

УДК 549 : [546.56+546.86]

Х. СОРЕНСЕН, Е. И. СЕМЕНОВ, М. С. БЕЗСМЕРТНАЯ
и Е. В. ХАЛЕЗОВА

КУПРОСТИБИТ — НОВОЕ ПРИРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ МЕДИ И СУРЬМЫ¹

Во время полевых работ в Южной Гренландии летом 1964 г. Е. И. Семеновым и Х. Соренсеном был обнаружен рудный минерал. Детальное изучение, произведенное в основном М. С. Безсмертной, показало, что этот минерал является новым соединением меди и сурьмы, получившим рациональное название купростибит (cuprostibite).

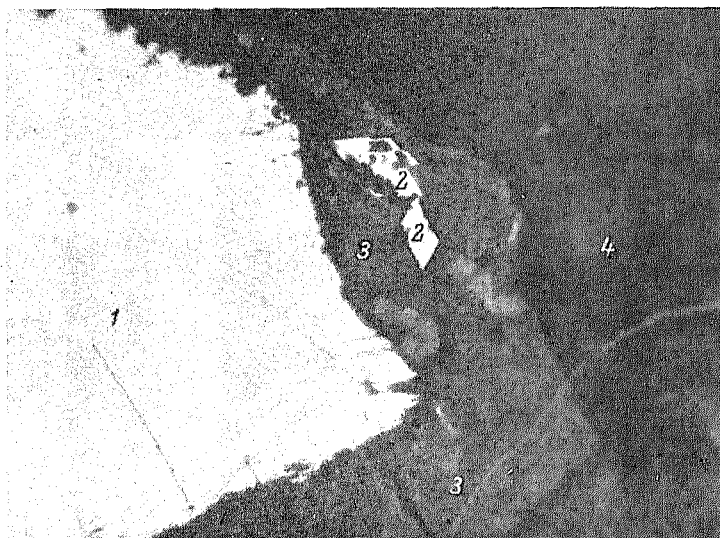


Рис. 1. Купростибит (1) и леллингит (2) в массе порошковатых охр (3) в кварце (4). Увел. 500, свет белый, в воздухе.

Купростибит встречен в щелочном массиве Илимаусак, на северном склоне горы Накалак, в уссингитовой жиле, секущей материнские содалитовые сиениты и люавриты. (Семенов, 1969). Кроме уссингита, в жиле обнаружены эпистолит, чкаловит, в ничтожных количествах леллингит, халькопирит, халькоталлит (Семенов и др., 1967), серебряные минералы. В изучавшемся штуфе наблюдались натечные корочки, примазки и по рыхловатые охры зеленого, оранжевого и ярко-красного цвета с реликтам и первичных минералов (рис. 1, 2, 3, 4). Купростибит образует в штуфе плотные мелкозернистые агрегаты до 1.5 мм в поперечнике не-

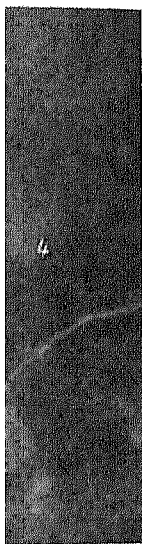
¹ Повторно рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 22 мая 1969 г.

УДК 549 : [546.56+546.86]

ЕРТНАЯ

СОЕДИНЕНИЕ

том 1964 г. Е. И. Се-
минерал. Детальное
тпой, показало, что
сурьмы, получившим



вожатых охр (з)
оодухе.

маусак, на северном
ней материнские со-
Кроме уссингита,
ных количествах лел-
, 1967), серебряные
мные корочки, при-
ярко-красного цвета
уцпростибит образует
м и поперечнике пе-

ию Комиссией по новым
1969 г.

