в Хибинском массиве, из-за более высокого содержания основных металлов.

В.Н. Яковенчуком был предложен расчет эмпирической формулы «хлорбартонита» на сумму атомов, равную 57. Такой способ кажется наиболее обоснованным и для бартонита и для «хлорбартонита». Он учитывает уточненные данные структурных исследований, показавших, что основу каркаса структуры этих минералов действительно составляют Fe_8S_{14} -кластеры – по три кластера на элементарную ячейку. Учитывая это, наиболее универсальной эмпирической формулой

для бартонита и «хлорбартонита», вероятно, следует считать следующую: $K_6(Fe,Cu)_{24-x}S_{26}(S_{1-y}Cl_y)$, где $x=0-3$, $y=0-1$.

Интересно, что пересчет на сумму атомов, равную 57, в отличие от ранее предлагавшихся способов, дает и для большинства опубликованных анализов составов джерфишерита стехиометричную эмпирическую формулу, которая может быть записана как $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$. Такой результат объясняется наиболее вероятно тем, что основу структуры обоих минералов составляет одинаковый каркас из Fe_8S_{14} -кластеров. Отмечающаяся низкая сумма основных металлов (ан. 1 в табл.1), может быть объяснена в данном случае недостаточно высоким качеством анализа.

Сопоставление структурных данных и данных об особенностях изменения составов джерфишерита и бартонита и промежуточных между ними фаз позволяет предположить существование нескольких возможных изоморфных рядов, конечными членами которых являются эти два минерала: $K_6Fe_{24}S_{26}Cl$ – $K_6Fe_{24}S_{27}$, $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$ – $K_6(Cu,Fe)_{24}S_{26}Cl$ и, возможно, $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{27}$ – $K_6(Cu,Fe)_{24}S_{27}$.

Основные выводы

1. Практически во всех известных в настоящее время случаях в различных геологических образованиях джерфишерит и бартонит являются генетическими аналогами и формируются в ходе одних и тех же минералообразующих процессов.

2. Нами установлен не отмечавшийся ранее джерфишерит, состав которого характеризуется соотношением $Cu:Fe > 1$, – «Cu-джерфишерит». Возможно, эта фаза является потенциально новым минеральным видом. Джерфишерит и бартонит являются полными структурными аналогами и могут быть охарактеризованы как конечные члены следующих изоморфных рядов: $K_6Fe_{24}S_{26}Cl$ – $K_6Fe_{24}S_{27}$, $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$ – $K_6(Cu,Fe)_{24}S_{26}Cl$, $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{27}$ – $K_6(Cu,Fe)_{24}S_{27}$.

3. Структурные различия джерфишерита и бартонита, отмечавшиеся ранее, являются следствием существенных неточностей, допущенных при расшифровке структуры джерфишерита.

4. Утверждение как самостоятельного минерального вида «хлорбартонита» на основании структурного отличия от джерфишерита также может быть следствием неточностей в определении структуры джерфишерита. В действительности джерфишерит и «хлорбартонит» являются, возможно, одним и тем же минералом.

Литература

- Агеева О.А. Дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук. Типоморфизм акцессорных минералов и эволюция минералообразования в породах комплекса рихторритов (Хибинский массив). М.: ИГЕМ РАН. 2002. 180 с.
- Азарова Ю. В. «Медистый джерфишерит» из малиньитов Хибинского массива. // Тезисы докладов. Международный симпозиум «Минералогические музеи». 2005. С.80-81.
- Балабонин Н.Л., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Поляков К.И. Состав джерфишерита из щелочных комплексов Кольского полуострова // Минералогический журнал. 1980. №1. С. 90-98.
- Дмитриева М.Т., Илюхин В.В. Кристаллическая структура джерфишерита // ДАН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 223. №2. С. 343-346.
- Добровольская М.Г., И.Я. Некрасов. Фазовые отношения в системах, содержащих щелочные металлы // ДАН СССР. 1992. Т. 322. №2. С. 373-377.
- Добровольская М.Г., Рогова В.П., Цепин А.И., Малов В.С. О сульфидной минерализации в чароитовых породах (Мурунский массив) // Минералогический журнал. 1980. Т.2. №6. С. 3-13.
- Добровольская М.Г. Соколова М.Н. Сульфидная минерализация в щелочных породах и пегматитах Хибинского массива // Геология рудных месторождений. 1978. Т. XX. №5. С. 25-34.
- Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И. Химический состав калийсодержащих сульфидов из хибинского массива // Известия Академии Наук. Сер. геол. 1979. №6. С. 52-56.
- Еремеев Н.В., Добровольская М.Г., Муравицкая Г.Н. Новая находка джерфишерита в породах калиевой щелочной серии Инаглинского комплекса (Алданский щит) // ДАН СССР. 1982. Т. 263. №5. С. 1210-1212.
- Ифантопуло Т.Н., Юшко-Захарова О.Е., Дубакина Л.С., Щербачев Д.К. Расвумит Ловозерского массива // ДАН СССР. 1983. Т. 269. №1. С. 195-197.
- Минералогия Хибинского массива. Т.2. М.: Наука. 1978. 586 с.
- Пеков И.В., Щербачев Д.К., Кононкова Н.Н. Бартонит из Ловозерского массива (Кольский полуостров) //ЗРМО. 2003. №3. С.97-101.
- Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Органова Н.И. и др. О находке и распространении джерфишерита в пегматитах Хибинского массива // Геология рудных месторождений. 1971. Т. XIII. № 2. С. 62-71.
- Соколова М.Н. Типоморфизм минералов ультраапатитовых ассоциаций. М.: Наука. 1986. 118 с.
- Тихоненкова Р.П., Александров В.Б., Шумкова Н.Г. Калиевый сульфид - джерфишерит из щелочных пород // Микродиагностика редкометалльных минералов. М., 1979. С. 190-201.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: 1999. 586 с.
- Barkov A.Y., Laajoki K.V.O., Gehor S.A. *et al.*, Chlorine-poor analogues of djerfisherite-thalfenisite from Noril'sk, Siberia and Salmagorsky, Kola peninsula, Russia // *Canad. Min.* 1997.V. 35. P. 1421-1430.
- Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark R.J. Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral // *Amer. min.* 1981. V. 66. P. 369-375.
- Evans H.T., Clark J.R. The crystal structure of bartonite, a potassium iron sulfide, and its relationship to pentlandite and djerfisherite // *Amer. min.* 1981. V.66. P. 376-384.
- Fuchs L.H. Djerfisherite, alkali copper-iron sulfide; a new mineral from enstatite chondrite // *Sci.* 1966. V.153. N. 3732. P. 166-167.
- Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. *et al.*, Chlorbartonite K₆Fe₂₄S₂₆(Cl,S), a new mineral species from a hydrothermal vein in the Khibina massif, kola peninsula, russia: description and crystal structure // *Canad. Min.* 2003.V. 41. P. 503-511.