

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.26

© М. Е. ГЕНЕРАЛОВ,* В. А. НАУМОВ,** А. В. МОХОВ,*** Н. В. ТРУБКИН***

ИСОВИТ (Cr, Fe)₂₃C₆ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ЗОЛОТО-ПЛАТИНОНОСНЫХ РОССЫПЕЙ УРАЛА¹

M. E. GENERALOV, V. A. NAUMOV, A. V. MOKHOV, N. V. TRUBKIN. ISOVITE (Cr, Fe)₂₃C₆ —
THE NEW MINERAL FROM THE GOLD-PLATINUMBEARING PLACERS OF THE URALS

* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, 117071, Москва, Ленинский пр., д. 18, корп. 2

** Естественно-научный институт при Пермском университете, 614600, Пермь, ул. Генкеля, д. 4

*** Институт геологии рудных месторождений, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН,
109017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

An unknown Fe-Cr carbide has been found out while the study of heavy concentrate processed from the gold-platinum placer sand. The new mineral was named isovite according to the place of its finding — Isovsky district of the Central Urals. It has been discovered within polyphase grains revealed in the concentrate together with native gold, copper-bearing gold, various PGM minerals, cinnabar and chromspinelides. The total scope of material for analyses was presented by 12 grains (named A, B, C, ... L, M). By recounting for 29 atoms, the formula of isovite is as following: (Cr_{16.2}Fe_{6.0}Ni_{0.1})C_{6.7}. Density 7.4 g/cm³; cubic symmetry system. Unit cell parameters (*Fm3m*): $a = 10.65 + 0.05 \text{ \AA}$ $V = 1208 \text{ \AA}^3$. Standard specimen of isovite is in the A. E. Fersman Mineralogical museum, Moscow.

Не известный ранее железо-хромовый карбид был обнаружен при исследовании тяжелого концентрата из золото-платиноносных россыпей Исовского района (Восточный склон Среднего Урала). По месту находки для него предложено название исовит (isovite). Он обнаружен в составе полифазных зерен, встреченных в тяжелом концентрате совместно с золотом, медистым золотом, разнообразными минералами элементов платиновой группы (ЭПГ), киноварью, хромшпинелидами.

Эти зерна в основном напоминают выделения минералов ЭПГ. Они обладают стально-серым цветом, металлическим блеском, изометричной, угловатой формой и характеризуются заметной ферромагнитностью. В приполированных препаратах (запрессовках) они заметно выделяются по рельефу благодаря своей высокой твердости.

Были изучены два мелких (0.15 мм) изометричных зерна А, В, удлиненное зерно С (0.1 × 0.2 мм), представляющее собой тонкопластинчатый агрегат аналогичных по твердости и оптическим характеристикам фаз из зерен А и В, найденное в том же концентрате изометричное зерно D (0.3 мм), похожее на А и В по оптическим характеристикам, но отличающееся более низкой твердостью. Исследование зерен А и В выполнено в нескольких точках (рис. 1).

Несколько позднее были выделены и изучены зерна Е, F, G, I, J, K, L, M из фракции 0.25—0.5 мм, обладающие неправильной или уплощенной формой, а также зерно Н размером около 3 мм из более крупной фракции. Поверхность зерна Н в основном обладает темно-серой окраской, матовым блеском, на сколах — стально-серое с металлическим блеском. На нем заметны углубления удлиненно-призматической формы (рис. 2), размером до 0.8 мм, которые, возможно, являются следами его сростаний с минеральными зернами призматического габитуса, выкрошившимися за

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 8 ноября 1995 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 4 сентября 1996 г.

