

2. Buick R. Carbonaceous filaments from North Pole, Western Australia: are they fossil bacteria in archaean stromatolites?//Precambrian res. 1984. Vol. 24. P. 157—172.
3. Buick R., Dunlop J. S. Evaporitic sediments of Early Archaean age from the Warrawooma group, North Pole, Western Australia//Sedimentology. 1990. Vol. 37. P. 247—277.
4. Christie-Blick N., Borch C. C., Dibona P. A. Working hypothesis for the origin of the Wonoka canyon (neoproterozoic), South Australia//Amer. J. Sci. 1990. Vol. 290-A. P. 295—332.
5. Hardie L. A. Ancient carbonate tidal-flat deposits//Quaternary Colorado School of Mines. 1986. Vol. 81. N 1. P. 37—57.
6. Kreisa R., Moiola R. Sigmoidal tidal bundles and other tide-generated sedimentary structures of the Curtis formation, Utah//Bull. Geol. Soc. Amer. 1986. Vol. 97, N 4. P. 381—387.
7. Kuecher G. J., Woodland B. G., Broadhurst F. M. Evidence of deposition from individual tides and of tidal cycles from the Francis Creek Shale (Pennsylvanian), North-eastern Illinois//Sedimentary Geology. 1990. Vol. 68. P. 211—221.
8. Lash G. G. Sedimentology and possible paleoceanographic significance of mudstone turbidites and associated deposits of the Pen Arghyl member, Martinsburg formation (upper ordovician, Eastern Pennsylvania)//Sedimentary Geology. 1989. Vol. 54. P. 113—135.
9. Roep Th. B. Neap-spring cycles in a subrecent tidal channel fill of Schoorlдам, North-western Netherland//Sedimentary Geology. 1991. Vol. 71. P. 213—230.
10. Schidlo wski M. A. 3.800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks//Nature. 1988. Vol. 333. P. 313—318.
11. Spaletti L. A., Cingolani C. A., Varela R., Cuerva A. L. Sediment gravity flow deposits of an ordovician deep-sea fan system (Western Precordillera, Argentina)//Sedimentary Geology. 1989. Vol. 61. 287—301.
12. Williams G. E. Precambrian tidal sedimentary cycles and Earth's paleorotation//Eos. 1989. Vol. 3. P. 33—41.

Поступила в редакцию
25.02.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 4, ГЕОЛОГИЯ. 1992. № 6

УДК 549.361

Э. М. Спиридонов, В. М. Качаловская, В. В. Ковачев, Л. Я. Крапива

ГЕРМАНОКОЛУСИТ $Cu_{26}V_2(Ge, As)_6S_{32}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ*

Основные минералы-носители германия в эндогенных сульфидных рудах — минералы группы колусита, реньерит («оранжборнит») и германит. В минералах группы колусита $Cu_{26}V_2(As, Sn, Sb..)_6S_{32}$ наличие значительных количеств Ge установлено в [2, 3, 6, 14]; колуситы в отраженном свете желтоватые, для их спектров отражения характерен максимум в желтой области [8, 13, 14]; корректная пр. гр. колуситов $P\bar{4}3m$ [11]. Открытый ранее других Ge-содержащих сульфидов германит в отраженном свете имеет насыщенную сиренево-розовую окраску, характерный профиль спектров отражения с широким минимумом в желто-зеленой области [1, 13]; химический состав германита довольно устойчив и отвечает $Cu_{22}(Cu, Fe, Zn)_6(Ge, As)_6S_{32}$ [7], характерны примеси Ga, W, Mo и отсутствие V; корректная пр. гр. германита $P\bar{4}3n$ [15]. Наиболее известны образцы руд Цумеба, где в матрице розового германита находятся участки желтого цвета. Это так называемый германит-3, иначе, «желтый германит» Л. А. Логиновой [1]. Термин «желтый германит» стал широко использоваться; после обнаружения V такие «германиты» стали именовать «ванадиевыми» или

* Минерал (№ 91-044) и его название утверждены Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 8 января 1992 г.

