Доклады Академии наук СССР
1988. Том 300, № 2

УДК 549.37 (575.2) МИНЕРАЛОГИЯ

В.С. ГРУЗДЕВ, В.Ю. ВОЛГИН, Э.М. СПИРИДОНОВ, Л.Н. КАПЛУННИК, Е.А. ПОБЕДИМСКАЯ, Т.Н. ЧВИЛЕВА, Н.М. ЧЕРНИЦОВА

ВЕЛИКИТ Cu_2HgSnS_4 – РТУТИСТЫЙ ЧЛЕН ГРУППЫ СТАННИНА

(Представлено академиком В.И. Смирновым 21 I 1987)

Сфалеритоподобная структура станнина $Cu_2^{1+}Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$ является производной от структуры халькопирита $Cu_2^{1+}Fe_2^{3+}S_4$. Структура станнина допускает значительные изоморфные замещения: Cu^{1+}–Ag; Fe^{2+}–Zn, Cu^{2+}, Cd, Hg ...; Sn^{4+}–Ge, $(As^{3+}+As^{5+})$, $(Sb^{3+}+Sb^{5+})$ ... К настоящему времени в группе станнина известны: станнин Cu_2FeSnS_4 $I\bar{4}2m$ (собственно станнин или станнин-Fe); кёстерит Cu_2ZnSnS_4 $I\bar{4}$ (станнин-Zn); курамит Cu_2CuSnS_4 $I\bar{4}2m$ (станнин-Cu); черниит $CuCdSnS_4$ $I\bar{4}2m$ (станнин-Cd); окартит Ag_2FeSnS_4 $I\bar{4}2m$ (станнин-Ag–Fe); пиркитасит Ag_2ZnSnS_4 $I\bar{4}2m$ (или $I\bar{4}$) (станнин-Ag–Zn); к станнину близок бриартит $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$ $I\bar{4}2m$.

В середине 70-х годов В.Ю. Волгиным обнаружен в сурьмяно-ртутном месторождении Хайдаркан (Киргизия) новый медно-ртутно-оловянный сульфид. Этот минерал, названный в честь известного геолога-исследователя рудных месторождений Средней Азии А.С. Великого (1913–1970 гг.), изучался В.С. Груздевым, В.Ю. Волгиным, Н.М. Черницовой, Т.Н. Чвилевой; были изучены физические свойства и состав минерала, для которого была предложена формула $(Cu, Hg)_5Sn_2S_{10}$ и пространственная группа $I\bar{4}/mmm$. Структура великита расшифрована Л.Н. Каплунник [2], которая установила ее сходство со станниновой и предложила для минерала пр. гр. $I\bar{4}2m$; ею же с помощью автодифрактометра $P\bar{1}$ "Syntex" установлены параметры тетрагональной сфалеритоподобной ячейки великита – $a_0 = 5{,}542 \pm 0{,}003$ Å; $c_0 = 10{,}908 \pm 0{,}007$ Å; $Z = 1$; формула великита по [2] $Cu_{3,75}Hg_{1,75}Sn_2S_8[(Cu, Hg)_{11}Sn_4S_{16}]$.

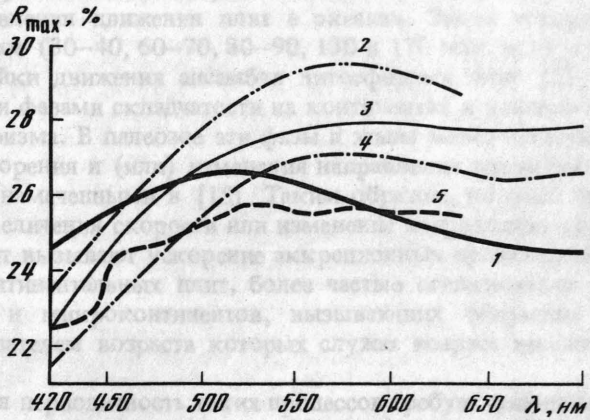

Рис. 1. Спектры отражения минералов групп станнина: *1* – великит (Хайдаркан); *2* – станнин (Корнуолл) [8]; *3, 4* – цинкистый станнин (*3* – Чаткарагай, *4* – Майское); *5* – кёстерит (Вольри) [8]

Таблица 1

Отражение (R_{max}, %) минералов группы станнина в интервале видимого спектра (λ = 420–700 нм)

Минерал	420	440	460	480	500	520	540
Великит	24,6	25,2	25,7	26,3	26,6	26,6	26,4
Станнин [8]	23,5	24,7	25,8	26,7	28,2	28,6	29,3
Станнин	22,3	23,8	25,0	26,0	26,6	27,0	27,5
Zn-станнин	21,5	22,4	23,5	24,6	25,6	26,3	26,7
Кёстерит [8]	22,6	22,7	24,6	24,7	25,2	25,7	25,8

