НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.321/.33

© Д. чл. И. В. ЧАПЛЫГИН, почетный член Н. Н. МОЗГОВА, д. чл. И. А. БРЫЗГАЛОВ, д. чл. А. В. МОХОВ

КАДМОИНДИТ CdIn₂S₄ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ФУМАРОЛ ВУЛКАНА КУДРЯВЫЙ (О. ИТУРУП, КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)¹

I. V. CHAPLYGIN, N. N. MOZGOVA, I. A. BRYZGALOV, A. V. MOKHOV. CADMOINDITE CdIn₂S₄, A NEW MINERAL FROM KUDRIAVY VOLCANO, ITURUP ISLE, KURILY ISLANDS

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35; e-mail:ichap@igem.ru или тогдоva@igem.ru московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы

Cadmoindite, a new mineral, has been found around a high-temperature fumarole's vent on Kudriavy volcano, Iturup isle, Kurily, Russia. Octahedron crystals of cadmoindite up to 0.15 mm in size occur in close association with isometric grains of pyrite and translucent hexagonal platy crystals of Cd-bearing wurtzite, forming drusy aggeregates as well as groups of individual isolated crystals on the surface of cracks in fumarole's crust at temperature about 450-600 °C. Samples with cadmoindite contain also platy crystals of rhenium disulfide (rhenite), greenockite and needles of Pb-Bi sulfosalts (possibly, lillianite). Most crystals of cadmoindite have triangle-shaped step growth patterns on the sides of crystals. Mineral has black to dark brown color and adamantine luster; streak is brown. Under reflected light cadmoindite is gray with distinct brown-red internal reflections. The measured microhardness VHN₂₀ is 206. Electron microprobe analyses gave: Cd 19.98, Fe 1.71, Zn 0.77, In 49.51, Ge 0.29, S 27.53, Se 0.04, sum 99.83 wt %. The empirical formula, calculated on 7 atoms is $(Cd_{0.82}Fe_{0.14}Zn_{0.05})_{1.01}$ (In_{1.99}Ge_{0.02})_{2.01}S_{3.98}. Idealized formula is $CdIn_2S_4$. The strongest nine lines of powder diffraction pattern [d in Å (I) (hkl)] are: 3.87(4) (002), 3.27(10) (113), 2.70(6) (004), 2.07(8) (115, 333), 1.91(9) (044), 1.41(6) (137, 355), 1.246(7) (157, 555), 1.107(9) (484), 1.045(8) (159, 377). Cubic symmetry group. The unit cell parameter of cadmoindite $a = 10.81 \pm 0.02$ Å; V = 1263.21 Å³, Z = 8, space group Fd3m. X-ray analysis of cadmoindite shows that this mineral is an analogue of synthetic compound CdIn₂S₄ with the spinel type of structure. The mineral is named after its chemical composition. Type material is deposited in Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences, Moscow.

Кадмоиндит, $CdIn_2S_4$ — природный аналог синтетического тиоиндата кадмия — открыт в высокотемпературных фумаролах вулкана Кудрявый. Ранее здесь описывалось соединение близкого состава наряду с фазами $Zn_3CdIn_2S_7$ и $ZnCdIn_2S_5$ (Коваленкер и др., 1993), но мелкие размеры выделений не позволили провести полного исследования. В обобщающей работе по редким металлам в рудах Курильских островов (Данченко, 1999) в рудных фумарольных корах вулкана Кудрявый отмечались высокие содержания кадмия и индия — Cd 422, In 265 г/т (среднее из 51 пробы). Эти значения на несколько порядков выше известных справочных данных (Иванов и др., 1989) по средним содержаниям элементов в основных изверженных породах (Cd

¹ Минерал и название рассмотрены Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества 10 июля 2003 г. и утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 2 ноября 2003 г.

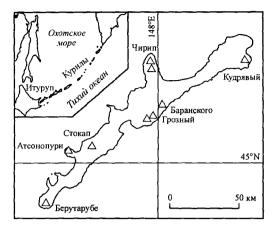


Рис. 1. Местоположение вулкана Кудрявый.

Fig. 1. Location of Kudriavy volcano.

