

Т а б л и ц а 4

Структурные параметры кашинита

Параметры	Кашинит	Rh ₂ S ₃ (ASTM, 24-1017)
a_0 , Å	8.450	8.462
b_0 , Å	6.001	5.985
c_0 , Å	6.145	6.138
V_0 , Å ³	311.60	310.86
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, гс/см ³	9.10	6.45
Пространственная группа	<i>Pbcn</i> ?	<i>Pbcn</i>

П р и м е ч а н и е. Две из 59 линий дебаеграммы кашинита имеют индексы, не отвечающие пространственной группе *Pbcn*.

Литература

Бегизов В. Д., Борисенко Л. Ф., Усков Е. Д. Сульфиды и природные твердые растворы платиноидов из ультрабазитов Гусевгорского массива (Урал). — ДАН СССР, 1975, т. 225, № 6, с. 1408—1411.

Рудаишевский Н. С., Жданов В. В. Акцессорная платиновая минерализация мафит-ультрамафитовой интрузии на Камчатке. — Бюл. Моск. общ. испытателей природы, отд. геол., 1983, т. 48, вып. 5, с. 49—59.

X-ray diffraction data cards (XRDC). Amer. Soc. Test. Mat. (ASTM), Philadelphia, 1979, N 24—1017.

УДК 549.3

Д. чл. Л. З. РЕЗНИЦКИЙ, Е. В. СКЛЯРОВ, д. чл. З. Ф. УЩАПОВСКАЯ

КАЛИНИНИТ ZnCr_2S_4 — НОВАЯ ПРИРОДНАЯ СУЛЬФОШПИНЕЛЬ¹

Новый минерал обнаружен Л. З. Резницким в кремнисто-карбонатных метаморфических породах слюдянского докембрийского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье). Специфичные метаморфические породы комплекса, состоящие из безжелезистого диопсида, кварца и кальцита, обычно выделяются в так называемую группу кварцево-диопсидовых пород (Васильев и др., 1981); с ними постоянно связана апатитовая и, спорадически, хромованадиевая минерализация. Ранее в кварцево-диопсидовых породах были обнаружены другие Cr-V и V-содержащие минералы (Hertel, 1870; Рацбаум, Филиппов, 1935; Калинин, 1939; Резницкий и др., 1982). Новому минералу дано название калининит (*kalininite*) в память о профессоре Павле Васильевиче Калинине, много лет посвятившего петрографо-минералогическим исследованиям Южного Прибайкалья, автора классической сводки «Минералы Слюдянского района» (Калинин, 1939). Калининит был предварительно диагностирован З. Ф. Ущাপовской по тождеству дебаеграммы с искусственным тиохроматом цинка и затем подтвержден микронзондовыми исследованиями, проведенными Е. В. Скляровым.

Тиошпинель ZnCr_2S_4 и различные изоморфные ряды хромовых сульфопшпинелей с ее участием многократно синтезировались, свойства ее хорошо изучены (Natta, Passerini, 1934; Hertel, Holt, 1935; Lapluye, Abello, 1963; Von Philipsborn, 1974; Robbins, 1975; Лисняк и др., 1975; Белов и др.,

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 28 августа 1983 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 30 июня 1984 г.

Таблица 1

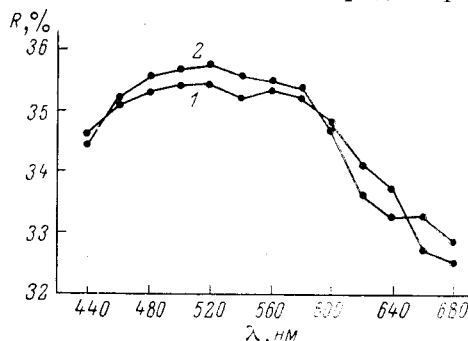
Отражение *R* калининита (%)

Номер	<i>R</i> для различных длин волн (нм)												
	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
1	34.4	35.2	35.3	35.4	35.4	35.2	35.3	35.2	34.8	34.1	33.8	32.7	32.5
2	34.6	35.2	35.6	35.7	35.8	35.6	35.5	35.4	34.7	33.6	33.3	33.3	32.9

Примечание. 1 — обр. ПР23-РМ, 2 — обр. ПЛ8-РМ: измерения выполнены Е. В. Скляровым на спектрофотометре ПООС-1; эталон — кремний, аттестован в ИГЕМ АН СССР Л. Н. Вильсовым по международным стандартам; замеры трехкратные, отклонения ± 0.1 – 0.2 .

