

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.25

М. И. НОВГОРОДОВА, А. И. ГОРШКОВ, Н. В. ТРУБКИН,
А. И. ЦЕПИН, М. Т. ДМИТРИЕВА

НОВЫЕ ПРИРОДНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ХРОМА — ХРОМФЕРИД И ФЕРХРОМИД¹

Новые природные интерметаллические соединения железа и хрома — хромферид ($\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5-x}$) и ферхромид ($\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{0.5-x}$) — в сростании с самородным железом (с примесями хрома и кремния) и железистым хромом обнаружены в золото-кварцевых жилах, секущих амфиболиты D_2 (Кумакский район, Южный Урал). В участках микробрекчий окварцованных амфиболитов (рис. 1) гетерогенные выделения самородных металлов и интерметаллических соединений сростаются с амфиболами и слюдами, располагаясь внутри них по спайности, иногда полностью замещая их. Были обнаружены включения таких гетерогенных агрегатов и в самородном золоте.



Рис. 1. Гетерогенные выделения сростков ферхромида (1), хромферид (2), хромисто-кремнистого железа с минералами из серии псевдобрукита (3) и кварцем (4) в участке микробрекчий окварцованного и амфиболитизированного габбро. Полир. шлиф. увел. 400 (Кумакский район, Южный Урал).

Близкие по составу минеральные фазы известны в прожилково-вкрапленных золото-сульфидных рудах, локализованных в терригенных толщах. Впервые они были диагностированы в образцах, полученных от Р. Г. Юсупова (Новгородова и др., 1981), и найдены впоследствии еще в двух близких по типу месторождениях Средней Азии. Гетерогенные выделения кремнисто-хромистого железа овальной и шаровидной формы в изученных нами образцах обнаружены среди углеродистого вещества, заполняющего тектонические трещины в зонах разломов, секущих минерализованные кварцево-альбито-серицит-хлоритовые сланцы (Пакрут-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного Минералогического общества 30 мая 1983 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 6 июня 1984 г.

ское месторождение, Таджикистан). С поверхности шарики такого железа покрыты примазками графита, а во включениях содержат мельчайшие зерна рутила (по данным аналитической электронной микроскопии).

Самородное железо с примесями кремния и хрома распространено в золото-скарновых месторождениях. Мелкие пластинчатые выделения этого минерала располагаются в разрыхленных участках микробрекчий окварцованных гранодиоритов в их эндоконтактных зонах и в апомагнетитовых скарнах, превращенных в участках золоторудной минерализации в хлорито-серицито-кварцевые метасоматиты. Во включениях внутри пластинчатых выделений самородного железа заметны мелкие кристаллики кварца, реже зерна самородной меди и самородного висмута, являющегося одним из типоморфных минералов золото-скарновых руд (рис. 2). В одном из зерен диагностированы включения мелких зерен

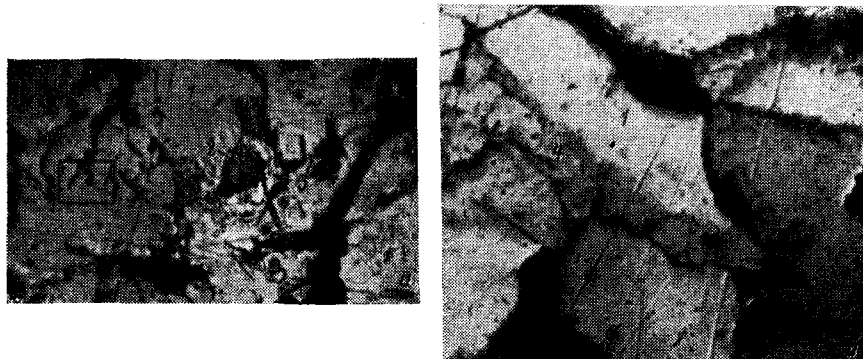


Рис. 2. Хромисто-кремнистое железо (1) из золото-вольфрамового месторождения (Средняя Азия).

а — с включениями кварца (2) и самородного висмута (3), б — деталь того же зерна с когенитом (4) по трещинам. Полир. шлиф., увел. 750 (а) и 1600 (б) с иммерсией.

скаполита, близкого к маршалиту. В зернистых агрегатах самородного железа в интерстициях зерен обнаружены тонкие прожилковидные выделения когенита.

Таким образом, для самородного железа, его кремнисто-хромистых разновидностей и интерметаллических соединений железа и хрома характерна ассоциация с другими самородными металлами (золотом, висмутом, медью) и карбидами металлов (когенитом). Показательно присутствие хлорсодержащего минерала — скаполита; электронно-микроскопическим методом в виде мельчайших включений внутри зерен металлов постоянно обнаруживаются хлориды щелочей — галит и сильвин, часто в сростках друг с другом.

Новые минералы — хромферид и ферхромид — образуют тонкие пластинчатые выделения внутри уплощенных или шаровидных гетерогенных по составу и строению агрегатов хромисто-кремнистого железа. Ранее рассматривались типы неоднородности таких природных образований (Новгородова, 1983).

