

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.321/.33

© Д. чл. М. А. ЮДОВСКАЯ,\* Н. В. ТРУБКИН,\* Е. В. КОПОРУЛИНА,\* Д. И. БЕЛАКОВСКИЙ,\*\*  
А. В. МОХОВ,\* М. В. КУЗНЕЦОВА,\* Т. И. ГОЛОВАНОВА\*

### АБРАМОВИТ $Pb_2SnInBiS_7$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ФУМАРОЛ ВУЛКАНА КУДРЯВЫЙ (КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)<sup>1</sup>

M. A. YUDOVSKAYA, N. V. TRYBKIN, E. V. KOPORULINA, D. I. BELAKOVSKY, A. V. MOKHOV,  
M. V. KUZNETSOVA, T. I. GOLOVANOVA. ABRAMOVITE,  $Pb_2SnInBiS_7$  — THE NEW MINERAL  
FROM FUMAROLES OF KUDRYAVY VOLCANO (KURILY ISLANDS)

\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
119017, Москва, Старомонетный пер., 35;

e-mail: maiya@igem.ru

\*\* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, Москва 119071, Ленинский пр., 18, корп. 2;

e-mail: dmz@fmm.ru

The new mineral abramovite has been found in the fumarolic crust on Kudryavy volcano, at Iturup Island (Kurily Islands, Russia). It associates there with pyrrhotite, pyrite, wurtzite, galena, halite, sylvite and anhydrite. Abramovite occurs as tiny elongated lamellar-shaped crystals, up to 1 mm length and 0.2 mm width (average  $300 \times 50$   $\mu\text{m}$ ); they form chaotic intergrowths in a narrow zone of fumarolic crusts at temperature about 600 °C. Most of crystals are slightly striated parallel to elongation. The mineral is silver-grey with metallic luster. In reflected light abramovite is white with a slight grey tint. It has weak birefractance; anisotropism is distinct without color effect. Streak is black. Electron microprobe analyses gave S 20.66, Se 0.98, Cu 0.01, Cd 0.03, In 11.40, Sn 12.11, Pb 37.11, Bi 17.30, with total sum 99.60 (wt %). The empirical formula, calculated on 12 atoms, is  $Pb_{1.92}Sn_{1.09}In_{1.06}Bi_{0.89}(S_{6.90}Se_{0.13})_{7.03}$ . Idealized formula is  $Pb_2SnInBiS_7$ . The strongest eight lines of powder diffraction pattern [ $d$  in Å ( $hkl$ )] are: 5.90 (36) (100), 3.90 (100) (111), 3.84 (71) (112), 3.166 (26) (114), 2.921 (33) (115), 2.902 (16) (200), 2.329 (15) (214), 2.186 (18) (125). SAED patterns of abramovite are quite similar to those of the cylindrite homologous series minerals. The mineral is characterized by non-commensurate structure composed of regular alternation of two types of layers: pseudo-tetragonal and pseudo-hexagonal. The structural parameters were determined from SAED patterns and X-ray powder diffraction data: for pseudo-tetragonal subcell  $a = 23.4$  (3) Å,  $b = 5.77$  (2) Å,  $c = 5.83$  (1) Å,  $\alpha = 89.1$  (5)°,  $\beta = 89.9$  (7)°,  $\gamma = 91.5$  (7)°,  $V = 790$  (8) Å<sup>3</sup>; for pseudo-hexagonal subcell  $a = 23.6$  (3) Å,  $b = 3.6$  (1) Å,  $c = 6.2$  (1) Å,  $\alpha = 91$  (2)°,  $\beta = 92$  (1)°,  $\gamma = 90$  (2)°,  $V = 532$  (10) Å<sup>3</sup>. Triclinic cell type, space group P(1). The mineral is named in honor of Dmitry Abramov, Russian mineralogist. Type material is deposited in Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow.

