

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В СССР

УДК 549.37

Д. члены В. А. КОВАЛЕНКЕР, Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА, Н. В. ТРОНЕВА,  
Л. Н. ВЯЛЬСОВКУРАМИТ  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  — НОВЫЙ МИНЕРАЛ  
ИЗ ГРУППЫ СТАННИНА<sup>1</sup>

При изучении золото-сульфидно-кварцевых руд одного из месторождений Восточного Узбекистана (Кураминские горы) в агрегатах голдфилдита были встречены мелкие выделения серого, отчетливо анизотропного минерала, в составе которого были установлены медь, олово, сера и небольшие количества железа и цинка. Пересчет анализов химического состава показал, что формулу минерала можно представить как  $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_3\text{SnS}_4$  (где  $\text{Cu}=2.6-2.8$ ,  $\text{Fe}+\text{Zn}=0.4-0.2$ ). Индицирование рентгенограмм позволило установить, что минерал относится к тетрагональной сингонии с  $a_0=5.445\pm 0.005 \text{ \AA}$  и  $c_0=10.75\pm 0.02 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $142m$ ,  $Z=2$ .

По месту нахождения (Кураминские горы) минералу дано название курамит (kuramite).

**Условия нахождения.** Рудные тела месторождения, представленные крутопадающими жилами, пологими минерализованными зонами и субвертикальными трубообразными телами взрывных брекчий, залегают среди вулканогенных пород андезито-дацитового и фельзитового состава. Курамит встречен на среднем горизонте одного из трубообразных рудных тел, руды которого отличаются весьма сложным минеральным составом (пирит, тетраэдрит, оловосодержащий фаматинит, халькопирит, галенит, сфалерит, разнообразные теллуриды меди, свинца, висмута, ртути, золота и серебра, сульфосоли свинца и сурьмы и др.). Выделения курамита приурочены к фаматинито-блеклорудным скоплениям, располагаясь в виде округлых, удлиненных и угловатых включений в голдфилдите (рис. 1). Размеры зерен минерала от 5—20 до 60—80 мкм в поперечнике. Помимо курамита, в голдфилдите наблюдаются мелкие выделения гессита, петцита, сильванита, алтаита, самородного золота, а также халькопирита, халькостибита и эмплектита, которые, однако, непосредственных сростаний с курамитом не образуют.

**Оптические свойства и твердость.** При наблюдениях под микроскопом цвет курамита на фоне розовато-коричневого голдфилдита нейтрально серый. Двуотражение в воздухе не наблюдается, хотя при скрещенных николях минерал отчетливо анизотропен с цветными эффектами в бурых тонах. Спектры отражения нового минерала изучались на установке «ПИОР» (Вяльсов, 1973). В качестве опорных эталонов использовались кремний, карборунд и сплав (W, Ti)C, аттестованные фирмой «Opton» (ФРГ). Оптические свойства курамита, станнина и кестерита заметно отличаются друг от друга (табл. 1, рис. 2). Для курамита характерна меньшая

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 14 декабря 1978 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 9 апреля 1979 г.

Таблица 1

Значения  $R$  курамита, станнина, кестерита и оловосодержащего фаматинита

Минерал	Длина волны (нм)							
	440	460	480	500	520	540	560	580
Курамит (данные авторов) $R_{\max}$ $R'e$	25.2	25.3	25.5	26.0	26.3	26.5	26.6	26.7
	24.0	25.2	26.2	27.2	27.8	28.7	29.0	29.5
Станнин (Lévy, 1967) $R_o$	22.8	24.0	25.2	26.2	27.2	28.2	28.7	28.8
Кестерит (Lévy, 1967) $R_o$	22.9	24.6	24.8	25.2	25.5	25.7	25.4	25.7
Оловосодержащий фаматинит (данные авторов) $R_o$	26.5	26.1	25.7	25.4	25.5	25.8	26.6	27.1
	25.8	24.7	24.5	24.3	24.4	24.4	24.6	24.9

Таблица 1 (продолжение)

Минерал	Длина волны (нм)							
	600	620	640	660	680	700	720	740
Курамит (данные авторов) $R_{\max}$ $R'e$	26.8	26.7	26.5	26.4	26.4	26.3	26.2	26.0
	29.0	28.2	28.0					
Станнин (Lévy, 1967) $R_o$	28.7	28.2	28.0					
Кестерит (Lévy, 1967) $R_o$	25.4	25.1	24.9					
Оловосодержащий фаматинит (данные авторов) $R_o$	27.7	28.0	28.3	28.6	28.8	28.9	28.7	28.6
	25.2	25.6	26.0	26.5	27.0	27.4	27.7	28.1

крутизна спектра, чем у станнина, и более высокие, по сравнению с кестеритом, значения  $R$ . Однако спектры отражения этой группы минералов, а также оловосодержащего фаматинита имеют много общих черт, обусловленных близостью их состава и структуры.

