

ЛИТЕРАТУРА

1. Гафт М.Л., Горобец Б.С., Хомяков А.П. Люминесцентные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные индикаторы в минералах ультраапатитовых пород // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 6. С. 1445–1450.
2. Хомяков А.П., Капцов В.В., Щепочкина Н.И. и др. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов: Экспериментальная проверка // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 4. С. 1028–1031.
3. Хомяков А.П., Врублевская З.В., Звягин Б.Б. и др. Шафраковскит $(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, вып. 4. С. 475–480.

УДК 549.35

С.Н. НЕНАШЕВА, Ю.С. БОРОДАЕВ, Н.Н. МОЗГОВА, А.В. СИВЦОВ,
Е.Г. РЯБЕВА

ПЕРВАЯ НАХОДКА БЕЗМЕДИСТОГО БЕНЖАМИНИТА

При исследовании обр. 47755 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Фермана АН СССР, числившегося в каталоге ширмеритом из Колорадо, США, оказалось, что он является безмедистым бенжаминитом. Как известно, бенжаминит, открытый в 1924 г., до сих пор считался сульфовисмутитом серебра, меди и свинца. Минерал имеет сложную историю. Одно время он считался дискредитированным, затем был признан в качестве самостоятельного минерального вида вновь. История его исследования подробно описана в работе Н.Н. Мозговой [1]. Там же сведены все имеющиеся анализы этого минерала и на основе кристаллохимических данных [3] выведена общая формула минерала, отражающая его переменный состав $[(\text{Ag}_{3-y}\text{Cu}_y)_3(\text{Pb}_{ny}\text{Bi}_{7-ny})_7]_{10}\text{S}_{12}$, где y меняется от 0,34 до 1,64. Насколько известно авторам, безмедистая разновидность бенжаминита встречена в природе впервые. Диагностика проведена по данным микрозондового анализа, параметрам элементарной ячейки и порошкограммам.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микрозондовое изучение выполнено с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-5 при условиях: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 5–20 нА, аналитические линии – $\text{SK}_\alpha(\text{PbS})$, $\text{AgL}_{\alpha_1}(\text{Ag})$, $\text{SbL}_{\alpha_1}(\text{Sb})$, $\text{PbM}_\alpha(\text{PbS})$, $\text{BiM}_\alpha(\text{Bi})$. В скобках указаны использованные эталоны.

На проанализированных зернах проводилось количественное определение коэффициента отражения (R) и микротвердости (H). Спектры отражения измерены на микроскоп-спектрометре МСФ-10 (420–700 нм) на участках диаметром 15 мкм. Эталон Si, объектив X 21, чувствительность порядка 18–25, ошибка – 2% относительных. Микротвердость определялась на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по NaCl, при нагрузке 20 Г и экспозиции 15 с.

Далее из тех же зерен под микроскопом экстрагировались пробы для рентгеновского и микродифракционного изучения. Рентгеновский анализ проведен методом порошка в камере РКУ-114,6 мм с эталоном Si, Fe-излучение без фильтра. Изучение методом микродифракции электронов осуществлялось на электронном микроскопе JEM-100C с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Kevex-5100.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованный минерал был представлен тонкими прожилками и скоплениями в карбонатной породе. Под микроскопом в отраженном свете он белый со слабым двуотражением без цветного эффекта. Анизотропия сильная с изменением цвета от блекло-голубых до серых тонов. В некоторых зернах отмечаются полисинтетические пластинчатые двойники. По границам зерен и по трещинкам замещается вторичным минералом.



Александр Александрович
ГОДОВИКОВ

(см. стр. 163)

Рис. 1. Кривые дисперсии безмедистого бенжаминита (I) и бенжаминита по Harris Chen (1975) (II)