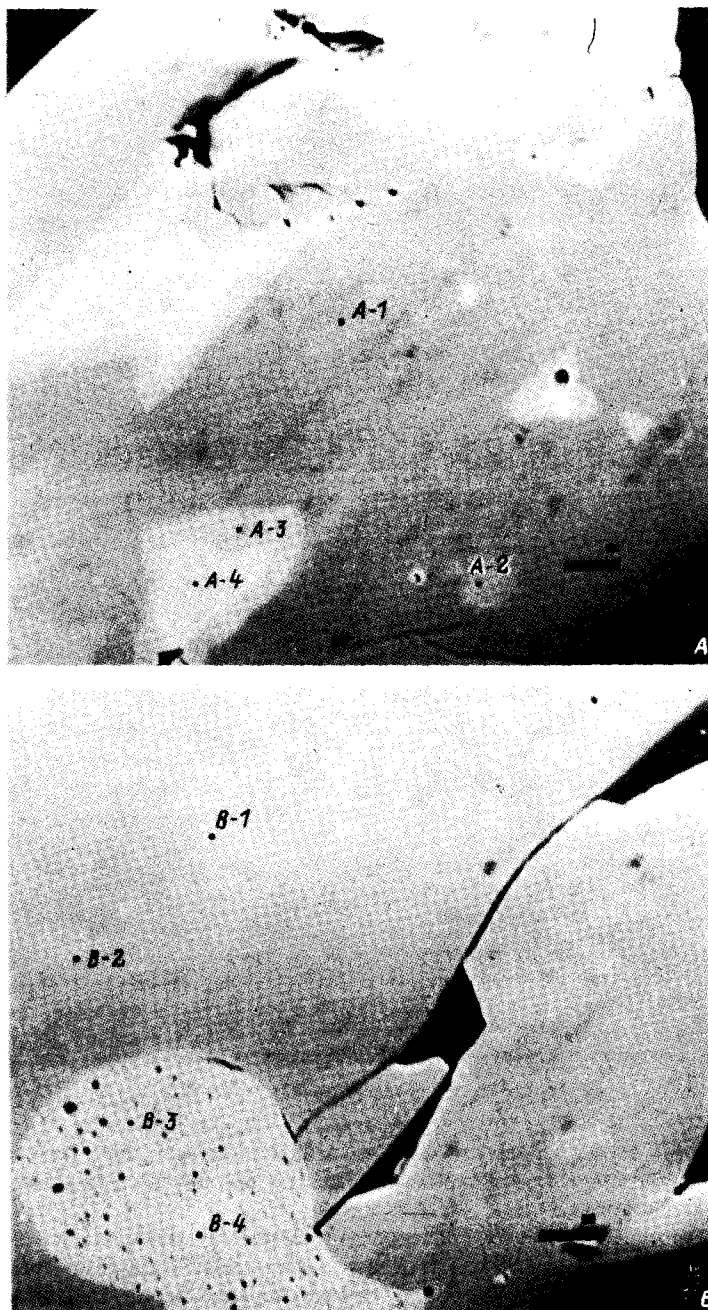


Рис. 1. Изображение зерен А и В (исовита) в обратнорассеянных электронах с нанесенными точками анализов. Размер масштабной линейки 10 мкм.

Fig. 1. Back-scattered electron image of isovite (grains A and B) with points of analyses. Scale bar 10 μm .

