

УДК 549.3: 553.062

Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА, А. Д. ГЕНКИН, Н. В. ТРОНЕВА,
А. А. ФИЛИМОНОВА и А. И. ЦЕПИН**ШАДЛУНИТ — НОВЫЙ СУЛЬФИД МЕДИ, ЖЕЛЕЗА,
СВИНЦА, МАРГАНЦА И КАДМИЯ
ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД¹**

Новый минерал обнаружен при изучении сплошных богатых медью руд Талнахского и Октябрьского месторождений (Норильский район). Исследование состава и свойств показало, что минерал является новым сульфидом меди, железа, свинца и кадмия — $(\text{Cu}, \text{Fe})_8 (\text{Pb}, \text{Cd}) \text{S}_8$. В честь известного исследователя в области минераграфии и рудных месторождений проф. Татьяны Николаевны Шадлун минерал назван нами *шадлуни́том* (shadlunite). Обнаружен также минерал, несколько отличающийся по свойствам и составу от шадлунита. В формуле этого минерала марганец преобладает над свинцом: $(\text{Cu}, \text{Fe})_8 (\text{Mn}, \text{Pb}, \text{Cd}) \text{S}_8$. Этот минерал назван *марганецсодержащим шадлуни́том*, или Mn-шадлуни́том.

Условия нахождения. Шадлу́нит и Mn-шадлу́нит встречаются в пентландито-кубанито-талнахитовых и пентландито-кубанито-моихукитовых рудах. Специфической особенностью этих руд является необычный состав слагающих их минералов группы халькопирита и пентландита. Как талнахит $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{16}\text{S}_{32}$ (Будько, Кулагов, 1963; Cabri, Harris, 1971), так и моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ (Муравьева и др., 1972; Cabri, Hall, 1972) относятся к недосыщенным серой сульфидам меди и железа. Пентландит, представленный в рудах преимущественно крупными порфиroidными выделениями, отличается весьма высокой железистостью ($\text{Fe}/\text{Ni}=1.65$, содержание Fe до 41.1 вес %), обуславливающей большой размер его элементарной ячейки ($a=10.16-10.17 \text{ \AA}$).

Новый минерал образует в рудах зерна неправильной формы размером от сотых долей до 0.3—0.4 мм и прожилки шириной не более 0.1 мм, наиболее часто располагающиеся среди кубанита (рис. 1 и 2), но наблюдающиеся также в талнахите и моихуките, а иногда и в пентландите.

Наряду с общими чертами в развитии шадлу́нита и Mn-шадлу́нита в пентландито-кубанито-талнахитовых (рудник Маяк, Талнахское месторождение) и в пентландито-кубанито-моихукитовых (Октябрьское месторождение) рудах установлены и некоторые различия.

Для руд Маяка характерна приуроченность описываемого минерала к прожилковидным образованиям кубанита, возникающим путем замещения талнахита. В этих же прожилках наблюдаются сфалерит, галенит, самородное серебро и минералы платиновой группы (плюмбопалладинит Pd_3Pb_2). В сростаниях шадлу́нита со сфалеритом сфалерит развивается обычно в виде кайм вокруг шадлу́нита (рис. 3). Весьма интересно нахождение шадлу́нита в виде мелких (0.03—0.06 мм) включений овальной формы (рис. 4) среди джерфшерита (Генкин и др., 1969).

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 24 марта 1972 г.



- Рис. 1. Зерна шадлунита (*серое*) в кубаните (*светло-серое*). Полир. шлиф, увел. 165.
- Рис. 2. Прожилки Mn-шадлунита (*серое*) в кубаните (*светло-серое*). Полир. шлиф, увел. 280.
- Рис. 3. Мелкие зерна шадлунита (1) в кубаните (2) окружены тонкой каймой сфалерита (*темно-серое*), 3 — галенит. Полир. шлиф, увел. 280.
- Рис. 4. Мелкие овальные включения шадлунита (*серое*) в джерфшерите (*темно-серое*). *Светло-серое* — кубанит, *черное* — валлерит. Полир. шлиф, увел. 280.

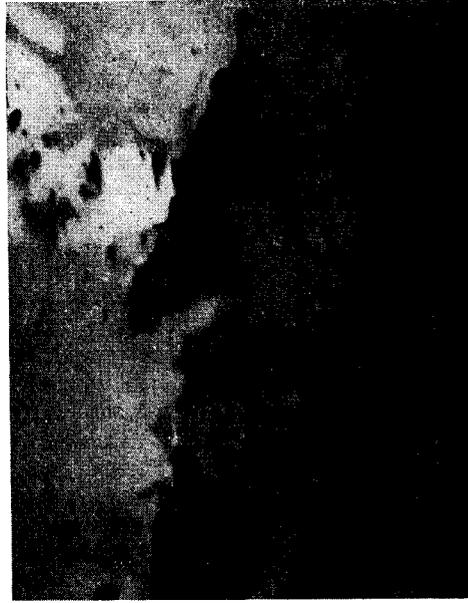


Рис. 5. Мирмекитовые включения Mn-шадлунита (серое) в пентландите (белое). Окружающий серый фон — кубанит. Полир. шлиф, увел. 165.

