

ХОДРУШИТ $\text{Cu}_8\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ — ПЕРВАЯ НАХОДКА В СССР

Очень редкий сульфовисмутит меди ходрушит $\text{Cu}_8\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ ($A2/m$; $a = 27,21$, $b = 3,93$, $c = 17,58$ Å; $\beta = 92^\circ 9'$), впервые описанный в жиле "Розалия" месторождения Банска Годруша (ЧССР) более 15 лет назад [5], до настоящего времени в других месторождениях мира не встречался.

Минерал, по составу и структурным особенностям отвечающий ходрушиту, установлен нами в составе ассоциаций висмутовых минералов, приуроченных к кварц-барит-полисульфидной минерализации рудопоявления Кайрагач (Средняя Азия), приуроченного к верхнепалеозойским вулканитам андезито-дацитового состава. Среди рудных минералов основное место занимают пирит, халькопирит, галенит, а также промежуточные члены теннантит-тетраэдрит-анивит-голдфилдитовой серии, содержащие до 10–15 мас.% теллура и 8–10 мас.% висмута. Заметным распространением пользуются висмутовые сульфосоли — эмплектит, висмутин, линдстрёмит, айкинит, а также минералы люционит-фаматинитового ряда и разнообразные сульфостаннаты меди и железа, в том числе моусонит и оловянный аналог колусита некрасовит [2]. Постоянно, но в очень небольших количествах встречаются самородные висмут и селенистый теллур (до 10–15 мас.% Se), алтаит, штюцит, гессит, колорадоит, калаверит, лайтакариит, минерал Bi_3Se_2 . По данным [4], в рудах спорадически также отмечаются ванадийсодержащий касситерит и разнообразные сульфотеллуриды и сульфоселенотеллуриды висмута. Отличительная черта химизма рудных минералов — повышенные содержания в них селена — от 0,3–1,0 мас.% (в блеклых рудах, фаматините, сульфостаннатах меди и железа) до 3–7 мас.% (в висмутовых сульфосолях) и еще более высокие (15–20 мас.%) — в сульфоселенидах.

Ходрушит представлен, как правило, агрегатами пластинчатых зерен, располагающихся в кварц-баритовой жильной массе либо нарастающих на блеклую руду. Практически всегда ходрушит тесно ассоциируется с айкинитом, нарастающим на ходрушит и замещающим его (рис. 1). Размеры выделений ходрушита редко достигают 100–120 мкм.

Минераграфические наблюдения структурных взаимоотношений минералов позволяют наметить последовательность их образования. Не вызывает сомнения принадлежность висмутовых сульфосолей к одной ассоциации, отложение минералов которой происходило после кристаллизации Bi-Te-содержащих блеклых руд на фоне повышения активностей висмута и селена в гидротермальном растворе. Наиболее поздним минералом ассоциации висмутовых сульфосолей является айкинит, возникновение которого связано с повышением активности свинца.

Ассоциации с сульфотеллуридами, сульфоселенидами и сульфоселенотеллуридами висмута отложились после образования висмутовых сульфосолей. Их появление знаменует собой дальнейшее смещение в пользу селена отношения $[\text{Se}^{2-}]/[\text{S}^{2-}]$ в гидротермальном растворе, происходящее в связи с увеличением окислительного потенциала минералообразующей среды [1].

Химический состав ходрушита из Кайрагача изучен на микронзонде MS-86 "Каめка" (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА; эталоны — стехиометрические Bi_2S_3 , PbS, CuFeS_2 , PbSe, NiAs, чистые Ag и Sb; аналитические линии: L_{α_1} для Bi, Ag, Sb, Se; K_{α_1} для S, Cu, Fe; K_{β_1} для As; M_{α_1} для Pb). Результаты определения приведены в табл. 1, в которой также помещен микронзондовый анализ ходрушита из места первой находки [6]. Сопоставление приведенных данных показывает, что состав ходрушита из Кайрагача отличается от состава минерала из Годруши присутствием главным образом заметных содержаний селена, замещающего серу, и небольших переменных количеств серебра, мышьяка, сурьмы и свинца.

