

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.331 (470.21)

© Д. члены И. В. ПЕКОВ, * Н. В. ЧУКАНОВ, ** М. М. БОЛДЫРЕВА, *** В. Т. ДУБИНЧУК****

ВИЛЬГЕЛЬМРАМЗАЙТ, $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ
ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹I. V. PEKOV, N. V. CHUKANOV, M. M. BOLDYREVA, V. T. DUBINCHUK. WILHELMRAMSAYITE,
 $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A NEW MINERAL FROM Khibiny MASSIF, KOLA PENINSULA

* Московский университет, геологический факультет, 119899, Москва, Воробьевы горы

** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка

*** Санкт-Петербургский университет, геологический факультет,

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

**** Всероссийский институт минерального сырья, 109017, Москва, Старомонетный пер., 31

A new mineral wilhelmramsayite was found in the core of hyperagpaitic pegmatite at Koashva Mt, in Khibiny alkaline massif. It is associated with villiaumite, thermonatrite, pectolite, aegirine, microcline, sodalite, lomonosovite, chkalovite, sphalerite, rasvumite, etc. It occurs as flattened on {001} rectangular lamellar and tabular crystals up to $1 \times 5 \times 6$ mm in size. Opaque, luster metallic, color dark lead-grey; in moist air, wilhelmramsayite becomes iron-black; streak black. Cleavage on (001) perfect mica-like, fracture laminated. Mohs hardness 2.5, micro-indentation hardness 111—122 (mean 116) kg/mm². $D(\text{meas.})$ 2.75, $D(\text{calc.})$ 2.84 g/cm³. In reflected light, it is bluish-grey; bireflectance weak. Pleochroism weak, from bluish grey to grey with slight bluish tint. Anisotropy weak, with bluish and brownish rotation colors. No internal reflections. Reflectance values [R_1 — R_2 , % (λ , nm)] arc: 18.35—20.25 (470), 14.4—16.85 (546), 12.4—14.7 (589), 10.35—12.65 (650). The IR spectrum shows a presence of H₂O molecules and absence of (OH) groups bonded with cations. Chemical composition (electron probe, H₂O by TGA; wt %) is: Na 0.12, K 0.27, Ti 0.44, Cu 48.52, Fe 15.20, S 25.20, H₂O¹ 9.28, H₂O² 1.43, total 100.46. The empirical formula calculated on S₃ (without H₂O) is: $\text{Cu}_{2.91}\text{Fe}_{1.04}\text{S}_{3.00}$ ($\text{K}_{0.03}\text{Na}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{S}_{0.06}(\text{H}_2\text{O})_{1.97}$). The simplified formula ($Z = 1$) is: $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. From the electron diffraction data, wilhelmramsayite is orthorhombic, space group $Pnmm$. Unit cell dimensions refined from the powder data arc: $a = 5.147(2)$, $b = 7.289(2)$, $c = 5.889(3)$ Å, $V = 220.9(2)$ Å³. The strongest reflections of the X-ray powder diagram (d , Å— $[hkl]$) arc: 5.12—40[100]; 4.21—40[110]; 3.69—30[20]; 3.104—100[21]; 2.727—50[012], 2.292—50[022], 1.985—30[221, 003], 1.897—70[013], 1.828—50[103, 040]. The crystal structure is apparently layered, with H₂O molecules in the interlayer space. Probably, wilhelmramsayite was formed by the hydration of hypothetical protophase [(K,Tl)_xNa_y]_zCu₃FeS₃. The mineral is named in the memory of Wilhelm Ramsay (1865—1928), an outstanding Finnish geologist, mineralogist and petrographer who completed first detailed study of the Khibiny-Lovozero alkaline complex. The type specimen is deposited in Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow.

Одна из интереснейших особенностей высокощелочных массивов — присутствие специфической сульфидной минерализации. Здесь обнаружены восемь сульфидов, содержащих в видообразующих количествах щелочные металлы — K, Na или Cs (джерфишерит, бартонит, хлорбартонит, мурунскит, расвумит, паутовит, койотеит и эрдит), причем джерфишерит, члены ряда бартонита и расвумит иногда образуют достаточно крупные скопления. В этой формации установлены три из шести известных в природе сульфидов, содержащих молекулярную воду: эрдит $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, койотеит $\text{NaFe}_3\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и орикит $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Все перечисленные минералы, кроме

¹ Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 23 июля 2004 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА 3 ноября 2004 г.

джерфишерита, — эндемики высокощелочных комплексов, встречающиеся практически только в ультраагпаитовых обстановках; водные сульфиды характерны для поздних парагенезисов.

Новый водосодержащий сульфид меди и железа установлен нами в Хибинском щелочном массиве на Кольском полуострове (Россия). Он получил название **вильгельмрамзаит** в память о крупнейшем финском ученом-естествоиспытателе Вильгельме Рамзае (1865—1928), выполнившем первое детальное исследование геологии, петрографии и минералогии Хибино-Ловозерского комплекса, результаты которого были опубликованы в 1890—1899 гг.²

Эталонный образец вильгельмрамзаита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (регистрационный № 3218/1).