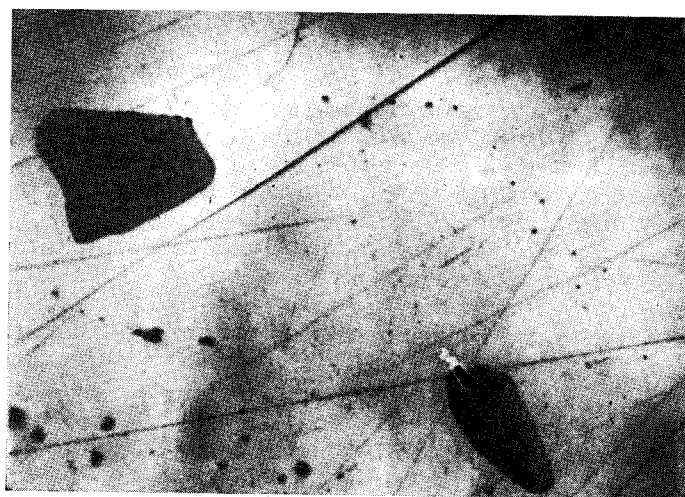


Рис. 1. Включения курамита (темно-серое) в голдфилдите (серое).  
Черное — дефекты полировки. Полир. шлиф. Увел. 500.

Твердость микровдавливания ( $H$ ) курамита, измеренная в 3 зернах минерала (10 отпечатков пирамидки)<sup>2</sup> при нагрузке 20 гс, варьирует 379—432 кгс/мм<sup>2</sup> (среднее по 6 измерениям — 399 кгс/мм<sup>2</sup>) в зернах 2 и 3 и 301—372 кгс/мм<sup>2</sup> (среднее по 4 измерениям — 333 кгс/мм<sup>2</sup>) в зерне 5.

<sup>2</sup> ПМТ-3 тарирован по NaCl ( $H=21$  кгс/мм<sup>2</sup> при  $P=5$  гс).

Для сравнения отметим, что твердость кестерита и неназванного минерала из Брунсвика соответственно равны 430 и 339 кгс/мм<sup>2</sup> (Petruk, 1973), оловосодержащего фаматинита — 267—357 кгс/мм<sup>2</sup> (Новгородова и др., 1978), а станнина — 206—307 кгс/мм<sup>2</sup> (Безсмертная и др., 1973).

**Химический состав** курамита изучен на рентгеновском микроанализаторе MS-46 «Камека». Напряжение 20 кв, ток образца 30 на, диаметр зонда 1—2 мкм. Аналитические линии  $Zn_{K\alpha}$ ,  $Cu_{K\alpha}$ ,  $Fe_{K\alpha}$ ,  $S_{K\alpha}$ ,  $Sn_{L\alpha}$  и  $In_{L\alpha}$ . Эталоны — чистые Zn и Sn, а также стехиометрические InAs и  $CuFeS_2$ . Время набора импульсов в точке 10 с, количество точек в одном зерне не менее 10—15. Пересчет измеренных интенсивностей в концентрации выполнен на ЭКВМ 9830 А «Хьюлетт-Паккард» по программе ИГЕМ АН СССР (Программа НР=1. . ., 1977). Всего проанализировано 5 зерен нового минерала (табл. 2), 4 из которых (зерна 1—4) представляли собой изолированные округлые включения в голдфилдите, а зерно 5 в отличие от других находилось в тесном сростании с реликтовыми зернами пирита, включенными

