

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В СССР

УДК 549.351.12

Д. чл. А. А. ФИЛИМОНОВА, Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА,
д. чл. И. П. ЛАПУТИНА

ПУТОРАНИТ И НИКЕЛИСТЫЙ ПУТОРАНИТ —
НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ
ИЗ ГРУППЫ ХАЛЬКОПИРИТА¹

Среди природных сульфидов меди и железа, по составу близких к халькопириту, в настоящее время известны три минерала, названия которых прочно вошли в минералогию: талнахит (Будько, Кулагов, 1963; Cabri, 1967), мойхукит (Cabri, Hall, 1972; Муравьева и др., 1972), хейкокит (Cabri, Hall, 1972). Все они на тройной диаграмме Cu—Fe—S размещаются в поле халькопиритового твердого раствора.

Существование в центральной части системы Cu—Fe—S обширного поля твердых растворов при температурах выше 600° установлено рядом исследователей (Merwin, Lombard, 1937; Schlegel, Schüller, 1952; Hiller, Probsthain, 1956; Donnay, Kullerud, 1958; Cabri, 1973). Согласно экспериментальным данным, этот твердый раствор имеет полностью разупорядоченную сфалеритоподобную структуру с гранецентрированной ячейкой — $a=5.29-5.30 \text{ \AA}$ (Donnay, Kullerud, 1958; Cabri, 1973). По мере охлаждения в области, богатой металлами, происходит ряд изменений с образованием переходных фаз с частично упорядоченным расположением атомов металлов. Количество промежуточных фаз в значительной мере зависит от соотношений Cu/Fe и Me/S в исходном твердом растворе и от скорости охлаждения (Cabri, 1973; Putnis, McConnell, 1976). Таковы γ - и β -фазы (Hiller, Probsthain, 1956) и Pс-фаза (Cabri, 1973). Установлено, что мойхукит и талнахит являются природными аналогами γ - и β -фаз соответственно (Cabri, 1967, 1973; Муравьева и др., 1972). Синтетический аналог хейкокита пока неизвестен. В то же время неизвестны природные аналоги Pс-фазы. Эти данные послужили основанием для предположений о возможном существовании в природных рудах новых фаз, по составу близких к халькопириту.

Два минерала, по составу соответствующие богатому металлами халькопиритовому твердому раствору, установлены нами в мойхукитовых рудах Октябрьского месторождения (Норильский р-н) в тесной ассоциации с мойхукитом и талнахитом. Эти минералы впервые описанные наряду с мойхукитом и талнахитом под условными названиями кубический халькопирит и аномально анизотропный кубический халькопирит (Филимонова и др., 1974) до сих пор не имеют названия. Между тем относительное содержание их в мойхукитовой руде нередко значительно превышает содержание мойхукита. Естественно, такие руды следовало бы называть по названию этих главных рудных минералов.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 20 августа 1979 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 ноября 1979 г.

Оба минерала имеют примитивную кубическую ячейку с параметром $a_0 = 5.30 \text{ \AA}$. По химическому составу один из них близок к моихукиту — (Cu/(Fe, Ni) ≈ 1) — другой отличается более высокими содержаниями железа и никеля. Первый из этих минералов мы предлагаем назвать путоранит (по названию гор Путорана в северо-западной части Сибирской платформы); второй, характеризующийся наиболее высоким содержанием никеля, по-видимому, представляет собой никель-содержащую разновидность путоранита — никелистый путоранит.

Макроскопически путоранит не отличается от моихукита, а никелистый путоранит сходен с талнахитом. Подобно последнему никелистый путоранит быстро окисляется на воздухе, покрываясь пестрой пленкой. В отраженном свете под микроскопом по цвету и отражению обе разновидности нового минерала близки к моихукиту. Дисперсия отражения измерялась на спектрофотометре ПИОР в шлифах, приготовленных непосредственно перед измерением, чтобы избежать влияния пленок окисления. Все измерения выполнены без изменения настройки прибора. Почти на всем протяжении спектра путоранит и никелистый путоранит характеризуется несколько более высокими значениями R по сравнению с талнахитом и моихукитом, но весьма близкими друг к другу (табл. 1). Различия в значениях R сравниваемых минералов не превышают 3%, поэтому при визуальной оценке их трудно отличить один от другого, лишь тетрагональный халькопирит имеет значительно более высокое отражение (на 6—10%). Никелистый путоранит отличается от других минералов отчетливой анизотропией с цветными эффектами от зеленовато-серых до розовато-серых тонов и слабым двуотражением. Анизотропия и двуотражение усиливаются в окислившихся шлифах.