Условия нахождения и морфология. Вильгельмрамзаит найден в ультраагпаитовом пегматите на горе Коашва в юго-восточной части Хибинского массива. Карьером Коашва рудника Восточный ОАО «Апатит», эксплуатирующим Коашвинское месторождение апатита, вскрыт целый комплекс близких по строению пегматитовых тел, залегающих непосредственно на контакте крутопадающей залежи нефелин-апатитовой породы с уртитамы. Пегматиты имеют форму неправильных линз мощностью до первых метров при протяженности до десятков метров. Все эти тела зональны. В их краевых частях преобладают светло-зеленый калиевый полевой шпат и серый нефелин, много содалита, щелочных амфибола и пироксена, обычны эвдиалит, титанит, ринкит, лампрофиллит. Ультраагпаитовые ядра пегматитов состоят в основном из зеленого игольчатого эгирина, микроклина, содалита, натролита, пектолита и виллиомита, иногда с существенным содержанием содовых минералов (термонатрита, натрита) и ломоносовита. Здесь развита очень разнообразная минерализация: Na, Sr, REE-содержащие члены группы апатита, витусит-(Ce), накафит, нефёдовит, аркит, натрофосфат, магнезиоастрофиллит, баритолампрофиллит, Nb-ринкит, ситинакит, леммлейнит-К, сазыкинаит-(Y), катаплит, умбит, параумбит, костылевит, чкаловит, канкрисилит, высоконатриевые члены группы бербанкита и др. Характерны для центральных зон пегматитов и сульфиды: наиболее распространен сфалерит, в меньших количествах встречаются галенит, молибденит, халькопирит, пирит, кобальтин, джерфишерит, расвумит.

Вильгельмрамзаит обнаружен в ядре крупного пегматитового тела в ассоциации с виллиомитом, термонатритом, пектолитом, эгирином, микроклином, содалитом, ломоносовитом, лампрофиллитом, чкаловитом, витуситом-(Ce), сфалеритом и расвумитом. Выделения нового минерала находятся в агрегатах виллиомита или пектолита и иногда тесно сростаются с грубопризматическими кристаллами расвумита. Расвумит замещается джерфишеритом и троилитом, и вильгельмрамзаит — тонкоагрегатным ковеллином. Судя по минеральной ассоциации, формирование сульфидов происходило на позднепегматитовых стадиях, в гидротермальных условиях.

Вильгельмрамзаит образует кристаллы размером до $6 \times 5 \times 1$ мм, имеющие форму прямоугольных пластинок или табличек, и их сростки. Практически все индивиды нового минерала чуть искривлены, расщеплены. Среди массивного крупнозернистого виллиомита наблюдаются ориентированные сростки-«сэндвичи» его пластинок с пластинчатыми же индивидами ломоносовита и/или лампрофиллита. Кристаллы вильгельмрамзаита уплощены вдоль *c*, и соответственно их главная габитусная форма — пинакоид *c* {001}. Грани {001} гладкие, блестящие, с четкими прямоугольными бугорками (ступеньками) роста, ребра которые параллельны ребрам кристалла. Боковые

² В 1923 г. Е. Е. Костылева обнаружила в Ловозерском и Хибинском массивах новый минерал рамзаит. Позже было установлено (Sahama, 1947), что он идентичен лоренцениту, открытому в 1901 г. Г. Флинком в Нарсарсуке, Гренландия. Первое описание лоренценита содержало, как оказалось, ошибочные данные о составе — существенная часть Ti при химическом анализе была принята за Zr. Это химическое различие и побудило Е. Е. Костылеву выделить кольский минерал в качестве нового. В результате рамзаит был дискредитирован как минеральный вид. Таким образом, имя В. Рамзае исчезло из минералогической номенклатуры. Мы посчитали необходимым исправить эту «историческую несправедливость».

Таблица 1

Коэффициенты отражения и цветовые характеристики вильгельмрамзаита
The reflectance data and color values of wilhelmramsayite

Коэффициент отражения					
λ , нм	R_1 , %	R_2 , %	λ , нм	R_1 , %	R_2 , %
400	14.95	17.45	560	10.90	13.50
420	14.95	17.50	580	10.25	12.80
440	14.55	17.15	589	10.00	12.55
460	13.95	16.65	600	9.65	12.25
470	13.70	16.35	620	9.20	11.75
480	13.45	16.10	640	8.85	11.25
500	12.90	15.50	650	8.65	11.00
520	12.25	14.80	660	8.50	10.75
540	11.55	14.20	680	8.20	10.30
546	11.35	14.00	700	8.00	9.80

Цветовая характеристика

Источник света A

	R_1	R_2
x	0.412	0.418
y	0.401	0.402
Y , %	10.6	13.2
λ_d , нм	491	492
P_e , %	8.6	7.2

Источник света C

	R_1	R_2
x	0.276	0.281
y	0.288	0.293
Y , %	11.00	13.6
λ_d , нм	480	480
P_e , %	15.5	13.0

Примечание. Выделенные курсивом коэффициенты отражения для четырех длин волн, рекомендованных Комиссией по рудной минералогии (СОМ) ММА, получены интерполяцией.

границы пластин нового минерала выражены очень плохо, и проиндицировать их не представляется возможным.

Физические свойства. Вильгельмрамзаит — непрозрачный минерал с металлическим блеском. В свежем изломе он имеет темно-свинцово-серый цвет, но на воздухе быстро становится железно-черным. Черта черная. У нового минерала проявлена весьма совершенная слюдоподобная спайность по (001). При разламывании и даже при слабом надавливании иглой его индивиды легко расщепляются на тонкие гибкие, но не упругие чешуйки. Излом листоватый. Визуально (по морфологии выделений, цвету, блеску, характеру спайности и излома) вильгельмрамзаит похож на нагиагит.