0.11—0.22, In 55—70 мг/т). Кадмоиндит является кадмиевым аналогом индита $FeIn_2S_4$, обнаруженного в касситеритовых рудах месторождения Джалинда (Генкин, Муравьева, 1963), и назван по составу.

Геологическая позиция и условия нахождения. Вулкан Кудрявый находится на севере острова Итуруп, расположенного в южной части Курильской островной дуги (рис. 1), и принадлежит к эруптивному комплексу кальдеры Медвежья. Он представляет собой стратовулканический конус высотой 991 м, последнее магматическое извержение которого произошло в 1883 г. (Горшков, 1967) и сопровождалось излиянием потоков андезито-базальтов. После этого извержения происходили лишь эпизодические фреатические взрывы. В настоящее время вулканическая активность ограничена фумарольной деятельностью на вершине конуса в удлиненной (приблизительно 500×150 м) кратерной зоне. Максимальная температура газов на выходе в 2003 г. составляла 870 °C. Именно в местах разгрузки фумарол, на контакте с атмосферой формируются рудные коры, минеральный состав которых в большой степени зависит от температуры и скорости охлаждения газов.

Корки фумарольных продуктов грубо зональны: верхний слой (до 20 см) сложен вторичными сульфатами и оксидами с реликтами минералов андезито-базальтов, нижний сульфидный слой (до 0.5 м) содержит пирит, вюртцит, гринокит, свинцово-висмутовые сульфосоли, дисульфид рения и другие рудные минералы.

На вершине вулкана Кудрявый выделяются четыре высокотемпературных фумарольных поля общей площадью около 3000 м² — Молибденовое, Главное, Трещина и Рениевое, в последнем из которых был впервые обнаружен природный дисульфид рения. Поля различаются температурным режимом и соответственно минеральным составом. Первые образцы кадмоиндита найдены в августе 2001 г. на Рениевом поле в нижней зоне на глубине 20 см. Позже кадмоиндит установлен также и в других полях. Образцы, содержащие кадмоиндит, были отобраны с глубины порядка 15—30 см от поверхности при температуре исходящих газов 450—600 °С и в момент взятия имели соответствующую температуру. После остывания образцы были упакованы в герметичную пластиковую тару.

Морфология, оптические и физические свойства кристаллов. Хорошо образованные октаэдрические кристаллы кадмоиндита присутствуют в штуфных образцах фумарольных руд размером 5—8 см совместно с изометричными зернами пирита, прозрачными красно-бурыми гексагональными таблитчатыми кристаллами вюртцита и дисульфидом рения в виде друзовых выделений в довольно плотной, преимущественно силикатно-сульфидной матрице. Эта ассоциация хорошо наблюдается уже под бинокуляром (увел. 12—24). При исследовании под электронным микроскопом раз-

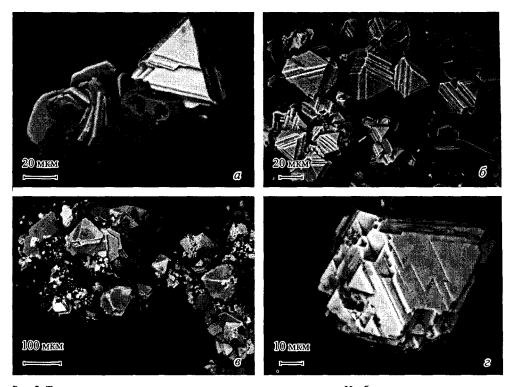


Рис. 2. Типичные кристаллы, агрегаты и ассоциации кадмоиндита. Изображения получены в сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 5610LV во вторичных и отраженных электронах: а — октаэдрический кристалл кадмоиндита в ассоциации с изометричным кристаллом пирита (темно-серое) и гексагональными таблитчатыми кристаллами вюртцита (серое); б — группа кристаллов кадмоиндита; в — кадмоиндит (светло-серое) совместно с вюртцитом (серое), местами нарастающим по граням октаэдров кадмоиндита, и свинцово-висмутовым сульфидом (игольчатый кристалл); г — морфология кристалла кадмоиндита.

Fig. 2. Typical crystals, aggregates and assemblages of cadmoindite. SEM images (JEOL JSM 5610LV) in secondary and back-scattered electrons.