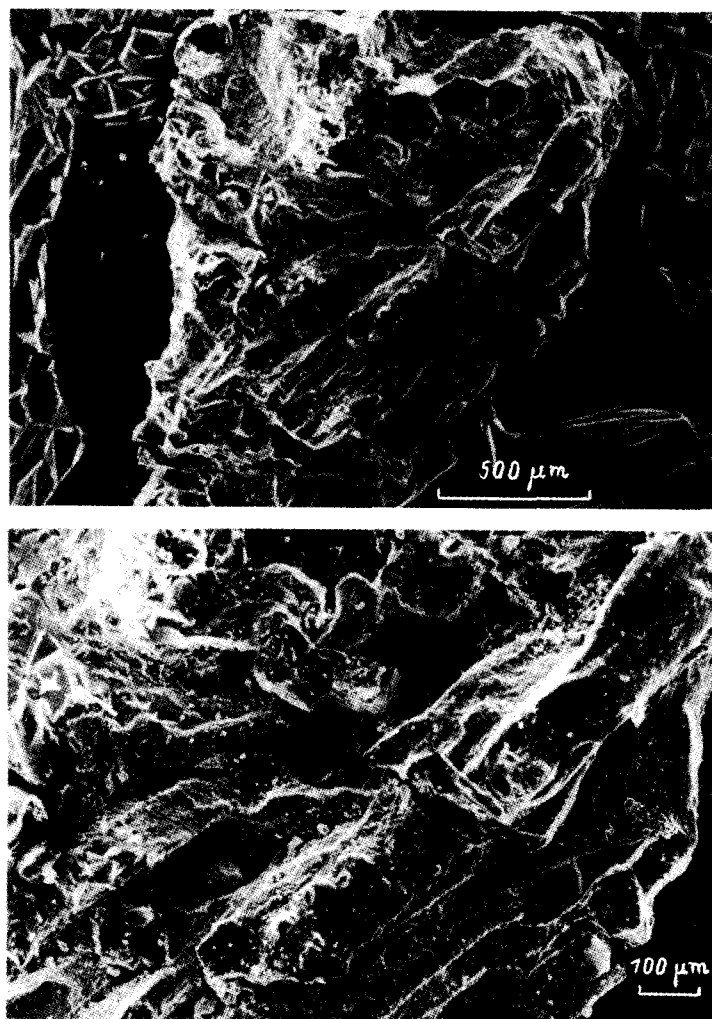


Рис. 2. Зерно Н — общий вид и деталь.

Изображение получено при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Fig. 2. SEM-image of the grain H and its detail.

время пребывания зерна в россыпи. Данные микрозондового анализа показали, что в изученных зернах присутствуют различающиеся по составу железо-хромовые карбиды и интерметаллиды (табл. 1).

Комплекс минералогических исследований, примененных для их изучения, показал, что по крайней мере железо-хромовый карбид зерна В (фаза, соответствующая точкам В-1 и В-2 на рис. 1 и в табл. 1) является ранее не отмечавшимся в природе хромовым аналогом хаксонита, который далее будет описываться как исовит.

Состав исовита определен при помощи микрозондового анализа (Camebax-Microbeam, 20 кВ, эталоны — чистые металлы, аналитик В. А. Батырев). Наличие углерода было подтверждено качественно, чему способствовало присутствие в анализируемых зернах одновременно карбидных и содержащих незначительное количество углерода металлических фаз. Даже несмотря на углеродное напыление, интенсивность в диапазоне линии $S_{K\alpha}$ на металлической фазе практически не отличается от фона и резко возрастает при переводе зонда на карбидную фазу, которая окружает металли-

Таблица 1

Составы железо-хромовых фаз по данным микрозондового анализа
Composition of Fe-Cr phases (wt %/at %), microprobe analysis data

