

ных атомов сурьмы ($r=1.44$) меньшими по размеру атомами серы ($r=1.04$), при условии близости атомных радиусов иридия ($r=1.35$), платины ($r=1.38$) и палладия ($r=1.37$).

Авторы весьма признательны А. А. Смыслову и В. В. Павшукову за содействие в проведении электронно-зондовых исследований во ВСЕГЕИ и Н. И. Зенкиной, Н. И. Черновой и М. Г. Соковой за помощь в изучении физических свойств толовкита в ВИМСе.

Полированный шлиф 19/37 с толовкитом передан в Горный музей Ленинградского горного института.

Литература

Б р э г г У., К л а р и н г б у л л Г. (1967). Кристаллическая структура минералов. «Мир».

В о л А. Е., К а г а н И. К. (1976). Строение и свойства двойных металлических систем. Т. III. «Наука».

М и х е е в В. И. (1957). Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат.

Х а н с е н М., А н д е р к о К. (1962). Структуры двойных сплавов. Т. II. Металлургиядат.

Н a g s o u r t G. A. (1942). Tables for the identification of ore-minerals by X-ray powder patterns. Amer. Miner., v. 27, N 2.

R a i c e v i c D., S a b r i L. J. (1976). Mineralogy and concentration of Au- and Pt-bearing placers from the Tulameen river area in British Columbia. Canad. Miner. and Metal. Bull., v. 69, N 770.

Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт (СВКНИИ) Дальневосточного научного центра АН СССР, г. Магадан.

УДК 549.35

Д. чл. Ю. С. БОРОДАЕВ, д. чл. Н. Н. МОЗГОВА, Н. А. ОЗЕРОВА,
д. чл. Н. С. БОРТНИКОВ, П. ОЙВАНЕН, В. ИЛЕТУЙНЕН

ПЯККЁНЕНИТ — Sb_2AsS_2 — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ РУДНОГО РАЙОНА СЕЙНЬЯОКИ В ФИНЛЯНДИИ¹

В сурьмяных рудах месторождения Каллиосало (рудный район Сейньяоки в Финляндии) открыт новый минерал, состав которого выражается формулой Sb_2AsS_2 . Минерал назван пяккёненитом (pääkkönenite) в память о недавно умершем финском геологе Вейкко Пяккёнене, внесшем большой вклад в изучение месторождений этого района. Ранее соединение такого состава было установлено при экспериментальном исследовании систем $Sb-As-S$ (Craig и др., 1974) и $Cu-Sb-As-S$ (Luce и др., 1977).

Х а р а к т е р в ы д е л е н и й, а с с о ц и а ц и я и ф и з и ч е с к и е с в о й с т в а. Пяккёненит в рудах Сейньяоки представлен мелкими пластинчатыми (рис. 1, а), округлыми изометричными и неправильной формы (рис. 1, б) зёрнами размером до 0.4 мм, заключёнными в выделениях самородной сурьмы. Здесь же в непосредственном контакте с пяккёненитом нередко отмечаются более мелкие идиоморфные кристаллы

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 14 июля 1980 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 октября 1980 г.

арсенипирита и никельсодержащего лёллингита. В руде, представляющей минерализованный кристаллический сланец, присутствуют гудмундит, бертьерит, антимонит, цинкениит, пирротин и развивающийся по нему

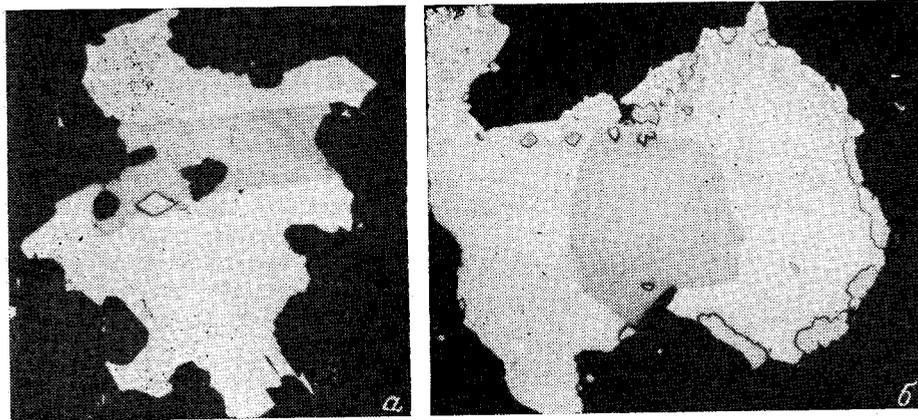


Рис. 1. Формы в деления пьаккёненита. Полир. шлиф, без анализатора. Увел.: а — 120, б — 220.