Новый минерал обнаружен на fumarольном поле Купол. Оно расположено в вершинной части андезитового купола в центральной части восточного кратера вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова). Сведения о формировании сложных Pb-Bi сульфосолей, обогащенных Sn и In в fumarольных минеральных ассоциациях этого вулкана, приводили некоторые исследователи (Wahrenberger *et al.*, 2002), но их точный химический состав не был определен. В настоящей работе приводятся результаты детального исследования такой фазы из одной fumarольной полости с температурой выхода газов 650 °C. Минерал назван в честь русского минералога

<sup>1</sup> Рассмотрено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Российского минералогического общества 14 февраля 2006 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 30 июня 2006 г. (№ 2006-016).

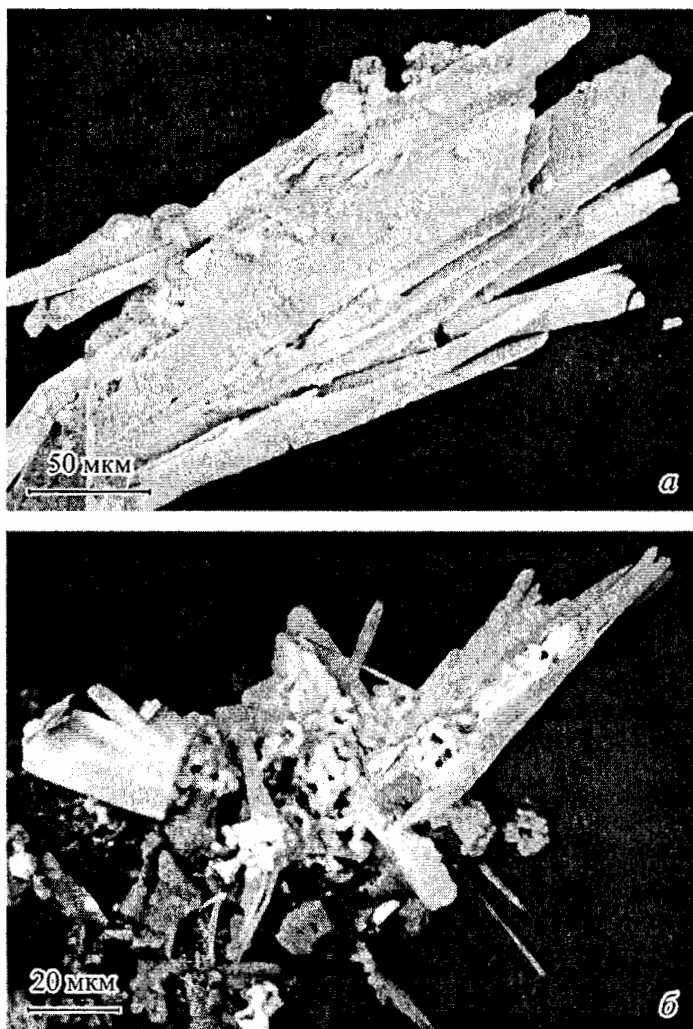


Рис. 1. Морфология кристаллов абрамовита. СЭМ.

*a* — мелкие гексагональные кристаллы вюртцита на поверхности пластинчатых кристаллов абрамовита; *б* — фрамбонды галенита (яркий белый) на пластинчатых кристаллах абрамовита; *серое* — вюртцит и ангидрит.

Fig. 1. Morphology of abramovite crystals (SEM): *a* — fine hexagonal crystals of wurtzite on the surface of lamellar abramovite crystals; *б* — framboidal crystals of galena (bright white) on abramovite lamellars; *grey* — wurtzite and anhydrite.

Д. В. Абрамова. Эталонный образец находится в Минералогическом музее имени А. Е. Ферсмана в Москве (рег. № 3436/1).