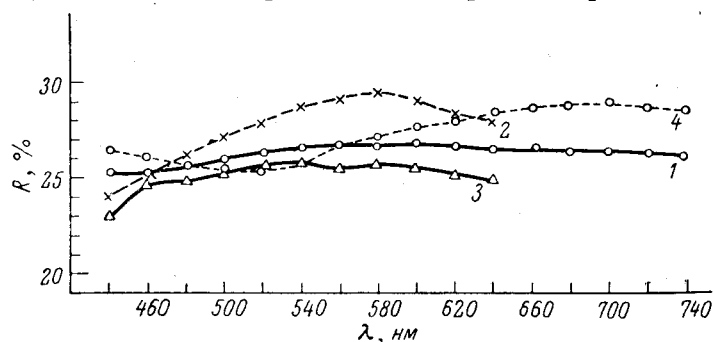


Рис. 2. Спектры отражения курамита (1 —  $R_{max}$ ), станнина (2 —  $R'_0$ ), кестерита (3 —  $R_0$ ) и оловосодержащего фаматинита (4 —  $R'_0$ ).

в голдфилдите. Это зерно курамита несколько отличается от других изученных включений и по химическому составу в первую очередь повышенными содержаниями меди и меньшими количествами железа и цинка. В целом атомные соотношения элементов в курамите значительно отличаются от таковых в станнине и кестерите, приближаясь к стехиометрии синтетического соединения  $Cu_3SnS_4$ , также обладающего станниноподобной структурой (Некрасов, 1977).

**Рентгенометрическое** изучение нового минерала проведено методом порошка.<sup>3</sup> Сопоставление порошкограмм курамита и рентгенограмм известных минералов системы Cu—Fe (Zn)—Sn—S однозначно позволяет отнести новый минерал к соединениям типа станнина—кестерита (табл. 3). К этому же структурному типу (тетрагональная сингония, пространственная группа  $I\bar{4}2m$ ) принадлежит фаматинит (стибиолоционит)  $Cu_3SbS_4$ , а также оловосодержащий (до 5.26 вес. % олова) стибиолоционит, описанный в работе М. И. Новгородовой и соавторами (1978).

**Обсуждение результатов.** В системе Cu—Fe (Zn)—Sn—S известно много минералов, близких по химическому составу и структурным характеристикам. Если по составу они характеризуются различными величинами отношений Me : S и Cu : Fe : (Zn) : Sn наличием или отсутствием Zn и Sn, то их дебаграммы порой различаются только по нескольким слабым линиям. Тем не менее такие минералы как муосонит (тетрагональный—псевдокубический) и станноидит (ромбический) удается достаточно легко отличить от минералов группы станнина—кестерита. На тройной диа-

<sup>3</sup> Рентгенограммы снимались в Лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР Г. В. Басовой (РКД-57.3,  $Fe_{K\alpha}$  без фильтра).

Таблица 2

## Химический состав курамита (мас.%)

Элемент	Зерно				
	1	2	3	4	5
Cu	36.54 ± 0.71	36.74 ± 0.50	36.25 ± 0.76	36.70 ± 0.30	40.10 ± 0.95
Fe	2.94 ± 0.09	2.39 ± 0.46	2.84 ± 0.31	2.21 ± 0.54	1.43 ± 0.73
Zn	1.73 ± 0.14	2.17 ± 0.35	2.50 ± 0.16	2.10 ± 0.44	0.91 ± 0.20
Sn	30.05 ± 2.96	30.92 ± 2.22	29.50 ± 2.21	31.77 ± 1.62	28.36 ± 1.02
In	0.21 ± 0.11	0.31 ± 0.16	0.33 ± 0.09	0.24 ± 0.09	0.51 ± 0.05
S	28.02 ± 0.37	27.65 ± 0.38	28.04 ± 0.18	27.86 ± 0.15	27.75 ± 1.63
Сумма	99.50	100.18	99.46	100.87	99.06