Рис. 6. Алабандин (1) окружается каймой пентландита (2), на который нарастает Mn-шадлунит (3) с включениями галенита (белое); 4 — моихукит. Полир. шлиф, увел. 165.

Рис. 7. Прожилковидное выделение Mn-шадлунита (серое) и сфалерита (темно-серое) в кубаните (светло-серое). Полир. шлиф, увел. 280.

Рис. 8. Кристаллики Mn-шадлунита (серое) в валлериите (темно-серое, почти черное), образующем прожилки в кубаните (светло-серое). Белое — пентландит. Полир. шлиф, увел. 320.

В пентландито-кубанито-моихукитовых рудах Октябрьского месторождения установлен лишь Мп-шадлунит, который развит в виде весьма многочисленных мелких и мельчайших зерен и прожилков, пересекающих моихукит, пентландит и кубанит. Мельчайшие выделения минерала в кубаните часто нарастают на пентландит по его границе с кубанитом. Местами Мп-шадлунит замещает пентландит вдоль границ его порфиридных зерен или скрытых трещинок с появлением своеобразных графических мirmekитоподобных сростаний (рис. 5). Показательно, что наряду с Мп-шадлунитом в этих рудах присутствует

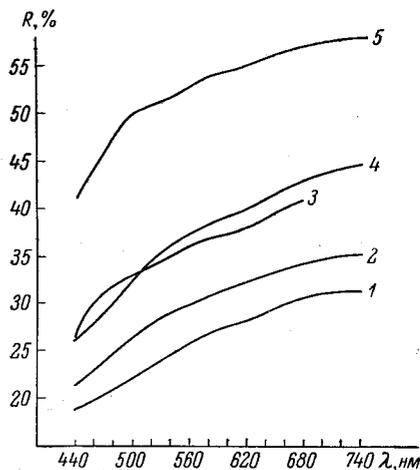


Рис. 9. Кривые дисперсии отражения.

1 — шадлунит (обр. 71), 2 — Мп-шадлунит (обр. 2047), 3 — серебросодержащий пентландит (Шишкин и др., 1971), 4 — медистый пентландит, 5 — пентландит.

сульфид марганца — алабандин (Генкин и др., 1971). Прожилковидные образования этого минерала в кубаните и моихуките постоянно окружены каймами пентландита, на который нарастает Мп-шадлунит (рис. 6). Мп-шадлунит, образующий прожилки, обычно находится в сростании со сфалеритом (рис. 7), галенитом, самородным серебром и валлериитом. Наблюдается замещение Мп-шадлунита валлериитом, но иногда Мп-шадлунит слагает в валлериите и хорошо образованные кристаллики (рис. 8), что позволяет предполагать близкое время кристаллизации обоих минералов.

Оптические свойства. В отраженном свете в полированных шлифах шадлунит и Мп-шадлунит серовато-желтоватые, по сравнению с изредка находящимися с ними в сростании джерфшеритом более светлые, но заметно темнее кубанита; слабоанизотропные; в скрещенных ни-

колях постоянно выделяется полисинтетически двойниковое строение их зерен. Слабо проявленное двуотражение наблюдается лишь в иммерсии. Внутренние рефлексии отсутствуют. Дисперсия отражения минералов, измеренная Л. Н. Вальсовым на спектрофотометре «Пиор», приведена в табл. 1. На рис. 9 изображены кривые дисперсии отражения шадлунита и Мп-шадлунита, а также для сравнения — серебросодержащего пентландита, медистого пентландита и пентландита. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы: Мп-шадлунит на всем измеренном диапазоне волн обладает значением R , бóльшим на 2.5—4 абс. %, чем у шадлу-

Таблица 1

Дисперсия отражения (R , в %) шадлунита и Мп-шадлунита

λ (в нм)	R		λ (в нм)	R		λ (в нм)	R	
	шадлунит	Мп-шадлунит		шадлунит	Мп-шадлунит		шадлунит	Мп-шадлунит
440	19.0	21.2	560	25.8	29.9	680	30.8	34.5
460	20.1	22.7	580	26.8	30.8	700	31.0	34.6
480	20.9	24.7	600	27.5	31.2	720	31.3	35.2
500	22.5	26.5	620	28.3	32.3	740	31.3	35.2
520	23.4	27.9	640	29.1	32.9			
540	24.8	29.0	660	30.0	33.8			