Абрамовит кристаллизуется из высокотемпературного вулканического газа в открытых полостях и на стенках трещин в фумарольной коре. Поскольку максимальная температура газа в полости с абрамовитом составляла 650 °С, а минерал найден в периферийных зонах этой полости, то предположительный диапазон температуры его образования составляет 600—620 °С. Тонкие удлиненные кристаллы абрамовита до 1 мм в длину и 0.2 мм в ширину (рис. 1, *a*) инкрустируют кристаллы ангидрита, а также образуют хаотические срастания с галитом, сильвином, вюртцитом на стенках полости в пределах узкой зоны. Ширина зоны с кристаллами абрамовита составляет около 2 см. Более высокотемпературная зона сложена также срастаниями идиоморфных кристаллов вюртцита, галита и пирротина. Более низкотемпературная зона сложена в основном пиритом в ассоциации с галитом и сильвином. Поверхность минерала часто покрыта тончайшей инкрустацией мелких фрамбоидальных кристаллов галенита (рис. 1, *б*). В массе солей, заполняющих пространство между кристаллами, присутствуют фториды и оксифториды (в основном, фториды Al).

Величины отражения ( $R$ , %) абрамовитаReflectance values ( $R$ , %) of abramovite

$R_{\max}$	$R_{\min}$	Длина волны, нм	$R_{\max}$	$R_{\min}$	Длина волны, нм
32.9	14.0	400	30.2	16.0	560
29.1	13.4	420	30.2	16.3	580
28.2	13.6	440	30.2	16.4	590 (COM)
28.8	13.8	460nm	30.1	16.5	600
29.0	13.9	470 (COM)	30.2	16.8	620
29.0	14.0	480	30.6	17.5	640
29.2	14.3	500	30.8	17.9	650 (COM)
29.4	14.9	520	31.1	18.3	660
29.8	15.4	540	31.2	18.8	680
29.9	15.7	550 (COM)	31.2	18.9	700

Кристаллы абрамовита имеют серебристо-черный цвет и металлический блеск. Цвет порошка черный. По цвету и блеску минерал весьма похож на другие Pb-Vi сульфосолы, распространение в фумаролах Кудрявого (канницарит, лиллианит). Кристаллы абрамовита пластинчатые, с совершенной спайностью по  $\{100\}$ , они часто сдвойникованы по этому же направлению. Твердость и плотность минерала не определены из-за малой толщины кристаллов (обычно менее 10 мкм).

Оптические исследования и анализ химического состава проведены на наиболее развитой  $\{100\}$  грани кристалла, полированной в протакриловой шашке. В отраженном свете абрамовит белый с желтовато-серым оттенком. Двухотражение слабое, анизотропия выражается в изменении интенсивности коричневатого оттенка без цветных эффектов.

Дисперсия отражения (табл. 1) измерена в воздухе в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм на автоматическом поляризационном микроспектрофотометре МСФУ-312 с использованием кремния в качестве стандарта. Кривые дисперсии пологие, с незначительным подъемом в области высоких длин волн.

Химический состав минерала (табл. 2) изучен на волновом рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca MS-46 в четырех точках. Большое количество анализов химического состава других зерен абрамовита (табл. 3) было проведено на энергодисперсионном анализаторе Link-ISIS, так как невысокие величины тока позволяли измерить большее количество точек в тонких зернах минерала. Средний состав, рассчитанный из результатов рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2), отвечает эмпирической формуле  $Pb_{1.92}Sn_{1.09}In_{1.06}Bi_{0.89}(S_{6.90}Se_{0.13})_{7.03}$ . Средний состав, рассчитанный из результатов энергодисперсионного анализа (табл. 3), отвечает формуле  $Pb_{1.72}Sn_{1.17}In_{0.95}Bi_{0.95}Cu_{0.03}Zn_{0.01}(S_{7.05}Se_{0.12})_{7.17}$ , на основании чего теоретическая упрощенная формула минерала принята как  $Pb_2SnInBiS_7$ . Анализы показывают, что концентрации основных катионов варьируют в значительных пределах (мас. %): Pb — от 32.1 до 38.9, Vi — от 16.5 до 21.8, Sn — от 11.4 до 17.3 и In — от 7.7 до 12.8.