Таблица 1 (окончание)

Минерал	560	580	600	620	640	660	680	700
Великит	26,2	25,8	25,4	25,2	24,9	24,7	24,5	24,4
Станнин [8]	29,4	29,5	29,6	29,0	28,6	–	–	–
Станнин	27,7	27,9	27,8	27,7	27,7	27,6	27,7	27,7
Zn-станнин	27,0	27,1	27,0	26,8	26,6	26,4	26,5	26,6
Кёстерит [8]	25,5	25,7	25,5	25,5	25,4	–	–	–

Примечание. Микрорефлектометр "Блеск", эталон – металлический кремний, аналитик Т.Н. Чвилева.

Пространственная группа великита аналогична пр.гр. станнина и черниита [3, 7]. В гидротермальных условиях были синтезированы великит, серии твердых растворов великит–кёстерит и черниит–кёстерит, установлена аддитивная зависимость параметров элементарной ячейки для этих станниноподобных фаз [4]. В дальнейшем при микрозондовых исследованиях был уточнен состав образца великита, для которого определена структура. Недавно в месторождении Квирувилка (Перу) описан минерал [5], аналогичный великиту по составу (табл. 2) и оптическим свойствам.

Великит месторождения Хайдаркан слагает мелкие зерна и кристаллы тетрагонально-скаленоэдрического габитуса размером до 1 мм. Великит ассоциирует с антимонитом, метациннабаритом, акташитом, ливингстонитом, кварцем, флюоритом. Цвет минерала темно-серый, блеск–металлический, цвет черты – серый. Твердость по шкале Мооса около 4. Плотность минерала 5,59 г/см^3, определена методом гидростатического взвешивания. Спайность отсутствует. В отраженном свете великит серый, светло-серый с зеленовато-буроватым, коричневато-зеленым оттенком. Отражение низкое, ниже теннантита, близкое к станнину. Двуотражение обычно едва заметное, изредка наблюдается слабый плеохроизм в коричневато-зеленоватых тонах. Внутренние рефлексы и спайность отсутствуют. В скрещенных николях ясно анизотропен с цветными эффектами в голубых и зеленовато-голубых тонах. Спектр отражения великита характеризуется пологим максимумом в зеленой области (рис. 1, табл. 1), тогда как максимум отражения станнина находится в желтой области [8]. Отражение великита в целом несколько ниже, чем станнина. С ростом цинкистости станнина отражение снижается, приближается к кёстериту; отражение великита немного выше кёстерита (см. рис. 1). Микротвердость великита составляет 215–305, в среднем 270 кг/мм^2 (n = 5) (ПМТ-3, P = 30 г); микротвердость несколько ниже, чем у станнина и кёстерита.

Таблица 2

Химический состав великита

Компонент	Хайдаркан, Киргизия			Квирувилка, Перу [5]		
	мас. %*	формул. ед		мас. %	формул. ед.	
Cu	23,16 ± 0,49	1,95	1,96	24,34	1,96	1,96
Ag	0,19 ± 0,07	0,01		–	–	
Hg	29,49 ± 0,68	0,78	1,00	21,81	0,56	0,88
Cd	0,16 ± 0,09	0,01		–	–	
Zn	2,49 ± 0,25	0,20		3,66	0,29	
Fe	0,01 ± 0,01	–		0,35	0,03	
Mn	0,02 ± 0,01	–		–	–	
Pb	0,10 ± 0,05	0,01		–	–	
Sn	17,60 ± 0,47	0,79	0,92	23,87	1,03	1,03
Ge	1,31 ± 0,22	0,10		–	–	
As	0,27 ± 0,19	0,02		–	–	
Sb	0,11 ± 0,09	0,01		–	–	
Te	0,05 ± 0,03	–		–	–	
S	24,78 ± 0,69	4,11	4,12	25,94	4,13	4,13
Se	0,10 ± 0,04	0,01		–	–	
Сумма	99,84	8		99,97	8	

* Среднее из 6 анализов, микрозонд "Camebax", аналитик Э.М. Спиридонов; Bi, Mo, W не обнаружены.