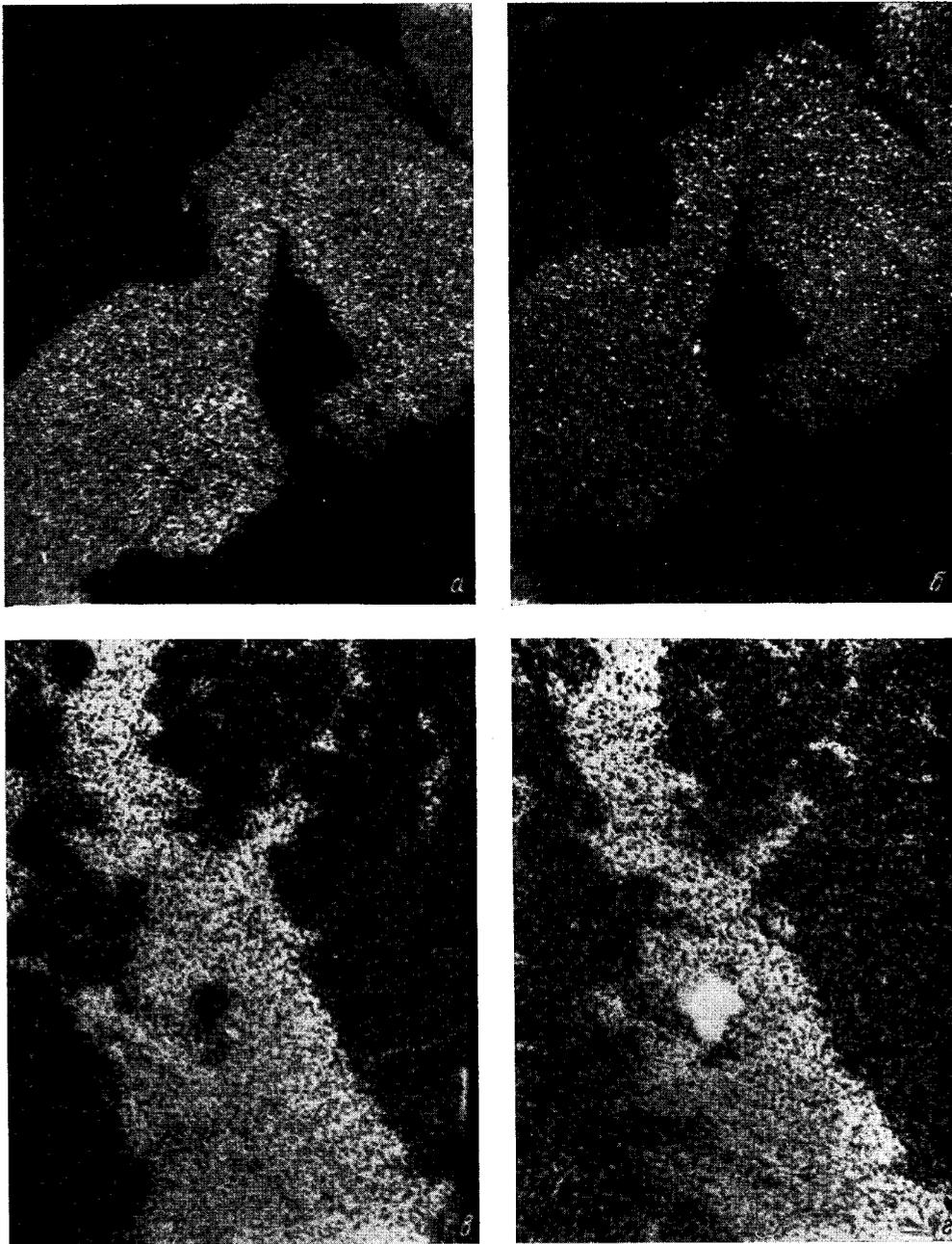


Рис. 10. Картины сканирования шадлунита (а, б) и Мп-шадлунита (с, д)
в рентгеновых лучах.

а — $Pb_{L\alpha}$, б — $Cd_{L\alpha}$, с — $Mn_{K\alpha}$, д — $Pb_{L\alpha}$.

нита; кривые дисперсии отражения шадлунита, Mn-шадлунита, серебро-содержащего пентландита, медистого пентландита и пентландита близки по форме; в перечисленной выше последовательности увеличивается отражение минералов.

Твердость минералов была измерена на ПМТ-3 при нагрузке 20 Г. Прибор тарирован по каменной соли: $H_{\text{NaCl}}=21$ кГ/мм² при $P=5$ Г. Для шадлунита $H_{\text{ср.}}=210$ кГ/мм² (по 7 замерам), а для Mn-шадлунита $H_{\text{ср.}}=195$ кГ/мм² (по 5 замерам).

Химический состав. Изучался на электронном зонде «Ка-мека». Качественным анализом в шадлуните установлены медь, железо, свинец, кадмий и сера, а в Mn-шадлуните помимо этих элементов — марганец. Серебро, цинк, ртуть, мышьяк, сурьма и висмут отсутствуют при чувствительности обнаружения 0.1—0.2%. Путем сканирования и профилирования в рентгеновых лучах свинца, марганца и кадмия было установлено равномерное распределение всех этих элементов в зернах изученных минералов. Картины сканирования по площади 200×200 мкм² зерен шадлунита в рентгеновском излучении $\text{Pb}_{L\alpha}$ и $\text{Cd}_{L\alpha}$, а также Mn-шадлунита в лучах $\text{Mn}_{K\alpha}$ и $\text{Pb}_{L\alpha}$ приведены на рис. 10.