1984; Lutz, Okonska-Koziowska, 1982, и др.). Но в природе была известна только одна тиошинель хрома — добреелит FeCr_2S_4 , акцессорный минерал железных метеоритов.

Условия нахождения. Минерал в акцессорных количествах присутствует в нескольких разновидностях, богатых хромом (и ванадием) кварцево-диопсидовых пород. Главные минералы этих пород — диопсид ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ от 0.0п до 10–12 мас%), кварц и кальцит; второстепенные и акцессорные минералы представлены Cr-V-содержащим тремолитом (смарagdитом), гранатами ряда голдманит—уваровит, окислами ряда карелианит—эсколант (Cr : V = 2 : 1), пиритом, баритом, цирконом, изредка ванадийсодержащим магнетитом и франклинитом. В постоянном срastании с калининитом присутствует рудный минерал состава, близкого к стехиометрии CuCr_2S_4 .



Спектры отражения калининита.

1 — обр. ПР23-РМ, 2 — обр. ПЛ8-РМ.

Калининит образует мелкие (до 0.5 мм), неправильные по форме включения в пироксене и гранате, нередко непосредственно контактирующие с карелианит—эсколантом. Под бинокляром видно, что включения калининита представляют собой рыхловатые шлакообразные агрегаты, которые при легком нажиме иглы рассыпаются в тонкий порошок. В полированных препаратах мономинеральные скопления калининита разбиты тончайшей сетью микротрещин. Кристаллографических форм или их фрагментов обнаружить не удалось, в том числе при исследовании минерала под электронным микроскопом.

Физические свойства. Макроскопически и под бинокляром агрегаты калининита имеют черный цвет с точечным сильным (алмазным) блеском на матовом фоне, местами с типичными цветами побежалости. В отраженном свете минерал светло-кремовый, изотропный, без внутренних рефлексов. Результаты исследования спектров отражения приведены в табл. 1 и на рисунке. Характерен максимум в области 480–580 нм с перегибом в интервале 500–520 нм. Твердость микровдавливания калининита $H = 468$ кгс/мм² (измерена Е. В. Скляровым на микротвердометре ПМТ-3, нагрузка $P = 50$ г, среднее из 7 замеров). Рентгеновская плотность $d = 4.045$ г/см³. Минерал сильно магнитен (притягивается слегка намагниченной стальной иглой); нерастворим в разбавленной и концентрированной HCl; плохо смачивается и сильно флотировается водой.

Таблица 2

Химические составы калининита (мас.%)

Компонент	Обр. ПР5-РМ*	Обр. ПР23-РМ				
		1*	2	3	4	среднее
Zn	20.92	18.66	20.63	18.72	17.90	18.98
Cu	0.43	2.72	1.18	3.15	4.54	2.90
Cr	35.14	30.74	33.72	34.59	34.16	33.30
V	0.19	3.85	0.86	0.11	0.11	1.23
Sb	0.24	1.52	0.63	0.23	—	0.60
S	43.34	42.23	42.90	41.82	41.52	42.12
Сумма	100.26	99.72	99.92	98.62	98.23	99.13

Формульные коэффициенты (в пересчете на 7 атомов)

Zn	0.949	0.859	0.943	0.868	0.834	0.876
Cu	0.020	0.129	0.056	0.150	0.218	0.138
Cr	2.005	1.780	1.938	2.016	2.000	1.933
V	0.011	0.228	0.050	0.007	0.007	0.072
Sb	0.007	0.038	0.016	0.006	—	0.015
S	4.009	3.966	3.998	3.953	3.942	3.965

Таблица 2 (продолжение)

Компонент	Обр. ПЛ8-РМ					Среднее по 3 об- разцам
	1*	2	3	4	среднее	
Zn	20.64	13.67	17.22	15.56	16.77	18.89
Cu	1.42	7.30	4.22	6.52	4.87	2.73
Cr	34.44	32.91	34.07	33.97	33.85	34.10
V	0.45	0.51	0.31	0.31	0.40	0.61
Sb	0.77	2.82	0.66	1.11	1.34	0.73
S	43.11	39.42	41.33	40.83	41.20	42.22
Сумма	100.83	96.63	97.81	98.30	98.43	99.28

Формульные коэффициенты (в пересчете на 7 атомов)