личаются две основные ассоциации кадмоиндита: тесные срастания с пиритом и высококадмистым вюртцитом (рис. 2, a) и «беспиритная», когда группы отдельных кристаллов располагаются на поверхности трещин и небольших каверн в матрице. В этой ассоциации присутствуют игольчатые кристаллы свинцово-висмутового сульфида и также вюртцит, часто нарастающий на грани октаэдров кадмоиндита (рис. 2, 6, 8). Пирит встречен как в виде эпитаксических страстаний с кадмоиндитом, так и в виде мельчайших включений в кадмоиндите.

Минерал имеет цвет от черного до темно-красно-коричневого, обладает сильным блеском и просвечивает красным по краям и сколам. Черта бурая. Излом раковистый. Размеры октаэдров кадмоиндита варьируют от 10 до 150 мкм. Для кристаллов характерны тонкопластинчатое и полицентрическое развитие граней и острые прямые ребра (рис. 2, г). Иногда на вершинах октаэдров присутствуют ямки, а на ребрах желобки. Некоторые из кристаллов уплощены перпендикулярно оси третьего порядка и имеют форму треугольных пластинок. Менее проявлены формы ромбододекаэдра.

В отраженном свете кадмоиндит серый, с сильными красно-бурыми внутренними рефлексами. Оптически изотропный. Отражение измерено в воздухе в диапазоне длин волн от 420 до 700 нм на автоматическом поляризационном микроспектрофотометре МСФУ-312 (ЛОМО, С.-Петербург) с использованием кремния в качестве стандарта. Результаты измерений показаны в табл. 1, спектр приведен на рис. 3. Микротвердость кадмоиндита определена на проанализированных зернах с помощью микротвердо-

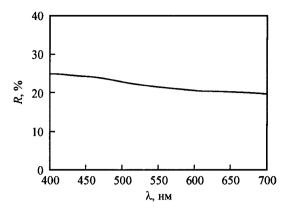


Рис. 3. Спектр отражения кадмоиндита.

Fig. 3. Reflectance spectrum of cadmoindite.

метра ПМТ-3М и составляет 206 кг/мм² при нагрузке 20 г. Плотность минерала не удалось измерить из-за малого размера зерен. Вычисленная для эмпирической формулы плотность 4.864 г/см³.

Химический состав кадмоиндита исследован на микроанализаторе CAMEBAX SX 50 (аналитик И. А. Брызгалов) при следующих условиях: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 30 нА; стандарты (линии излучения): $CdIn_2S_4$ (CdL_{α} , InL_{α}), FeS (FeK_{α}), ZnS (ZnK_{α} , SK_{α}), GeS (GeK_{α}), ZnSe (SeL_{α}). Диаметр зонда \sim 2 мкм.

Результаты 15 рентгеноспектральных микроанализов (табл. 2) показали незначительные колебания содержаний основных элементов (мас. %, в скобках — средние содержания): Cd 18.86—21.31 (19.98), In 48.33—50.45 (49.51), S 27.11—27.94 (27.53) и примесей Fe 1.01—2.42 (1.71), Zn 0.23—1.26 (0.77), Ge 0.00—1.19 (0.29), Se 0.00—0.08 (0.04). Эмпирическая формула, рассчитанная из среднего анализа ($Cd_{0.82}Fe_{0.14}Zn_{0.05}$)_{1.01} ($In_{1.99}Ge_{0.02}$)_{2.01}S_{3.98}, что близко к идеализированной формуле $CdIn_2S_4$.

Рентгеновские данные кадмоиндита получены в камере PKJ57.3, FeK_{α} -излучение, без фильтра. Сопоставление полученных результатов с данными по синтетическому $CdIn_2S_4$ и индиту $FeIn_2S_4$ обнаружило их значительное сходство (табл. 3). Размер кубической элементарной ячейки кадмоиндита, вычисленный по его дебаеграмме: $a=10.81\pm0.02$ Å, объем эл. ячейки V=1263.21 ų, Z=8. Пр. группа Fd3m. Меньший параметр индита $a=10.62\pm0.01$ Å (Генкин, Муравьева, 1963) по сравнению с кадмоиндитом согласуется с меньшим размером катиона Fe^{2+} . Полученные данные позволяют отнести кадмоиндит к структурному типу тиошпинелей. Рентгеновские исследования в системе $CdIn_2S_4$ — $CdIn_2Se_4$ показали, что шпинелевая структура сохраняется при замещении селеном до 31 % атомов серы (Haeuseler, 1979).