Твердость нового минерала по Моосу ~2.5. Твердость микровдавливания, измеренная на сечении, близком к поперечному, с помощью микротвердометра ПМТ-3 при нагрузке 10 г, составляет 111—112 (среднее значение 116) кг/мм². Плотность, определенная методом уравновешивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.75(10) г/см³, вычисленная плотность — 2.84 г/см³. Заниженная по сравнению с рас-

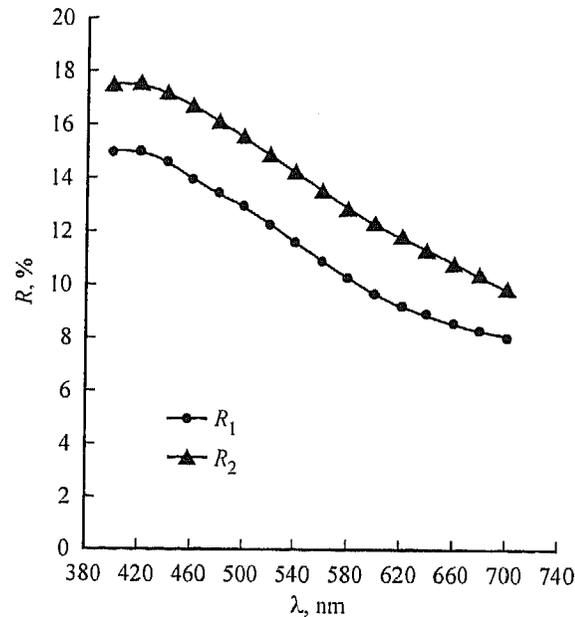


Рис. 1. Спектры отражения вильгельмрамзаита.

Fig. 1. Reflectance spectra of wilhelmramsayite.

четной величина измеренной плотности и большая погрешность измерения, очевидно, связаны с обилием трещин спайности в зернах вильгельмрамзаита. Новый минерал слабо ферромагнитен.

Оптические характеристики. Под микроскопом в отраженном свете вильгельмрамзаит в близком к поперечному сечении пластинок голубовато-серый, со слабым двуотражением. Плеохроизм слабый, от голубовато-серого до серого с бледным голубоватым оттенком. Анизотропия слабая, с цветным эффектом от голубоватого до коричневатого. Внутренние рефлексы отсутствуют.

Спектры отражения нового минерала (табл. 1, рис. 1) получены с помощью микро-спектрофотометра МСФ-21 (производство «Научприбор», Санкт-Петербург, Россия), оснащенного фотоэлектронным умножителем R928 Hamamatsu (Япония); регистрация спектров отражения автоматическая, с распечаткой результатов измерений через 20 нм. Измерения выполнены в воздухе с эталоном SiC (Zeiss, 545); использован объектив 40 \times , численная апертура которого уменьшена до 0.35. Степень монохроматичности света 12 нм, диаметр фотометрируемой площади 3 мкм.

Спектры отражения вильгельмрамзаита (рис. 1) характеризуются нормальным типом дисперсии, практически одинаковым для минимального (R_1) и максимального (R_2) отражения; спектральные кривые почти параллельны.

Интерполяция и вычисление цветовых характеристик нового минерала выполнены с помощью компьютерной программы MicroMin (Болдырева и др., 2002). Цветовые характеристики вильгельмрамзаита приведены в табл. 1 для двух стандартных источников света A и C. Источник A соответствует лампе микроскопа с вольфрамовой нитью накаливания, а источник C — рассеянному дневному свету или лампе микроскопа с корректирующим голубым фильтром. Количественные характеристики цвета включают: координаты цветности x и y на хроматической диаграмме; яркость цвета Y , отвечающую визуальному впечатлению о яркости минерала под микроскопом; доминантную длину волны λ_{cb} , представляющую собой спектральный цвет, который при смешении с белым светом стандартного источника соответствует непосредственному

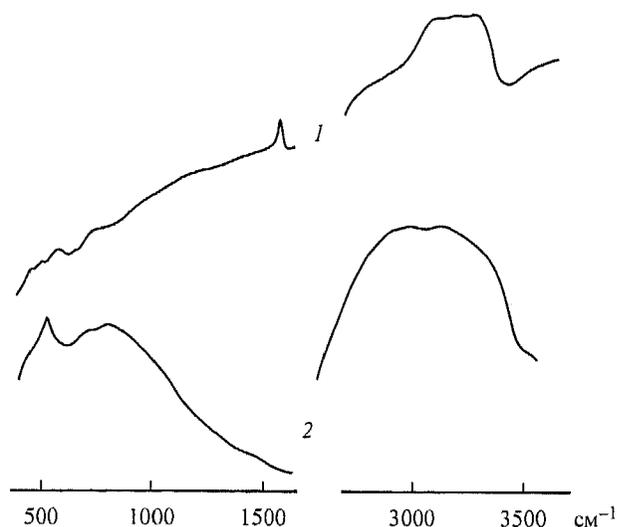


Рис. 2. ИК-спектры вильгельмрамсаита (1) и синтетического Fe-точилинита (2).

Fig. 2. IR spectra of wilhelmramsayite (1) and synthetic Fe-tochilinite (2).

впечатлению о цвете минерала, т. е. его цветовому тону; насыщенность P_e (excitation rigity), которая указывает на долю участия чистого спектрального цвета λ_d в цвете минерала. Наиболее приближены к визуальному восприятию цвета минерала под микроскопом количественные данные, отнесенные к стандарту белого цвета C . Для обоих направлений R_1 и R_2 цветовой тон λ_d равен 480 нм (синий цвет), что и объясняет голубые оттенки вильгельмрамсаита при наблюдении под микроскопом.