При расчете формул принималось, что элементарная ячейка ходрушита содержит

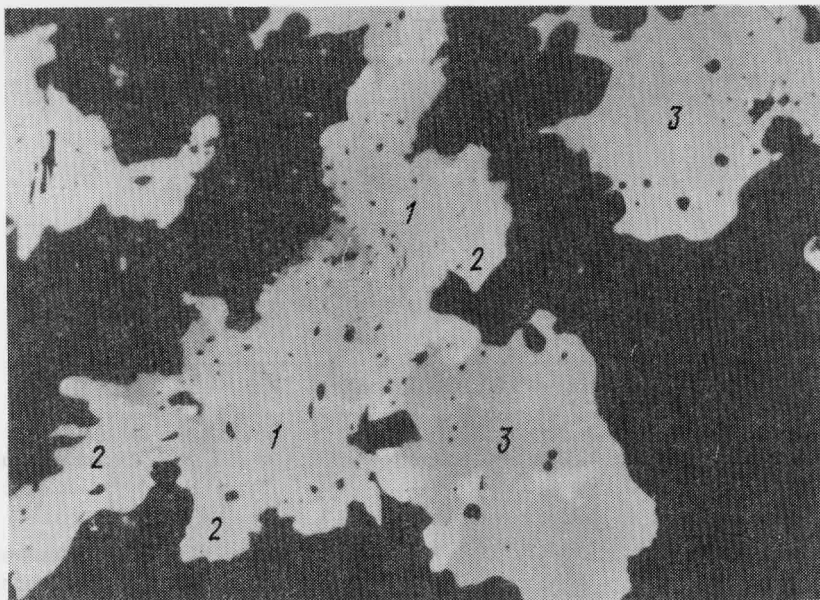


Рис. 1. Срастание ходрушита (1), айкинита (2) и Bi-Te-тетраэдрита (3) среди барита (темно-серое), аншлиф, увел. 200

42 атома [5], при этом серебро и железо объединялись с медью, свинец, сурьма и мышьяк — с висмутом, а селен — с серой.

На диаграмме, построенной в координатах $\text{Cu}(\pm\text{Ag}, \text{Fe})\text{-Bi}(\pm\text{Pb}, \text{Sb}, \text{As})\text{-S}(\pm\text{Se})$ (рис.2) хорошо видно, что точки состава изученных зерен ходрушита (№ 1–7) располагаются в непосредственной близости от точки теоретического состава минерала (№ 9), отвечающего стехиометрии $\text{Cu}_3\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ [5]. По соотношению $\text{Me}:\text{S}$ состав ходрушита из места первой находки (№ 8) также практически не отклоняется от теоретического, однако по отношению меди к висмуту он ближе к составам синтетической фазы $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$, отождествляемой с купробисмутитом [7], и синтетического ходрушита, реальный состав которого по данным анализа на микрозонде отвечает формуле $\text{Cu}_{4,38}\text{Bi}_{5,97}\text{S}_{11}$ [8].

Составы ходрушита и других близких к нему по соотношению меди, висмута и серы фаз ($\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$, $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$) располагаются на линии, соединяющей виттихенит (Cu_3BiS_3 , $\text{Me}:\text{S} = 1,33$), эмплектит (CuBiS_2 , $\text{Me}:\text{S} = 1$) и висмутин (Bi_2S_3 , $\text{Me}:\text{S}=0,75$) (см. рис. 2). При этом состав ходрушита по соотношениям $\text{Me}:\text{S}$ и $\text{Cu}:\text{Bi}$ занимает промежуточное положение между $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ и теоретическим составом соединения $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$. Реальный же состав этой искусственной фазы ($\text{Cu}_{2,93}\text{Bi}_{4,89}\text{S}_9$ [3]) отличается от ходрушита только величиной отношения $\text{Me}:\text{S}$ (см. рис. 2).

Структурные особенности ходрушита из Кайрагача изучены методом дифракции электронов. Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе "JEM-100C". Необходимый для приготовления препарата материал извлекался с поверхности аншлифа посредством ультразвукового пробоотборника конструкции Л.Н. Вяльсова. Элементный химический состав каждой частицы минерала контролировался непосредственно в колонне микроскопа с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра "Kevex-Ray".