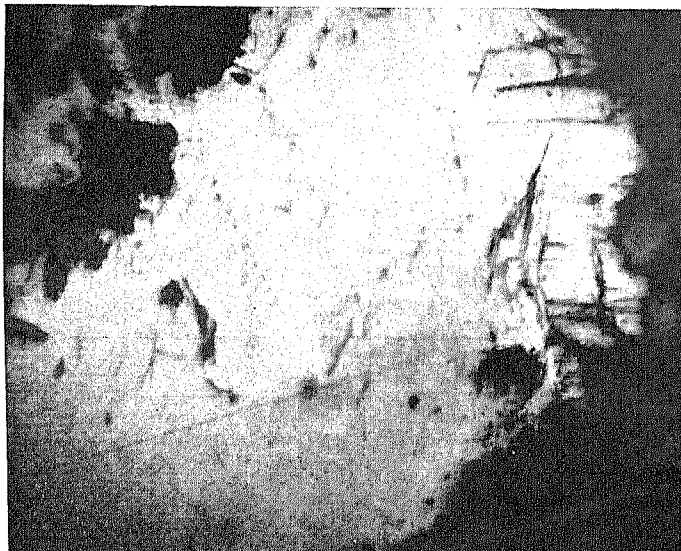


Рис. 2. То же включение купростибита в зеленом монохроматическом свете. Заметны двуотражение, пластинчатые двойники в двух направлениях и следы спайности по краям выделения. Увел. 760, в иммерсии.

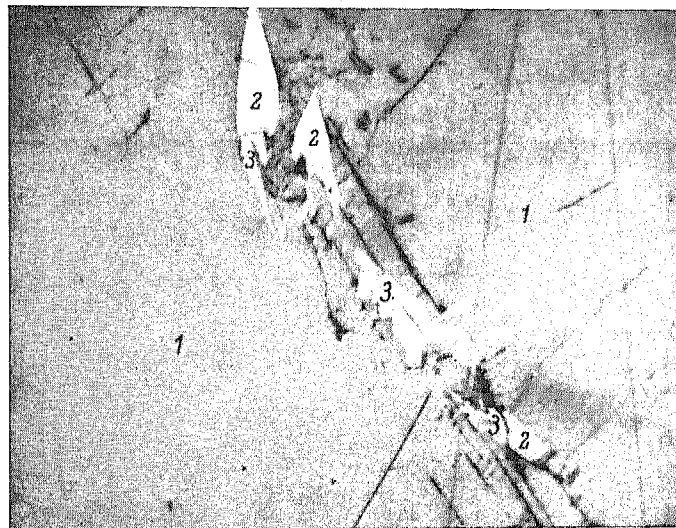


Рис. 3. Купростибит (1) с включениями леллингита (2) и халькокоприта (3). Увел. 500, свет белый, в иммерсии.

прозрачных зерен черного, на свежем изломе стально-серого цвета с отчетливым фиолетово-красноватым оттенком. Блеск сильный металлический, излом неровный. Иногда обнаруживается спайность в одном направлении, которой отвечает неясно выраженная таблитчатость.

Состав минерала из-за недостатка материала определялся с помощью рентгеновского микрозонда «Камека» в ЦНИИЧЕРМЕТе (аналитик С. Б. Масленков). Были выполнены три определения, показавших близко совпадающие результаты. В пересчете на весовые и атомные проценты результаты анализов приведены в табл. 1.



Рис. 4. Купростибит (1) с включениями порфиробластов ромбического сечения леллингита (2) и сурьмянистого серебра (3). В процессе гипергенного замещения по сурьмянистому серебру образуется пористый агрегат самородного серебра (4) и порошокватые сурьмяные охры (5). Увел. 750, свет зеленый, в иммерсии.

Проведенный в лаборатории ИМГРЭ (аналитик Д. К. Щербачев) качественный спектральный анализ микрозерен минерала подтвердил высокие содержания Cu, Sb и обнаружили следы Ag, Bi, Fe.

Содержание серебра и серы в анализах не было устойчивым. Очевидно, эти элементы представляют механическую примесь за счет субмикроскопических включений минералов серебра и леллингита, систематически обнаруживаемых в купростибите при микроскопических исследованиях (рис. 3, 4). Висмут и железо обнаружены только спектральным анализом, локальность которого ниже рентгеновского микрозондирования, и в пробу могли попасть гипергенные охры, пленки которых встречаются в образце. Таллий не был обнаружен спектрально, но примерно в равных количествах (3.0—3.5 вес. %) содержался во всех трех анализах, выполненных микро-

Таблица 1
Состав купростибита и известных минералов в системе Cu—Sb—S

Компоненты	Купростибит			Горсфорд- дит Cu ₅ Sb (в вес. %)	Тетраэдр- рит Cu ₄ Sb ₄ S ₃ (в вес. %)	Фаматин- нит Cu ₃ SbS ₄ (в вес. %)	Халько- стибит CuSbS ₂ (в вес. %)
	Результаты анализа (в вес. %)						
	пределы колебаний	среднее	атомное количество				
Cu	43—55	53.3	0.839	72.58	45.77	43.27	25.64
Sb	41—45	42.0	0.345	27.42	29.22	27.63	48.45
Tl	3.0—3.5	3.5	0.017	—	—	—	—
Ag	0.0—0.2	0.1	0.001	—	Сл.	—	—
S	0.27—2.0	1.1	0.034	—	25.01	29.10	25.29