а — пластинчатое выделение пьаккёненита (светло-серое) в самородной сурьме (белое); кристалл ромбовидной формы — никельсодержащий лёллингит; б — округлое выделение пьаккёненита в самородной сурьме, мелкие рельефные кристаллы — арсенипирит.

марказит. Здесь же встречены два новых сульфоантимонита свинца, условно названных Y- и Z-минералами.

Пьяккёненит обладает темно-серым цветом и металлическим блеском. Черта серая со слабым коричневатым оттенком. Легко царапается медной иглой, хрупкий, выкрашивается по спайности, форма осколков игольчатая. Широко развиты тонкие полисинтетические двойники, параллельные удлинению, в поперечных сечениях нередко видно взаимное перпендикулярное расположение систем этих двойников (рис. 2).

В отраженном свете минерал светло-серый с очень слабым буроватым оттенком. Сильно анизотропен. Цветной эффект анизотропии слабый —

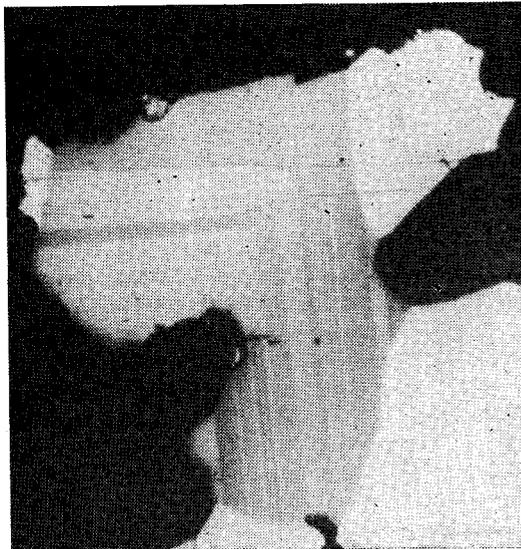
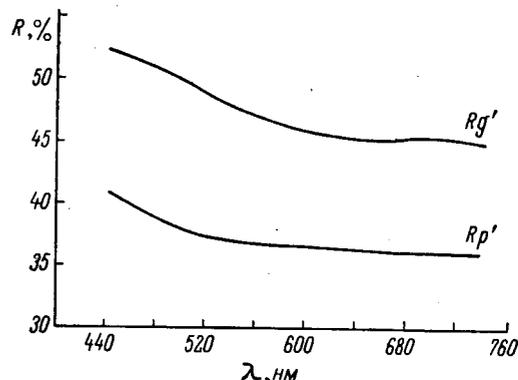


Рис. 2. Полисинтетические двойники пьаккёненита, белое — самородная сурьма. Полир. шлиф, ник. скрещ., увел. 240.

от коричневатого до голубоватого. Двухотражение слабое, заметное в воздухе. Цветной эффект двухотражения также очень слабый — от буровато-серого до светло-голубовато-серого. Величины отражения (%), измеренные Л. Н. Вяльсовым (ПИОР, эталоны кремний и пирит): 440 нм 40.9—52.1, 460 нм 39.8—51.7, 480 нм 38.7—50.8, 500 нм 38.0—49.8, 520 нм 37.5—48.7,

540 нм 37.2—47.8, 560 нм 36.9—47.0, 580 нм 36.7—46.3, 600 нм 36.6—45.8, 620 нм 36.5—45.5, 640 нм 36.4—45.3, 660 нм 36.2—45.1, 680 нм 36.2—45.4, 700 нм 36.0—45.3, 720 нм 35.9—45.2, 740 нм 35.8—44.9 (рис. 3). Внутренние рефлексии ярко-красные, видны только в порошке (в воздухе). По рельефу немного ниже самородной сурьмы.