Zn	0.936	0.662	0.807	0.730	0.785	0.870
Cu	0.066	0.332	0.203	0.315	0.234	0.130
Cr	1.965	2.005	2.007	2.003	1.992	1.977
V	0.026	0.032	0.019	0.019	0.024	0.036
Sb	0.019	0.073	0.017	0.028	0.034	0.019
S	3.988	3.895	3.948	3.905	3.931	3.968

Примечание. MS-46 «Камяк», ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 100 нА, диаметр зонда 2–3 мкм (для анализов образцов, помеченных звездочкой) и 10 мкм. Аналитические линии для всех элементов — K_{α} . Эталоны: ZnS—Zn и S, CuFe₂—Cu, FeS (тройлит) — S (для анализов, помеченных звездочкой), Sb₂S₃—Sb: хромит Yb = 126 — Cr, V₂O₅ (синт.) — V. Эталоны Института геологии и геофизики СО АН СССР. Пересчет измеренных интенсивностей в концентрации проведен по программе «Карат» (Бердичский и др., 1977) на ЭВМ ЕС-1033. Равновесности пород с калининитом: тип ПР-5 — пироксено-кварцевый кальцифир с Cr- и V-содержащим диопсидом, калининит встречается в единичных зернах; ПЛ-8 — существенно диопсидовая мелкозернистая бледно-зеленая порода с прослоями породы густо-зеленого цвета, сложенными богатым хромом диопсидом; акцессорный калининит постоянно присутствует в обогащенных хромом прослоях; ПР-23 — линзочки (до 5–15 см) средне-грубозернистых существенно лавровито-хромдиопсидовых обособлений с мелкими включениями кварца и изредка кальцита, относительно обогащены гранатом, а также карелинит-эсколаитом, в меньшей мере калининитом.

Химический состав изучен на микрозонде (табл. 2). Анализы хорошо пересчитываются на генеральную формулу халькогенидных шпинелей $A^2+B_2^3+X_4$ и близко отвечают идеальной формуле минерала $ZnCr_2S_4$. Дефицит суммы в части анализов, как видно из пересчетов, явно

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграммы

Обр. ПР 23-РМ		Обр. ПЛ 8-РМ		Синтетический ZnCr_2S_4 (Lapluye, Abello, 1963)		
<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
5	3.47	5	3.48	220	35	3.53
9	2.97	9	2.98	311	76	3.001
7	2.47	7	2.47	400	48	2.498
3	2.02	3	2.02	422	13	2.042
8	1.909	8	1.910	511, 333	49	1.920
10	1.755	10	1.757	440	100	1.762
1 ш.	1.670	1	1.672	600	—	—
2	1.570	1	1.573	620	6	1.580
2	1.517	2	1.519	533	12	1.52
2	1.437	3 ш.	1.434	444	7	1.443
2	1.330	3	1.331	642	6	1.334
4	1.297	4	1.298	731, 553	21.5	1.30
3	1.246	3	1.247	800	16	1.248
—	—	2	1.176	822, 660	<1	1.176
4	1.151	5	1.153	751, 555	13	1.151
3 диф.	1.115	3	1.117	840	9	1.112
2 диф.	1.061	3	1.065	664	—	—
6	1.046	5	1.047	931	12.5	1.045
10	1.019	10	1.019	844	45	1.017
				862		0.975
				880		0.879
				973		0.854
				884		0.831
				975		0.82

Параметр элементарной ячейки (Å)

997 (1)

9.988 (3)

9.974

Примечание. Условия съемки: РКД = 57.3 мм, $d = 0.2$ мм, FeK_α излучение, резиновый шарик. Аналитик З. Ф. Ушаповская.

связан с недоопределением серы. Не исключено, что дефицит серы может компенсироваться изоморфной примесью селена, который нами не определялся. Отклонения от идеальной формулы выражены в присутствии варьирующих количеств ванадия, сурьмы, и особенно меди (до 0.3 ф. е.). Различия между зернами, как правило, заметно превышали колебания химического состава в пределах отдельных анализируемых зерен.