Таблица 2
Межплоскостные расстояния природного купростибита и синтетического соединения Cu₂Sb

hkl	Купростибит *			Cu ₂ Sb **	
	d _{экспер.} (в Å)	d _{вычисл.} (в Å)	l	d (в Å)	l
0, 11	3.33	3.35	2	3.32	} Сл.
002	3.04	3.05	1	3.05	
110	2.82	2.82	4	2.83	} Ср.
111	2.56	2.56	5	2.57	
012	2.42	2.42	1	2.43	Сл.
112	2.07	2.07	10	2.07	Сильн.
003	2.03	2.03	1	2.04	Сл.
200	1.993	1.995	4	2.00	Сильн.
211	1.712	1.713	1	1.719	} Ср.
022	1.671	1.669	2	1.675	
113	1.645	1.648	1	1.655	} Сл.
212	1.541	1.540	1	1.547	
004	1.521	1.522	1	1.527	Ср.
014	1.424	1.423	3	1.428	Сильн.
220	1.409	1.411	2	1.415	Ср.
213, 114	1.339	1.340	1	1.345	} Сл.
031	1.300	1.299	1	1.303	
222	1.280	1.280	1	1.283	
310	1.263	1.262	1	1.266	
311	1.236	1.236	1	1.239	
005, 032	1.220	1.219	1	1.221	О. сл.
024	1.210	1.211	1	1.213	Ср.
015, 312	1.167	1.166	4	1.168	Сильн.
223, 214	1.158	1.158	1	1.161	Ср.
115	1.118	1.118	2	—	—
321	1.089	1.089	1	1.091	} Сл.
313	1.073	1.072	1	1.074	
322	1.041	1.040	1	1.042	
224	1.035	1.035	1	1.037	
400	0.999	0.998	1	1.000	Ср.
016	0.985	0.984	1	0.986	Сл.

* Условия съемки: Cu-излучение, Ni-фильтр, 2R=114 мм.

** Данные заимствованы из работы Westgren и др., 1929. В работе приведены sin θ; d вычислены Е. Б. Халезовой.

зондом. Возможно, таллий входит в состав минерала как изоморфная примесь.

Таким образом, из данных анализов следует, что встреченный в массиве Илимаусак медносурьмяный минерал не имеет аналогов среди известных природных соединений Cu-Sb и Cu-Sb-S . Искусственные соединения составов Cu_2Sb , Cu_3Sb , $\text{Cu}_{3.3}\text{Sb}$, $\text{Cu}_{4.5}\text{Sb}$, $\text{Cu}_{5.5}\text{Sb}$ описывались в литературе (Westgren и др., 1929; Günzel, Schubert, 1958).

Рентгенографическое исследование купростибита было проведено Е. Б. Халезовой. Для получения рентгенограммы его зерна прочерчивались под микроскопом стальной иглой, и образующийся порошок закатывался в шарик из полимера. Съемка производилась в камере РКУ-114 (λ Cu, Ni-фильтр). Поправки вводились по NaCl. Сравнение межплоскостных расстояний купростибита и искусственного тетрагонального соединения Cu_2Sb (Westgren и др., 1929) обнаружило практическую идентичность этих соединений (табл. 2). Все отражения купростибита хорошо проиндифицировались в тетрагональной ячейке. В отличие от Cu_2Sb у минерала наблюдается отражение 115 ($d=1.118$, $I=2$); для соединения Cu_2Sb это отражение в литературе не приводится.

Рассчитанные параметры элементарной ячейки купростибита близки к таковым у Cu_2Sb (табл. 3).

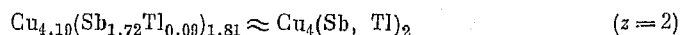
Примечание. Параметры Cu_2Sb приведены (Westgren и др., 1929) в кХ, в Å пересчитаны Е. Б. Халезовой.

Соединение Cu_3Sb имеет ромбическую сингонию и так же, как другие соединения системы Cu-Sb , совершенно отличную от купростибита дебаеграмму.