При определенных ориентировках микрообломков монокристаллов ходрушита относительно пучка электронов были зафиксированы микроэлектроннограммы, имеющие частые систематические ряды рефлексов с периодичностью $(27,1 \text{ \AA})^{-1}$ (рис. 3, а). Интервалы между этими рядами, измеренные на различных снимках, составили: $(8,95)^{-1}$, $(3,84)^{-1}$, $(3,28)^{-1}$, $(2,65)^{-1}$, $(2,15)^{-1}$, $(1,97)^{-1}$, $(1,80)^{-1}$ и $(1,49)^{-1} (\text{ \AA})^{-1}$.

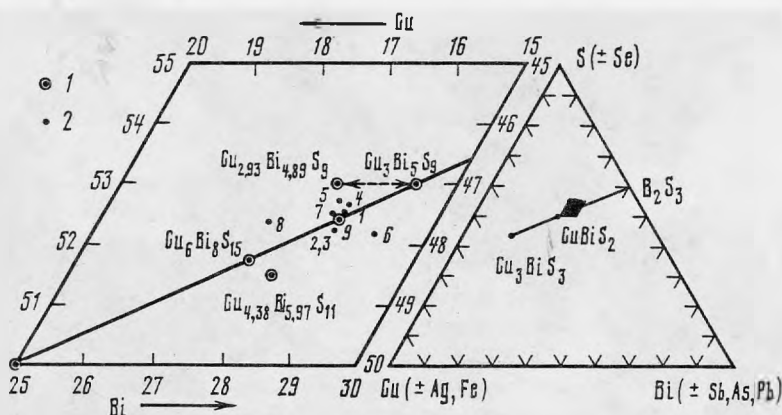


Рис. 2. Положение ходрушита на диаграмме состава Cu(+Ag, Fe)-Bi(±Pb, Sb, As)-S(±Se)

1 — теоретические составы, 2 — реальные составы ходрушита (цифры на рисунке соответствуют данным в табл. 1)

При этом углы между центральным $(27,1)^{-1}$ рядом отражений и направлениями на ближайшие рефлексы соседнего ряда изменялись от 90° (модуль соответствующего радиус-вектора $(1,97 \text{ \AA})^{-1}$) до 88° (модуль радиус-вектора $(8,95 \text{ \AA})^{-1}$) (рис. 3, б-е). Такие вариации углов обратной решетки возможны при вращении кристаллов моноклинной или триклинной (при $\gamma \neq 90^\circ$) сингонии вокруг оси \vec{c}^* .

Полагая, что изучаемый минерал, так же как ходрушит из Годруши, имеет решетку моноклинной сингонии [5], $(27,1 \text{ \AA})^{-1}$ -ряд отражений которой характеризует периодичность по оси \vec{c}^* , ось \vec{a}^* выбрана вдоль радиус-вектора длиной $(8,95 \text{ \AA})^{-1}$, составляющего с осью \vec{c}^* угол $\beta = 88^\circ$ (см. рис. 3, е).

Третья координатная ось (\vec{b}^*) в этом случае располагается параллельно вектору, ве-

Т а б л и ц а 1

Химический состав ходрушита из Кайрагача

№ п/п	Cu	Ag	Fe	Pb	Bi	Sb	As	Se	S	Сумма
1	12,32	0,74	0,50	0,41	64,45	Не обн.	0,41	3,47	17,16	99,46
	7,36	0,26	0,34	0,08	11,72	"	0,20	1,66	20,34	42
2	13,09	0,75	0,56	Не обн.	65,16	"	1,47	2,09	18,54	101,66
	7,46	0,26	0,36	"	11,30	"	0,72	0,96	20,96	42
3	13,47	0,51	0,18	"	65,21	0,29	1,00	0,84	18,81	100,31
	7,78	0,18	0,12	"	11,44	0,08	0,50	0,38	21,52	42
4	12,06	1,12	0,78	"	64,50	Не обн.	1,31	1,72	18,52	100,01
	7,00	0,38	0,52	"	11,38	"	0,64	0,80	21,28	42
5	13,18	0,63	Не обн.	0,23	65,52	"	0,46	1,37	18,51	99,90
	7,72	0,22	"	0,04	11,66	"	0,22	0,64	21,46	42
6	11,39	2,18	0,27	1,44	62,90	"	1,00	3,28	17,05	99,51
	6,86	0,78	0,20	0,26	11,50	"	0,50	1,58	20,32	42
7	13,12	Не обн.	0,34	Не обн.	64,38	0,14	0,56	4,31	16,93	99,78
	7,80	"	0,23	"	11,64	0,04	0,28	2,06	19,95	42
8	13,88	"	0,44	"	64,92	Не обн.	Не опр.	Не обн.	18,98	98,22
	8,12	"	0,30	"	11,56	"	"	"	22,02	42
9	13,66				67,39				18,95	100,00
	8,00				12,00				22,00	42