«ванадиево-мышьяковистыми» («вагеарсит») [4, 5, 9, 10, 12 и др.]. Дальнейшими исследованиями установлено, что по составу, оптическим свойствам, рентгенограммам, твердости «желтый германит» отвечает Ge-содержащему колуситу [2, 3, 6—8]. Минералы промежуточного состава между германитом и колуситом не обнаружены [7]. Ошибочность отнесения желтых Cu—V—Ge—As сульфидов к германиту очевидна.

В колуситах первая позиция почти полностью занята Cu, вторая (особая по [14]) — V, четвертая — S. Минералы группы разделяются по преобладающему компоненту в третьей кристаллохимической позиции:

As_{ф.е.} > Sn, или Sb, или Ge-колусит (арсеноколусит) $Cu_{26}V_2As_6S_{32}$;

Sn_{ф.е.} > As, или Sb, или Ge-некрасовит (станноколусит) $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$;

Sb_{ф.е.} > Sn, или As, или Ge-стибиоколусит $Cu_{26}V_2Sb_6S_{32}$;

Ge_{ф.е.} > As, или Sn, или Sb-германоколусит $Cu_{26}V_2Ge_6S_{32}$.

Германистые колуситы распространены среди поздней борнит-теннантитовой (часто золото- или серебросодержащей) минерализации колчеданно-полиметаллических и барит-полиметаллических месторождений: широко — германистый арсеноколусит, менее — германоколусит. На месторождениях Уруп (Северный Кавказ) и Майкаини (Северо-Восточный Казахстан) германоколусит находится в теннантит-сфалерит-борнитовых рудах, содержащих галенит, энаргит, люционит, халькозин, реньерит, станноидит, моусонит, бетехтинит, сульфиды и теллуриды серебра. В Урупе германоколусит образует овальные и изометричные выделения размером 1—80, чаще 10—30 микронов среди борнита, реже в теннантите, сфалерите, барите, микровростки в пирите; германоколусит почти повсеместно окружен каймой реньерита и/или моусонита. В Майкаине германоколусит образует мелкие 0,1—40 микронов овальные и удлиненные выделения и кристаллы в борните, менее — в сфалерите, реже — в теннантите и галените, часто — на контакте борнита, теннантита и барита или борнита, сфалерита и барита, значительно реже — среди халькозина, графических сростаний халькозина: галенита, люционита, штроейерита, стефанита, халькопирита. Германоколусит обычно окружен тонкими реакционными каймами моусонита, моусонита и реньерита, реньерита и халькопирита, халькопирита и халькозина. В месторождении Цумб германоколусит развит в теннантит-сфалерит-халькопиритовых рудах с обильной вкрапленностью германита, галлита, халькозина, энаргита, борнита, слагает зерна размером до 100 микронов в германите, реже — в теннантите, халькозине, борните или центральные части зональных сростаний Ge-содержащих сульфидов: германоколусит → хемуситоподобный минерал с Ge → германит. В месторождении Челопеч (Болгария) германоколусит находится в массивных сульфидных залежах в ассоциации с энаргитом, борнитом, люционитом, германитом, реньеритом, моусонитом и хемуситом.