Таблица 1
Дисперсия отражения кадмоиндита
Reflectance values of cadmoindite

λ, нм	R, %	λ, нм	R, %
400	24.9	560	21.4
420	24.8	580	21.0
440	24.4	600	20.7
460	24.1	620	20.4
480	23.5	640	20.3
500	22.8	660	20.3
520	22.3	680	20.0
540	21.7	700	19.8

Таблица 2 Химический состав (мас.%) кадмоиндита Chemical composition (wt%) of cadmoindite

№ ан.	Cd	Fe	Zn	In	Ge	s	Se	Сумма	Формула (на 7 атомов)
1	19.11	2.24	0.58	49.20	0.37	27.65	0.01	99.15	$(Cd_{0.79}Fe_{0.18}Zn_{0.04})_{1.01} (In_{1.98}Ge_{0.02})_{2.00}S_{3.99}$
2	19.08	2.03	0.61	49.30	0.23	27.54	0.01	98.80	$(Cd_{0.79}Fe_{0.17}Zn_{0.04})_{1.00}$ $(In_{1.99}Ge_{0.01})_{2.00}S_{4.00}$
3	19.06	1.97	0.64	50.25	0.00	27.65	0.05	99.63	$(Cd_{0.78}Fe_{0.16}Zn_{0.05})_{0.99}In_{2.02}S_{3.99}$
4	18.86	2.28	0.45	49.29	0.00	27.94	0.04	98.85	$(Cd_{0.79}Fe_{0.19}Zn_{0.03})_{1.00}In_{1.98}S_{4.02}$
5	19.21	2.41	1.26	49.07	1.19	27.55	0.00	100.70	$(Cd_{0.79}Fe_{0.19}Zn_{0.09})_{1.06}(In_{1.95}Ge_{0.08})_{2.03}S_{3.91}$
6	19.94	2.42	0.68	50.45	0.03	27.58	0.01	101.10	$(Cd_{0.81}Fe_{0.20}Zn_{0.05})_{1.06}In_{2.01}S_{3.93}$
7	19.58	1.76	1.00	49.38	0.53	27.84	0.08	100.17	$(Cd_{0.80}Fe_{0.15}Zn_{0.07})_{1.02} (In_{1.97}Ge_{0.03})_{2.00}S_{3.98}$
8	19.38	1.56	1.06	49.99	0.34	27.20	0.04	99.57	$(Cd_{0.80}Fe_{0.13}Zn_{0.08})_{1.01} (In_{2.02}Ge_{0.02})_{2.04}S_{3.95}$
9	19.82	1.83	0.98	50.18	0.00	27.26	0.05	100.11	$(Cd_{0.82}Fe_{0.15}Zn_{0.07})_{1.04}In_{2.02}S_{3.94}$
10	20.82	1.43	0.70	49.64	0.14	27.88	0.08	100.69	$(Cd_{0.85}Fe_{0.12}Zn_{0.05})_{1.02} (In_{1.98}Ge_{0.01})_{1.99}S_{3.99}$
11	20.82	1.15	0.74	49.62	0.64	27.26	0.02	100.24	$(Cd_{0.86}Fe_{0.10}Zn_{0.05})_{1.01} (In_{2.01}Ge_{0.04})_{2.05}S_{3.94}$
12	20.84	1.18	0.87	48.33	0.29	27.48	0.06	99.04	$(Cd_{0.86}Fe_{0.10}Zn_{0.06})_{1.02} (In_{1.96}Ge_{0.02})_{1.98}S_{4.00}$
13	21.31	1.05	0.73	49.14	0.65	27.29	0.02	100.18	$(Cd_{0.88}Fe_{0.09}Zn_{0.05})_{1.02} (In_{1.99}Ge_{0.04})_{2.03}S_{3.95}$
14	20.93	1.01	0.23	49.24	0.00	27.11	0.07	98.59	$(Cd_{0.88}Fe_{0.09}Zn_{0.02})_{0.99}In_{2.02}S_{3.99}$
15	20.97	1.39	0.98	49.57	0.01	27.74	0.02	100.68	$(Cd_{0.86}Fe_{0.11}Zn_{0.07})_{1.04}In_{1.98}S_{3.98}$
Среднее	19.98	1.71	0.77	49.51	0.29	27.53	0.04	99.83	$(Cd_{0.82}Fe_{0.14}Zn_{0.05})_{1.01} (In_{1.99}Ge_{0.02})_{2.01}S_{3.98}$
Teop.	23.90	-	l –	48.83	-	27.27	l —	100.00	CdIn ₂ S ₄