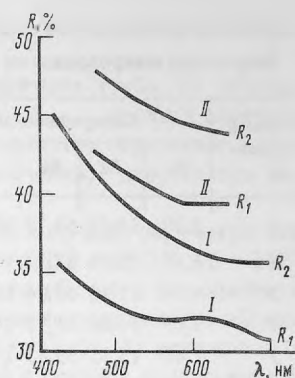
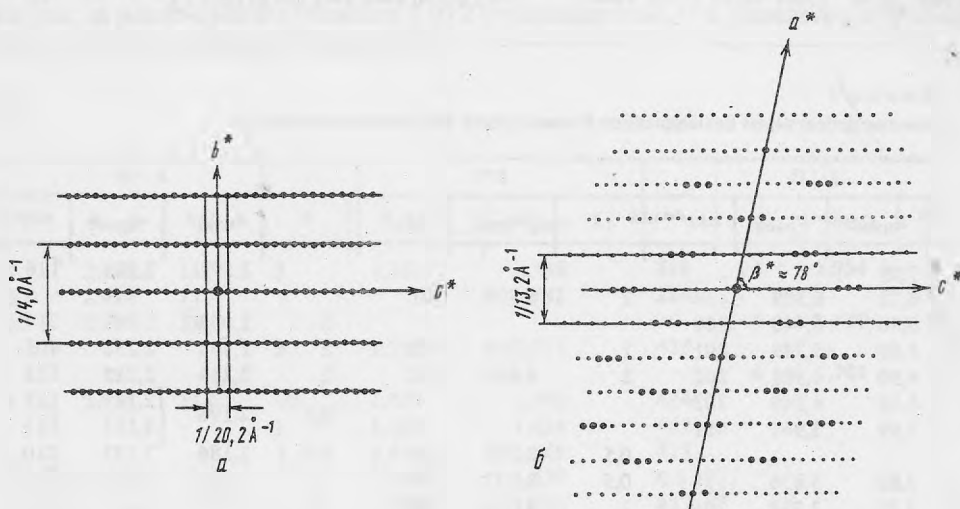


Рис. 2. Схематические картины микродифракции электронов в безмедистом бенжамините

a — плоскость (b^* , c^*); b — плоскость (a^* , c^*)



Характер кривых дисперсии отражения сходен с кривыми R обычного бенжаминита (табл. 1, рис. 1), хотя абсолютная величина отражения несколько ниже, что может быть обусловлено и иной ориентировкой сечения. Микротвердость равна 211 кгс/мм² (среднее из 10 измерений), относительная твердость — 4,2, что сопоставимо со средними ве-

Т а б л и ц а 1

Дисперсия отражения безмедистого бенжаминита (I) и бенжаминита (II) (по [2])

λ	I		II		λ	I		II	
	R_2	R_1	R_2	R_1		R_2	R_1	R_2	R_1
420	44,6	35,7			580	37,1	32,1		
440	43,4	34,9			589			42,0	41,5
460	42,0	34,1			600	36,6	32,1		
470			44,8	44,5	620	36,3	32,1		
480	40,8	33,4			640	36,0	32,0		
500	39,8	32,9			650			41,6	41,0
520	38,9	32,5			660	35,8	31,7		
540	38,3	32,2			680	35,8	31,2		
546			42,7	42,0	700	35,8	30,8		
560	37,6	32,2							

Таблица 2

Результаты микронзондовых анализов безмедистого бенжаминита

Номер анализа	Содержание, мас. %					Формула	Баланс валентности, %
	Pb	Ag	Bi	S	сумма		
1	5,09	14,77	63,75	17,04	100,64	$[Ag_{2,94}(Pb_{0,52}Bi_{6,54})_7,06]_{10}S_{11,40}$	+3,5
2	6,49	15,04	62,17	17,03	100,73	$[Ag_{2,98}(Pb_{0,66}Bi_{6,36})_7,02]_{10}S_{11,34}$	+3,1
3	4,79	15,13	64,04	17,13	101,09	$[Ag_{2,98}(Pb_{0,50}Bi_{6,52})_7,02]_{10}S_{11,38}$	+3,4
4	5,09	15,10	61,73	17,42	99,34	$[Ag_{3,04}(Pb_{0,54}Bi_{6,42})_6,96]_{10}S_{11,82}$	-1,1
5	7,43	15,22	59,43	17,14	99,22	$[Ag_{3,06}(Pb_{0,78}Bi_{6,16})_6,94]_{10}S_{11,60}$	-0,4
Среднее	5,78	15,05	62,22	17,15	100,20	$[Ag_{3,0}(Pb_{0,6}Bi_{6,4}Bi_{6,4})_7,0]_{10}S_{11,5}$	+1,7

Таблица 3

Сравнение дебаграмм безмедистого бенжаминита (I) и бенжаминита (II)