Значения твердости микровдавливания путоранита, никелистого путоранита и моихукита очень близки друг к другу, варьируют в незначительных пределах от 259 до 264 кгс/мм². Они несколько ниже, чем у талнахита, и значительно выше, чем у тетрагонального халькопирита (табл. 1).

Как видно в табл. 2, путоранит и никелистый путоранит имеют одинаковые простые дебаеграммы, полностью идентичные рентгенограммам Pс-фазы — кубической фазы с примитивной ячейкой, ребро которой равно 5.30 \AA (Cabri, 1973). Частичное заполнение атомами Cu и Fe тетраэдрических позиций, вакантных в структуре типа сфалерита (пр.гр. $F\bar{4}3m$), приводит к появлению на рентгенограммах путоранита и никелистого путоранита сверхструктурных по сравнению с этой пространственной группой отражений (например, с $d = 3.74 \text{ \AA}$).

Химический состав минералов определен на рентгеновском микроанализаторе MS-46 «Самеса» И. П. Лапутиной. Эталоны — химически проанализированный тетрагональный халькопирит (Cu 34.56, Fe 30.52, S 34.92 мас. %) и металлический никель. Количественный анализ выполнен в 7 разных образцах путоранита и в 12 образцах никелистого путоранита. Ускоряющее напряжение 20 кв, ток зонда 25 на. Поправки при пересчете вводились на ЭВМ БЭСМ-6 по модифицированной программе Г. Шпрингера (Springer, 1967) с использованием массовых коэффициентов поглощения из таблиц К. Хейнриха (Heinrich, 1966); поправки на атомный номер — по Д. Данкамбу и С. Риду (Duncumb, Reed, 1968) и на характеристическую флюоресценцию — по В. Риду.

Результаты микронзондовых анализов всех установленных минералов группы халькопирита и для сравнения данные Л. Кабри (Cabri, 1973) по хейкокиту приведены в табл. 3. В случае меняющихся содержаний компонентов указаны пределы колебаний и вычислен средний состав. Путоранит и никелистый путоранит, подобно талнахиту и моихукиту, характеризуются избытком суммы металлов над серой. Этот избыток,

Таблица 1

Дисперсия отражения и твердость минералов группы халькопирита

λ , нм	R, %				
	1	2	3	4	5
440					
460	22.4	21.1	24.4	25.1	32.2
480	24.7	24.2	25.1	28.3	38.1
500	30.0	29.2	30.0	32.2	41.8
520	32.7	32.6	31.8	35.6	46.0
540	35.4	35.0	38.0	37.4	48.1
560	37.5	37.3	40.0	39.7	49.8
580	38.8	38.8	41.2	40.8	50.4
600	39.8	39.8	41.2	41.5	50.2
620	39.6	39.8	40.9	41.1	49.5
640	40.8	41.2	41.9	41.9	49.6
660	41.1	41.6	41.6	42.4	48.7
680	41.8	42.5	42.2	43.6	48.8
700	41.6	42.1	41.0	43.5	48.3
720	41.5	42.2	41.1	40.8	47.3
740	42.1	42.9	41.0	41.8	46.8
Коэффициент дисперсии $F = (R_{680} - R_{480})$	17.1	18.3	17.1	15.3	10.8
H , кгс/мм ²	277	264 \pm 5	263 \pm 6	259 \pm 7	201

Примечание. Измерения проведены на приборе ПИОР Л. Н. Вьяльсовым. Эталоны пирит и кремний, аттестованные в иммерсии на той же установке. Объективы 3 и 5 мм фирмы Leitz. Диаметр измеряемых участков 10 мкм. Эффективная апертура пучка 0.1. 1 — талнахит, 2 — моихукит, 3 — путоранит, 4 — никелистый путоранит, 5 — тетрагональный халькопирит эталонный. Твердость микродавления измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 гс. Прибор тарирован по каменной соли: $H_{NaCl} = 21$ кгс/мм² при $P = 5$ гс.