Рентгенометрическое изучение калининита проведено методом порошка. Материал готовился следующим образом. 15—20 отобранных агрегатов калининита из каждой пробы раздавливались в спирте и многократным перетягиванием слегка намагниченной стальной иглой набиралась чистая мономинеральная фракция. Вследствие очень малого количества чистого материала порошок для съемки закатывался в шарик из резинового клея. Порошкограммы, таким образом, отвечают среднему составу минерала в каждом из двух приведенных в табл. 3 типов пород, что подтвердилось при повторных съемках из новых порций материала. Как указывалось, порошкограммы калининита и синтетического ZnCr_2S_4 практически идентичны, исключая слабые линии 600 и 664, отсутствующие у синтетического аналога. Для определения параметров элементарной ячейки использовались рефлексы 731, 800, 751, 840, 931 и 844. Размер элементарной ячейки калининита близок к таковому для добреелита (9.983—9.998 Å), что, очевидно, обусловлено изоструктурностью минералов и равенством ионных радиусов Zn^{2+} и Fe^{2+} . В добреелите отмечалась изоморфная примесь цинка, иногда в значительных количествах — до 11 мас. % (El Goresu, 1967), и, по-видимому, возможен полный изоморфный ряд добреелит—калининит. Тождество с синтетическим ZnCr_2S_4 позволяет приписать калининиту пространственную

группу $Fd\bar{3}m$, $z=8$. В классификационной схеме Н. В. Белова и соавторов (1982) калининит может быть отнесен к гетероординационным халькогенидам.

В заключение представляется целесообразным остановиться на сосуществующем с калининитом минерале состава CuCr_2S_4 , поскольку данные об этой фазе позволяют высказать некоторые предположения об особенностях образования и состава калининита. Во всех образцах в виде сростаний или включений совместно с калининитом обнаруживается минерал следующего химического состава (мас.%, крайние пределы по 7 анализам): Cu 11.03—17.39, Zn 2.24—10.56, Cr 25.97—34.16, Sb 1.02—14.46, S 39.0—42.58. Минерал внешне трудно отличим от калининита, рентгенометрическое исследование провести не удалось. Однако химические составы этой фазы хорошо пересчитываются на формулу типа CuCr_2S_4 (в которой медь изоморфно замещается цинком, а хром — сурьмой), т. е., вероятно, это также сульфшпинель. Из экспериментальных работ известно, что в системе ZnCr_2S_4 — CuCr_2S_4 непрерывный ряд твердых растворов образуется при температуре выше 630 °C, ниже которой взаимная растворимость фаз быстро снижается (Lutz, Okonska-Kozłowska, 1982). Характер сростаний калининита с породообразующими минералами (пироксеном и гранатом) свидетельствует о близости их по времени образования. Включающие калининит породы были метаморфизованы в условиях высоких субфаций гранулитовой фации ($T=800$ — 830 °C, $P=7$ — 9 кбар), но в последующем испытывали диафторез на разных температурных уровнях. Возможно, что в прогрессивный этап метаморфизма кристаллизовалась гомогенная фаза $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Cr}_2\text{S}_4$, а в результате ее распада и перекристаллизации при диафторезе сформировались два минерала — калининит и фаза состава CuCr_2S_4 со значительными вариациями Cu и Zn в каждом из них.

Эталонные образцы и полированные препараты с калининитом переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва).

Литература

- Белов К. Р., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В. и др. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: Изд-во МГУ, 1981. 279 с.
- Белов Н. В., Годоевиков А. А., Бакакин В. В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 208 с.
- Бердичевский Г. В., Лаврентьев Л. И., Чернявский Л. И. Нахождение концентраций элементов при количественном рентгено-спектральном микроанализе. — Геол. и геоф., 1977, № 3, с. 156—158.
- Васильев Е. П., Резницкий Л. З., Вишняков В. Н., Некрасова Е. А. Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск: Наука, 1981. 198 с.
- Калинин Н. В. Минералы Слюдянского района. — Тр. Всес. науч.-исслед. ин-та мин. сыр., М.: Ц. ГОНТИ, 1939, вып. 150, с. 176—244.
- Лисняк С. С., Ковалив В. И., Кальмуцкая В. А., Подлесняк О. З., Титов В. В. Синтез и кристаллохимия сульфидных шпинелей. — В сб.: Тр. Волгоград. политех. ин-та, 1975, вып. 2, с. 46—51.
- Рацбаум Е. А., Филиппов А. Н. О химическом составе лавровита. — ДАН СССР, 1935, т. 2, № 5—6, с. 409—410.
- Резницкий Л. З., Татаринцев А. В., Кравченко Г. А., Галанова А. П., Ушаповская З. Ф. Лавровит в слюдянском кристаллическом комплексе (Южное Прибайкалье). — ДАН СССР, 1982, т. 267, № 1, с. 203—206.
- El Goresy A. Quantitative electron microprobe analyses of coexisting sphalerite, daubreelite and troilite in the Odessa iron meteorite and their genetic implication. — Geochim. cosmochim. acta, 1967, vol. 31, N 10, p. 1667—1676.
- Hermann R. Über Zusammensetzung des Lawrowits und über Vanadolith, ein neues Mineral. — J. prakt. Chem., N. F., 1870, Bd 1, S. 442—446.
- Hertel E., Holt H. Exchange reactions between finely divided crystalline phases and gases. — Z. physik. Chem., 1935, Bd 28, S. 393—401.
- Lapluye G., Abello L. Preparation et étude structurale de thiospinelles $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, N 5, p. 1062—1065.
- Lutz H. D., Okonska-Kozłowska I. X-ray investigation of the solid solution zinc copper chromium sulfide $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4)$ with spinel structure. — Mater. Res. Bull., 1982, vol. 17, N 1, p. 25—28.
- Natta G., Passerini L. Thio salts having the spinel structure. — Atti. accad. Lincei, 1931, XIV, p. 38—43.