Структурные характеристики минерала определены по картинам микродифракции электронов, полученным с использованием электронного просвечивающего микроскопа JEM-100С (ИГЕМ РАН). Исследовались суспензионные препараты кристаллов, диспергированные ультразвуком и высушенные на коллодиевой пленке. Несмотря на диспергирование, в препарате были обнаружены лишь кристаллы размером более 1 мкм. Кристаллы обычно имели прямоугольно-пластинчатую форму и были относительно толстыми, только краевые зоны были прозрачны для электронов с энергией 100 кэВ и формировали микродифракционные картины. Картины микродифракции абрамовита весьма похожи на картины минералов группы цилиндрита—левиклодита и других сульфосолой с несоразмерной слоистой структурой (Williams, Hyde, 1988). Они характеризуются центросимметричным прямоугольным расположе-

**Химический состав абрамовита по данным  
рентгеноспектрального микроанализа  
(Cameca MS-46, 20 кВ, 30 нА, аналитик Т. И. Голованова)**

**Chemical composition of abramovite by data  
of the X-ray spectroscopy microanalysis  
(Cameca MS-46, 20 kV, 30 nA, analyst T. I. Golovanova)**

Компонент	Мас. %, среднее для $n = 4$	Интервал значений, мас. %	Стандарт
S	20.66	20.27—21.07	PbS
Sc	0.98	0.76—1.11	CdSe
Cu	0.01	0.01—0.03	CuFeS <sub>2</sub>
Cd	0.03	0.00—0.11	CdS
In	11.40	10.59—11.88	InSb
Sn	12.11	11.43—12.81	SnTe
Pb	37.11	35.08—38.85	PbS
Bi	17.30	16.49—18.73	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Сумма	99.60	97.95—101.96	

нием точечных рефлексов, причем рефлексы, располагающиеся вдоль одной из осей, группируются пачками из 4—5 пятен (рис. 2, а). Эта ось была принята за ось  $c^*$  обратной решетки, с учетом ориентации этой оси в структурах цилиндрического типа. Среди этой группы пятен выделялся один рефлекс, который имел более высокую интенсивность. Прямая, перпендикулярная к оси  $c^*$  и проходящая через самый сильный рефлекс в ряду последовательных пятен, была принята за ось  $b^*$ . С помощью гониометра кристалл был наклонен вокруг этих двух узловых направлений. В результате были получены серии картин дифракции, которые позволили реконструировать строение обратной решетки данного минерала и рассчитать третий параметр элементарной ячейки.

Таблица 3

**Химический состав абрамовита  
по данным энергодисперсионного анализа  
(Link-ISIS, 25 кВ, 0.4 нА, аналитик А. В. Мохов)**

**Chemical composition of abramovite by data  
of energy-dispersive analysis  
(Link-ISIS, 25 kV, 0.4 nA, analyst A. V. Mokhov)**

Компонент	Мас. %, среднее для $n = 8$	Интервал значений, мас. %	Стандарт
S	21.57	20.32—23.74	FeS <sub>2</sub>
Sc	0.90	0.58—1.10	Bi <sub>2</sub> Sc <sub>3</sub>
Cu	0.18	0.00—0.95	Cu
Zn	0.08	0.00—0.36	ZnS
Cd	0.00	0	CdS
In	10.41	7.65—12.78	InTlSc <sub>2</sub>
Sn	13.27	11.46—17.27	Sn
Pb	33.94	32.10—35.68	PbS
Bi	19.04	16.47—21.79	Bi <sub>2</sub> Sc <sub>3</sub>
Сумма	99.39	97.48—101.72	