Химический состав минерала определен с помощью электронного микроскопа Camebax (25 кВ, 15 нА), эталоны — химически анализированные железистый теннантит (для Cu, Fe, As, S), борнит (Fe, S), гессит (Ag), кобальтин (As) и гладит (Bi), синтетические ZnSe (Zn), GaAs (Ga, As), MoS₂ (Mo), WS₂ (W) и SnS₂ (Sn), чистые металлы Cu, V, Ge, Sb; аналитик Э. М. Спиридонов (табл. 1). Состав германоколусита близок к $Cu_{22}(Cu, Fe, Zn)_4V_2(Ge, As..)S_{32}$. Выделения германо-

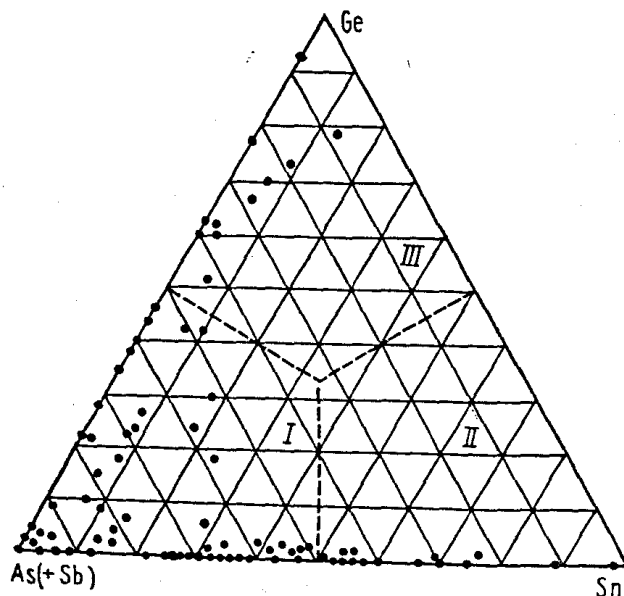
Таблица 1

Химический состав германоколусита месторождений Уруп (1), Цумеб (2), Челопеч (3)

Компонент	Химический состав					
	мас. %			формульные единицы в расчете на 66 атомов		
	1	2	3	1	2	3
Cu	49,69	49,22	48,04	24,96	24,93	24,50
Ag	0,13	0,00	0,09	0,04	—	0,03
Fe	0,47	1,56	1,54	0,27	0,90	0,89
Zn	0,91	0,15	1,28	0,44	0,07	0,64
Сумма	—	—	—	25,71	25,90	26,07
V	3,32	3,19	3,17	2,08	2,01	2,02
Ge	8,62	6,55	9,13	3,79	2,90	4,08
Ga	0,00	0,35	0,17	—	0,16	0,08
As	5,09	5,90	3,38	2,17	2,53	1,46
Sb	0,08	0,12	0,40	0,02	0,03	0,11
Sn	0,14	0,06	1,33	0,04	0,02	0,36
Mo	0,67	1,18	0,00	0,22	0,40	—
W	0,03	0,06	0,00	0,01	0,01	—
Bi	0,15	0,00	0,00	0,02	—	—
Сумма	—	—	—	6,27	6,05	6,09
S	32,10	31,97	31,05	31,95	32,09	31,39
Se	0,00	0,00	1,08	—	—	0,44
Сумма	101,40	100,31	100,66	31,95	32,09	31,83

Примечание. Cd, Te и Au не обнаружены.

колусита в Урупе, Майкаине и Челопече однородны по составу, в Цумебе нередко зональные — ядерные — части обогащены As, внешние зоны обогащены Ge, Mo, Ga. По составу ряд германоколусит — арсеноколусит непрерывный, отчетливо проявлен изоморфизм Ge—As, в меньшей степени Ge—Sn (рисунок). Германоколусит, по составу наиболее близкий к конечному члену $Cu_{26}V_2Ge_6S_{32}$ (Cu — 51,38; V — 3,17; Ge — 13,54; S — 31,91 мас. %), установлен в месторождении Цумеб.



Вариации состава германийсодержащих минералов группы колусита (I — арсеноколусит, II — станноколусит, III — германоколусит) по [2—10, 12—14 и др.]