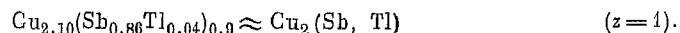
Идентичность рентгеновских картин купростибита и искусственного соединения Cu_2Sb позволяет предполагать, что природное и искусственное соединения имеют аналогичные химические формулы.

В природном соединении, помимо меди и сурьмы, присутствует также Tl (табл. 1). Наиболее вероятно, что таллий представляет в купростибите изоморфную примесь к сурьме, тем более что известны минералы халькоталлит Cu_3TlS_2 и халькостибит CuSbS_2 , в которых, судя по аналогии формул, Tl как будто бы играет роль сурьмы. Радиус иона Sb^{3+} (0.90) близок радиусу иона Tl^{3+} (0.95). По аналогии с искусственным соединением Cu_2Sb (Westgren и др., 1929) число формульных единиц, приходящихся на ячейку купростибита, равно двум.

Исходя из формулы Cu_4Sb_2 получаем (табл. 1), что сумма всех ионов (за исключением Ag и S) равна $839+345+17=1201$; полагая ее равной 6, получаем делитель 200.1 и коэффициенты в формуле



или



Незначительный избыток меди и недостаток сурьмы в рассчитанной по анализу формуле купростибита $\text{Cu}_{2.1}\text{Sb}_{0.9}$ против искусственного соединения Cu_2Sb объясняется, очевидно, тем, что при работе с микронзондом в результаты анализа вносилась систематическая погрешность за счет использования в качестве эталонов металлов, а не природных соединений, в которых анализируемые элементы имеют иной тип связи. Удельный вес минерала не мог быть определен экспериментально из-за недостатка

материала. Теоретический удельный вес можно вычислить по выражению (Неу, 1939)

$$d_T V \Sigma q_i = 1.66 S \Sigma Q_{\text{теор.}}$$

где d_T — теоретический удельный вес, V — объем элементарной ячейки, Σq_i — сумма атомных количеств ионов, S — сумма весовых процентов компонентов (по анализу), Q — количество ионов (атомов).

$$d_T = \frac{1.66 \cdot S \cdot \Sigma Q_{\text{теор.}}}{V \cdot \Sigma q_i} = \frac{1.66 \cdot 98.88 \cdot 6}{97.6 \cdot 1.201} = 8.42.$$

Таким образом, вычисленный $d_T = 8.42$ г/см³. Казалось бы, что удельный вес купростибита, в состав которого входит тяжелый таллий, должен быть несколько выше, чем удельный вес синтетического Cu_2Sb . В нашем случае получилось наоборот: вычисленный нами удельный вес 8.42 г/см³ занижен по сравнению с таковым у синтетического Cu_2Sb — 8.45 (Westgen и др., 1929). Очевидно, это связано с неточностями анализа, выполненного с помощью рентгеновского микроанализатора.

Под микроскопом в отраженном белом свете купростибит отчетливо фиолетово-розоватый, отражательная способность высокая, эффекты анизотропии в скрещенных николях сильные цветные, двуотражение заметно в воздухе: светлые сечения кремово-белые, темные — розовато-фиолетовые. Значения показателей отражения купростибита измерялись по спектру на приборах ПООС-1 и ПИОР (лаборатория ИГЭМа) для двух направлений визуально наиболее сильно двуотражающего сечения. Результаты измерения сообщаются в табл. 4, 5 и в графической интерпретации на рис. 5.

В табл. 5 приведены величины R , полученные после графического сглаживания по методу Волюнского (Волюнский, 1966) фактических материалов измерения, и вычисленные по этим данным значения силы двуотражения ($\Delta R_{\text{отн.}}$). Величина двуотражения купростибита испытывает сильную дисперсию с изменением оптического знака. В области 440—637 нм купростибит оптически положительный, при 637 нм изотропен, в области 637—740 нм оптически отрицательный.

Форма сечений купростибита неправильная. В двух направлениях, ориентированных косо к спайности, наблюдались пластинчатые двойники (рис. 2). Минерал мягкий, легко чертится стальной иглой. Твердость по микровдавливанию (при нагрузке 50 г) 220 кГ/мм² (измерения С. И. Лебедевой). Внутренних рефлексов нет.

По всем охарактеризованным оптическим свойствам исследуемый минерал значительно отличается от известных природных соединений Cu—Sb—S : горсфордита, тетраэдрита, фаматинита, халькостибита. Диагностические признаки минералов, наблюдаемые в полированных шлифах, сопоставлены в табл. 6. Поскольку горсфордит отсутствует в нашей коллекции, для него сообщаются данные, приведенные в справочнике И. С. Волюнского (1949).