Robbins M. Magnetic Properties of chromium chalcogenide spinels. — *Geochim. cosmochim. acta*, 1975, vol. 39, N 6—7, p. 883—888.

Von Philipsborn H. Cristal growth and characterization of chromium sulfo- and selenospinel. — *J. Cryst. Growth.*, 1971, vol. 9, N 1, p. 296—304.

Институт земной коры и
Геологический институт
(Бурятский филиал)
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск—Улан-Удэ.

Поступила в редакцию
27 декабря 1984 г.

УДК 549.35

М. М. БОТОВА, С. М. САНДОМИРСКАЯ, Н. Г. ЧУВИКНИНА

СЕЛЕНОСТЕФАНИТ $\text{Ag}_5\text{Sb}(\text{Se}, \text{S})_4$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Селеностефанит $\text{Ag}_5\text{Sb}(\text{Se}, \text{S})_4$ обнаружен в близповерхностном золото-серебряном месторождении, расположенном в мезокайнозойском вулканогенном поясе Центральной Чукотки. Рудные тела представлены участками измененных кислых вулканитов, пронизанных серией разноориентированных маломощных кварцевых и адуляро-кварцевых жил и прожилков (Сидоров, 1966). Рудные минералы присутствуют здесь в незначительных количествах (1—3 %). Среди них преобладают мшиаргирит и электрум, отмечаются пшиаргирит, пширит, фрейбергит, сфалерит, халькопширит, клаусталит, фишессерит, аргиродит, науманнит и акантит. В рудах характерно повышенное содержание селена. Селен образует как собственные минералы, так и входит в виде изоморфной примеси в состав сульфосолей серебра и электрума.

Селеностефанит является второстепенным минералом золото-мшиар-

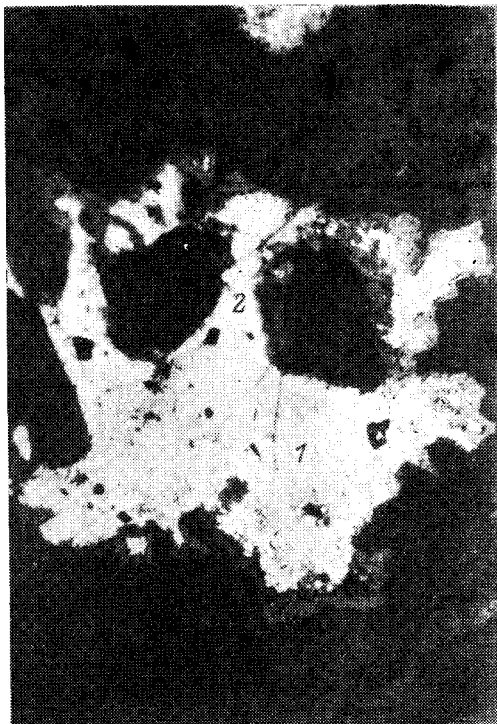


Рис. 1. Селеностефанит (1) и селенистый мшиаргирит (2) в кварцевом агрегате. Увел. 200.

гирито-пшиаргирито-адуляро-кварцевой ассоциации. Для него характерны неправильные по форме интерстициальные выделения в адуляро-кварцевом агрегате и мшиаргирите, часто совместно с более поздними включениями клаусталита и электрума (рис. 1). Внутреннее строение агрегатов селеностефанита (0.005—0.08 мм) неравномернозернистое, с формой зерен, близкой к таблитчатой.

В отраженном свете цвет минерала серовато-белый с оливковым оттенком. Двухотражение заметное в серовато-зеленоватых тонах, эффекты

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 9 марта 1982 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 14 июня 1982 г.