Эталоны сравнения при количественном анализе: чистые металлы — Cu, Fe, Mn и Cd, а также соединения PbS , FeS_2 , CuFeS_2 и CdS . Измерения проводились в 20—30 точках в 3—4 зернах размером не менее 50 мкм при напряжении 20 кв и токе 20 на. Поправки вводились путем расчета на ЭВМ БЭСМ-6.

Результаты количественного анализа минерала в трех полированных шлифах, приведенные в табл. 2, показывают постоянство содержаний и соотношений в нем меди и железа и переменность его состава в отношении свинца, марганца и кадмия. Характерной особенностью шадлунита является высокое содержание в нем свинца (до 16 вес. %) и кадмия (до 4.6 вес. %). Mn-шадлунит отличается присутствием марганца (до 4.6 вес. %). Следует подчеркнуть, что помимо собственных минералов кадмия — гринокита, хоулиита, кадмоселита, отавита и монтепонита — ни в одном из известных сульфидов не были обнаружены такие высокие содержания кадмия, как в шадлуните.

Таблица 2

Химический состав шадлунита и Mn-шадлунита

Компоненты	Шадлунит — обр. 71		Mn-шадлунит			
	вес. %	атомные количества	обр. 75		обр. 2047	
			вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества
Cu	27.5	0.433	29.8	0.469	31.19	0.490
Fe	24.1	0.432	26.4	0.473	27.21	0.487
Pb	16.6	0.080	8.2	0.040	4.8	0.023
Mn	—	—	3.2	0.058	4.6	0.084
Cd	3.9	0.035	1.3	0.012	1.0	0.009
S	27.4	0.854	29.4	0.917	31.46	0.979
Сумма	99.5	—	98.3	—	100.26	—
$\Sigma \text{Me} : \text{S}$	—	9.18 : 8	—	9.18 : 8	—	8.92 : 8

Примечание. Обр. 71 и 75 — рудник Маяк, Талнахское месторождение, обр. 2047 — Октябрьское месторождение.

Данные анализа шадлунита и Mn-шадлунита свидетельствуют об оригинальности их состава. До настоящего времени сульфиды меди и железа со свинцом, марганцем и кадмием не были известны в природе.

Рентгеновское исследование. Как уже отмечалось, все агрегаты шадлунита и Mn-шадлунита представлены полисинтетически

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграмм шадлунита, Mn-шадлунита, Ag-пентландита, Cu-пентландита и пентландита

Шадлунит — обр. 71			Mn-шадлунит — обр. 2047			Ag-пентландит (Шишкин и др., 1971)		Cu-пентландит (Митенков и др., 1970)		Пентландит (Berry, Thompson, 1962)		
I	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$ выч.	I	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$ выч.	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	hkl
3	5.42	5.46	1	5.34	5.36	—	—	4	5.99	3	5.78	111
4	3.84	3.85	2	3.78	3.80	1	3.80	1	5.21	1	5.01	002
10	3.29	3.29	10	3.23	3.23	8	3.18	10	3.72	1	3.54	220
2	3.16	3.15	3	3.08	3.10	3	3.04	4	3.13	8	3.03	131
1	2.72	2.73	1	2.69	2.68	—	—	4	2.99	4	2.90	222
—	—	—	2	2.46	2.46	—	—	1	2.61	1	2.51	400
1	2.45	2.47	1	2.40	2.40	—	—	4	2.38	3	2.30	133
1	2.23	2.23	—	—	—	1	2.38	1	2.32	1	2.25	240
4	2.11	2.10	3	2.07	2.07	—	—	1	2.11	—	—	422
9	1.925	1.929	9	1.894	1.898	10	1.863	4	1.994	5	1.931	333, 115
1	1.845	1.844	—	—	—	—	—	10	1.833	10	1.775	440
—	—	—	1	1.793	1.788	—	—	1	1.755	1	1.697	135
—	—	—	1	1.706	1.698	—	—	—	—	—	—	600
2	1.666	1.664	2	1.638	1.638	3	1.596	2	1.586	1	1.530	260
1	1.575	1.576	1	1.546	1.550	—	—	2	1.563	1	1.514	533
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	226
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1.455	—	—	444
—	—	—	—	—	—	0.5	1.434	—	—	—	—	711, 551
2	1.424	1.421	2	1.397	1.398	5	1.371	2	1.389	—	—	426
1	1.359	1.364	2	1.345	1.341	4	1.319	2	1.351	2	1.307	731, 553
1	1.292	1.289	—	—	—	—	—	5	1.298	2	1.255	800
—	—	—	1	1.236	1.239	1	1.210	—	—	—	—	660
—	—	—	—	—	—	1	1.171	—	—	1	1.160	555, 157
1	1.147	1.144	—	—	—	1р.	1.099	—	—	1	1.052	139
1	1.115	1.114	4	1.097	1.096	5р.	1.073	8	1.058	2	1.026	448
1	1.105	1.098	—	—	—	—	—	—	—	—	—	771
—	—	—	2	1.088	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.9704	773
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.8878	955
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.8068	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.7941	—

Примечание. Обр. 71 и 2047 сняты Г. В. Басовой в лаборатории минераграфии ИГЕМА АН СССР. Асимметричная закладка пленки.