П р и м е ч а н и е. Для каждого анализа: верхняя строка — мас. %, нижняя — формульные коэффициенты при $\Sigma_{\text{ат}} = 42$. 1-7 — ходрушит из Кайрагача, 8 — из жилы "Розалия" (Банска Годруша, ЧССР [6]), 9 — теоретический состав.

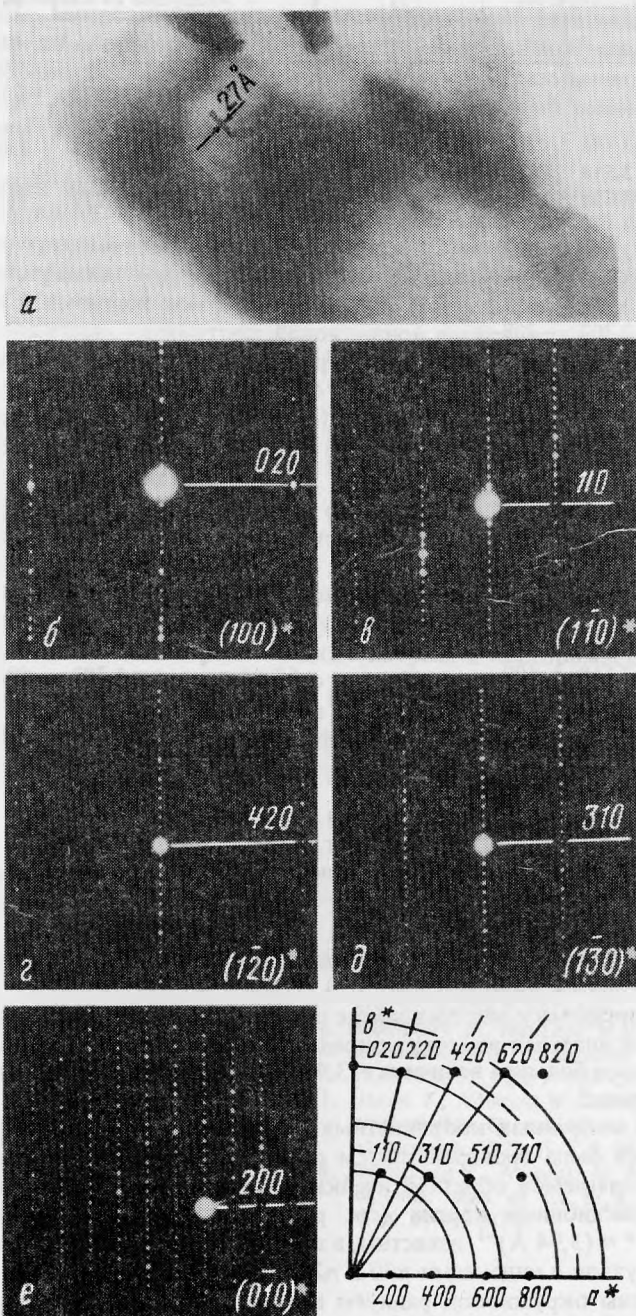


Рис. 3. Прямое изображение плоскостей (001) кристаллической решетки хондрушита из Кайрагача (а), микродифракционные картины, отображающие различные сечения обратной решетки (б-е) и схема реконструкции координатной плоскости (a^* a^{**}) (ж)