## Кристаллохимические формулы

- 1 —  $(\text{Cu}_{2.58}\text{Fe}_{0.24}\text{Zn}_{0.12})_{2.94}(\text{Sn}_{1.13}\text{In}_{0.01})_{1.14}\text{S}_{3.92}$   
или  
 $\text{Cu}_{2.00}(\text{Cu}_{0.58}\text{Fe}_{0.24}\text{Zn}_{0.12})_{0.94}(\text{Se}_{1.13}\text{In}_{0.01})_{1.14}\text{S}_{3.92}$
- 2 —  $(\text{Cu}_{2.60}\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.12})_{2.94}(\text{Sn}_{1.17}\text{In}_{0.01})_{1.18}\text{S}_{3.88}$   
или  
 $\text{Cu}_{2.00}(\text{Cu}_{0.60}\text{Fe}_{0.19}\text{Zn}_{0.15})_{0.94}(\text{Sn}_{1.17}\text{In}_{0.01})_{1.18}\text{S}_{3.88}$
- 3 —  $(\text{Cu}_{2.56}\text{Fe}_{0.23}\text{Zn}_{0.17})_{2.96}(\text{Sn}_{1.11}\text{In}_{0.01})_{1.12}\text{S}_{3.92}$   
или  
 $\text{Cu}_{2.00}(\text{Cu}_{0.56}\text{Fe}_{0.23}\text{Zn}_{0.17})_{0.96}(\text{Sn}_{1.11}\text{In}_{0.01})_{1.12}\text{S}_{3.92}$
- 4 —  $(\text{Cu}_{2.58}\text{Fe}_{0.18}\text{Zn}_{0.14})_{2.90}(\text{Sn}_{1.20}\text{In}_{0.01})_{1.21}\text{S}_{3.89}$   
или  
 $\text{Cu}_{2.00}(\text{Cu}_{0.58}\text{Fe}_{0.18}\text{Zn}_{0.14})_{0.90}(\text{Sn}_{1.20}\text{In}_{0.01})_{1.21}\text{S}_{3.89}$
- 5 —  $(\text{Cu}_{2.83}\text{Fe}_{0.12}\text{Zn}_{0.06})_{3.01}(\text{Sn}_{1.06}\text{In}_{0.02})_{1.08}\text{S}_{3.89}$   
или  
 $\text{Cu}_{2.00}(\text{Cu}_{0.83}\text{Fe}_{0.12}\text{Zn}_{0.06})_{1.01}(\text{Sn}_{1.06}\text{In}_{0.02})_{1.08}\text{S}_{3.89}$

Таблица 3

## Результаты расчета рентгенограмм курамита и родственных ему сульфидов

Курамит			Кестерит (Bergy, Thompson, 1962)		Станнин (Bergy, Thompson, 1962)		Синтетиче- ский $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ (Gaines, 1957)		Оловосодержа- щий стибнолюпо- нит — фаматинит (Новгородова и др., 1978)		hkl
I	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{расч}}$	I	d	I	d	I	d	I	d	
			0.5	5.40	0.5	5.37	2	5.26			002
			2	4.85	0.5	4.85	3	4.731			101
			1	3.87			1	3.752			110
10	3.13	3.13	10	3.15	10	3.12	10	3.07	10	3.09	112
			0.5	3.03			2	2.952			103
2	2.70	2.72	3	2.73	3	2.71	5	2.664	4	2.69	020, 004
1	2.44	2.43	0.5	2.43	0.5	2.46	2	2.390			022
			1	2.38	0.5	2.38	3	2.336			121
1	2.23	2.23	1	2.23	0.5	2.21	2	2.181			114
									4	2.089	
1	2.02	2.02	1	2.02			4	1.985			213
8	1.914	1.912	7	1.929	7	1.922	8	1.895	9	1.898	024, 220
							2	1.787	3	1.784	006
							2	1.763			301
							1	1.693			310
6	1.640	1.640	5	1.645	4	1.642	7	1.614	8	1.617	132
							3	1.626			033, 116
			2	1.573	1	1.570	2	1.597			224
			0.5	1.495			3	1.547	1	1.558	107,
							2	1.469			321
			0.5	1.453			2	1.434			314
			0.5	1.393			2	1.373			305, 323
					2	1.368	5	1.342	2	1.343	040
1	1.346	1.344	2	1.359	2	1.347	1	1.304			008, 402
			0.5	1.313			2	1.294			217, 411
							1	1.266			330

Таблица 3 (продолжение)