Таблица 3
Результаты расчета рентгенограммы кадмонндита, синтетического соединения CdIn₂S₄
и индита

X-ray powder diffraction data of cadmoindite, synthetic CdIn₂S₄ and indite

	Кадмо	оиндит		CdIn ₂ S ₄ , синт. (ASTM № 27-60)		Индит (Генкин, Муравьева, 1963)	
I _{изм}	<i>d</i> _{изм} , Å	<i>d</i> выч, Å	hki	I	d, Å	I	<i>d</i> выч, Å
		6.241	111	16	6.26		
3	4.66		210				
4	3.87	3.822	220	40	3.834	5	3.755
10	3.27	3.259	311	100	3.270	10	3.20
		3.121	222	8	3.131		
6	2.70	2.703	400	25	2.712	4	2.644
		2.480	331				
		2.207	422	14	2.213	4	2.17
8	2.07	2.080	511, 333	40	2.087	7	2.044
9 1.91	1.91	1.911	440	50	1.916	9	1.877
		1.827	531	2	1.833	1	1.795
		1.802	442				
		1.709	620	4	1.715	2	1.679
5	1.65	1.649	533	12	1.654	3	1.619
		1.630	622	4	1.635	_	
5	1.56	1.560	444	4	1.565	2	1.533
		1.514	711, 551	2	1.519	_	
3	1.45	1.445	642	4	1.450	3	1.419
	1.41	1.407	731, 553	16	1.412	5	1.383
_	1	1.351	800	6	1.355	5 3	1.32
		1.321	733	•			1
	•	1.311	644				
		1.274	660, 822	2	1.278	2	1.253
7	1.246	1.248	751, 555	8	1.252	5	1.226
7 1.210	1.2.0	1.240	662	2	1.244		1.22
		1.209	840	2 4	1.212	1	1.187
	1	1.187	753, 911		1.212	1	1
	1.179	842			1		
		1.152	664				
6	1.136	1.133	931			4	1.113
9	1.107	1.103	844			8	1.084
	1.107	1.086	771, 755			ļ	1.00
4	1.06	1.060	10.2.0, 862			3	1.042
8	1.045	1.045	951, 773			7	1.027
J		•	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	14	1 0 1 5 3	1	
$a = 10.81 \pm 0.02 \text{ Å}$			a = 10.845 Å		$a = 10.62 \pm 0.01 \text{ Å}$		
$V = 1263.2 \text{ Å}^3$			V = 1275.6 Å ³ Камера Гинье		V= 1197.8 Å ³ РКД 57.3		
РКД 57.3							
$\mathrm{Fe}\mathit{K}_{\alpha}$ -изл.				CuK	α-изл.	$Fe K_{\alpha}$ -изл.	

обсуждение

Условия в местах отбора указывают на образование кадмоиндита из высокотемпературной газовой фазы. По данным С. В. Чуракова и соавторов (2000), моделировавших эволюцию состава фумарольных газов вулкана Кудрявый, индий во всем интервале температур переносится в виде хлоридов, причем при снижении температуры смена преобладающих форм происходит в ряду InCl— $InCl_2$ — $InCl_3$. Кадмий при высоких температурах переносится в виде нейтральной частицы Cd^0 , которая при 550 °C меняется на $CdCl_2$. Принимая во внимание температуру, измеренную на выходе фума-

рол, можно предположить, что кадмоиндит образуется в результате разложения хлоридов кадмия и индия при понижении температуры. В сходных условиях методом газового транспорта металлов в форме галогенидов при температуре 700—800 °C проводится синтез кристаллов $CdIn_2S_4$ (Nitsche, 1960; Шефер, 1964; Tafreshi e. a., 1996). Более низкая температура кристаллизации кадмоиндита, чем в упомянутых опытах, связана, вероятно, со сложностью состава фумарольного газа.