Зерно мас.%/ат.%	Cr	Fe	Ni	Co	V	Cu	Zn	Al	Si	C	Σ
A-1	77.13	13.16	0.04	0.03	—	0.06	0.03	0.03	0.00	9.55	90.45
	59.0	9.4	0.0	0.0	—	0.0	0.0	0.0	0.0	31.6	100.0
A-2	63.08	29.06	0.05	0.05	—	0.04	0.03	0.03	0.02	7.67	92.33
	51.2	21.9	0.0	0.0	—	0.0	0.0	0.0	0.0	26.9	100.0
A-3	20.48	75.36	1.88	0.25	—	0.15	0.09	0.09	0.83	*	99.04
	21.8	74.5	1.7	0.2	—	0.1	0.0	0.0	1.7	*	100.0
B-1	68.17	24.96	0.45	0.03	—	0.05	0.03	0.03	0.02	6.29	93.71
	57.3	19.5	0.3	0.0	—	0.0	0.0	0.0	0.0	22.9	100.0
B-2	68.30	25.29	0.48	0.05	—	0.03	0.01	0.01	0.01	5.83	94.17
	58.1	20.0	0.3	0.0	—	0.0	0.0	0.0	0.0	21.5	100.0
B-3	32.90	64.43	1.75	0.20	—	0.12	0.04	0.04	0.20	*	99.64
	34.5	63.1	1.7	0.2	—	0.1	0.0	0.0	0.4	*	100.0
B-4	23.07	71.80	2.22	0.30	—	0.17	0.03	0.03	0.48	*	97.08
	25.3	71.2	2.2	0.3	—	0.1	0.0	0.0	1.0	*	100.0
C-1	34.96	48.60	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.02	*	83.76
D-1	8.40	86.74	2.58	0.16	—	0.14	0.05	0.05	0.02	*	98.09
	9.2	88.3	2.5	0.1	—	0.1	0.0	0.0	0.0	*	100.0
E-1	77.28	10.55	0.06	—	—	0.00	—	—	0.01	12.10	87.90
	55.4	7.0	0.00	—	—	0.0	—	—	0.00	37.6	100.0
E-2	60.94	30.40	0.65	—	—	0.00	—	—	0.39	7.62	92.38
	49.3	22.9	0.5	—	—	0.0	—	—	0.6	26.7	100.0
F-1	75.61	12.03	0.06	—	—	0.01	—	—	0.01	12.28	87.72
	54.0	8.0	0.0	—	—	0.1	—	—	0.0	38.0	100.0
F-2	66.71	23.16	0.36	—	—	0.00	—	—	0.00	9.77	90.23
	51.0	16.5	0.2	—	—	0.0	—	—	0.0	32.3	100.0
F-3	65.82	25.10	0.40	—	—	0.02	—	—	0.00	8.66	91.34
	51.8	18.4	0.3	—	—	0.0	—	—	0.0	29.5	100.0
G-1	55.92	31.22	0.51	—	—	0.00	—	—	0.00	12.35	87.65
	40.3	20.9	0.3	—	—	0.0	—	—	0.0	38.5	100.0
G-2	66.15	21.30	0.32	—	—	0.04	—	—	0.01	12.18	87.82
	47.6	14.3	0.2	—	—	0.0	—	—	0.0	38.0	100.0
G-3	71.78	15.84	0.11	—	—	0.00	—	—	0.01	12.26	87.74
	51.4	10.5	0.1	—	—	0.0	—	—	0.0	38.0	100.0
G-4	5.42	68.66	2.67	—	—	0.34	—	—	1.90	*	98.99
	5.3	62.1	0.9	—	—	0.3	—	—	1.4	*	100.0
H-1	78.83	11.39	0.04	—	—	0.00	—	—	0.00	9.74	90.26
	60.0	8.0	0.0	—	—	0.0	—	—	0.0	32.0	100.0
H-2	78.87	11.46	0.09	—	—	0.00	—	—	0.00	9.58	90.42
	60.2	8.1	0.1	—	—	0.0	—	—	0.0	31.6	100.0
H-3	76.74	13.18	0.05	—	0.09	0.00	—	0.04	0.00	9.90	90.10
	58.2	9.3	0.0	—	0.1	0.0	—	0.0	0.0	32.3	100.0
H-4	78.92	11.20	0.06	—	0.12	0.03	—	0.05	0.00	9.62	90.38
	60.2	7.9	0.0	—	0.1	0.0	—	0.1	0.0	31.7	100.0
H-5	77.86	12.17	0.04	—	0.10	0.03	—	0.07	0.00	9.74	90.26
	59.2	8.6	0.0	—	0.1	0.0	—	0.1	0.0	32.0	100.0
H-6	68.42	24.57	0.43	—	—	0.00	—	—	0.02	6.58	93.42
	57.0	19.0	0.3	—	—	0.0	—	—	0.0	23.6	100.0
H-7	64.70	27.89	0.49	—	0.05	0.02	—	0.08	0.00	6.77	93.23
	53.6	21.6	0.4	—	0.0	0.0	—	0.1	0.0	24.3	100.0

Таблица 1 (продолжение)