как уже говорилось, вероятнее всего, связан с заполнением тетраэдрических позиций, свободных в структуре сфалеритового типа. Состав путоранита почти полностью совпадает с составом моихукита, отличаясь лишь незначительными колебаниями в содержании Cu и Fe (отношение Cu/Fe \approx 1). Никелистый путоранит в отличие от других минералов этой группы характеризуется более высоким содержанием Ni и Fe и соответственно меньшим содержанием Cu. Лишь в хейкоките содержание Fe выше, чем в никелистом путораните, но содержание Ni почти втрое меньше, чем в последнем.

Путоранит и никелистый путоранит совместно с моихукитом и талнахитом слагают плотные макроскопически однородные агрегаты грубозернистой структуры с размером зерен до 1—2 см. Под микроскопом в отраженном свете различаются тонкие, разнообразные по форме сростания. Путоранит с моихукитом образуют агрегаты тесно сросшихся зерен с нечеткими, размытыми границами. Полисинтетически сдвойникованные зерна путоранита местами различаются по периферии и вдоль трещинок среди более крупных несдвойникованных зерен моихукита. Путоранит и никелистый путоранит нередко образуют серии параллельных пластинок, многократно чередующихся подобно полисинтетическим двойникам (рис. 1). С моихукитом оба минерала образуют причудливые по форме решетчатые и пластинчатые сростания, в которых моихукит и путоранит представлены полисинтетически сдвойникованными пластинками, а никелистый путоранит — табличкатыми или копьевидными выделениями (рис. 2). Лишь редкие из этих выделений представляют собой монокристаллы. Большинство сложено агрегатом мелких (не более 0.1 мм) аллотриоморфных зерен. Такие мелкозернистые агрегаты никелистого путоранита заполняют ячейки в решетке, образованной пластинками талнахита. Более крупные таблички никелистого путоранита (до 1 мм) переполнены мельчайшими включениями моихукита и путоранита.

Результаты расчета дебаграмм минералов группы халькопирита

Халькопирит			Таллахит			Пуроранит			Никелистый пуроранит			Pc-фаза Cu ₁₀ Fe ₁₂ S ₂₂ (Sabri, 1973)			Моноклинит			Хейкоцит (Sabri, Hall, 1972)		
I	d _{изм}	hkl	I	d _{изм}	hkl	I	d _{изм}	hkl	I	d _{изм}	hkl	I	d _{изм}	hkl	I	d _{изм}	hkl	I	d _{изм}	hkl
1	4.73	4.71	2	7.52	410	1	3.74	110	2	3.75	110	2	7.47	110	1/2	6.82	112	1/2	6.82	6.825
			1/2	5.31	200				1/2			1/2	5.32	220	2	4.42	204	2	4.42	4.428
			1/2	4.31	211	1	3.74	110	1	3.74	110	1	4.79	101	1/2	4.42	214	1/2	4.42	4.092
			2	3.76	220	10	3.05	111	10	3.06	111	10	4.37	411	11	3.74	206	11	3.74	3.748
10	3.03	3.03	5	3.37	310	40	3.05	111	40	3.06	111	40	3.07	310	10	3.07	226	10	3.07	3.071
1/2	2.91	2.90	10	3.06	222	2	2.65	200	1	2.67	200	1	2.83	311	4	2.67	400	4	2.67	2.678
3	2.65	2.64	4	2.65	400	2	2.65	200	4	2.65	200	4	2.64	002	3	2.62	0.0.12	3	2.62	2.624
1	2.61	2.60	1	2.49	330								2.64	400	1/2	2.42	2.2.10	1/2	2.42	2.421
1	2.31	2.31	1	2.16	442				1	2.162	211	1/2	2.26	331	1	2.28	336	1	2.28	2.275
			4	2.07	431				4	1.874	220	4	2.07	421	6	1.889	440	6	1.889	1.883
5	1.867	1.867	9	1.873	440	9	1.873	220	9	1.874	220	4	1.870	440	8	1.876	4.0.12	8	1.876	1.874
9	1.854	1.853	8	1.598	622	6	1.597	311	6	1.597	311	6	1.613	223	6	1.612	636	6	1.612	1.612
6	1.593	1.590	1	1.533	444	2	1.326	400	2	1.582	222	1	1.597	621	4	1.586	362	4	1.586	1.588
4	1.573	1.572	1	1.533	444	2	1.326	400	4	1.582	222	1	1.593	442	1	1.535	4.4.12	1	1.535	1.536
1	1.523	1.517	4	1.326	800	2	1.326	400	4	1.418	321	1	1.322	004	4	1.333	800	4	1.333	1.338
3	1.322	1.320	4	1.326	800	2	1.326	400	4	1.327	400	3	1.324	800	1/2	1.327	656	1/2	1.327	1.327
2	1.303	1.300	4	1.216	662	3	1.216	331	5	1.219	331	3	1.223	623	2	1.215	0.0.24	2	1.215	1.312
3	1.214	1.211	7	1.216	662	3	1.216	331	1	1.188	420	2	1.215	661	3	1.227	666	3	1.227	1.227
4	1.205	1.203	1	1.196	752	5	1.081	422	1	1.188	420	1	1.194	404	5	1.214	6.2.18	5	1.214	1.217
5	1.077	1.075	6	1.081	844	5	1.081	422	6	1.082	422	6	1.082	444	6	1.089	8.4.12	6	1.089	1.089
4	1.070	1.069	4	1.017	606	2	1.020	333	5	1.021	333	4	1.031	842	4	1.077	4.4.24	4	1.077	1.079
3	1.018	1.017	4	1.017	606	2	1.020	333	5	1.021	333	5	1.021	842	3	1.031	10.2.6	3	1.031	1.030
3	1.013	1.011							4	0.940	440	4	0.946	880	2	1.022	6.6.18	2	1.022	1.024
2	1.004	1.002							4	0.940	440	4	0.946	880	2	1.011	2.2.30	2	1.011	1.012