I				II*			I			
<i>I</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{расч}	<i>hkl</i> **	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{расч}	<i>hkl</i> **
4	7,09							2,592	2,585	$\bar{1}16$
2	6,71	6,589	2,01	2	6,594	$\bar{2}01$				
2	6,40	6,448	200				2	2,368	2,368	314
1	5,69	5,749	201	1	5,753	201	1	2,258	2,253	405
2	4,90	4,901	202	2	4,907	202	2	2,214	2,215	$\bar{5}12$
3	4,15	4,145	203				0,5	2,198	2,199	117
2	3,99	3,961	011					2,198	2,194	$\bar{5}13$
				0,5	3,935	005	0,5	2,186	2,175	510
2	3,88	3,836	$\bar{1}11$	0,5	3,832	$\bar{1}11$	1	2,156	2,147	$\bar{5}14$
2	3,77	3,758	$\bar{2}05$	2	3,754	$\bar{2}05$	0,5	2,119	2,117	511
							3	2,088	2,096	414
1	3,70	3,739	012					2,088	2,080	$\bar{5}15$
6	3,53	3,537	204	8	3,539	$\bar{2}04$				
9	3,43	3,429	$\bar{1}13$	8	3,427	$\bar{1}13$	1	2,040	2,042	512
8	3,30	3,294	402	5	3,302	402	6	2,027	2,022	020
		3,304	401						2,006	602
3	3,23	3,233	$\bar{2}06$	4	3,234	$\bar{2}06$	2	2,002	1,998	120
		3,229	113							
3	3,20	3,196	403	1	3,194	403	1	1,965	1,965	0.0.10
6	3,13	3,140	$\bar{1}14$	2	3,148	$\bar{1}14$			1,954	513
1	3,02	3,032	404				1	1,949	1,944	122
2	2,983	2,982	$\bar{3}11$	2	2,983	$\bar{3}11$				
		2,938	114				4	1,919	1,918	222
1	2,931	2,945	310	5	2,944	310	1	1,891	1,886	$\bar{2}23$
10	2,847	2,852	$\bar{1}15$	10	2,851	$\bar{1}15$	2	1,869	1,870	024
		2,848	311							
3	2,818	2,818	015				1	1,816	1,817	223
		2,820	$\bar{2}07$	6	2,813	$\bar{2}07$	0,5	1,775	1,772	$\bar{3}24$
1	2,723	2,721	$\bar{3}14$	3	2,723	$\bar{3}14$				

* По [2].

** Проиндцировано на основе параметров: $a = 13,246$, $b = 4,044$, $c = 20,179$ Å; $\beta = 103,21^\circ$, приведенных в работе [2].

личинами микротвердости 186–232 кгс/мм², приводимыми для бенжаминита Д. Харрисом и Т. Ченом [2].

Результаты микронзондовых анализов исследованного минерала (табл. 2) хорошо пересчитываются на обобщенную формулу бенжаминита $Me_{10}S_{12}$ – из пяти анализов получена средняя формула $[Ag_{3,0}(Pb_{0,6}Bi_{6,4})_7]_{10}S_{11,5}$. Недостаток серы лежит в пределах баланса валентности (1,7% относительно меньшего значения), допустимых для микронзондовых анализов (3–5 отн.%).

Из картин микродифракции электронов (рис. 2, а, б) были получены параметры элементарной ячейки безмедистого бенжаминита: $a = 13,2$, $b = 4,0$, $c = 20,2$ Å; $\beta = 102^\circ$, что приблизительно соответствует величинам, приводимым для обычного бенжаминита: $a = 13,25$, $b = 4,04$, $c = 20,18$ Å; $\beta = 103,21^\circ$ [2]. Порошкограмма исследованного образца при большой близости к дебаеграмме обычного бенжаминита (табл. 3) отличается от нее присутствием нескольких дополнительных линий слабой и средней интенсивности. Все они, за исключением отражения 7,09 с интенсивностью $I=4$, удовлетворительно индицируются в параметрах бенжаминита.