В отраженном свете германоколусит — умеренно-низко отражающий минерал (ниже блеклых руд, выше сфалерита, германита), желтый, серовато-желтый, зеленовато-желтый, оливково-желтый, кремво-желтый, реже желтовато-кремовый с оттенком розовым до коричнево-розового, изотропный. Внутренних рефлексов нет. Спектры отражения ано-

мального типа с умеренным подъемом к красной области и пологим максимумом в желто-оранжевой, тип спектров отражения аналогичен арсеноколуситу [8, 14] и резко отличен от германита [13]. Отражение R (%) германоколусита месторождений Уруп (№ 1, табл. 1) и Цумеб (№ 2, табл. 1) в воздухе: 22,4 и 23,6 (400 нм); 22,5 и 23,8 (420); 22,7 и 24,2 (440); 23,2 и 24,8 (460); 23,8 и 25,4 (470); 24,1 и 25,8 (480); 25,5 и 27,1 (500); 26,4 и 28,3 (520); 27,1 и 29,3 (540); 27,3 и 29,5 (546); 27,6 и 30,1 (560); 27,8 и 30,7 (580); 27,9 и 30,9 (589); 27,9 и 31,1 (600); 28,0 и 31,4 (620); 27,9 и 31,5 (640); 27,9 и 31,5 (650); 27,8 и 31,4 (660); 27,7 и 30,9 (680); 27,4 и 30,4 (700 нм) (микрорефлектометр «Блеск» ГОИ, эталон — металлический кремний, аналитик Т. Н. Чвилева). Отражение германийсодержащих колуситов заметно снижается с ростом содержания Ge [8]. Спайность отсутствует. Относительный рельеф выше борнита и галенита, ниже теннантита, сфалерита, германита. $VHN_{40}=280-370$, средняя 330 кг/мм^2 ($n=10$) (Уруп). Германоколусит не травится стандартными реактивами.

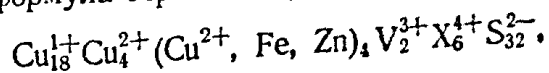
Таблица 2

Рентгенограмма германоколусита месторождения Уруп (Fe/Mn; $D = 114 \text{ мм}$)

l	$d_{\text{изм.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}} \text{ \AA}$	hkl	l	$d_{\text{изм.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}} \text{ \AA}$	hkl
0,5	6,1	6,102	111	5	1,870	1,868	440
2	5,3	5,284	200	0,5	1,810	1,812	433, 530
1	4,74	4,726	210	1	1,787	1,786	531
2	4,31	4,314	211	0,5	1,763	1,761	442, 600
2	3,35	3,342	310	3	1,595	1,593	622
0,5	3,19	3,186	311	0,5	1,560	1,558	631
10	3,05	3,051	222	1	1,527	1,525	444
1	2,93	2,931	320	0,5	1,467	1,466	640
0,5	2,82	2,824	321	3	1,320	1,321	800
4	2,64	2,642	400	3	1,212	1,212	662
0,5	2,58	2,563	332, 410	1	1,183	1,182	840
1	2,36	2,363	420	0,5	1,125	1,127	664
0,5	2,31	2,306	421	3	1,079	1,079	844
2	2,07	2,073	431	1	1,056	1,057	860, 10.0.0
0,5	1,961	1,962	432	5	1,017	1,017	666, 10.2.2.

Рентгенограмма порошка германоколусита (табл. 2) близка к рентгенограммам других минералов группы колусита по [8, 13, 14] и несколько отлична от рентгенограммы германита по [15]. Параметр решетки германоколусита $a_0=10,568 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ($V=1180,3 \text{ \AA}^3$, $Z=1$), рентгеновская плотность $4,55 \text{ г/см}^3$ (Уруп).