Параметры элементарной ячейки

a = 5.28, c = 10.40 Å a = 10.60 Å

a = 5.30 Å

a = 10.58, c = 5.36 Å

a = b = 10.71, c = 31.49 Å

Примечание. Съемка проведена Г. В. Басовой на установке УРС-55 в камере РКД-57.3 мм и 114.6 мм на Fe излучении. Диаметр коллиматора камеры 1.02 мм, экспозиция 5-10 ч. Контрольные съемки с Mn фильмом (FeK_α излучение) и эталоном — металлическим кремнием. Образцы — шарики из резинового клея диаметром 0.1-0.2 мм.

В ассоциации с минералами группы халькопирита постоянно находятся кубанит, пентландит, магнетит. Из более редких минералов встречаются галенит, кадмий- и марганецсодержащий сфалерит, ряд минералов — элементов платиновой группы, самородное серебро, алабандин. Из вторичных минералов широко распространены валлериит, макинавит, медистый пентландит и более редкие — джерфшерит, манган-шадлунит (в ассоциации с кубанитом и поздним пентландитом).

Эти сложные по минеральному составу руды, выделяемые под названием моихукитовых, слагают северо-западный фланг субширотной, плитообразной залежи сплошных руд, залегающей в породах нижнего эндоконтакта дифференцированной интрузии габбро-долеритов и на контакте ее с подстилающими терригенно-осадочными породами палеозоя. По направлению к центру рудного тела и его юго-восточному флангу моихукитовые руды, в составе которых преобладают минералы группы халькопирита, постепенно сменяются кубанитовыми, а затем пирротиновыми. В пирротиновых рудах в ассоциации с пирротином и никелистым пентландитом встречается лишь тетрагональный халькопирит стехиометрического состава $CuFeS_2$.

Приведенные данные о химическом составе, рентгеновских характеристиках, физических и оптических свойствах путоранита и никелистого путоранита и сопоставление этих минералов с моихукитом, талнахитом и синтетической Pс-фазой позволяют относить их к группе богатых металлами халькопиритов.

Сходство сростаний этих минералов, наблюдавшихся в рудах Октябрьского месторождения, со структурами, полученными экспериментально (Putnis, McConnell, 1976; Putnis, 1978), свидетельствует об аналогичном механизме их образования. Согласно экспериментальным данным (Cabri, 1973; Putnis, McConnell, 1976), Pс-фаза,