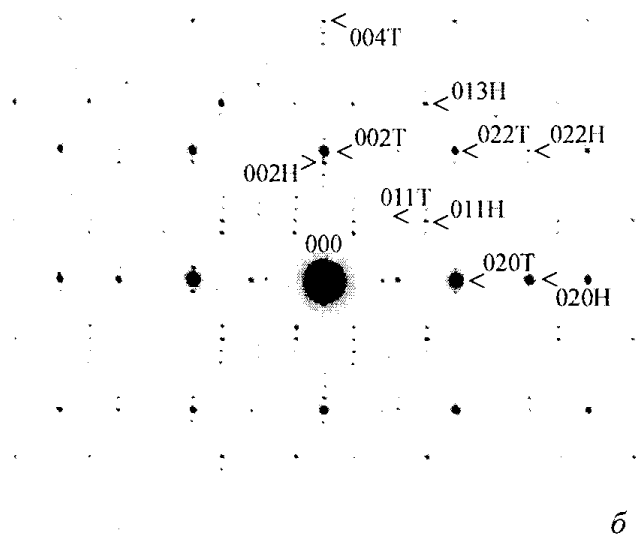
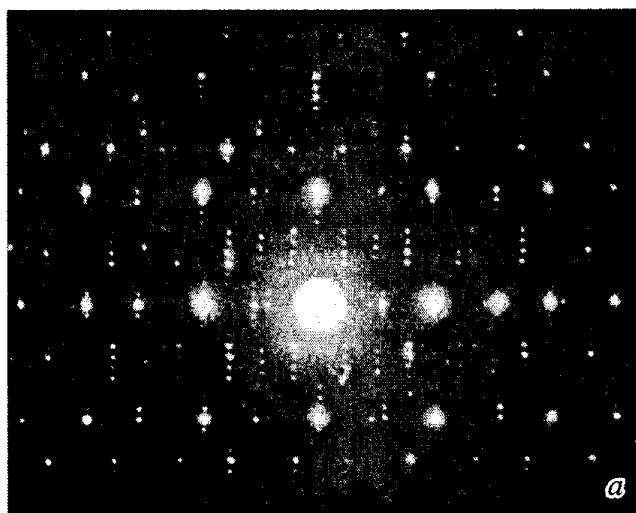


Рис. 2. Картины микродифракции абрамовита.

*a* — в плоскости 001; *б* — та же картина с обозначением отражений псевдотетрагональной ( $hkl_T$ ) и псевдогексагональной ( $hkl_H$ ) решеток.

Fig. 2. SAED patterns of abramovite: *a* — by [001] plane; *б* — the same image with identification of pseudotetragonal ( $hkl_T$ ) and pseudohexagonal ( $hkl_H$ ) reflections.

Кроме того, все изученные кристаллы давали добавочные, не индицируемые в выбранной ячейке рефлексы. Вдоль оси *c* обычно регистрировались еще две пары серий из 4 пятен, а вдоль оси *b* также регистрировались дополнительные отражения, которые формировали гексагональную сетку рефлексов. Эти дополнительные и закономерно повторяющиеся сетки рефлексов (и некоторые другие не упомянутые, но видимые на рисунке отражения), вероятно, указывают на то, что изучаемые кристаллы сложены двумя различными типами решеток: псевдотетрагональной с параметрами субъячейки  $c_T^* = 5.72$ ,  $b_T^* = 5.64$  и  $a^* = 22.42$  (Å) и псевдогексагональной с параметрами субъячейки  $c_H^* = 6.16$ ,  $b_H^* = 3.54$  и  $a^* \approx 22.42$  (Å) (рис. 2, б). Эти структуры различаются по величинам параметров *b* и *c* элементарных ячеек. Взаимное приспособление кристаллических решеток друг к другу вызывает периодические вариации всей структуры минерала, как это установлено для других минералов группы цилиндрита—левиклодита—франкента (Маковскы е. а., 1976; Мозгова, 1985; Моёло е. а., 1990).

Надо отметить также, что на картинах микродифракции мы наблюдаем углы, весьма близкие к  $90^\circ$ , но не можем оценить их точно. Более низкая (триклинная) сингония

**Диффракционные данные для псевдотетрагональной  
и псевдогексагональной субъячеек абрамовита  
на основе порошкограммы  
(Rigaku D/Max 2200 излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , аналитик Е. В. Конорулина)**

**X-Ray powder diffraction data on pseudotetragonal  
and pseudo-hexagonal sub-cells of abramovite  
(Rigaku D/Max 2200, emission  $\text{CuK}_\alpha$ , analyst E. V. Koporulina)**