Зерно мас.%/ат.%	Cr	Fe	Ni	Co	V	Cu	Zn	Al	Si	C	Σ
Н-8	77.28	9.82	0.07	—	—	0.00	—	—	0.01	12.82	87.43
	54.4	6.4	0.1	—	—	0.0	—	—	0.0	39.1	100.0
Н-9	77.52	9.84	0.05	—	—	0.00	—	—	0.02	12.57	87.43
	54.9	6.5	0.0	—	—	0.0	—	—	0.0	38.6	100.0
Н-10	77.99	9.81	0.02	—	0.27	0.00	—	0.03	0.00	11.88	88.12
	54.9	6.6	0.0	—	0.2	0.0	—	0.0	0.0	37.0	100.0
Н-11	20.50	74.09	1.89	—	—	0.00	—	—	1.31	*	97.81
	21.8	73.9	1.7	—	—	0.0	—	—	2.6	*	100.0
Н-12	20.07	73.87	1.77	—	—	0.00	—	—	1.38	*	97.19
	21.6	74.1	1.6	—	—	0.0	—	—	2.7	*	100.0
Н-13	32.75	62.27	1.70	0.02	0.02	0.10	0.01	0.01	0.28	*	97.13
	35.3	62.5	1.6	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.5	*	100.0
I-1	76.45	11.63	0.06	—	0.10	0.01	—	0.06	0.00	11.69	88.31
	55.4	7.8	0.0	—	0.1	0.0	—	0.1	0.0	36.6	100.0
J-1	73.77	11.63	0.06	—	0.10	0.05	—	0.04	0.00	11.15	88.85
	55.4	7.8	0.0	—	0.1	0.0	—	0.0	0.0	35.5	100.0
K-1	77.51	10.00	0.08	—	0.11	0.02	—	0.05	0.00	12.23	87.77
	55.4	6.6	0.0	—	0.1	0.0	—	0.1	0.0	37.8	100.0
L-1	77.70	9.12	0.05	—	0.11	0.03	—	0.05	0.00	12.94	87.06
	55.4	6.0	0.0	—	0.1	0.0	—	0.1	0.0	39.3	100.0
M-1	70.53	16.70	0.17	—	0.07	0.04	—	0.03	0.00	12.46	87.54
	50.3	11.1	0.1	—	0.1	0.0	—	0.0	0.0	38.4	100.0

Примечание. Содержание углерода оценено по дефициту массы; прочерк — элемент не анализировался; (*) — оценка содержания углерода по дефициту суммы для данного анализа некорректна.

ческие включения. Аналитические возможности не позволили проводить количественное определение содержания углерода, поэтому для расчетов его содержание приравнивалось к дефициту суммы анализа. Усредненные данные по двум микрозондовым анализам (В-1, В-2) в пересчете на 29 атомов дают эмпирическую формулу исовита $(Cr_{16.2}Fe_{6.0}Ni_{0.1})C_{6.7}$.

Сингония и пространственная группа исовита были определены по картинам электронной дифракции при помощи электронного микроскопа JEOL-100С (рис. 3). Параметр элементарной ячейки $(Fm\bar{3}m)a = 10.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $V = 1208 \text{ \AA}^3$.

Из-за малого размера зерна В при съемке в камере Гандольфи для него получены только 3 рефлекса, которые соответствуют кубической фазе $(Cr, Fe)_{23}C_6 [d, l, (hkl)]$; 2.37, 3, (024); 2.16, 5, (224); 2.05, 10, (115, 333) (табл. 2). Линии металлической фазы, установленной в этом же зерне при помощи микрозондового анализа, отмечены не были, что, очевидно, связано с ее небольшим количеством в анализируемом зерне.

Учитывая, что в эмпирической формуле исовита отклонения от стехиометрии $Me_{23}C_6$ вполне укладываются в пределы ошибки микрозондового анализа, а полученные структурные данные идентичны данным для искусственного соединения $(Cr, Fe)_{23}C_6$ (табл. 2), формулу исовита можно выразить в виде $(Cr_{16.7}Fe_{6.2}Ni_{0.1})C_{6.0}$, или обобщенно $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Рассчитанная плотность исовита 7.4 г/см^3 .