Таблица 3

Химический состав минералов группы халькопирита

Минерал	Мас. %				Сумма	Формула
	Cu	Fe	Ni	S		
Путоранит (7 ан.)	34.99—36.17	30.76—32.29	0.37—0.70	32.01—33.17	99.5—100.99	$Cu_{1.10}(Fe_{1.10}, Ni_{0.01})S_2$
Никелистый путоранит (12 ан.)	35.68±0.30	31.22±0.30	0.51±0.07	32.49±0.24	99.90	$Cu_{1.18}(Fe, Ni)_{18}S_{32}$
	32.25—33.96	31.63—32.89	1.47—1.98	32.14—33.75	98.83—100.85	$Cu_{1.00}(Fe_{1.11}, Ni_{0.05})S_2$
Моихукит	32.99±0.37	32.11±0.36	1.63±0.08	33.14±0.31	99.87	$Cu_{1.0}(Fe, Ni)_{10}S_{32}$
	35.3—36.2	31.4—31.9	0.3—0.5	32.1—32.9	100.02	$Cu_{1.12}(Fe_{1.12}, Ni_{0.01})S_2$
Талнахит	35.84	31.62	0.44	32.42	101.3	$Cu_{1.18}(Fe, Ni)_{18}S_{32}$
	36.8	29.8	0.7	34.0	101.3	$Cu_{1.02}(Fe_{1.00}, Ni_{0.02})S_2$
Хейкокит (15 ан.) (Cabri, Hall, 1972)	31.83—32.55	34.64—35.46	0.36—0.58	31.94—32.86	98.87—100.94	$Cu_{1.00}(Fe_{1.24}, Ni_{0.01})S_2$
	32.16	35.03	0.40	32.41	100.14	$Cu_{1.16}(Fe, Ni)_{20}S_{32}$

Примечание. Над чертой — размах варьирования компонентов, под чертой — среднее арифметическое.

природным аналогом которой, по нашим данным, является путоранит, представляет собой промежуточную, частично упорядоченную фазу, воз-

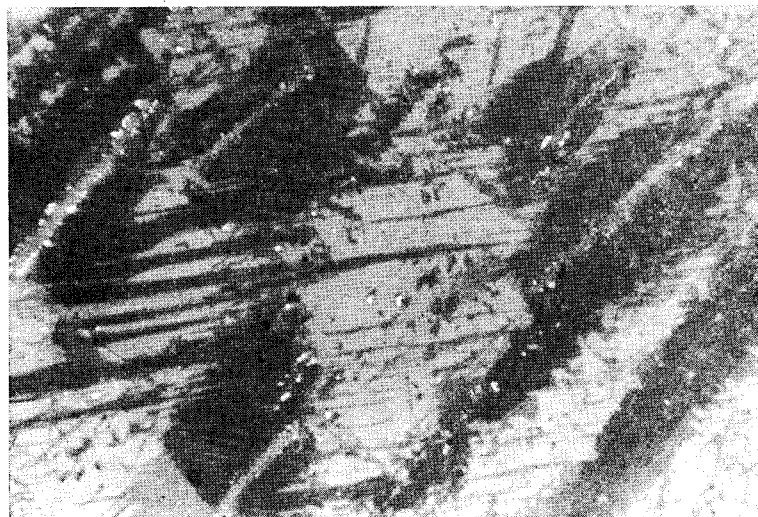


Рис. 1. Срастания путоранита (темно-серое) с никелистым путоранитом (серое). Мельчайшие белые выделения — макинавит. Полир. шлиф. Николи скрещены. Увел. 60.

никающую в процессе остывания богатого металлами полностью разупорядоченного халькопиритового твердого раствора, имеющего гранецентрированную кубическую ячейку (пространственная группа $F\bar{4}3m$).