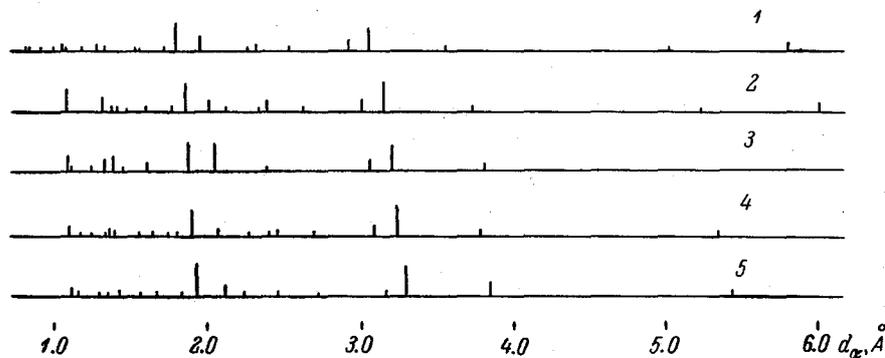
сдвойникованными зернами очень небольшого размера. Поэтому монокристалльное изучение минерала провести не удалось. Образцы для съемки рентгенограмм готовились по описанной ранее методике (Генкин, Королев, 1961). Порошкограммы (табл. 3) получены на УРС-55 в РКД-57 на нефилтрованном Fe излучении. При визуальном сравнении (рис. 11) хорошо видна структурная однотипность шадлунита и Mn-шадлунита. Попытка отыскать для них структурный аналог среди известных сульфидов привела нас к пентландиту $(Fe, Ni)_3S_8$ или к так называемой π -фазе — Co_3S_8 . На штрихдиаграмме (рис. 11) легко заметить закономерное увеличение межплоскостных расстояний в ряду пентландит—Mn-содержащий шадлунит—шадлунит при сохранении в каждом случае интенсивностей и размещения линий относительно друг друга. Это обстоятельство позволило проиндексировать полученные дебаеграммы с помощью «опорных» отражений (131), (333) и (440) пентландита (соответственно d/n 3.29, 2.11 и 1.923 Å для шадлунита и 3.23, 2.07 и 1.894 Å для Mn-шадлунита). На основании индицирования рассчитаны параметры кубических ячеек шадлу-

Таблица 4

Параметр элементарной ячейки для соединений со структурой π -фазы

Минерал, соединение	a (в Å)	Источник
Синтетическая π -фаза — Co_9S_8	9.928	Lundqvist и др., 1936
Пентландит — $(\text{Fe}_{5.6}\text{Ni}_{3.4})_9\text{S}_8$	10.16	Данные авторов
Медистый пентландит — $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu})_9\text{S}_8$	10.38	Митенков и др., 1970
Серебросодержащий пентландит — $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Ag})_9\text{S}_8$	10.56	Шишкин и др., 1971
Мп-шадлунит — $(\text{Fe}, \text{Cu})_8(\text{Mn}_{0.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Cd}_{0.1})_{1.00}\text{S}_8$	10.73	Данные авторов
Шадлунит — $(\text{Fe}, \text{Cu})_8(\text{Pb}_{0.7}\text{Cd}_{0.3})_{1.00}\text{S}_8$	10.91	» »

нита и Мп-шадлунита (10.91 и 10.73 Å). В табл. 4 помещены значения a_0 всех известных в настоящее время минералов со структурой π -фазы. Заметное увеличение элементарной ячейки минералов в этом ряду от π -фазы до шадлунита объясняется объемным фактором: в каждый последующий минерал входит все более крупный металлический атом. При этом играет роль и суммарный эффект совместного вхождения в минерал железа, меди, марганца, кадмия и свинца, увеличивающих a_0 больше, чем железо, никель и серебро.

Рис. 11. Штрихдиаграммы минералов со структурой π -фазы.

1 — пентландит, $a_0=10.02$ Å (Berry, Thompson, 1962); 2 — медистый пентландит, $a_0=10.38$ Å (Митенков и др., 1970); 3 — серебросодержащий пентландит, $a_0=10.56$ Å (Шишкин и др., 1971); 4 — марганецсодержащий шадлунит, $a_0=10.73$ Å; 5 — шадлунит, $a_0=10.91$ Å.