Искусственные халькогениды индия и кадмия, в том числе и синтетический $CdIn_2S_4$, хорошо изучены в связи с их интересными физическими свойствами (Rehwald, 1967; Aresti, Congiu, 1973; Sato e. a., 1977) и широким использованием в электротехнике и микроэлектронике. В природе эти элементы относятся к рассеянным в земной коре, их минералы редки. Обнаружение в фумарольных продуктах кадмоиндита, кудрявита (Cd,Pb) Bi_2S_4 (Chaplygin e. a., в печати), гринокита, дисульфида рения и других минералов редких и рассеянных элементов позволяет предполагать новый тип редкометалльных сульфидных руд, формирующихся в условиях высокой температуры и низкого давления, а также побуждает к детализации геохимической эволюции редких элементов.

Минерал и название утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (№ 2003-042). Типовой материал передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (№ 317/1).

Авторы выражают благодарность В. А. Рассулову (ВИМС) за содействие в съемке спектров отражения, И. С. Наумовой (ВИМС) за съемку рентгенограмм и Н. Д. Самотоину за консультации. Авторы признательны Ю. Г. Сафонову за постоянное внимание и поддержку данных исследований.

Список литературы

Генкин А. Д., Муравьева И. В. Индит и джалиндит — новые минералы индия // ЗВМО. **1963.** Вып. 4. С. 445

Горшков Г. С. Вулканизм Курильской дуги. М.: Наука, 1967. 288 с.

Данченко В. Я. Редкие металлы в рудах Курильских островов. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, **1999.** 89 с.

Иванов В. В., Юшко-Захарова О. Е., Борисенко Л. Ф., Овчинников Л. Н. Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. М.: Недра, **1989.** 462 с.

Коваленкер В. А., Лапутина И. П., Знаменский В. С., Зотов И. А. Индиевая минерализация Большой Курильской островной дуги // Геол. рудн. местор. 1993. Т. 35. № 6. С. 547—552.

Чураков С. В., Ткаченко С. И., Коржинский М. А., Бочарников Р. Е., Шмулович К. И. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва // Геохимия. 2000. № 5. С. 485—501.

Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, **1964.** 191 с.

Aresti A., Congiu A. Transport properties of CdIn₂S₄ single crystals // Phys. Stat. Sol. (a) 1973. Vol. 16.

Chaplygin I. V., Mozgova N. N., Bryzgalov I. A., Makovicky E., Balic-Zunic T., Magazina L. O., Kuznetsova O. Yu., Safonov Yu. G. Kudriavite (Cd,Pb)Bi₂S₄, a new mineral species from Kudriavy volcano, Iturup Island, Kuriles // Canad. Miner. (in press).

Haeuseler H. X-ray investigations in the system CdIn₂S₄—CdIn₂Se₄ // J. Solid State Chem. **1979.** Vol. 29. P. 121—123.

Nitsche R. The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions # J. Phys. Chem. Solid State. 1960. Vol. 17. P. 163.

Rehwald W. Band Structure of Spinel-Type Semiconductors // Phys. Rev. 1967. N 155. P. 861—868. Sato K., Yokoyama Y., Tsushima T. Photoconductivity and photoluminescence spectra of CdIn₂S₄: Cr //

J. Phys. Soc. Jpn. 1977. Vol. 42. P. 559—563.

Tafreshi M. J., Balakrishnan K., Kumar J., Dhanasekaran R., Attolini G. Study on the crystallization and mechanical behaviour of CdIn₂S₄ single crystals // Ind. J. Pure Appl. Phys. 1996. Vol. 34. P. 18—21.

Поступила в редакцию 31 марта 2004 г.