Твердость микровдавливания (ПМТ-3, тарирован по NaCl, при нагрузке 10 гс) в сечениях, параллельных удлинению $H_{\max} = 87$ кгс/мм² и $H_{\min} = 66$ кгс/мм² (среднее из 15 измерений); в изометрических сечениях анизотропия твердости практически отсутствует, $H_{\text{ср}} = 77$ кгс/мм². Отпечатки



сильно искажены развивающимся около них множеством трещинок спайности (перпендикулярных удлинению) и раковистыми сколами, что сильно затрудняет точное измерение длины диагоналей.

Рис. 3. Кривые дисперсии отражения пьаккёненита.

Рентгенографические данные. Согласно данным Дж. Крейга и соавторов (Craig и др., 1974), синтетическая фаза Sb_2AsS_2 обладает моноклинной элементарной ячейкой с параметрами $a_0 = 5.40$, $b_0 = 3.98$, $\beta = 90^\circ$. Рентгеновское излучение пьаккёненита проведено по методу порошка, извлеченного под микроскопом из зерен, проанализированных на микронзонде. Индексирование дебаеграммы пьаккёненита (табл. 2) и уточнение параметров элементарной ячейки на ЭВМ по программе, разработанной в Институте экспериментальной минералогии АН СССР (Чичагов и др., 1979), привели к следующим результатам: $a_0 = 5.372 \pm 0.007$, $b_0 = 3.975 \pm 0.005$, $c_0 = 11.41 \pm 0.01$ Å и $\beta = 89.71 \pm 0.15^\circ$. Рентгеновская плотность нового минерала при $Z=2$ 5.21 г/см³.

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета дебаеграммы пьаккёненита

<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	<i>hkl</i>	$d_{\text{расч}}$	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	<i>hkl</i>	$d_{\text{расч}}$
4	3.90	10 $\bar{2}$	3.900	0.5	1.883	022	1.876
1	3.67	041	3.753	3	1.750	214	1.750
0.5	3.29	012	3.261	0.5	1.672	123	1.672
4	3.13	103	3.112	1	1.595	215	1.597
10	2.87	004	2.853	1	1.498	025	1.499
6	2.68	200	2.685	0.5	1.309	402	1.308
3	2.27	005	2.283	0.5	1.207	324	1.207
2	2.08	212	2.076	1	1.777	119	1.777
2	1.985	020	1.987				

Примечание. Условия съемки: камера РКД-57.3, неотфильтрованное Fe излучение, симметричная закладка пленки. Аналитик Е. В. Белибова.

Химический состав. Зерна пьаккёненита гомогенны, в их состав входят лишь Sb, As и S. Средний химический состав нового минерала, рассчитанный на пять атомов, близок к идеализированной формуле Sb_2AsS_2 (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты микрозондового анализа пяккёненита, мас. %

Анализ	Sb	As	S	Сумма	Формула
1	65.8	17.8	15.5	99.1	$Sb_{2.14}As_{0.94}S_{1.92}$
2	65.3	18.9	15.1	99.3	$Sb_{2.13}As_{1.00}S_{1.86}$
3	65.9	18.7	15.4	100.0	$Sb_{2.13}As_{0.98}S_{1.89}$
4	69.5	17.0	16.2	102.7	$Sb_{2.19}As_{0.87}S_{1.94}$
5	68.0	17.9	15.5	101.4	$Sb_{2.18}As_{0.93}S_{1.89}$
Среднее	66.9	18.6	15.5	101.0	$Sb_{2.14}As_{0.97}S_{1.89}$
Теоретический	63.7	19.6	16.7	100.0	Sb_2AsS_2

Примечание. Условия анализа: микрозонд JXA-5 фирмы JEOL (лаборатория рудной микроскопии геологического факультета МГУ), 25 кВ, диаметр зонда ~1 мкм, аналитические линии $As_{K\alpha_1}$, $Sb_{L\alpha_1}$, $S_{K\alpha}$; эталоны: металлическая Sb, синтетические FeS (на S) и GaAs (на As); расчет концентраций выполнен методом гипотетического состава и последовательных приближений с использованием известных формул (Springer, 1967).