В структуре π -фазы (рис. 12) атомы металлов распределяются по двум позициям следующим образом: 4 (e) — $1/9$ атомов и 32 (f) — $8/9$. 4-кратные позиции — центры октаэдров из атомов серы, а 32-кратные — тетраэдров. В ячейке Co_9S_8 все эти позиции заняты атомами кобальта, а в пентландите $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ железо занимает и тетраэдрические, и октаэдрические положения, а никель — только тетраэдрические (Lundqvist и др., 1936). Отсутствие материала, пригодного для монокристалльного изучения, не позволило окончательно решить вопрос о структуре новых минералов.² На дебаграммах не отмечается отражений, которые могли бы свидетельствовать об упорядоченном размещении атомов по тетраэдрическим положениям и связанной с ним сверхструктуре. Наиболее вероятно поэтому предположение о статистическом распределении атомов железа и меди по позициям 32 (f) с координатами xxx ($x \approx 0.125$). Тогда более крупные Pb, Cd и

² Попытка «сухого» синтеза $(\text{Fe}, \text{Cu})_8\text{PbS}_8$ не увенчалась успехом. Отметим, что при изучении системы Cu—Fe—Pb—S (Craig, Kullerud, 1965—1966) не были получены ни фаза $(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pb})_9\text{S}_8$, ни какие-либо другие тройные или четверные соединения меди, железа, свинца и серы.

Mn займут центры октаэдров ($1/2, 1/2, 1/2$) в гранецентрированной кубической ячейке (*Fm 3m*). Чтобы оценить вероятность такой структурной модели, был проведен ее обсчет по программе P-4 на ЭВМ БЭСМ-3 в вычислительном центре АН СССР. Экспериментальным материалом послужили интенсивности ряда отражений дебаеграмм, оцененные с помощью марок почернения с шагом $\sqrt[4]{2}$. Поглощение, фактор повторяемости и поляриза- ционный фактор рассчитывались по стандартным формулам (Миркин, 1961). Кривые атомного рассеяния для шадлунита и Mn-шадлунита учи- тывали состав соединений (для каждой атомной позиции брался усредненный «атом»). Фактор недостоверности структуры при указанном выше распределении атомов равен 34% для шадлунита и 26.7% для Mn-шадлунита.³

Другим доказательством справедливости выдвинутых положений является отношение ионных радиусов металлов и серы, по величине которого можно судить о координацион- ном многограннике катиона. Для соединений с плотнейшей упаковкой или близких к ним рассчитаны пределы устойчивости различных координационных многогранников по значени- ям отношений $r_{\text{катиона}}/r_{\text{аниона}}$ (Бокий, 1962). Про- стой анализ величин $r_{\text{Me}^{n+}}/r_{\text{S}^{2-}}$ (табл. 5) показы- вает, что Ni^{2+} и Co^{2+} с наибольшей вероятно- стью могут располагаться в тетраэдрах (коор- динационное число 4), Fe^{2+} и Cu^{2+} вследствие «пограничного» значения $r_{\text{Fe}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}}$ и $r_{\text{Cu}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}}$ могут быть как в тет- раэдре, так и в октаэдре, а Mn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} должны занимать только окта- эдрические позиции.⁴ Этот вывод полностью подтверждает сделанные ра- нее предположения.

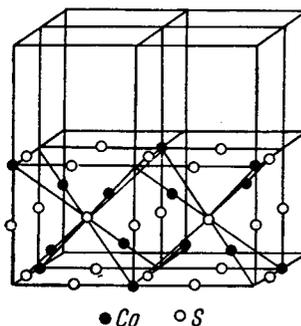


Рис. 12. Структура π -фазы (Co_9S_8).

Положения атомов показаны для четверти элементарной ячейки (Lundqvist и др., 1936).

Таблица 5

Значение $r_{\text{Me}^{n+}}/r_{\text{S}^{2-}}$ и координационный многогранник для различных катионов, встречающихся в соединениях со структурой π -фазы

Ион	Ионный радиус	$r_{\text{Me}^{n+}}/r_{\text{S}^{2-}}$	Наиболее вероятное координационное число	Координационный многогранник
Ni^{2+}	0.74	0.40	4	Тетраэдр
Cu^{2+}	0.80	0.435	4—6	Тетраэдр—октаэдр
Co^{2+}	0.78	0.424	4	Тетраэдр
Fe^{2+}	0.80	0.435	4—6	Тетраэдр—октаэдр
Mn^{2+}	0.91	0.495	6	Октаэдр
Cu^+	0.96	0.522	6	»
Cd^{2+}	0.99	0.538	6	»
Ag^+	1.13	0.614	6	»
Pb^{2+}	1.26	0.685	6	»
S^{2-}	1.74			

Исходя из предложенной структурной модели мы определили примерные расстояния Me—S в шадлуните и Mn-шадлуните (табл. 6). Для сравнения рядом помещены значения этих расстояний для других соединений с подобной структурой.

³ Недостаточное количество линий на дебаеграммах и наложение некоторых отражений не позволили получить лучшие результаты.