Термогравиметрические данные. Поведение вильгельмрамсаита при нагревании в вакууме изучено с помощью термовесов АТВ-13 (навеска 2.8 мг, скорость нагрева 4°/мин). Потеря массы осуществляется в два этапа: в интервале 45—95 °С минерал теряет 1.43 мас. % (отнесено нами к адсорбированной воде H_2O^- , которая, видимо, в основном находится в трещинах спайности), а в интервале 160—450 °С — еще 9.28 % (отнесено к кристаллогидратной воде H_2O^+).

ИК-спектроскопия. ИК-спектр вильгельмрамсаита получен с помощью спектрофотометра Spereord 75 IR для препарата, приготовленного путем запрессовки порошка минерала в таблетку с безводным KBr; частоты измерены с точностью ± 1 cm^{-1} , эталоны — полистирол и газообразный аммиак. В ИК-спектре нового минерала (рис. 2) наблюдаются следующие полосы поглощения (cm^{-1} ; ш — широкая): 3240ш, 3177ш, 3090ш, 1578. Сильные полосы в интервале 3000—3300 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям O—H-связей. Вкупе с узкой интенсивной полосой 1578 cm^{-1} (деформационные колебания молекул H_2O) и отсутствием полос в диапазоне 600—1400 cm^{-1} это однозначно говорит о вхождении значительного количества молекулярной H_2O , но не OH-групп или катионов H^+ . Отсутствие сильных полос поглощения в интервале 380—550 cm^{-1} свидетельствует о том, что в минерале нет связей (Cu,Fe)—O (в том числе $Fe \cdots O—H$ и $Cu \cdots O—H$). Отсутствие полос в диапазоне 800—1200 cm^{-1} , отвечающем валентным колебаниям ковалентных связей S—O, показывает, что вильгельмрамсаит не содержит SO_4 , SO_3 и других S,O-анионов, т. е. это действительно сульфид. О том, что в новом минерале нет CO_3 -групп, говорит отсутствие полос в интервале 1400—1500 cm^{-1} .

ИК-спектры гидроксидо-сульфидов (например, членов семейства валлериита) существенно иные. На рис. 2 для сравнения с ИК-спектром вильгельмрамсаита дан спектр синтетического Fe-точилинита $6Fe_{0.9}S \cdot 5Fe(OH)_2$, полученный в тех же условиях. Интенсивные полосы при 3120 и 2950 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям

Порошковые рентгеновские данные для вильгельмрамзаита
X-ray powder data on wilhelmramsayite

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl
10	7.24	7.289	010	30	1.985	1.980, 1.963	221, 003
10	5.93	5.889	001	20	1.943	1.938	202
40	5.12	5.147	100	70	1.897	1.895	013
10	4.63	4.581	011	50	1.828	1.834, 1.822	103, 040
40	4.21	4.204	110	5	1.788	1.779	113
30	3.69	3.644	020	10	1.746	1.761, 1.741	230, 132
5	3.33	3.422	111	10	1.692	1.692	231
100	3.104	3.099	021	5	1.676	1.670	310
50	2.727	2.730	012	10	1.559	1.561	203
10	2.553	2.573, 2.556	200, 102	10	1.543	1.552, 1.550	320, 042
20	2.459	2.430, 2.427	030, 210	10	1.526	1.527, 1.526	033, 213
50	2.292	2.290	022	10	1.510	1.515	232
10	2.226	2.246, 2.244	031, 211	5	1.490	1.487	240
5	2.163	2.197	130				

O—H-связей. Однако в отличие от спектра вильгельмрамзаита спектр точилинита не содержит полос, отвечающих деформационным колебаниям молекул H_2O (интервал $1500\text{—}1700\text{ см}^{-1}$), но демонстрирует широкие полосы в диапазоне $650\text{—}800\text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям OH-групп, связанных с катионом. Интенсивная полоса при 514 см^{-1} в спектре точилинита может быть отнесена к валентным колебаниям сильных ионных связей $\text{Fe} \cdots \text{O}$ ($\text{Fe} \cdots \text{O—H}$).

Таким образом, ИК-спектры двух O- и H-содержащих сульфидов сильно различаются: точилинит содержит гидроксильные группы (OH)-, координированные атомами металла (сильная ионная связь $\text{Fe} \cdots \text{O—H}$), тогда как в вильгельмрамзаите находятся только молекулы H_2O , образующие достаточно прочные водородные связи.

Химический состав. Состав сульфидной части вильгельмрамзаита определен для нескольких зерен электронно-зондовым методом (аналитик Н. Н. Кононкова). Использовался волново-дисперсионный микроанализатор Camebax microbeam, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА. Анализ велся в режиме раstra с площадки $5 \times 5\text{ мкм}$ с целью минимизации разрушения неустойчивого под электронным пучком водного сульфида. Эталоны: альбит (Na), микроклин (K), TlAsS_2 (Tl), CuFeS_2 (Cu, Fe, S). Химический состав вильгельмрамзаита (мас. %: средние цифры по 12 анализам, в скобках дан разброс значений; добавлены данные по содержанию воды, полученные с помощью ТГА): Na 0.12 (0.00—0.2), K 0.27 (0.00—0.4), Tl 0.44 (0.2—0.7), Cu 48.52 (47.7—49.0), Fe 15.20 (14.4—15.9), S 25.20 (25.0—25.5), H_2O^+ 9.28, H_2O^- 1.43, сумма 100.46. Содержания Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Pb, Ag, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, As, Sb, Se, Te, Cl ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Как можно видеть, состав сульфидной части вильгельмрамзаита весьма устойчив, а сумма электронно-зондового анализа (среднее 89.75 мас. %) хорошо согласуется с данными по содержанию воды. Эмпирическая формула нового минерала, рассчитанная на S_3 без учета H_2O^- : $\text{Cu}_{2.91}\text{Fe}_{1.04}\text{S}_{3.00}(\text{K}_{0.03}\text{Na}_{0.02}\text{Tl}_{0.01})_{0.06}(\text{H}_2\text{O})_{1.97}$. Идеализированная формула ($Z = 1$) $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вычисленные содержания компонентов для которой составляют (мас. %): Cu 50.34, Fe 14.75, S 25.40, H_2O 9.51, сумма 100.00.