<i>I</i> , %	<i>d</i> (Å)	Псевдотетрагональная		Псевдогексагональная	
		<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>hkl</i>	<i>d<sub>calc</sub></i>	<i>hkl</i>
12	11.96	11.72	$\bar{2}00$	11.81	$\bar{2}00$
12	7.72	7.82	$\bar{3}00$	7.87	$\bar{3}00$
36	5.90	5.86	$\bar{4}00$	5.90	$\bar{4}00$
12	5.12	5.23	$\bar{2}10$	4.98	$\bar{3}01$
100	3.90	3.99	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	3.94	$\bar{6}00$
71	3.84	3.88	$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$		
26	3.166			3.08	$00\bar{2}$
33	2.921	2.92	$00\bar{2}$	2.92	$\bar{3}11$
16	2.902	2.89	$0\bar{2}0$		
5	2.839	2.83	$\bar{2}0\bar{2}$		
6	2.554	2.55	$\bar{1}\bar{2}1$	2.55	$\bar{5}\bar{1}\bar{1}$
11	2.529	2.53	$\bar{2}\bar{2}\bar{1}$	2.49	$\bar{6}0\bar{2}$
15	2.329	2.34	$\bar{6}0\bar{2}$		
18	2.186			2.19	$\bar{4}1\bar{2}$
20	2.040	2.04	$0\bar{2}\bar{2}$		
10	1.946	1.95	$00\bar{3}$	1.97	$\bar{4}0\bar{3}$
12	1.914	1.91	$\bar{1}\bar{3}0$	1.92	$\bar{5}0\bar{3}$
6	1.458	1.46	$00\bar{4}$	1.46	$\bar{6}0\bar{4}$

структуры была выбрана по аналогии и при сравнении с данными по структурам цилиндрического типа (Williams, Hede, 1988). С учетом вышеприведенных параметров структуры были проиндексированы данные порошкограммы, полученной на дифрактометре Rigaku D/Max 2200. Конечные межплоскостные расстояния пересчитаны с использованием программы UnitCell (табл. 4). Параметры псевдотетрагональной субъячейки абрамовита:  $a = 23.4 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.77 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.83 (1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.1 (5)^\circ$ ,  $\beta = 89.9 (7)^\circ$ ,  $\gamma = 91.5 (7)^\circ$ ,  $V = 790 (8) \text{ \AA}^3$ , параметры псевдогексагональной субъячейки:  $a = 23.6 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.6 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.2 (1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91 (2)^\circ$ ,  $\beta = 92 (1)^\circ$ ,  $\gamma = 90 (2)^\circ$ ,  $V = 532 (10) \text{ \AA}^3$ . Пространственная группа  $P(1)$ . Отношение параметров  $a : b : c$  для псевдотетрагональной субъячейки — 4.0555 : 1 : 1.0104; для псевдогексагональной — 6.5555 : 1 : 1.7222.

Синтетические аналоги этого минерала отсутствуют, наиболее близкими являются синтетические Pb-In-Bi сульфидные фазы, отличающиеся как по химическому составу, так и по структуре (Kramer, 1986). Фаза состава  $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Bi}_4\text{S}_{17}$  (Chang, 1987, ASTM 43-1451) имеет схожие наиболее яркие линии на дифрактограмме, но ее структурные параметры не были определены. Сопоставление порошкограмм позволяет выделить фазы, структурно родственные абрамовиту (табл. 5). Это левиклодит  $\text{Pb}_8\text{Sn}_7\text{Cu}_3(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_{28}$ , с двумя моноклинными субъячейками: псевдотетрагональной с параметрами  $a = 11.84 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.83 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.83 \text{ \AA}$  и  $\beta = 92.6^\circ$  и псевдогексагональной с параметрами  $a = 11.84 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.31 \text{ \AA}$  и  $\beta = 92.6^\circ$  (Moëlo e. a., 1990). Также межплоскостные расстояния абрамовита близки к таковым цилиндрита

**Сравнительная характеристика межплоскостных расстояний  
и интенсивностей линий абрамовита и наиболее близких к нему сульфоселей  
с несоизмерной слоистой структурой**