⁴ Аналогичное мнение высказано в работе Н. Н. Шишкина и др. (1971) о положении Ag в серебрясодержащем пентландите.

Таблица 6

Расстояние Me—S в соединениях со структурой π -фазы

Координационный полиэдр	Расстояния Me—S (в Å)					
	π -фаза	пентландит	медистый пентландит	серебросодержащий пентландит	Mn-шадлунит	шадлунит
Октаэдр	2.48	2.54	2.595	2.64	2.682	2.72
Тетраэдр	1.752	1.794	1.831	1.866	1.900	1.930

Интересно отметить, что в галените (PbS) и алабандине (MnS), где Pb и Mn также «сидят» в октаэдрах плотнейшей кубической упаковки из атомов серы, расстояния Pb—S и Mn—S равны 2.96 и 2.605 Å. Значения (Pb, Cd)—S и (Mn, Pb, Cd)—S нашего минерала (2.72 и 2.68 Å) попадают в интервал между этими величинами. Очевидно, этот факт объясняется сложностью состава, так как в оба минерала входят и свинец, и кадмий.

Оптическая анизотропия шадлунита и Mn-шадлунита может вызываться двумя причинами: существованием механических напряжений в минеральных агрегатах и небольшим искажением кубической структуры. В природе известны и другие случаи оптической анизотропии кубических минералов: гранаты — уграндиты, алмаз, куприт, арсенолит и т. д.

О возможной формуле минерала. В приведенной выше таблице химического состава (табл. 2) легко увидеть, что содержание железа и меди во всех исследованных образцах примерно постоянно. Наиболее значительны колебания по Pb (от 16.6 до 4.6 вес. %), Mn (от 0 до 4.6 вес. %) и Cd (от 4.6 до 1 вес. %). В свете предположений о структуре минерала наиболее подходящим вариантом формулы может быть вариант, объединяющий в одну группу свинец, марганец и кадмий. В этом случае получим для шадлунита обр. 71 ($\text{Cu}_{4.06}\text{Fe}_{4.05}$)_{8.11} ($\text{Pb}_{0.74}\text{Cd}_{0.33}$)_{1.07}S₈ и для Mn-шадлунита обр. 2047 ($\text{Cu}_{4.00}\text{Fe}_{3.98}$)_{7.98} ($\text{Mn}_{0.69}\text{Pb}_{0.19}\text{Cd}_{0.07}$)_{0.95}S₈.

Интересно, что для всех изученных образцов отношение [Fe]:[Cu] практически постоянно и равно 1 : 1. Этот факт, очевидно, можно будет объяснить, уточнив структуру минерала по монокристалльным данным. В настоящее время можно только предположить, что еще одним вариантом формулы является $\text{Cu}_4\text{Fe}_4(\text{Pb}, \text{Mn}, \text{Cd})\text{S}_8$. Полученные данные показывают, что «шадлуниты» — минералы с переменным составом в отношении свинца и марганца. Кадмий присутствует во всех образцах и является дополнительным компонентом к свинцу и марганцу. Поэтому при наименовании минералов руководящим признаком должно быть соотношение свинца и марганца. Собственно шадлунитом следует называть минералы с преобладанием свинца, Mn-шадлунитом — минералы с преобладанием марганца.

Условия образования. Возрастные соотношения шадлунита и Mn-шадлунита с рудообразующими минералами и сопоставление их составов позволяют высказать некоторые соображения о времени и условиях их образования. Шадлунит, Mn-шадлунит, алабандин, сфалерит, галенит, самородное серебро, валлериит и присутствующие иногда совместно с ними платиновые минералы (Pd_3Pb_2) образуют парагенетическую ассоциацию, возникающую позже главных рудообразующих сульфидов. Среди минералов самой ассоциации на основании изучения их взаимоотношений можно установить такую последовательность их кристаллизации: алабандин → шадлунит, Mn-шадлунит → сфалерит → галенит → самородное серебро, валлериит.

Характерной особенностью химического состава минералов рассматриваемой ассоциации является присутствие таких необычных для главных рудообразующих минералов элементов, как свинец, марганец, кадмий,

цинк и серебро. Второй существенной особенностью является закономерное изменение содержания некоторых элементов в минералах, сосуществующих в сростаниях. В табл. 7 по данным электронного зонда приведены химические составы сфалеритов, находящихся в сростании с шадлунином и Mn-шадлунином. В обр. 71 марганец отсутствует и в шадлуните, и в сфалерите, в то время как в обр. 2047 и Mn-шадлунином, и сфалеритом, находящиеся в ассоциации с алабандином, обладают максимальными содержаниями марганца. В обр. 75 Mn-шадлунином с меньшим содержанием марганца ассоциирует с менее марганцевистым сфалеритом. Одновременно с возрастанием содержания марганца в сфалеритах увеличивается и содержание железа. Следует отметить присутствие во всех сфалеритах, как и в сростающихся с ними шадлуните и Mn-шадлуните, больших количеств кадмия, превышающих даже максимальные содержания для сфалерита, приводимые в литературе («пришбрамит», 2,46% Cd — Минералы, 1960). Показанное выше соответствие составов новых минералов и сфалерита может служить дополнительным подтверждением принадлежности их к одной парагенетической ассоциации.