Кристаллографические характеристики и порошковые рентгеновские данные. Попытки рентгеновского изучения монокристалла вильгельмрамзаита не увенчались успехом из-за несовершенства (изгиба) его пластинок. Симметрию и метрику элементарной ячейки нового минерала удалось определить на монокристаллических частях методом микродифракции электронов с помощью просвечивающего электрон-

ного микроскопа Tesla BS 540 (ускоряющее напряжение 120 кВ; суспензионный препарат). Вильгельмрамзаит — ромбический минерал, пространственная группа $Pn\bar{m}m$. Полученные на монокристалле параметры элементарной ячейки: $a = 5.14(1)$, $b = 7.29(1)$, $c = 5.89(1)$ Å (принята установка, в которой ось c перпендикулярна плоскости весьма совершенной спайности). Порошковая рентгенограмма, снятая в камере РКУ-114.6 (FeK α -излучение, Mn-фильтр), хорошо индицируется в этой ячейке (табл. 2). Уточненные по порошковым данным параметры элементарной ячейки нового минерала: $a = 5.147(2)$, $b = 7.289(2)$, $c = 5.889(3)$ Å, $V = 220.9(2)$ Å³, $Z = 1$; $a : b : c = 0.7061 : 1 : 0.8079$.

Обсуждение результатов. Несовершенство кристаллов не позволило исследовать структуру вильгельмрамзаита прямым методом, а среди известных минералов и синтетических соединений не удалось обнаружить близкородственных ему фаз. Таким образом, это явно представитель нового структурного типа. По ряду признаков можно судить об особенностях его строения.

Во всех анализах вильгельмрамзаита обнаруживаются Tl (0.2—0.7 мас. %) и в большинстве — Na (до 0.2 %) и K (до 0.4 %). Принимая во внимание слоистую спайность минерала, можно с очень большой вероятностью предположить, что он имеет слоистую структуру. В этом случае присутствие крупных атомов K, Na и Tl легко объяснимо: они входят в межслоевое пространство вместе с молекулами воды. Такое строение имеют, в частности, хорошо изученные синтетические сульфиды типа A_xMS_2 , где $M = Cr, Ti, V, Nb, Ta$, а содержащее межслоевых позиций $A = Na, K, Ca, H_2O$. Гидратация безводных форм данных соединений сопровождается выносом щелочных элементов. Этот процесс — обмен атомов Na или K на молекулы воды, образующие слои между пакетами $[MS_2]$ — происходит очень быстро даже в комнатных условиях (Wieggers e. a., 1974; Lurf, Schöllhorn, 1977; Bos-Alberink e. a., 1979; Schöllhorn e. a., 1979; Quint e. a., 1986). Подобные примеры известны и в природе — это образование при изменении метеоритов на земной поверхности шёллхорнита $Na_{0.3}CrS_2 \cdot H_2O$, замещающего первичный касуэллсилверит $NaCrS_2$ (Okada e. a., 1985), и кроносита $Ca_{0.2}CrS_2 \cdot 2H_2O$, который также формируется за счет касуэллсилверита, но уже с дополнительным обменом остаточного Na на Ca (Бритвин и др., 2001). Представляется наиболее вероятным, что вильгельмрамзаит имеет сходное происхождение: на низкотемпературной гидротермальной стадии эволюции пегматита он может развиваться за счет высокощелочной безводной протофазы — гипотетического слоистого тиоферрокупрата состава $[(K, Tl)_xNa_y]Cu_3FeS_3$, неустойчивого в силу того, что связь между соседними (Cu, Fe), S-слоями осуществляется лишь через прослойку крупных атомов K, Na и Tl; возникающий при выносе последних дисбаланс зарядов может компенсироваться за счет окисления части Cu^+ и/или Fe^{2+} . Скорее всего, данный процесс происходит в пегматите на фоне понижения щелочности, возможно, одновременно с замещением расвумита джерфишеритом. В этом случае K, Na и Tl, количества которых в вильгельмрамзаите невелики и заметно варьируют, являются компонентами реликтовыми или же попавшими в минерал в ходе ионообмена.

Синтетические безводные халькогениды меди с крупными A-атомами, имеющие стехиометрию $A_{1-2}Cu_4X_3$ ($X = S, Se$), т. е. характеризующиеся тем же атомным соотношением $Cu : X = 4 : 3$, что и вильгельмрамзаит ($[Cu, Fe] : S \approx 4 : 3$), хорошо известны. Наиболее детально изучена серия изоструктурных слоистых тиокупратов типа $A^+Cu_4S_3$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$), обладающих симметрией $P4/m\bar{m}m$ и параметрами элементарных ячеек: $a = 3.9—4.0$, $c = 9.25—10.0$ Å (Rüdorff e. a., 1952; Brown e. a., 1980; Burschka, 1980; Керр e. a., 1980). Их структура с чередованием слоев вдоль c соответствует трехслойной шаровой упаковке типа PPQ (по модели В. В. Доливо-Добровольского, 2004): над слоем шаров P , уложенных по простому квадратному закону, находится такой же слой P , а над ним — аналогичный слой Q , центры шаров которого расположены над центрами лунок слоя P . В этих структурах атомы S занимают места шаров упаковки, Cu — тетраэдрические пустоты между соседними слоями P и Q , а крупные атомы A — кубические пустоты между двумя соседними слоями P (Rüdorff e. a., 1952; Доливо-Добровольский, 2004). Сходное строение имеют две ромбические