Структурная формула германоколусита возможно следующая:



где $\text{X}^{4+} = \text{Ge}^{4+}, (\text{As}, \text{Sb}^{5+} + \text{As}, \text{Sb}^{3+}): 2, \text{Sn}^{4+}, \text{Mo}^{4+}, \text{Te}^{4+} \dots$

Образец германоколусита месторождения Уруп находится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский И. С., Логинова Л. А. // Тр. ИМГРЭ. 1961. Вып. 6. С. 72—85.
2. Качаловская В. М., Осипов Б. С., Кукоев В. А. // Зап. ВМО. 1975. Ч. 104, вып. 1. С. 94—97.
3. Качаловская В. М., Осипов Б. С., Кукоев В. А. // Методич. минералог. исслед. М., 1977. С. 74—81.

4. Митряева Н. М., Яренская М. А., Косяк Е. А.//Зап. ВМО. 1968. Ч. 97, вып. 3. С. 325—331.
5. Молошаг В. П., Вигоров Б. Л.//Минералы горных пород и руд Урала. Свердловск, 1980. С. 11—15.
6. Пшеничный Г. Н., Шадлун Т. Н., Вяльсов Л. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 1. С. 191—194.
7. Спиридонов Э. М.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295, № 2. С. 447—481.
8. Спиридонов Э. М., Качаловская В. М., Бадалов А. С.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 1983. № 3. С. 60—69.
9. Юшкин Н. П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Л., 1980.
10. Юшко-Захарова О. Е., Беляева И. Д., Дубакина Л. С.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 267, № 2. С. 444—445.
11. Dangel P. N., Wuensch B. J.//Amer. Mineral. 1970. Vol. 55. P. 1787—1791.
12. Geier V. H., Otteman J.//Mineral. Deposita. 1970. Vol. 5. P. 29—40.
13. Levy C.//Mem. BRGM. 1967. Vol. 54. P. 3—178.
14. Orlandi P., Merlino S., Duchi G. et al.//Canad. Mineral. 1981. Vol. 19. P. 423—427.
15. Tettendorst R. C., Corbato C. F.//Amer. Mineral. 1984. Vol. 69. P. 943—947.

Поступила в редакцию
18.02.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 4, ГЕОЛОГИЯ. 1992. № 6

УДК 548.736

О. В. Якубович, Е. Л. Белоконева, В. Г. Цирельсон, В. С. Урусов

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МАРИЦИТЕ NaFePO_4

Экспериментальное изучение распределения электронной плотности и химической связи в мариците — продолжение систематического анализа особенностей строения группы синтетических фосфатов железа, структурно родственных оливину. Ранее авторами проведены аналогичные работы для трифилина LiFePO_4 [9] и саркопсида $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ [8].

Выбор для исследования синтетических минералов позволяет исключить влияние изоморфных примесей, как правило, присутствующих в природных соединениях, и тем самым избежать искажений картины электронной плотности. Так, для минералов исследуемого ряда характерно присутствие в структуре примесных ионов Mg^{2+} и Mn^{2+} в позициях Fe^{2+} .

Эксперимент и уточнение структуры. Бесцветные, прозрачные, удлиненные, хорошо ограненные кристаллы NaFePO_4 , аналогичные описанным в [1], получены О. К. Мельниковым и О. В. Якубович методом гидротермальной кристаллизации в системе $\text{NaCl} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($T=400^\circ\text{C}$; градиент $\Delta T=5-50^\circ\text{C}$; давление 1000 кПа; концентрация водного раствора $\text{NaCl}=50$ мас.%; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=1:2$; коэффициент заполнения $f=0,7$; длительность эксперимента ~ 100 ч).

Кристаллические структуры природного марицита NaFePO_4 [13] и его синтетических Zn- и Mn-разновидностей $\text{Na}(\text{Fe}, \text{Zn})\text{PO}_4$ [3] и NaMnPO_4 [14] изучены ранее. Интересно, что синтетический Zn-аналог был получен и структурно исследован на три года раньше, чем открыт [15] и проанализирован сам минерал.

Параметры элементарной ячейки синтетического марицита NaFePO_4 уточнены по 14 отражениям при исследовании сферического образца диаметром 0,2 мм на автоматическом четырехкружном ди-