Таблица 3

Рентгенограмма великита месторождения Хайдаркан

I/I_1	$d_{изм}$, Å	$d_{расч}$, Å	hkl	I/I_1	$d_{изм}$, Å	$d_{расч}$, Å	hkl
1,5	5,37	5,45	002	1	1,476	1,477	314
1,5	3,89	3,89	102	1	1,390	1,389	400
10	3,17	3,19	112	1	1,365	1,364	008
0,5	3,02	3,04	103	1	1,333	1,3344	226
1,5	2,78	2,778	200	0,5	1,288	1,2884	118
1	2,71	2,692	201	1	1,275	1,2733	332
1,5	2,46	2,448	104	2,5	1,264	1,2635	316
1	2,23	2,240	114	0,5	1,243	1,2422	420
0,5	2,03	2,031	105	1	1,224	1,2242	208
2,5	1,958	1,964	220	0,5	1,213	1,2123	009
8	1,941	1,946	204	2	1,132	1,1305	424
1	1,845	1,848	222	1	1,121	1,1203	228
1	1,757	1,757	310	0,5	1,079	1,0796	425
4	1,671	1,672	312	0,5	1,072	1,0706	10.10
3,5	1,646	1,650	303	0,5	1,063	1,0626	336,503
1,5	1,591	1,594	224	1	1,050	1,0512	11.10
0,5	1,520	1,521	206	0,5	1,028	1,0290	504

$a_0 = 5{,}555 \pm 0{,}003$ Å, $c_0 = 10{,}911 \pm 0{,}008$ Å, $V = 336{,}7$ Å^3

Примечание. Условие съемки: РКУ-114 мм; Cu-антикатод; аналитик Н.М. Черницова. Индексы отражений уточнены Э.М. Спиридоновым. Параметры решетки рассчитаны МНК по всей совокупности отражений.

Таблица 4

Параметры элементарной ячейки минералов группы станнина

Минералы	a_0, Å	c_0, Å	V, Å^3
Станнин Cu_2FeSnS_4 [3]	5,45	10,76	319,6
Кёстерит Cu_2ZnSnS_4 [1]	5,43	10,86	320,2
Черниит Cu_2CdSnS_4 [6]	5,53	10,83	331,5
Великит Cu_2HgSnS_4	5,56	10,91	336,7

Состав великита Хайдаркана определен с помощью микрозонда "Camebax" (25 кВ, 15 нА); эталоны – химически анализированные станнин (для Cu, Sn, S), колорадоит (Hg, Te), ливингстонит (Hg, Sb), гессит (Ag), гладит (Pb), синтетические SnS_2 (Sn), ZnSe(Zn), CdSe(Cd, Se), Ge(Ge), GaAs(As); расчет состава выполнен по программе "CORRECS". Химический состав великита (табл. 2) близок к стехиометричному Cu_2HgSnS_4; из примесей особо характерен цинк (2–4%), интересна заметная примесь германия. Формула великита Хайдаркана, в расчете на 8 атомов,

$$(Cu_{1,95}Ag_{0,01})_{1,96}(Hg_{0,78}Cd_{0,01}Zn_{0,20}Pb_{0,01})_{1,00}(Sn_{0,79}Ge_{0,10}As_{0,02} \times$$
$$\times Sb_{0,01})_{0,92}(S_{4,11}Se_{0,01})_{4,12}.$$

Рентгенограмма порошка химически анализированного образца великита дана в табл. 3. Характер рентгенограммы близок к станнину и черниитy [7]; параметры решетки, рассчитанные МНК, составляют a_0 = 5,554 ± 0,003 Å; c_0 = 10,911 ± 0,008 Å; V = 336,7 Å^3; рентгеновская плотность 5,27 г/см^3.

Итак, великит Cu_2HgSnS_4 представляет собой ртутистый член группы станнина (станнин-Hg). В ряду минералов группы станнина при замещении Fe–Zn–Cd–Hg заметно увеличиваются параметры элементарной ячейки (табл. 4).

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов, Москва

Поступило
5 II 1987

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов В.В., Пятенко Ю.А.* – Зап. ВМО, 1959, т. 22, № 2, с. 165–168. 2. *Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В.* – Кристаллография, 1977, т. 22, № 1, с. 175–177. 3. *Костов И., Минчева-Стефанова И.* Сульфидные минералы. М.: Мир, 1984. 280 с. 4. *Осадчий Е.Г., Ушаковская Т.В.* Тез. докл. II Всес. симп. по эксперимент. исследованиям эндогенного рудообразования. Черноголовка, 1981, с. 78–79. 5. *Burkart-Baumann J., Amstutz G.L.* – Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1982, Bd. 144, S. 307–309. 6. *Kissin S.A., Owens D.R., Roberts W.L.* – Canad. Mineral., 1978, vol. 16, p. 139–146. 7. *Kissin S.A., Owens D.R.* – Ibid., 1979, vol. 17, p. 125–135. 8. *Levy C.* – Mem. Bur. rech. geol. minieres, 1966, № 54, p. 1–178.