(*Стст* и *Pnma*) модификации BaCu_4S_3 (Iglesias e. a., 1972), моноклинная (*C2/m*) фаза $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ (Savelsberg, Shafer, 1981) и изоструктурные моноклинные (*C2/m*) $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$, $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{Se}_6$ и $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ (Burschka, 1979; Näther e. a., 1998). В природе ни одно из этих соединений до сих пор не обнаружено, но известны родственные им слоистые халькогениды с крупными катионами, имеющие стехиометрию $\text{A}^+\text{M}_4\text{X}_4$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Tl}; \text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) — изоструктурные мурунскит KCu_3FeS_4 , талкусит $\text{TlCu}_3\text{FeS}_4$ и буковит $\text{TlCu}_3\text{FeSe}_4$. Эти минералы, относимые к структурному типу буковита, тетрагональные, с пр. гр. *I4/mmm*; параметры их элементарных ячеек составляют: $a = 3.8\text{—}4.0$, $c = 13.2\text{—}13.7$ Å. Пользуясь обозначениями В. В. Доливо-Добровольского, их структуру можно представить как соответствующую четырехслойной шаровой упаковке *PPQQ*, где атомы А, М и Х заселяют те же типы позиций, что и в $\text{A}^+\text{Cu}_4\text{S}_3$. В структурном типе буковита кристаллизуются и искусственные «мурунскиты» состава $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ и $\text{K}_2\text{Cu}_4\text{S}_4$ (Makovicky e. a., 1980; Mujica e. a., 1994; Евстигнеева и др., 2003; Доливо-Добровольский, 2004).

Существуют также синтетические слоистые халькогениды меди с крупными атомами в межслоевых позициях, имеющие другую стехиометрию, но сходное строение. Разнообразие слоистых щелочных и таллиевых тиокупратов говорит об устойчивости соединений со структурами данного типа и позволяет считать, что гипотетическая безводная щелочная протофаза вильгельмрамзаита скорее всего относилась именно к ним. Однако, по метрике элементарной ячейки, новый минерал отличается от всех известных слоистых тиокупратов. В частности, необычно мал для таких структур его базальный параметр $c = 5.89$ Å. Возможно, объяснение этого факта заключается в том, что структура вильгельмрамзаита, как и многих других слоистых соединений, имеет OD-характер, и выявленное нами значение параметра c на самом деле относится к подъячейке. Возникшее поначалу предположение о том, что новый минерал может терять воду (с соответствующим уменьшением параметра c) непосредственно в процессе электронно-микроскопического исследования, представляется маловероятным в свете термогравиметрических, ИК-спектроскопических и рентгеновских данных.

Интересно, что все три природных представителя структурного типа буковита характеризуются, несмотря на неупорядоченное распределение Cu и Fe в единой М-позиции, стехиометрией Cu_3Fe , тогда как синтетические слоистые халькогениды типов $\text{A}^+\text{M}_4\text{X}_4$ и $\text{A}_{1-2}\text{M}_4\text{X}_3$ содержат в этой позиции только атомы Cu или же Cu_2Fe_2 . В вильгельмрамзаите, как и в минералах структурного типа буковита, $\text{Cu} : \text{Fe} \approx 3 : 1$. Такова же величина этого отношения и в недоизученном тригональном (*P3m1*, *P3m1* или *P321*, $a = 3.866$, $c = 6.831$ Å) сульфиде UK82 состава $\text{Cu}_3\text{FeS}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из ультраагпаитовых образований массива Сент-Илер в Квебеке, Канада (Chao e. a., 1990).

По набору химических компонентов с вильгельмрамзаитом сходен обнаруженный в ультращелочной диатреме Койот Пик (Калифорния, США) орикит $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащий 0.4 мас. % Na и 0.2 мас. % K (Erd, Szamanske, 1983). Однако эти минералы сильно различаются по симметрии, параметрам ячеек, рентгенограммам и свойствам (табл. 3). Большее содержание воды в вильгельмрамзаите обуславливает низкие по сравнению с орикитом значения плотности и коэффициентов отражения. Для орикита, как и для вильгельмрамзаита, можно предположить образование путем гидратации щелочного безводного сульфида с существенным выносом Na и K.

Во многих местах Хибинского массива, в том числе на г. Коашва, известны находки неидентифицированных Cu,Fe-сульфидов с небольшими (обычно <1 мас. %) содержаниями K и Na и дефицитом суммы электронно-зондового анализа, позволяющими предположить присутствие O, OH или H_2O (Добровольская и др., 1977; Лисицин и др., 2002; Хомяков и др., 2003). Чаще всего они образуют пластинчатые выделения и имеют весьма совершенную спайность. Среди нескольких десятков опубликованных анализов этих фаз один (№ 5 в табл. 1 в статье М. Г. Добровольской с соавторами, 1977) дает соотношения компонентов, близкие к таковым вильгельмрамзаита, большинство же других анализов отвечает стехиометрии $(\text{Cu} + \text{Fe}) : \text{S} \approx 1$. Рентгенографические данные для сульфидов, описанных М. Г. Добровольской с соавторами (1977) и

Таблица 3

Сравнительная характеристика природных водных Cu,Fe-сульфидов — вильгельмрамзаита и орикита

Comparative characteristics of natural hydrous copper iron sulfides — wilhelmramsayite and orickite