Максимальная термальная стабильность фазы равна химическому аналогу пяккёненита — $535 \pm 5^\circ C$ (Craig и др., 1974). Согласно экспериментальным данным, эта фаза имеет узкую область твердого раствора, состав которого, по Дж. Крейгу и соавторам, при 500° находится в следующих пределах, мас. %: Sb 62.2—64.7, As 19.0—20.7, S 16.3—17.1. Причем в равновесии с металлической сурьмой и антимонитом твердый раствор обогащен сурьмой. По Ф. Льюсу и соавт. (Luce и др., 1977), в интервале от 425 до 500° области гомогенности этой фазы несколько шире, мас. %: Cu 0.1—0.3, Sb 61.0—67.7, As 15.3—19.9, S 16.1—17.2.

Химический состав пяккёненита также варьирует в незначительных пределах (табл. 2, рис. 4) и, подобно искусственному твердому раствору в ассоциации с самородной сурьмой, он характеризуется повышенным содержанием Sb по сравнению со стехиометрическим составом Sb_2AsS_2 .

Минералы системы Sb—As—S. В данной системе, кроме обнаруженного нами пяккёненита, известны еще два минерала: гетчелит $AsSbS_3$ и вакабаяшиллит $Sb_2As_{20}S_{36}$. Сопоставление химического состава этих минералов (табл. 3, рис. 4) показывает, что пяккёненит содержит наименьшее среди них количество серы и максимальное количество сурьмы. Причем в отличие от двух других минералов этой системы соотношения минералообразующих элементов в нем отклоняются от соотношений, требуемых формальной валентностью. Кроме того, пяккёненит обладает наименьшей элементарной ячейкой, наибольшей плотностью и наименьшей прозрачностью (табл. 3). В связи с последним он резко отличается от гетчелита и вакабаяшилита под микроскопом в отраженном свете и больше похож на антимонит. Сходство с антимонитом ранее отмечалось для синтетической фазы Sb_2AsS_2 (Craig и др., 1974). Для объяснения описанных особенностей свойств пяккёненита можно предположить, что из-за недостатка в нем против требуемого формальной валентностью количества серы между мышьяком и сурьмой резко усиливаются ковалентные связи за счет перекрывания их электронных оболочек. Мышьяк при этом как элемент более металлоидный по сравнению с сурьмой может выполнять анионную функцию.

Из сопоставления порошкограмм (рис. 5) видно, что пяккёненит структурно более близок к гетчелиту, чем к вакабаяшилиту: основные линии нового минерала отмечаются на рентгенограмме гетчелита, хотя некоторые интенсивные линии гетчелита на порошкограмме пяккёненита отсутствуют.

Об условиях образования пяккёненита. В ближайшем окружении пяккёненита находятся самородная сурьма, лёллингит

Таблица 3

Основные характеристики сульфидов сурьмы и мышьяка

Минерал (автор)	Формула	S/Sb, As	Sb/As	c ₀ , Å	b ₀ , Å	c ₀ , Å	β, град	Объем элементарной ячейки, Å ³	Плотность, г/см ³		Прозрачность в видимом свете
									расч	измер	
Вакабаязилит (Scott, Nowacki, 1975)	Sb ₂ As ₂₀ S ₃₆	1.6	0.1	14.564 или сверх-структура	14.564	6.480		1190.3297	4.04	3.96	Прозрачен
Гетчилит (Guillermo, Wuensch, 1973)	AsSbS ₃	1.5	1	29.128	6.480	29.128	120	4761.319	3.98	3.92	Прозрачен
				11.8568	9.0152	10.1938	116.365	976.2993			
Пяккёнит		0.7	2	11.85	8.99	10.16	116.45	969.06	5.21	—	Непрозрачен, внутренние рефлексы видны лишь в порошке
				5.372	3.975	11.41	89.71	243.642			

Таблица 4

Химический состав (мас.%) минералов, ассоциирующихся с пяккёнитом

Минерал	Pb	Fe	Ni	Cu	Sb	As	S	Сумма	Формула
Сурьма	—	—	—	—	88.9	41.1	—	100.0	(Fe _{0.08} Ni _{0.32}) _{1.0} (As _{1.93} Sb _{0.06} S _{0.01}) _{2.00}
Лёллинит	—	18.5	9.0	—	3.4	70.7	0.2	101.8	Pb _{0.39} Sb _{10.07} As _{4.03} S _{9.42}
У-минерал	10.0	—	—	—	59.7	15.4	14.8	99.9	Pb _{1.08} Sb _{6.94} As _{2.03} S _{5.96}
Z-минерал	17.6	—	—	—	56.9	11.9	15.0	101.4	(Pb _{0.94} Cu _{0.06}) _{1.05} Sb _{2.11} S _{3.85}
Цинкёнит	34.8	—	—	0.9	45.8	—	21.1	103.6	

Примечание. Условия анализа те же (табл. 2), кроме того, использовались аналитические линии Fe, Ni, Cu — K_α, As L_α, Pb M_α; эталоны: чистые металлы Fe, Ni, Cu и природный галенит (на Pb и S).