В отраженном свете в зернах А и В обнаружены участки с несколько пониженным рельефом, которые соответствуют включениям металлических фаз в карбидных. Как карбидные, так и металлические фазы оптически изотропны.

Визуально, по отражательной способности, карбидная фаза зерна В — исовит (точки В-1 и В-2 на рис. 1), и включения железо-хромового интерметаллида в ней (точки В-3 и В-4 на рис. 1) неразличимы. Данные по отражательной способности исовита (микроспектрофотометрическая установка ВИМС'а, анализ Д. К. Шербачева) приведены в табл. 3.

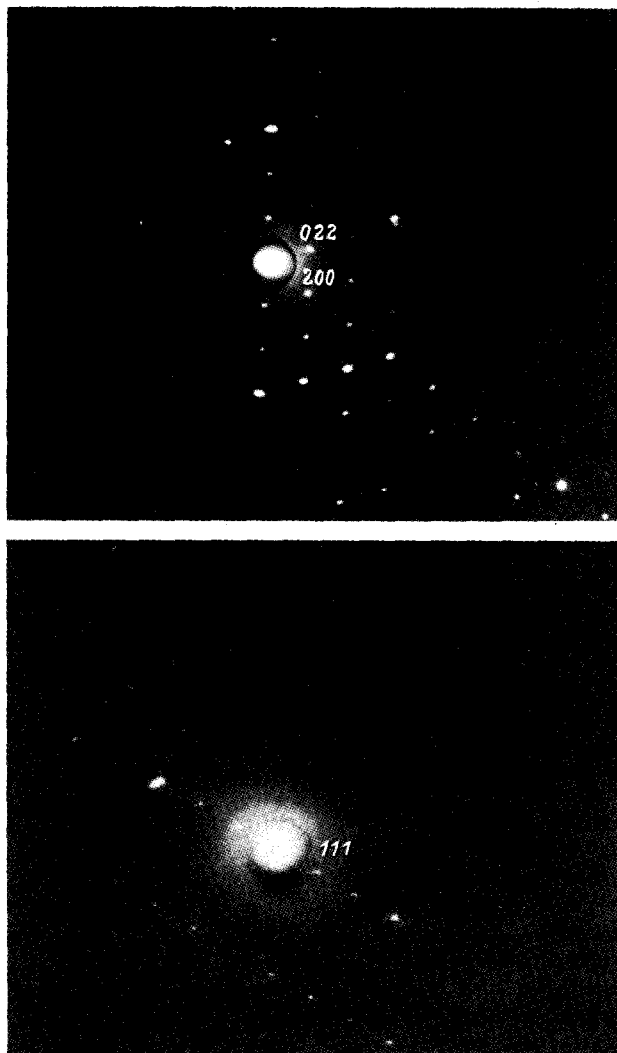


Рис. 3. Картины дифракции электронов, полученные для частицы исовита.

Fig. 3. Electron microdiffraction patterns of an isovite particle.

В Fe-Cr интерметаллиде, образующем включения в исовите, отмечена неоднородность: в центре включения есть округлое пятно (табл. 1, ан. В-4) размером около 10 мкм, в котором содержание Cr на 10 мас. % ниже, чем в окружающей металлической фазе (табл. 1, ан. В-3).

Значения микротвердости данной карбидной фазы составляют 1300—1400 кгс/мм² (ПМТ-3, $P = 50$ г) и приблизительно равны микротвердости карбида матрицы зерна А. В зерне Н хорошо заметны различия механических свойств карбидных и металлической фаз. Многочисленные тонкие трещины пронизывают хрупкие карбидные фазы и прерываются в прожилковидных выделениях металлической фазы.