Минерал Формула	Вильгельмрамзаит $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Орикит $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Симметрия	Ромбическая	Гексагональная
Пространственная группа	$R\bar{3}m$	Пространственная группа неизвестна
$a, \text{Å}$	5.147	3.695
$b, \text{Å}$	7.289	
$c, \text{Å}$	5.889	6.16
$V, \text{Å}^3$	220.9	72.8
Z	1	1
$D_{\text{ввч}}, \text{г/см}^3$	2.84	4.21
Химический состав (мас. %)		
Na	0.12	0.4
K	0.27	0.2
Tl	0.44	—
Cu	48.52	31.7
Fe	15.20	31.0
S	25.20	33.6
H_2O^+	9.28	Не определялось прямым методом*
H_2O^-	1.43	Не определялось
Сумма	100.46	96.9
Главные линии порошковой рентгенограммы ($l-d, \text{Å}$)	40—5.12 40—4.21 100—3.104 50—2.727 50—2.292 70—1.897 50—1.828	90—3.20 100—3.08 60—2.84 20—2.20 70—1.85 55—1.73 30—1.583
Цвет	Темно-свинцово-серый до железно-черного	Латунино-желтый
Блеск	Металлический	Металлический
Цвет под микроскопом	Голубовато-серый	Бледно-желтый
Плехроизм	Слабый, от голубовато-серого до серого, в голубоватых тонах	Слабый, от бледно-желтого до чуть более интенсивно желтого
Анизотропия	Слабая, с цв. эффектом от голубоватого до коричневатого	Сильная, с цв. эффектом от серовато-коричневого до серовато-голубого
Коэффициенты отражения R для длин волн, рекомендованных Комиссией по рудной микроскопии ММА	R_1-R_2 (%) λ (нм) 18.35—20.25 470 14.4—16.85 546 12.4—14.7 589 10.35—12.65 650	R (%) λ (нм) 34.7 470 39.9 546 42.8 589 46.9 650
Источники	Наши данные	Erd, Szamanske, 1983

Примечание. * Электроно-зондовым методом определено от 1.5 до 5.1 мас. % O.

А. П. Хомяковым с соавторами (2003), четко указывают на структурное родство с халькопиритом. В частности, наиболее интенсивные рефлексы их порошкограмм (3.03—3.07, 1.85—1.87 и 1.59—1.60 Å) очень близки к главным линиям халькопирита, а отражения с $d > 3.2$ Å, как и у него, отсутствуют. В рентгенограмме вильгельмрамзаита два самых интенсивных рефлекса — 3.104 и 1.897 Å; кроме них присутствует целый ряд сильных отражений в области 7.3—3.6 Å (табл. 2). Что касается «сульфида меди и железа с кислородом», содержащего 0.1—0.4 мас. % К, который зафиксирован в пегматитах г. Коашва Д. В. Лисициным с соавторами (2002), то для него рентгеновские данные не приведены, а электронно-зондовые анализы и оптические свойства (характер спектров отражения, бронзово-желтый цвет, сильные двукратное и анизотропия) указывают на кардинальное отличие от вильгельмрамзаита. Мало общего с новым минералом по оптическим свойствам имеют и фазы, описанные М. Г. Добровольской с соавторами (1977) и А. П. Хомяковым с соавторами (2003).

К сожалению, во всех процитированных работах по хибинским кислородсодержащим сульфидам отсутствует не только информация о количествах в них О и Н, но и сколь-либо обоснованные данные о форме вхождения этих компонентов, о типах О- и Н-содержащих группировок. Тем не менее приведенные в этих публикациях сведения показывают, что разнообразие К-, Na- и О-содержащих Cu, Fe -сульфидов в ультращелочных пегматитах и гидротермалитах Хибин весьма широко, и эти фазы требуют дальнейшего изучения.

Обнаружение вильгельмрамзаита представляет интерес и в геохимическом отношении. Как и другие сульфиды с калием, он выступает концентратом таллия, и именно в нем зафиксировано самое высокое для минералов Хибинского массива содержание этого элемента — до 0.7 мас. %.

Вильгельмрамзаит и его гипотетическая протофаза — потенциальные носители технологически важных свойств. Слоистое строение, присутствие крупных атомов и молекул воды позволяет предположить наличие у них способности к ионообмену, причем ярковыраженной, подобно титохромитам (Бритвин и др., 2001). Это свойство — большая редкость для природных халькогенидов. Кроме того, известно, что синтетические слоистые титокупраты типа ACu_4S_3 , в частности KCu_4S_3 — это «двумерные металлы», т. е. вещества, обладающие металлической проводимостью вдоль слоев (Brown e. a., 1980). Возможное близкое родство вильгельмрамзаита с такими соединениями делает его перспективным объектом для исследований в этом направлении.

Авторы благодарны Н. Н. Кононковой, В. В. Неделько и В. Ю. Карпенко за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при поддержке гранта Ведущей научной школы РАН № 1087-2003-5.