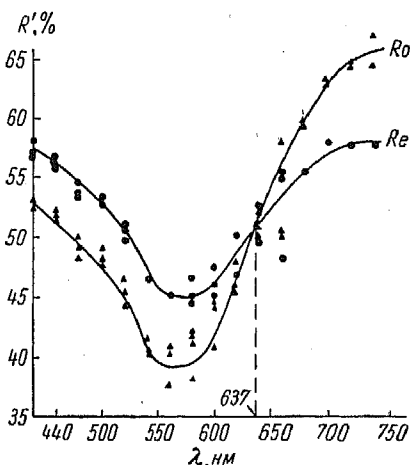


Рис. 5. Кривые дисперсии главных показателей отражения (R_e , R_o) купростибита в воздухе. Фактические данные измерений показаны точками (R_e) и треугольниками (R_o).

Таблица 4

Результаты измерения главных показателей отражения (R_e , R_o) купростибита в воздухе, в интервале спектра λ 440—740 нм

Направление в кристалле (в %)	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740	Измерительный прибор	
R_e	57.2	56.6	53.3	52.6	49.5	47.1	45.0	44.5	45.1	47.0	49.7	48.2	55.5	58.0	57.6	57.5	ПИОР ПООС-1	
	58.1	56.5	54.6	53.3	51.0	46.5	—	46.5	47.4	50.0	52.5	55.5	—	—	—	—		}
	57.0	55.8	53.5	53.2	50.8	—	—	45.0	46.0	50.0	52.5	55.0	—	—	—	—		
R_o	51.5	52.3	48.3	47.7	44.2	40.2	37.7	38.1	40.7	45.3	50.1	50.0	59.4	62.8	64.3	64.3	ПИОР ПООС-1	
	52.6	51.9	49.0	48.2	45.4	41.5	40.2	42.2	45.5	46.0	50.9	50.5	59.8	63.3	64.5	66.8		}
	52.5	51.5	50.0	49.0	46.5	40.5	40.9	41.0	44.0	48.0	52.0	56.0	—	—	—	—		
	—	51.5	50.0	49.0	46.5	40.5	49.9	41.8	44.5	47.2	51.2	58.0	—	—	—	—		—

Примечание. Условия измерения: об. 21×0.4; поляризатор установлен в положение, при котором плоскость колебаний поляризованного света параллельна плоскости падения света; фотометрируемая площадь 10 мм, микроспектральная чистота света 12 нм. На установке ПИОР (аналитик Л. Н. Вельсов) эталон кремний, аттестованный в НФЛ (Англия); на установке ПООС (аналитик В. Е. Клейнбок) эталон алмаз. Прочеркнуты графы, для которых сведения отсутствуют.

Таблица 5

Значения главных показателей отражения (R_e , R_o) и силы двуотражения купростибита в воздухе, в интервале спектра λ 440—740 нм

Направление в кристалле	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740
R_e (в %)	57.5	56.3	54.5	52.7	50.6	47.2	45.2	45.1	46.3	48.5	50.9	53.5	55.5	56.7	57.4	57.5
R_o (в %)	52.8	51.2	49.4	47.4	44.8	40.5	39.1	39.5	42.0	46.0	50.9	56.0	60.0	62.8	64.5	65.3
$\Delta R_{отв.}$ (в долях единицы)	0.08	0.09	0.09	0.10	0.11	0.14	0.13	0.12	0.09	0.05	0.00	0.04	0.07	0.10	0.11	0.12

Название минерала	4000		4500		5000		5500		6000		6500		7000	
	К	А	К	А	К	А	К	А	К	А	К	А	К	А
Купростибит	57.3	65.3	57.4	64.5	56.7	62.8	55.5	60.0	53.5	58.0	50.0	54.9	48.5	48.0
Госфордит	57.4	64.5	56.7	62.8	55.5	60.0	53.5	58.0	50.0	54.9	48.5	48.0	48.5	48.0
Халькостибит	57.4	64.5	56.7	62.8	55.5	60.0	53.5	58.0	50.0	54.9	48.5	48.0	48.5	48.0
Тетраэдрит	57.4	64.5	56.7	62.8	55.5	60.0	53.5	58.0	50.0	54.9	48.5	48.0	48.5	48.0
Фаматинит	57.4	64.5	56.7	62.8	55.5	60.0	53.5	58.0	50.0	54.9	48.5	48.0	48.5	48.0

Под микроскопом в купростибите были обнаружены редкие включения размером 0.1 мм леллингита (преобладает), халькопирита, аргентита, серебра самородного и сурьмянистого («анимикита»). Возможно, некоторые из них имеют гипергенное происхождение.