II*			I				II		
I	$d_{изм}$	hkl	I	$d_{изм}$	$d_{расч}$	hkl^{**}	I	$d_{изм}$	hkl
3	2,585	$\bar{1}16$	2	1,751	1,756	318	4	1,754	318
0,5	2,417	$\bar{1}16$			1,752	224			
0,5	2,388	$\bar{3}16$					4	1,720	026
			2	1,713	1,713	420			
							4	1,701	$\bar{7}11$
5	2,201	117	0,5	1,678	1,682	424			
			1	1,654	1,654	422			
			3	1,644	1,645	425			
3	2,143	$\bar{5}14$	3	1,628	1,637	0.0.12			
			1	1,609	1,610	423			
			0,5	1,593	1,591	520			
3	2,083	$\bar{5}15$	0,5	1,340	1,341	130			
			0,5	1,316	1,319	230			
			0,5	1,309	1,307	133			
6	2,022	020	0,5	1,303	1,301	134			
6	2,007	602	0,5	1,288	1,287	332			
			2	1,278	1,279	333			
1	1,997	$\bar{5}16$	2	1,275	1,275	035			
3	1,965	0.0.10	1	1,259	1,260	135			
			1	1,248	1,248	335			
1	1,934	607	1	1,243	1,244	430			
			0,5	1,222	1,224	334			
			0,5	1,198	1,198	533			
					1,198	335			
			0,5	1,193	1,198	530			
1	1,839	608	0,5	1,179	1,178	535			
			1	1,167	1,171	532			
			0,5	1,152	1,154	533			
4	1,769	408	0,5	1,137	1,134	534			
			1	1,112	1,111	535			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бенжаминит, как следует из приведенной выше формулы, принадлежит к минералам переменного состава. Структурно он родствен павониту, с которым образует одну павонит-бенжаминитовую серию. Кристаллическая структура членов ряда построена из двух типов слоев, параллельных (001): галенитоподобного, состоящего из слабо деформированных октаэдров Me (Me — Ag, Pb, Bi), координированных атомами серы, и более тонких, представленных октаэдром Ag (и Cu), чередующимся с парой квадратных пирамид Bi. В павоните число октаэдров в галенитоподобном слое равно пяти, в бенжамините — семи. Общая кристаллохимическая формула ряда $Me_{N+1}^{окт}Bi_2S_{N+5}$, где N — число октаэдров в галенитоподобном слое. Более развернутый тип формул этих минералов С. Каруп-Меллер и Э. Маковицкий [3] представляют как результат частичного замещения атомами Cu и Pb крайних членов: $AgBi_3S_5$ — для павонита и $Ag_3Bi_7S_{12}$ — для бенжаминита. В первом случае формула имеет вид $Cu_aPb_bAg_{1-y}Bi_{3-y}S_5$, во втором — $Cu_aPb_bAg_{1,5-y}Bi_{3,5-y}S_6$ (при равной замещаемости Ag и Bi; при несоблюдении этого условия коэффициент y при Bi заменяется на z). Соединение $AgBi_3S_5$ получено синтетически экспериментальным путем, тогда как крайний "незамещенный" гомолог бенжаминита $Ag_3Bi_7S_{12}$ не был известен ни в природе, ни среди продуктов синтеза. Предположительно это объяснялось [4] или более низкой температурой стабильности этого соединения, чем температуры экспериментов (изучение соответствующей системы проводилось при $400^\circ C$ и выше), или тем, что для образования бенжаминита необходимо присутствие в системе Cu и Pb. Описанная находка безмедистого бенжаминита свидетельствует против второго предположения.

Обсуждая состав минералов павонит-бенжаминитового ряда, С. Каруп-Меллер и Э. Маковицкий [3] указали отношение $Cu : Pb = 3 : 2$ как закономерное для них, хотя и не получившее структурного объяснения. Обобщение представительного аналитического материала [1] показало, что наряду с этим для данных минералов достаточно характерны и другие соотношения Cu и Pb. Существование безмедистого бенжаминита — еще одно подтверждение высказанной точки зрения.

При том же количестве атомов Ag в формуле безмедистого бенжаминита, что и в крайнем "незамещенном" гомологе, и отсутствии компенсирующей примеси меди, которая, согласно структурным исследованиям [4], может входить в тетраэдрические пустоты структуры, очевидно, следует полагать, что компенсация гетеровалентного изоморфизма $Pb \rightarrow Bi$ в данном случае происходит за счет анионных вакансий. Этим, возможно, частично объясняется (кроме ошибки анализа) некоторый дефицит серы в полученных аналитических данных. С учетом баланса валентности формула новой безвисмутовой разновидности бенжаминита будет иметь вид $[Ag_3(Pb_{0,6}Bi_{6,4})_7]_{10}S_{11,7}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 264 с.
2. Harris D.C., Chen T.T. Benjaminite, reinstated as a valid species // *Canad. Miner.* 1975. Vol. 13. P. 402–407.
3. Karup-Møller S.H., Makovicky E. On pavonite, benjaminite and "over-substituted" gustavite // *Bull. Miner.* 1979. Vol. 102. P. 351–367.
4. Makovicky E., Mumme W.G. The crystal structure of benjaminite, $Cu_{0,25}Pb_{0,20}Ag_{1,15}Bi_{3,40}S_6$ // *Canad. Miner.* 1979. Vol. 17. P. 607–618.