Карбид матрицы зерна А (табл. 1, ан. А-1, А-2) отличается от исовита более высоким содержанием Cr и большим дефицитом суммы анализа. Включения Fe-Cr интерметаллида в нем (табл. 1, ан. А-3) однородны и аналогичны по составу металлу, образующему основную массу включения в зерне В. На границе металлических вклю-

Таблица 2

Сравнение дифрактометрических данных для исовита, искусственного карбида Cr_{23}C_6 и расчетных данных для структуры $Fm\bar{3}m$ при $a = 10.65 \text{ \AA}$
 Comparison of X-ray analysis data for isovite, synthetic carbide Cr_{23}C_6 and calculated data for the $Fm\bar{3}m$ structure with $a = 10.65 \text{ \AA}$

Исовит		Расчет $Fm\bar{3}m, a = 10.65 \text{ \AA}$		Cr_{23}C_6 (ATSM 14-407, $Fm\bar{3}m, a = 10.638 \text{ \AA}$)		
d	I	d	hkl	d	I	hkl
6.15	—	6.149	1 1 1	—	—	—
5.33	—	5.325	0 0 2	—	—	—
3.77	—	3.765	0 2 2	—	—	—
3.21	—	3.211	1 1 3	3.20	5	3 1 1
3.07	—	3.074	2 2 2	3.08	5	2 2 2
2.66	—	2.662	0 0 4	2.66	30	4 0 0
2.44	—	2.443	1 3 3	—	—	—
2.38*	3	2.381	0 2 4	2.37	50	4 2 0
2.17*	5	2.174	2 2 4	2.17	50	4 2 2
2.05*	10	2.050	333, 115	2.05	100	5 1 1
1.88	—	1.883	0 4 4	1.88	50	4 4 0
1.80	—	1.800	1 3 5	1.80	50	5 3 1
1.78	—	1.775	244, 006	1.78	40	442, 600
1.68	—	1.684	0 2 6	—	—	—
1.63	—	1.624	3 3 5	1.63	5	533
1.60	—	1.606	2 2 6	1.61	30	622

Примечание. Рефлексы исовита, помеченные звездочкой (*), присутствуют как на картинах микродифракции электронов, так и рентгенограмме. Остальные линии приведены только по данным микродифракции электронов, поэтому их интенсивности не указаны.

чений в зерне А наблюдаются каймы железо-хромового карбида толщиной до 10 мкм (табл. 1, ан. А-3), отличающегося по контрасту на изображениях в обратнорассеянных электронах от карбида матрицы зерна А (рис. 1, 4). В карбидной кайме заметно повышено содержание железа, а содержание углерода, судя по дефициту суммы анализа и по изображениям в излучении $S_{K\alpha}$ понижено. Состав этой каймы очень близок к составу исовита из зерна В. Аналогичные соотношения металлических и карбидных фаз наблюдаются и в зерне Н. Здесь металлическая фаза (табл. 1, ан. Н-11, Н-12, Н-13) образует удлиненно-прожилковидные выделения в карбидной фазе, аналогичной карбиду матрицы зерна А (табл. 1, ан. А-2), а на ее контакте с металлической фазой присутствует кайма карбида, близкого по составу к исовиту (табл. 1, ан. Н-6, Н-7). В металлической фазе наблюдаются округлые включения карбида, близкого по стехио-

Таблица 3

Отражательная способность исовита
 Reflection parameters of isovite

$\lambda, \text{ нм}$	$R, \%$	$\lambda, \text{ нм}$	$R, \%$
420	47.6	580	43.1
440	47.4	600	43.6
460	46.7	620	43.6
480	46.2	640	43.5
500	45.3	660	44.4
520	44.7	680	45.7
540	43.9	700	46.3
560	43.3		

метрии к известному в качестве минеральной фазы тонгбаиту $(Cr, Fe)_3C_2$ (табл. 1, ан. Н-8, Н-9, Н-10), образование которого, вероятно, связано с выпадением избыточного углерода при охлаждении металлической фазы и с присутствием которого, очевидно, связан некоторый дефицит суммы анализа металлической фазы.

Хотя достоверно установлена кубическая структура для карбида зерна В (табл. 1, ан. В-1, В-2), очевидно, близкие к нему по составу каймы вокруг металлических фаз в зернах А и Н являются аналогичными карбидными фазами, т. е. исовитом.