гит, арсенопирит, цинкениит и два новых сульфoантимонита свинца, минералы Y и Z (табл. 4). Наиболее интересной особенностью химического состава минералов этой ассоциации являются высокое содержание мышьяка в самородной сурьме (11.1%) и недостаток серы против требуемого формальной валентностью количества в новых минералах. Последнее наряду с составом пяккёненита и наличием самородной сурьмы и лёллингита позволяет характеризовать данную ассоциацию как малосернистую.

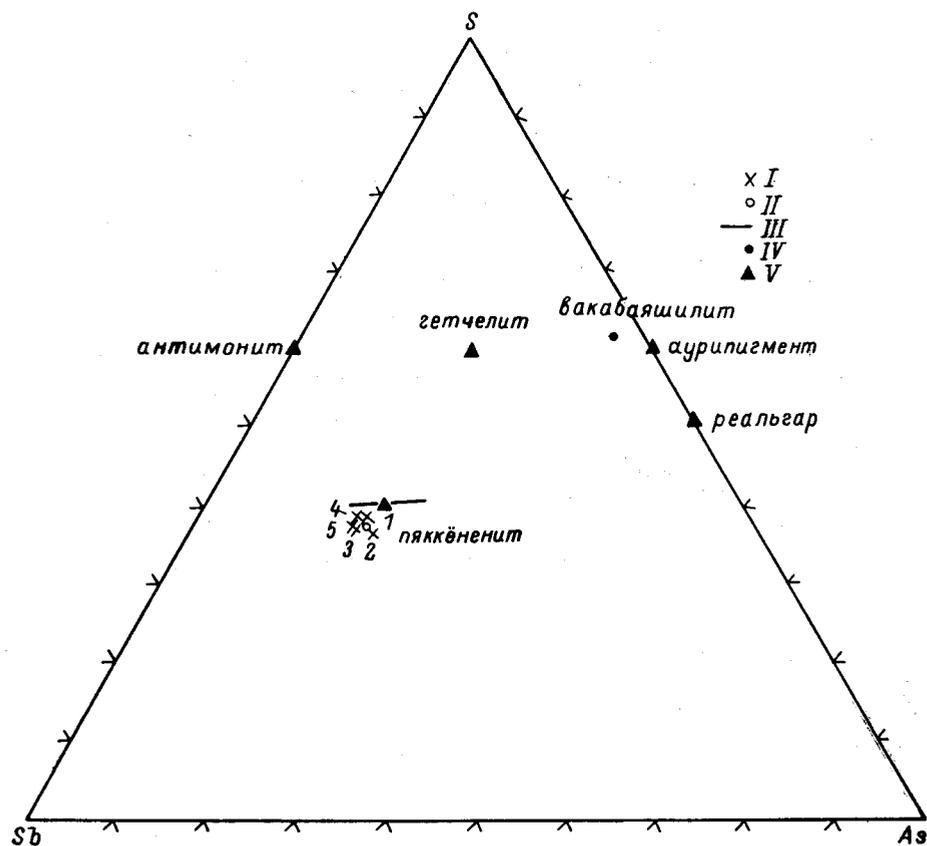


Рис. 4. Диаграмма составов (ат.%) минералов в системе Sb—As—S.

I, II — пяккёненит, данные авторов (I — частные анализы, 1—5 — номера анализов в табл. 2; II — среднее из пяти анализов); III — область синтетического твердого раствора фазы X (Luce и др., 1977); IV — вакабаяшиллит (Scott, Nowacki, 1975); V — теоретические составы минералов.