Состав леллингита, так же как купростибита, определялся микроспектрально и на электронном микронзонде.

Встречается леллингит преимущественно в форме изолированных идиоморфных (призматических, ромбических) вкрапленников и зернистых сростков. В последних собственные формы кристаллов также обычно обнаруживаются в краевых частях выделений.

Леллингит выделялся позже купростибита. В зоне гипергенеза леллингит более устойчив и нередко сохраняется в слабо измененном виде даже в массе охр (рис. 1).

Сурьмянистое серебро образует включения в купростибите, часто располагающиеся в непосредственном контакте с леллингитом. Размер включений 0.1 мм и меньше.

Аргентит или полибазит определены условно, по совокупности оптических диагностических признаков в отраженном свете. Размер включений — сотые доли миллиметра. Включения имеют изометричную форму, очень низкий рельеф, зеленоватый цвет и (по визуальному определению в желтом свете) отражательную способность едва заметно ниже *R* купростибита. Эффектов анизотропии не обнаружено; внутренних рефлексов нет.

Развитие диагностированных минералов в гидротермальных дериватах нефелин-содалитовых сиенитов Илимаусака указывает на существенное обогащение этих дериватов целым рядом халькофильных элементов, считавшихся ранее нехарактерными для щелочных массивов: Cu, Ag, Tl, As, Sb и др.

Таблица 6

Значения твердости по микровдавливанию и оптические диагностические признаки в отраженном свете минералов, принадлежащих системе Cu—Sb—S

Названия минералов	Твердость по вдавливанию (в кг/мм ²)		R (в %) при 589 нм	Цвет в белом свете	Отношение к поляризованному свету		Внутренние рефлексы
	Бови, Тейлор, 1959	Джонинг, Мильман, 1967			измерения С. И. Лебедевой	AR отл.	
Купростибит	Не определялась	220	45.6; 40.5	Насыщенный сиренево-розоватый	0.10	Сильные	Нет
Госфордит	264—285	193—266	58 (условно)	Бесцветный	Не изучено	Не изучено	Нет
Халькостибит	325—367	Не определялась	38.1	»	Слабое	Отчетливые	Нет
Тетраэдрит	333—397	329—410	33.3	Коричневый	Изоотропен	Изоотропен	Красные в иммерсии
Фаматинит	333—397	329—410	29.6, 24.9	Розоватый	0.20	Сильные	Нет

Примечание. Отражательная способность измерлась на приборах: купростибита — на ПООС-1, халькостибита — на «Яшме», тетраэдрита и фаматинита — на ОКФ-1; для госфордита приведены данные из справочника И. С. Бойковского (1949).

Литература

- Бовн С. Х. У., К. Тейлор. (1959). Определитель рудных минералов. В сб.: Геол. атомн. сырья. Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР.
- Волынский И. С. (1949). Определение рудных минералов под микроскопом, т. 3. Гостехиздат.
- Волынский И. С. (1966). Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1. Изд. «Недра».
- Джоннг Б., А. Мильман. (1967). Микротвердость и деформации рудных минералов. Новое в зарубежных исследованиях по рудной микроскопии. Ротапринт ИМГРЭ.
- Семенов Е. И. (1969). Минералогия щелочного массива Илимаусак. Изд. «Наука».
- Cünzel E., K. Schubert. (1958). Strukturuntersuchungen im System Kupfer—Antimon Zeitschrift für Metallkunde, Band 49. Heft 1.
- Hey M. H. (1939). On the presentation of chemical analyses of minerals. Miner. Mag., v. 25, № 166.
- Семенов Е. И., Н. Соренсен, М. С. Безмертная, Л. Е. Новогосова. (1967). Chalecothallite — a new sulphide of copper and thallium from the Pimaussa alkaline intrusion, south Greenland. Medde. om Grønland.
- Westgren A., G. Hägg, S. Eriksson. (1929). Röntgenanalyse der Systeme Kupfer—Antimon und Silber—Antimon. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abt. B, Band 3, Heft 6.