Список литературы

- Болдырева М. М., Романовский И. В., Киселев Д. А. MicroMin, программное обеспечение для идентификации и расчета цветовых характеристик рудных минералов / Матер. IV Междунар. симпозиума «Минералогические музеи». СПб., 2002. С. 358—359.
- Бритвин С. Н., Гуо Й. С., Коломенский В. Д., Болдырева М. М., Крецер Ю. Л., Яговкина М. А. Кронсит $\text{Ca}_0.2(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ — новый минерала из энстатитового ахондрита Norton County // ЗВМО. 2001. № 3. С. 29—36.
- Добровольская М. Г., Соколова М. Н., Цепин А. И., Органова Н. И. О неоднородности выделений калийсодержащего сульфида с халькопиритоподобной структурой / Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977. С. 65—68.
- Доливо-Добровольский В. В. Буковитовая упаковка как представитель гомологического ряда тетрагональных шаровых упаковок // ЗВМО. 2004. № 5. С. 63—69.
- Евстигнева Т. Л., Кабалов Ю. К., Русаков В. С. кристаллическая структура талкусита / Матер. XV Междунар. совещания «Рентгенография и кристаллохимия минералов». СПб., 2003. С. 82—83.
- Костылева Е. Е. О новом минерале рамзаите из Хибинских и Ловозерских тундр // Докл. АН СССР. Сер. А. 1923. С. 55—58.

- Лисицин Д. В., Добровольская М. Г., Целин А. И., Щербачев Д. К., Трубкин Н. В., Кононова Н. Н. Сульфидная минерализация в высокощелочных пегматитах горы Коашва (Хибинский массив, Кольский п-ов) // Геол. рудных м-ний. 2002. Т. 44. С. 437—449.
- Хомяков А. П., Добровольская М. Г., Целин А. И., Щербачев Д. К. Новые данные о K,Na-содержащих сульфидах меди и железа из Хибинского массива // Докл. РАН. 2003. Т. 388. С. 795—798.
- Bos-Alberink A. J. A., Haange R. J., Wiegers G. A. Structure, chemical reactions and the hydration-dehydration process of the hydrated sodium intercalates $\text{Na}_{0.6}(\text{D}_2\text{O})_2\text{VS}_2$ and $\text{Na}_{0.6}(\text{D}_2\text{O})_2\text{VSe}_2$ // J. Less-Comm. Met. 1979. Vol. 63. P. 69—80.
- Brown D. B., Zubieta J. A., Vella P. A., Wroblewski J. T., Watt T., Hatfield W. E., Day P. Solid state and electronic properties of a mixed-valence two-dimensional metal, KCu_4S_3 // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. P. 1945—1950.
- Burschka C. Zur Kristallstruktur der Thiocuprate $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ und $\text{Rb}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ // Zeit. Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. 1979. Vol. 34. P. 675—677.
- Burschka C. CsCu_4S_3 und CsCu_3S_2 : Sulfide mit tetraedrisch und linear koordinierten Kupfer // Zeit. Anorganische und Allgemeine Chemie. 1980. Vol. 463. P. 65—71.
- Chao G. Y., Conlon R. P., Van Velthuizen J. Mont Saint-Hilaire unknowns // Miner. Record. 1990. Vol. 21. P. 363—368.
- Erd R. C., Czamanske G. K. Orickite and coyoteite, two new sulfides from Coyote Peak, Humboldt Co., California // Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 245—254.
- Iglesias J. E., Pachali K. E., Steinfink H. The crystal structure and phase transition of alpha and beta BaCu_4S_3 // Material Research Bulletin. 1972. Vol. 7. P. 1247—1258.
- Klepp K., Boller H., Völlenkne H. Neue Verbindungen mit KCu_4S_3 -struktur // Monatsh. Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1980. Vol. 111. P. 727—733.
- Lerf A., Schöllhorn R. Solvation reactions of layered ternary sulfides A_xTiS_2 , A_xNbS_2 and A_xTaS_2 // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. P. 2950—2956.
- Makovicky E., Johan Z., Karup-Moeller S. New data on bukovite, thalcosite, chalcocallite and rohaite // N. Jb. Miner. Abh. 1980. Vol. 138. P. 122—146.
- Mujica C., Paez J., Llanos J. Synthesis and crystal structure of layered chalcogenides (KCuFeS_2 and KCuFeSe_2) // Material Research Bulletin. 1994. Vol. 29. P. 263—268.
- Näther C., Röhnert D., Bench W. Synthesis, crystal structure and low-temperature X-ray investigations of $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{Se}_6$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. Vol. 35. P. 565—577.
- Okada A., Keil K., Leonard B. F., Hutcheon I. D. Schöllhornite, $\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_1[\text{CrS}_2]$, a new mineral in the Norton County enstatite achondrite // Amer. Miner. 1985. Vol. 70. P. 638—643.
- Quint R., Boller H., Blaha H. Zur Kenntnis der wasserhaltigen schichtförmigen Alkali- und Erdalkali-Thiochromite der Formel $\text{M}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{CrS}_2$ // Monats. Chem. 1986. Vol. 117. P. 1387—1397.
- Rüdorff W., Schwarz H. G., Walter M. Strukturuntersuchungen an Alkalithiocupraten // Zeit. Anorganische und Allgemeine Chemie. 1952. Vol. 269. P. 141—152.
- Sahama Th. G. Analysis of ramsayite and lorenzenite // Amer. Miner. 1947. Vol. 32. P. 59—63.
- Savelsberg G., Schäfer H. Zur Kenntnis von $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ und KCu_3Te_2 // Material Research Bulletin. 1981. Vol. 16. P. 1291—1297.
- Schöllhorn R., Arndt R., Kubny A. Formation and reactions of hydrated layered chromium sulfides $\text{A}_x(\text{H}_2\text{O})_y[\text{CrS}_2]$ // J. Solid State Chem. 1979. Vol. 29. P. 259—265.
- Wiegers G. A., van der Meer R., van Heinigen H., Kloosterbör H. J., Alberink A. J. A. The sodium intercalates of vanadium disulfide and their hydrolysis products // Material Research Bulletin. 1974. Vol. 9. P. 1261—1266.

Поступила в редакцию
15 июня 2005 г.