Курамит			Кестерит (Berry, Thompson, 1962)		Станнин (Berry, Thompson, 1962)		Синтетиче- ский $\text{Cu}_2\text{SbS}_4$ (Gaines, 1957)		Оловосодержа- щий стибнолю- зонит — фамати- нит (Новгорова и др., 1978)		hkl
I	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{расч}}$	I	d	I	d	I	d	I	d	
3	1.244	1.242	3	1.248	3	1.245	6	1.232	6	1.230	332, 316
			1	1.216			1	1.225			413
							4	1.200			420
							1	1.174			422
							1	1.164			307
							1	1.145			334
4	1.108	1.109	4	1.113	3	1.114	6	1.099	5	1.094	445
							1	1.072			244
							1	1.055			228
							1	1.037			501, 327
2	1.044	1.044	3	1.046	2	1.048	5	1.037	3	1.031	512, 336

## Параметры элементарной ячейки

$a=5.445 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$a=5.44 \text{ \AA}$	$a=5.47 \text{ \AA}$	$a=5.358 \text{ \AA}$
$c=10.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$	$c=10.88 \text{ \AA}$	$c=10.746 \text{ \AA}$	$c=10.73 \text{ \AA}$
$c/a=1.972$	$c/a=2.000$	$c/a=1.964$	$c/a=2.003$

грамме (Fe+Zn) — Cu — (Sn+In) (рис. 3), где показано положение точек теоретических составов этих минералов, а также нанесены реальные составы проанализированных зерен курамита, хорошо видно, что рассматриваемые минералы образуют два ряда: 1) станнин (кестерит) — не названный минерал из Брунсвика — станноидит — муосонит — идоит, рас-

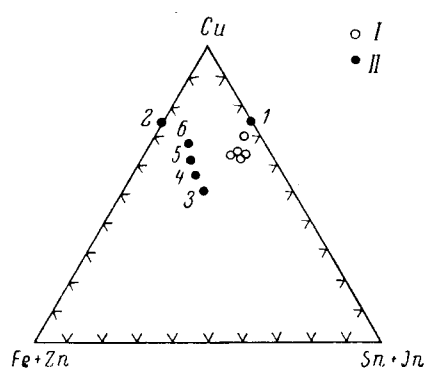


Рис. 3. Положение составов курамита (I) на тройной диаграмме (Fe+Zn) — Cu — Sn+In (мол. %).

II — теоретические составы курамита  $\text{Cu}_2\text{SnS}_4$  (I), идаита  $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$  (2), а также составы других сульфидов этой системы: 3 — станнин и кестерит, 4 — не названный минерал из Брунсвика, 5 — станноидит, 6 — муосонит.

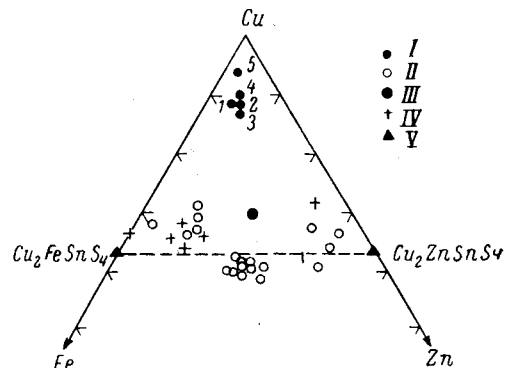


Рис. 4. Положение составов курамита на тройной диаграмме Cu — Fe — Sn (мол. %).

I — реальные составы курамита (1—5 — различные зерна в табл. 2), II и IV — станнина и кестерита (II — по Petruk, 1973; IV — по Lévy, 1967), III — не названного минерала из руд месторождения Брунсвик (Petruk, 1973). V — теоретические составы станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  и кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

положенный параллельно ребру Cu — Sn с постоянным изменением соотношений этих элементов в минералах (изоморфизм Cu — Sn); 2) станнин — курамит, параллельный ребру Cu — Fe (изоморфизм Cu — Fe). В первом ряду, как уже отмечалось, при изменении соотношений Cu : Sn происходит некоторое изменение структуры минералов, во втором — структура и пространственная группа сохраняются (табл. 3). Для ряда станнин — кестерит доказана полная изоморфная смесимость по железу и цинку (Petruk, 1973). При этом, как видно на тройной Cu — Fe — Zn диаграмме (рис. 4),

происходит нарушение стехиометрии отношения  $\text{Cu} : (\text{Fe} + \text{Zn}) = 2 : 1$  как в сторону преобладания меди, так и в сторону преобладания  $\text{Fe} + \text{Zn}$ . Наблюдается также и постепенное изменение отношений  $\text{Cu} : (\text{Fe} + \text{Zn})$ , и изоморфизм между этими элементами не вызывает сомнения.