Состав карбидов и данные по системе Cr—Fe—C (Диаграммы..., 1961; Лифшиц, Попов, 1950) дают основание предполагать, что здесь мы имеем дело с трехфазной системой $(Cr, Fe)_7C_3$ — $(Cr, Fe)_{23}C_6$ —(Fe, Cr). Можно предположить, что исовит образуется при взаимодействии раннего, более богатого углеродом железо-хромового карбида с проникающей в него по механическим нарушениям жидкой металлической фазой.

В зернах А и В металлические включения по сравнению с карбидной матрицей обогащены железом, никелем, кобальтом, медью и кремнием. В металлической фазе или на границе металлической и карбидной фаз отмечаются мелкие фазы, обогащенные Si (силикаты?, рис. 4). В зерне Н металлическая фаза также обогащена Ni и Si, а для карбидной фазы отмечена относительная обогащенность марганцем. Кроме того, в металлической фазе зерна Н обнаружены мелкие (до 4 μm) округлые зерна, коричневато-серые в отраженном свете, диагностированные как сульфид состава $(Cr, Mn)S$. По данным микронзондового анализа, содержания компонентов в нем составляют (мас. %): S 35.6—39.6, Cr 49.9—58.7, Mn 1.8—12.8, Fe 0.53—1.05, Ti 0.07—0.15, Cu 0.02—0.10, Ni 0.01—0.05. На периферии зерна Н отмечены светло-серые в отраженном свете, обладающие зелеными внутренними рефлексами оксидные фазы (наличие кислорода установлено качественно), образующие отдельные зерна и корочки толщиной до 10 μm (рис. 5), в составе которых из количественно определяемых элементов выявлены только Cr (65.7 мас. %) и незначительная примесь Fe (0.4 мас. %). Эти фазы предположительно можно отождествить с оксидом хрома Cr_2O_3 , известным в качестве минерала эсколаита.

В суспензии, полученной при ультразвуковой диспергации фрагмента зерна Н из минеральных примесей, находившихся в карбидной матрице, были установлены альбит, α -кварц и слоистый 14 Å-магнезиально-железистый алюмосиликат (очевидно, хлорит). Конечно, вряд ли эти минералы соответствуют первичному парагенезису, скорее всего, они формировались за счет преобразования более ранних, возможно не сохранившихся, силикатных фаз.

В россыпной ассоциации вместе с зернами, содержащими исовит, найдены зерна, сложенные карбидами хрома, заметно отличающимися от исовита по составу и форме выделения.

Зерно С представляет собой темно-серый агрегат, сложенный тончайшими (длиной до 50, толщиной не более 3 мкм) субпараллельными пластинками, окруженными матрицей железо-кремниевого состава (силикатной?) (рис. 6). Возможности точного определения состава карбидных фаз зерна С ограничены их размерами и характером рельефа препарата, обусловленным высокой твердостью карбидных пластинок. Это и является причинами очевидного занижения суммы анализа для карбидной фазы (табл. 1, ан. С-1). Если проанализированная фаза однородна, то содержание карбидных «миналов» в ней можно оценить как 44 мол. % хромового и 56 мол. % железного. Преобладание «железной» составляющей и характерная пластинчатая форма позволяют предположить, что этот карбид является хромовой разновидностью когенита $(Fe, Cr)_3C$.

Карбидные фазы, по стехиометрии близкие к тонгбаиту $(Cr, Fe)_3C_2$, отмечены в зернах Е, F, G, I—М. В зерне F слабоанизотропная фаза с составом $Cr_{2.77}Fe_{0.35}C_{1.88}$ (ан. E-1) образует пластинчатые сращения с оптически изотропным, менее богатым углеродом карбидом состава $(Cr_{4.93}Fe_{2.29}Ni_{0.05}Si_{0.06})C_{2.67}$ (в пересчете на 10 атомов, ан. E-2). К пластинкам последней карбидной фазы приурочены полости угловатой формы (рис. 7), на краю одной из которых было обнаружено зерно желтого сульфида размером около 4 μm , который, по полуколичественным данным микронзондового анализа (присутствуют Cu,