Таблица 7

Химический состав сфалеритов, сосуществующих с шадлунином и Mn-шадлунином

Элементы	Обр. 71			Обр. 75			Обр. 2047		
	вес. %	вес. % в пересчете на 100%	атомные количества	вес. %	вес. % в пересчете на 100%	атомные количества	вес. %	вес. % в пересчете на 100%	атомные количества
Zn	56.7	58.3	0.899	54.3	55.8	0.854	50.6	51.2	0.783
Fe	6.7	6.9	0.112	7.8	8.0	0.143	9.9	10.0	0.179
Mn	—	—	—	1.2	1.2	0.022	4.2	4.3	0.078
Cd	2.2	2.3	0.021	1.3	1.3	0.012	3.0	3.0	0.027
Cu	0.8	0.8	0.013	1.5	1.5	0.024	—	—	—
S	30.9	31.8	0.992	31.2	32.1	1.001	31.2	31.6	0.986
Сумма	97.3	—	—	97.3	—	—	98.9	—	—

Свинец, марганец и кадмий находятся в следующих минералах, ассоциирующихся с шадлунином и Mn-шадлунином: Pb — в галените и плюмбопалладините, Mn — в алабандине и сфалерите, Cd — в сфалерите. Эти элементы отсутствуют во всех главных рудообразующих сульфидах. Образование самостоятельных минералов этих элементов или их вхождение в значительных количествах в сульфиды становится возможным лишь в последние моменты формирования руд в результате накопления их в остаточных растворах. Эти растворы содержали, по-видимому, также щелочные металлы, в частности калий, о чем могут свидетельствовать упоминавшиеся выше сростания шадлунином с джерфшеритом. Оба минерала близки по времени образования. Сопоставление состава шадлунином (Cu, Fe)₈ (Pd, Mn, Cd) S₈ и джерфшерита K₃Cu₃(Fe, Ni)₁₁S₁₄ показывает, что они содержат два типа элементов: 1) медь и железо, унаследованные от главных рудообразующих сульфидов, при замещении которых они образовались, и 2) свинец, кадмий, марганец и калий, накапливающиеся в остаточных растворах.

Литература

- Боккий Г. Б. (1962). Кристаллохимия. Изд. МГУ.
 Будько И. А., Э. А. Кулагов. (1963). Природный кубический халькопирит. ДАН СССР, т. 152, № 2.
 Генкин А. Д., Н. В. Королев. (1961). К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геол. рудн. месторожд., № 5.

- Генкин А. Д., Н. В. Тронева, Н. Н. Журавлев. (1969). Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди — джерфшерита. Геол. рудн. месторожд., № 5.
- Генкин А. Д., А. А. Филимонова, И. П. Лапутина. (1971). Первая находка алабандина в медно-никелевых сульфидных рудах. ДАН СССР, т. 200, № 5.
- Минералы, т. I. (1960). Изд. АН СССР.
- Миркин Л. И. (1961). Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Гос. изд. физ.-мат. лит.
- Митенков Г. А., И. А. Будько, В. А. Михайлова, А. М. Карпенков. (1970). Медистый пентландит в рудах Талнахского месторождения. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 99, вып. 6.
- Муравьева И. В., Т. Л. Евстигнеева, А. А. Филимонова, В. С. Малов. (1972). Первая находка моихукита в медно-никелевых рудах Октябрьского месторождения (Норильский район). Геол. рудн. месторожд., № 3.
- Шишкин Н. Н., Г. А. Митенков, В. А. Михайлова, Н. С. Рудашевский, А. Ф. Сидоров, А. М. Карпенков, А. В. Кондратьев, И. А. Будько. (1971). Богатая серебром разновидность пентландита. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 100, вып. 2.
- Berry L. G., R. M. Thompson. (1962). X-ray powder data for ore minerals: the peacock atlas. N. Y.
- Sabri L. J., S. R. Hall. (1972). Mooihoekite and haycockite, two new cooper-iron sulfides and their relationship to chalcopyrite and talnakhite. Amer. Miner., v. 62, № 5—6.
- Sabri L. J., D. S. Harris. (1971). New compositional data for talnakhite — $\text{Cu}_{18}(\text{Fe}, \text{Ni})_{16}\text{S}_{32}$. Econ. Geol., v. 66, № 4.
- Craig J. R., G. Kullerud. (1965—1966). The Cu—Fe—Pb—S-system. Carnegie Inst. Washington, Year Book 65.
- Lundqvist M., D. Lundqvist, A. Westgren. (1936). The crystal structure of Co_9S_8 and of pentlandite $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$. Svensk. Kem. Tidskr., v. 48.

Институт геологии рудных
месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии
(ИГЕМ) АН СССР,
Москва.