Таблица 2

Результаты расчета рентгенограммы ходрушита

№ п/п	Ходрушит из Кайрагача			[5]		№ п/п	Ходрушит из Кайрагача			[5]			
	<i>I</i>	$d_{изм. \text{ \AA}}$	$d_{расч. \text{ \AA}}$	<i>nkl</i>	<i>I</i>		$d_{изм. \text{ \AA}}$	<i>I</i>	$d_{изм. \text{ \AA}}$	$d_{расч. \text{ \AA}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{изм. \text{ \AA}}$
1					<i>w/vw</i>	4,38	30	5	1,941	1,938	1.1.12	<i>w</i>	1,947
2					<i>vw</i>	4,04	31					<i>vw?</i>	1,873
3	3	3,61	3,596	207	<i>s</i>	3,62	32	1	1,841	1,842	3.1.12	<i>w</i>	1,835
4	2	3,51	3,514	405	<i>m</i>	3,48	33					<i>vw?</i>	1,750
5	2	3,42	3,389	405			34	2	1,723	1,722	719	<i>m</i>	1,722
6			3,380	008			35					<i>vw?</i>	1,688
7			3,380	008			36					<i>vw</i>	1,672
8	2	3,22	3,237	406	<i>m/s</i>	3,22	37					?	1,643
9			3,211	312			38					?	1,616
10			3,202	208			39					<i>vw</i>	1,607
11	10	3,13	3,125	208	<i>vs</i>	3,102	40					<i>vw?</i>	1,575
12					<i>vw?</i>	2,976	41					<i>vw??</i>	1,566
13	1	2,83	2,836	315	<i>vw</i>	2,823	42					<i>vw?</i>	1,539
14	9	2,72	2,716	117	<i>s</i>	2,715	43	1	1,493	1,494	12.0.1	<i>vw</i>	1,487
15	3	2,56	2,563	2.0.10	<i>m</i>	2,545	44			1,493	12.0.0		
16			2,562	513			45			1,493	11.1.3		
17					<i>vw?</i>	4,450	46	2	1,455	1,455	629	<i>w/m</i>	1,450
18	1	2,34	2,349	2.0.11	<i>vw?</i>	2,382	47			1,454	823		
19					<i>vw</i>	2,301	48			1,453	12.0.5		
20					<i>vw</i>	2,223	49					<i>w</i>	1,440
21	2	2,16	2,167	2.0.12	<i>w</i>	2,160	50					<i>vw</i>	1,419
22			2,159	517			51	1	1,393	1,393	11.1.8	<i>w</i>	1,402
23			2,158	609			52			1,393	827		
24	2	2,10	2,110	712	<i>w</i>	2,104	53			1,393	6.2.10		
25			2,103	804			54					<i>vw?</i>	1,353
26			2,103	713									+ 7 реф-
27					<i>vw</i>	2,048							лексов
28													до $d =$
29	6	1,967	1,969	6.0.10	<i>w/vw</i>	2,003							= 1,083 \text{ \AA}

Примечание. *s* – сильный, *v* – очень сильный, *w* – слабый, *m* – очень слабый.

личина которого равна $(1,97 \text{ \AA})^{-1}$, имеющему с осями \vec{a}^* и \vec{c}^* углы в 90° . Однако параметр элементарной ячейки по оси *b* в прямой решетке не может иметь величину, равную $1,97 \text{ \AA}$, поскольку она сравнима с размером лишь одного ионного радиуса серы ($1,84 \text{ \AA}$), а такой интервал не может определять ячейку. В этой связи для параметра b^* была принята вдвое большая величина – $3,94 \text{ \AA}$. Значение *k* соответствующего рефлекса в этом случае равно 2.

Правильность выбранных координатных осей и величины параметров обратной элементарной ячейки была проверена путем реконструкции строения плоскости (a^*b^*) : на основе предполагаемой обратной ячейки были проиндицированы рефлекссы различных микродифракционных картин (см. рис. 3, в, г, д). Так как параметры $a^* = (8,95 \text{ \AA})^{-1}$ и $b^* = (3,94 \text{ \AA})^{-1}$ известны, в произвольном масштабе была отстроена примитивная сетка узлов с индексами $n00$ и $n20$ (*n* – любые целые числа) (рис. 3, ж). На эту сетку нанесены окружности, радиусы которых равны найденным модулям векторов, т.е. $R = (3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(2 \times 3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(2 \times 3,28 \text{ \AA})^{-1}$, $(2,61 \text{ \AA})^{-1}$ и т.д. Из данной схемы (см. рис. 3, ж) видно, что окружности, отвечающие рефлексам второго порядка $R = (2 \times 3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(2 \times 3,28 \text{ \AA})^{-1}$, и окружность с радиусом, равным $(2,61 \text{ \AA})^{-1}$, точно совпадают с узлами построенного координатного сечения. Рефлекссы первого порядка будут иметь рациональные индексы в том случае, если плоскость (a^*b^*) центрирована

и первый узел на оси a^* имеет индекс 200. При этом окружности с радиусами, равными $(3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(3,28 \text{ \AA})^{-1}$, $(2,65 \text{ \AA})^{-1}$ и др., совпадут с узлами, с индексами 110, 310, 510 соответственно.