Если предположить, что формирование руд Сейняйоки происходило при активности серы, обычной для сульфидного минералообразования (Barton, 1970), то температура отложения минералов подобной ассоциации, согласно экспериментальным данным по системам Fe—Sb—S (Barton, 1974) и Fe—As—S (Barton, 1969), должна быть высокой (не ниже $\sim 600^\circ\text{C}$), как это предполагалось В. Пяккёненом (Pääkkönen, 1966).

В то же время из экспериментальных исследований Ф. Люса и соавторов (Luce и др., 1977) следует, что наивысшая температура устойчивости ассоциации фазы (X) с сурьмой, содержащей 12.1 мас. % As, составляет лишь 425° . Следовательно, температура образования данной ассоциации в рудах Сейняйоки, по-видимому, не превышала $380\text{—}400^\circ$. Это предположение находится в согласии с опубликованными ранее результатами исследований газовой-жидких включений в минералах данного месторождения (Балицкий и др., 1975).

Возможные пределы активности серы в рудообразующих растворах (точнее говоря, фугитивности двухатомного идеального газа серы) определяются устойчивостью арсенопирита и лёллингита, ассоциирующих с пняккёненитом и самородной сурьмой. Согласно данным П. Бартона (Barton, 1969), поле стабильности этих минералов при 400° ограничено величинами фугитивности серы $10^{-10,5}$ атм, что ниже обычной активности серы при сульфидном рудообразовании (Barton, 1970).

Появление в рудах гудмундита указывает на еще более низкие температуры минералообразования, так как этот минерал, согласно А. Кларку (Clark, 1966), устойчив только ниже $280 \pm 10^\circ$. Как показывает микроскопическое изучение, гудмундит отлагался позже сурьмы, и в завершение

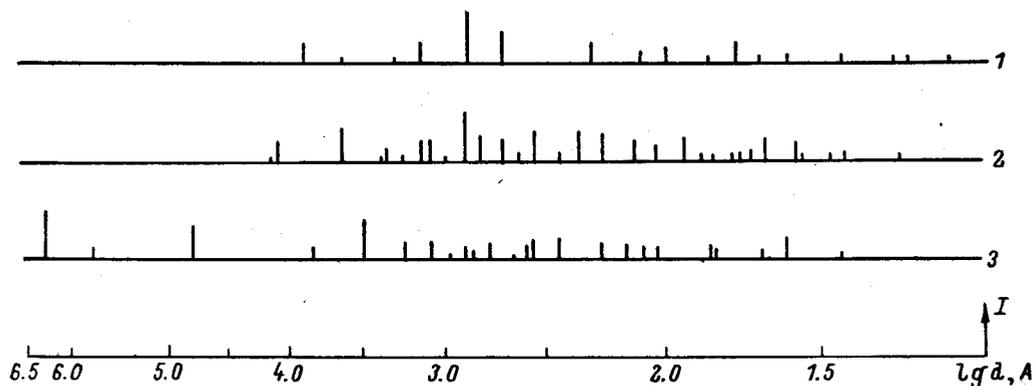


Рис. 5. Штрихдиаграммы пняккёненита (1, данные авторов), гетчелита (2, Weissberg, 1965) и вакабаяшилита (3, Scott, Nowacki, 1975).

процесса рудоотложения происходило образование антимонита и бертьерита, замещающих сурьму и гудмундит, а также арсенопирита, развивающегося по лёллингиту. Можно предполагать, что подобная сульфидизация обусловлена не столько увеличением активности серы к концу процесса минералоотложения, сколько снижением температуры при постоянном химическом потенциале серы.

Таким образом, наиболее вероятно, что основной причиной формирования уникальных сурьмяных руд месторождения Сейняйоки с необычной минеральной ассоциацией — пняккёненит и описанные ранее сейняйокит и сурьмянистый вестервелдит (Мозгова и др., 1976; Mozgova и др., 1977) — является низкая активность серы в рудообразующих растворах.

Полированный шлиф с пняккёненитом передан на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР в Москве.

В заключение авторы выражают глубокую признательность руководителю Геологической службы Финляндии Г. Стигцелиусу за содействие в организации посещения Н. Н. Мозговой и Н. А. Озеровой месторождений рудного района Сейняйоки. Авторы благодарят также Л. Н. Вяльсова (ИГЕМ АН СССР) за измерение отражения пняккёненита, Т. Н. Докину, Е. В. Белибову и А. В. Чичагова (ИЭМ АН СССР) за помощь в рентгеновских исследованиях и Ю. П. Дикова (ИГЕМ АН СССР) за консультацию по вопросам химической связи в минералах.