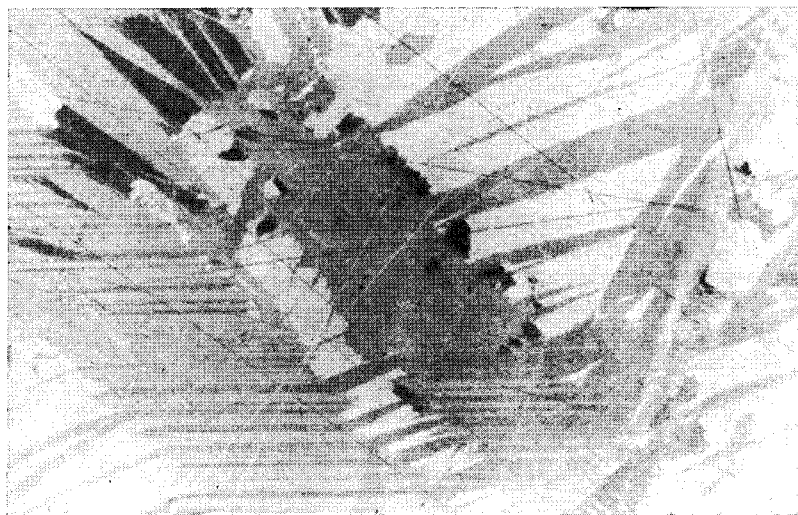


Рис. 2. Срастания моихукита (темно-серое) с никелистым путоранитом (белое и черное). Полир. шлиф. Николи скрещены. Увел. 200.

Появление фазы с примитивной кубической ячейкой свидетельствует об относительно быстром остывании твердого раствора. При дальнейшем понижении температуры образуется объемноцентрированная фаза с ячейкой $I\bar{4}3m$ (талнахит), устойчивая при комнатной температуре. В условиях

медленного охлаждения гранецентрированный твердый раствор может непосредственно преобразоваться в тетрагональную фазу с ячейкой $P\bar{4}2m$ (моихукит). Однако при низких температурах эта фаза не образуется даже в течение очень длительного времени. Разнообразие стратоний, наблюдающееся в рудах Октябрьского месторождения, и изменение количественных соотношений между разными минералами указывают на неоднородность состава исходного твердого раствора и на вариации скорости охлаждения.

Литература

- Будько И. А., Кулагов Э. А. (1963). Природный кубический халькопирит. ДАН СССР, т. 152, № 2.
- Муравьева И. В., Евстигнеева Т. Л., Филимонова А. А., Малов В. С. (1972). Первая находка моихукита в медно-никелевых рудах Октябрьского месторождения (Норильский район). ГРМ, № 3.
- Филимонова А. А., Муравьева И. В., Евстигнеева Т. Л. (1974). Минералы группы халькопирита в медно-никелевых рудах Норильских месторождений. ГРМ, № 5.
- Cabri L. J. (1967). A new copper-iron sulfide. *Econ. Geol.*, v. 62, N 7.
- Cabri L. J. (1973). New data on phase relations in the Cu—Fe—S system. *Econ. Geol.*, v. 68, N 4.
- Cabri L. J., Hall S. R. (1972). Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides and their relationship to chalcopyrite and talnakhite. *Amer. Miner.*, v. 57, N 5—6.
- Donnay G., Kullerud G. (1958). High-temperature chalcopyrite. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* 57.
- Duncumb P., Reed S. I. B. (1968). The calculation of stopping power and backscatter effects in electron probe microanalysis. *Quantitative electron probe microanalysis*. NBS, Sp. Publ., v. 198.
- Heinrich K. F. I. (1966). X-ray absorption uncertainty. *The Electron microprobe*. N. Y.
- Hiller I. E., Probsthain K. (1956). Thermische und röntgenographische Untersuchungen am Kupferkies. *Z. Kristallogr.*, Bd 108, H. 1—2.
- Merwin H. E., Lombard R. H. (1937). The system Cu—Fe—S. *Econ. Geol.*, v. 32.
- Putnis A. (1978). Talnakhite and Mooihoekite: the accessibility of ordered structures in the metal-rich region around chalcopyrite. *Canad. Miner.*, v. 6, pt. 1.
- Putnis A., McConnell I. D. (1976). The transformation behaviour of Metal-Enriched chalcopyrite. *Contrib. Miner. Petrol.*, v. 58, N 2.
- Schlegel H., Schüller A. (1952). Die Schmelz und Kristallisationsgleichgewichte im System Kupfer—Eisen—Schwefel und ihre Bedeutung für die Kupfergewinnung. *Freiberger Forschungs.*, Reihe B. H. 2.
- Springer G. (1967). Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse. *Fortschr. Mineral.*, Bd 45, H. 1.

УДК 549.5

Д. чл. Ю. Л. КАПУСТИН, А. В. БЫКОВА, З. В. ПУДОВКИНА

КОВДОРСКИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Ковдорскит (kovdorskite) — новый водный карбонат-фосфат Mg — обнаружен в 1969 г. в железорудном месторождении Ковдорского ультраосновного—щелочного массива на Кольском п-ове. Назван по месту находки.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 25 января 1977 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 30 января 1980 г.