Сопоставление  $a_0$  и  $c_0$  для ряда станнин  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  — курамит  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  — кестерит  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  дает зависимость, вполне объяснимую размерами радиусом атомов: с увеличением  $r_{\text{Me}}$  в ряду  $\text{Fe}$  (1.24Å) —  $\text{Cu}$  (1.28Å) —  $\text{Zn}$  (1.33Å) закономерно возрастает величина отношения  $c/a$  в этих минералах (1.964—1.972—2.00).

Формула минералов станнинового типа в общем виде  $\text{A}_2\text{BCS}_4$ . Станнин и кестерит в качестве компонента А содержат  $\text{Cu}^+$ , В —  $\text{Sn}^{4+}$  и различаются лишь по третьему металлу ( $\text{Fe}^{2+}$  — в первом и  $\text{Zn}^{2+}$  — во втором). Правильнее, вероятно, и кристаллохимическую формулу курамита представлять в виде  $\text{Cu}_3^+\text{Cu}^{2+}\text{Sn}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ , так как в структуре этого типа медь занимает две разные позиции:  $4(d) - 0.1/2.1/4$  и  $2(a) - 000$ . В обоих случаях координационный многогранник — тетраэдр. Очевидно, что медь в этом минерале находится в разных валентных состояниях, ибо в любых других случаях структура не будет электронейтральной. В полной мере сказанное относится к станнину и кестериту (Yamanaka, Kato, 1976).

Изученные нами зерна минерала по составу приближаются к конечному члену ряда  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  ( $\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$ ) —  $\text{Cu}_2/(\text{FeZn})\text{SnS}_4$  и содержат небольшие переменные количества железа и цинка, замещающие двухвалентную медь. Вероятны находки и других разновидностей, относящихся к ряду  $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$  —  $\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$  и имеющих переменные величины отношения  $\text{Cu} : (\text{Fe} + \text{Zn})$ . В связи с этим согласно общепринятой практике давать названия только крайним членам рядов предлагается станниноподобные минералы, в которых величина отношения  $\text{Cu} : (\text{Fe}, \text{Zn})$  меняется от 2 : 1 до 2.5 : 0.5, относить к станнину (кестериту), а в интервале от 3 : 1 до 2.5 : 0.5 — к курамиту.

Авторы выражают признательность Г. В. Басовой за съемку рентгенограмм минерала, А. Д. Генкину и А. Като за ценные советы в процессе изучения курамита.

Полированные шлифы с курамитом хранятся в Минералогическом музее АН СССР и Лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР.

#### Литература

- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н., Агроскин Л. С., Бочек Л. И., Лебедева С. М., Логинова Л. А. (1973). Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. «Недра».
- Вяльсов Л. Н. (1973). Спектры отражения рудных минералов (научно-методическое пособие). ИГЕМ АН СССР.
- Некрасов И. Я. (1977). Фазовые соотношения в оловосодержащих системах. «Наука».
- Новгородова М. И., Цепин А. И., Органова Н. И. (1978). Оловосодержащий стибномонит — первая находка в СССР. В сб.: Новые данные о минералах СССР. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 27.
- Программа НР-1 обработки данных для ЭКВМ при количественном рентгеноспектральном анализе. (1977). Информ. листок ГОСИНТИ, № 737.
- Berry L. G., Thompson R. M. (1962). X-ray powder data for ore minerals. The Peacock Atlas. Geol. Soc. Amer. Memor., N. Y., v. 85.
- Gaines R. V. (1957). Luzonite, famatinite and some related minerals. Amer. Miner., v. 42, N 9—10.
- Lévy C. C. (1967). Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type  $\text{Cu}_3\text{XS}_4$ . Mem. Bur. Recherches Geol. Minières, N 54.
- Petruck W. (1973). Tin sulphides from the deposit of Brunswick Tin Mine Limited. Canad. Miner., v. 12, N 1.
- Yamanaka T., Kato A. (1976). Mössbauer effect study of  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  in stannite, stannoidite and mawsonite. Amer. Miner., v. 61, N 3—4.

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