Литература

Балицкий В. С., Мозгова Н. Н., Озерова Н., Дороговин Б. А., Комова В. В. (1975). Условия образования самородной сурьмы и антимонита в сурьмяных месторождениях (по анализу включений и эксперименталь-

ным данным). Доклад советских геологов к XXV сессии Международного геологического конгресса по проблеме «Минералогия». «Наука».

Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Озерова Н. А., Пяккөнён В., Свешникова О. Л., Балицкий В. С., Дороговин В. А. (1976). Сейняйокит $(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Sb}_{1,7}\text{As}_{0,3})_2$ и сурьмянистый вестервелдит $\text{Fe}(\text{As}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})$ из Сейняйоки (Финляндия). ЗВМО, вып. 6.

Чичагов А. В., Суриков В. В., Иванова Л. Н. (1979). Уточнение параметров элементарной ячейки и индексов дифракционных рефлексов минералов на основе рентгенометрических данных от поликристаллических образцов. Геохимия, № 8.

Barton P. B. (1969). Thermochemical study of the system Fe—As—S. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 33, N 7.

Barton P. B. (1970). Sulfide petrology. Miner. Soc. Amer. Spec., Pap. 3.

Barton P. B. (1971). The Fe—Sb—S system. Econ. Geol., v. 66, N 61.

Clark A. H. (1966). Heating experiments on gudmundite. Miner. Mag., v. 35, N 276.

Craig J. R., Skinner B. J., Francis C. A., Luce F. D., Makovicky M. (1974). Phase relations in the As—Sb—S system (abstr.) Amer. Geophys. Union. Trans., v. 55, N 4.

Guillermo T. R., Wuensch B. Y. (1973). The crystal structure of getchellite, AsSbS_3 . Acta Crystallogr., v. B29, pt. 11.

Luce F. D., Tuttle C. L., Skinner B. Y. (1977). Studies of sulfosalts of copper: V. Phases and phase relations in the system Cu—Sb—As—S between 350° and 500° C. Econ. geol., v. 72, N 2.

Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Озерова Н. А., Пяккөнён В. (1977). New minerals of the group of iron antimonide and arsenides from Seinäjoki deposit, Finland. Bull. Geol. Serv. Finl., N 4.

Pääkkönen V. (1966). On the geology and mineralogy of the occurrence of native antimony at Seinäjoki, Finland. Bull. de la Commission Geologique de Finland, N 225.

Scott J. D., Nowacki W. (1975). New data on wakabayashilite. Canad. Mineral., v. 13, pt. 4.

Springer G. (1967). Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Electron-Strahlmikroanalyse. Fortschr. Miner., Bd 45, H. 1.

Weissberg B. G. (1965). Getchellite, AsSbS_3 , a new mineral from Humboldt Country, Nevada. Amer. Miner., v. 50, N 11—12.

УДК 549.3

Д. члены В. Д. БЕГИЗОВ, Е. Н. ЗАВЬЯЛОВ, Е. Г. ПАВЛОВ

ПАЛАРСТАНИД $\text{Pd}_8(\text{Sn}, \text{As})_3$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

При изучении медно-никелевых сульфидных руд Талнахского месторождения был обнаружен минерал состава $\text{Pd}_8(\text{Sn}, \text{As})_3$, отличающийся по свойствам, составу и структуре от известных минералов, в том числе и от минералов, содержащих палладий и олово — паоловита (Генкин и др., 1974), палладий и мышьяк — палладоарсенида (Бегизов и др., 1974), палладий, мышьяк и сурьму — мертвейта (Desborough и др., 1973) и не названных интерметаллидов (Разин и др., 1973, 1974). Новый минерал по основным минералообразующим элементам назван нами «паларстанидом» (palarstanide).

Новый минерал встречается в сплошных рудах кубанито-талнахитового и кубанито-халькопиритового состава. Его выделения в сростании с кубанитом часто приурочены к порфиroidным образованиям пентландита. В сростании с паларстанидом постоянно отмечаются минералы благо-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 15 мая 1975 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 21 февраля 1977 г.