**Comparative characteristics of interlayer distances and intensities of bands for abramovite  
and similar sulfo salts with incommensurable layered structure**

Минерал	Состав	Основные отражения, $d(I)$
Абрамовит	$Pb_2BiSnInS_7$	5.90 (36) 3.90 (100) 3.84 (71) 3.17 (26) 2.92 (33) 2.90 (16) 2.33 (15) 2.19 (18) 2.04 (20) 1.46 (6)
$Pb_5Sn_3Bi_4S_{17}^*$	$Pb_5Sn_3Bi_4S_{17}$	5.86 (20) 3.92 (100) 3.87 (30) 3.68 (40) 3.60 (40) 3.52 (50) 2.92 (60) 2.90 (40) 2.35 (45) 2.06 (55)
Лсвиклодит**	$Pb_8Sn_7Cu_3(Bi,Sb)_2S_{28}$	5.91 (5) 4.06 (30) 3.93 (100) 3.17 (20) 2.95 (20) 2.92 (100) 2.82 (30) 2.068 (30) 2.038 (10)
Цилиндрит***	$Pb_3FeSn_4Sb_2S_{14}$	5.73 (50) 4.25 (30) 3.85 (100) 3.41 (40) 2.88 (100) 2.30 (30) 2.04 (50) 1.81 (40)

Примечание. \* — Chang, 1987; \*\* — Moëlo e. a., 1990; \*\*\* — Makovicky, 1974.

$Pb_3FeSn_4Sb_2S_{14}$  с параметрами псевдотетрагональной субъячейки  $a = 11.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.81 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.38^\circ$  и параметрами псевдогексагональной субъячейки  $a = 11.71 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.32 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.58^\circ$  (Мозгова, 1985).

Таким образом, абрамовит является новым представителем гомологической серии цилиндрита с несоизмерной слоистой структурой, который впервые содержит In, наряду с характерными для всей серии Pb и Sn. Происхождение минерала позволяет предположить, что рост из высокотемпературной газовой фазы является одним из наиболее эффективных в природе механизмов кристаллизации подобных минералов со слоистыми структурами. Дальнейшее изучение особенностей нестехиометричного химического состава и деталей структуры абрамовита представляются следующей задачей, которая позволит рассмотреть схемы изоморфного вхождения элементов в его структуру.

Авторы выражают благодарность И. Моэло, Э. Бурке, Н. Н. Мозговой за полезные комментарии и советы по интерпретации результатов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-05-64946.

### Список литературы

- Мозгова Н. Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфоселей. М.: Наука, 1985. 264 с.  
 Chang L. L. Y. // Acta Geologica Taiwanica. 1987. Vol. 25.  
 Kramer V. Lead indium bismuth chalcogenides. III. Structure of  $Pb_4In_2Bi_4S_{13}$  // Acta Cryst. 1986. C42. P. 1089—1091.  
 Makovicky E. Crystallography of cylindrite. Part I. Crystal lattices and incaite // Neues Jahrb. Miner. Abhandlungen. 1976. Vol. 126. P. 304—326.  
 Moëlo Y., Makovicky E., Karup-Møller S., Cervelle B., Maurel C. La lévyclaудite,  $Pb_8Sn_7Cu_3(Bi, Sb)_2S_{28}$ , une nouvelle espèce à structure incommensurable, de la série de la cylindrite // Eur. J. Miner. 1990. Vol. 2. P. 711—723.  
 Wahrenberger C., Seward T. M., Dietrich V. Volatile trace-element transport in high-temperature gases from Kudryavy volcano (Iturup, Kurile Islands, Russia) / Water-rock interaction: A tribute to David A. Crerar. Geochim. Soc. Spec. Publ. (Hellmann R., Wood S. A. eds), 2002. Vol. 7. P. 307—327.  
 Williams T. B., Hyde B. G. Electron microscopy of cylindrite and franckeite // Phys. Chem. Miner. 1988. Vol. 15. P. 521—544.

Поступила в редакцию  
4 мая 2007 г.