Таким образом, микроэлектрограммы, отображающие различные сечения обратной решетки, хорошо индицируются в выбранной моноклинной обратной ячейке при условии, что координатный вектор \vec{a}^* имеет величину, в 2 раза меньшую измеренного значения $(8,95 \text{ \AA})^{-1}$, т.е. $a^* = (2 \times 8,95 \text{ \AA})^{-1}$. Параметры прямой элементарной ячейки в этом случае равны: $a = (2 \times 8,95)/\sin\beta = 17,92 \text{ \AA}$, $b = 3,94 \text{ \AA}$, $c = 27,08/\sin\beta = 27,1 \text{ \AA}$; $\beta = 180 - \beta^* = 92^\circ$.

Анализ индексов наблюдаемых отражений позволил выявить законы погасаний: $hkl-h+k$ — четные, $hol-h$ — четные, $h00$, $0k0$ — четные и $00l$ — любые, которые отвечают одной из трех пространственных групп симметрии — $C2/m$, $C2$ или Cm .

Расчет порошковой диаграммы ходрушита из Кайрагача, полученной из небольшого количества материала и имеющей всего 18 отражений (табл. 2), показал, что она хорошо индицируется в значениях параметров моноклинной ячейки, определенных микродифракционным методом. Уточненные параметры изученного минерала ($a = 17,92 \pm 0,04$, $b = 3,94 \pm 0,04$, $c = 27,1 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $\beta = 92,2 + 0,1^\circ$) близки параметрам кристаллической решетки ходрушита из жилы "Розалия" [5] при условии перемены местами осей a и c , как предлагалось И. Костовым [3]. Такая перемена местами осей a и c представляется логичной, поскольку позволяет привести в соответствие структуры ходрушита и купробисмутита ($C2/m$, $a = 17,520$, $b = 3,926$, $c = 15,261 \text{ \AA}$; $\beta = 100^\circ 11'$ [8]), поскольку структура ходрушита состоит из двух параллельных (100) слоев, одни из которых сходны со слоями купробисмутита [5].

Проведенные исследования показали близость состава и кристаллохимических особенностей ходрушита из Кайрагача и ходрушита из жилы "Розалия" месторождения Банска Годруша в ЧССР. Это вторая находка минерала в месторождениях мира и первая — в СССР. Показано, что в состав этого минерала могут входить значительные количества селена, а также серебра. Прямое электронно-дифракционное изображение плоскостей (001), полученное в свете 12 рефлексов $00l$ (см. рис. 3, а), свидетельствует о высоком совершенстве кристаллов ходрушита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балицкий В.С., Озерова Н.А., Цепин А.И. и др. О некоторых особенностях вхождения селена в антимонит при перекристаллизации его в селеносодержащих гидротермальных растворах // Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1983. С. 89–105.
2. Коваленко В.А., Евстигнеева Т.Л., Малов В.С. и др. Некрасовит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{12}$ — новый минерал группы колусита // Минерал. журн. 1984. № 2. С. 88–97.
3. Костов И., Минчева-Стефанова Й. Сульфидные минералы: Кристаллохимия, парагенезис, систематика. М.: Мир, 1984. 280 с.
4. Спиридонов Э.М., Бадалов А.С. Ванадийсодержащий касситерит и сульфосоли вулкано-генного месторождения Кайрагач, Восточный Узбекистан // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 2. С. 407–409.
5. Koderer M., Kupcik V., Makovicky E. Hodrushite — a new sulphosalt // Miner. Mag. 1970. Vol. 37, N 290. P. 641–648.
6. Makovicky E., MacLean W.H. Electron microprobe analysis of hodrushite // Canad. Miner. 1972. Vol. 11, pt 5. P. 504–513.
7. Ozawa T., Nowacki W. Die Kristallstruktur von synthetischen Cuprobismutit // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1975. H. 2. S. 99–100.
8. Srikrishnan T., Nowacki W. Preliminary crystallographic data of $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ // Ibid. 1973. H. 10. P. 449–451.