Первый «грубый» уровень обусловлен закономерным срастанием пластинчатых выделений, обогащенных хромом, с матрицей, содержащей повышенные количества железа, кремния, никеля и ряда других металлов. Пластинки ориентированы под углом 90 и 60°. Толщина их составляет 0.01—0.002 мм. Окончания пластинок клиновидные; в образцах из золото-кварцевых руд наблюдались признаки сфероидизации пластинок со всеми переходами от вытянутых пластинчатых выделений к линзовидным, овальным (иногда гантельного вида) и сферическим выделениям.

Второй более тонкий уровень неоднородности, обнаруженный методами электронной микроскопии, связан с гетерогенностью как пластинчатых выделений, так и включающей их матрицы. Гетерогенность обусловлена параллельным (по плоскости 111) срастанием пластинчатых индивидов упорядоченных фаз новых минералов (ферхромид и хромферид) с неупорядоченными твердыми растворами железа, хрома, никеля и кремния.

Размеры гетерогенных сростков самородных металлов и интерметаллических соединений в их пластинчатых и шаровидных выделениях в среднем 0.2—0.3 мм, наиболее крупных частиц 5—7 мм. Толщина поликристаллических пластинок хромферид и ферхромид, заключенных в матрице кремнистого железа или железистого хрома, ≤ 0.01 мм, а монокристаллических частиц новых минералов 0.25 мкм и менее.

Хромферид и ферхромид — непрозрачные минералы, светло-серого цвета, с металлическим блеском; без спайности. Ферромагнитны. Твердость микровдавливания ПМТ-3, тарированный по NaCl (при нагрузке 100 г) составляет для хромферид 260 ± 10 кгс/мм², ферхромид — 900 ± 20 кгс/мм². Отпечатки алмазного индентора на полированной поверхности минералов — правильной квадратной формы со слабо вогнутыми сторонами, без трещин или сколов, что свидетельствует о пластичности этих минералов.

В отраженном свете оба минерала белого цвета, изотропны, без двуотражения, плеохроизма и внутренних рефлексов. Отражение (измерено на воздухе с Si стандартом) для хромферид (R , %, для различных λ , нм): 50.4 (440), 51.4 (460), 50.9 (480), 52.6 (500), 53.0 (520), 55.3 (540), 56.5 (560), 56.9 (580), 57.9 (600), 58.3 (620), 59.0 (640), 60.0 (660), 60.7 (680), 60.8 (700), 61.7 (720), 61.9 (740). Отражение ферхромид заметно выше (R , %, для λ , нм): 55.2 (440), 55.4 (460), 56.2 (480), 56.9 (500), 58.0 (520), 58.8 (540), 59.5 (560), 60.4 (580), 61.0 (600), 61.0 (620), 61.8 (640), 62.8 (680), 63.2 (700), 63.8 (720), 63.8 (740).

Вычисленная плотность минералов (г/см³): ферхромид 6.18, хромферид 6.69.

Химический состав новых минералов определен локальным рентгено-спектральным методом на микросонде «КАМЕКА», MS-46 (стандарты — металлические Fe, Cr и Si). Хромферид содержит (мас. %) Fe 88.91 (88.71—89.12), Cr 11.30 (11.06—11.55), Si не обн.; сумма 100.21 (100.18—100.26). Эмпирическая формула, основанная на сумме формульных единиц, равной 2, — $Fe_{1.5}Cr_{0.2} \square_{0.3}$ или $Fe_{1.5}Cr_{0.5-x}$. Ферхромид содержит (мас. %): Fe 12.60 (12.55—12.65), Cr 87.58 (87.53—87.63), Si 0.0; сумма 100.18. Эмпирическая формула $Cr_{1.5} \times Fe_{0.2} \square_{0.3}$ или $Cr_{1.5}Fe_{0.5-x}$. Величина отношения Fe : Cr в хромфериде и Cr : Fe в ферхромиде, приблизительно равная 7, подтверждена результатами энергодисперсионного анализа монокристаллических частиц минералов при электронно-микроскопическом их исследовании. По данным рентгеноструктурных и микродифракционных исследований, хромферид и ферхромид относятся к кубической сингонии, пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Размеры элементарной ячейки хромферид $a_0 = 2.859 \pm 0.005$ Å, $V = 23.37$ Å³, $Z = 1$; характерные линии на дебаеграмме (камера РКД = 57.3 мм, $Fe_{K\alpha}$): 2.87 (2) (100), 2.02 (10) (110), 1.656 (1) (111), 1.43 (8) (200), 1.28 (5) (120), 1.16 (10), (211), 1.01 (7) (220). Для ферхромид рассчитаны $a_0 = 2.882 \pm 0.005$ Å, $V = 23.94$ Å³, $Z = 1$; характерные линии на дебаеграмме: 2.88 (1) (100), 2.04 (10) (110), 1.66 (5) (111), 1.44 (6) (200), 1.29 (5) (120), 1.17 (9) (211), 1.02 (7) (220), 0.77 (8) (321).

Сверхструктурные отражения типа 100, 120 и др. присутствовали не только на дебаеграммах хромферид и ферхромид, но и на картинах микродифракции, полученных от монокристаллических частиц этих минералов (рис. 3). Наличие таких отражений свидетельствует о примитивизации решетки, которая, как можно было бы предполагать, является следствием упорядоченного расположения атомов железа в центрах

ячеек, вершины которых заняты атомами хрома (или наоборот). Однако в этом случае отношение Fe : Cr должно быть равно 1, а в хромфериде и ферхромиде оно равно 7. Кроме того, сверхструктурные рефлексы

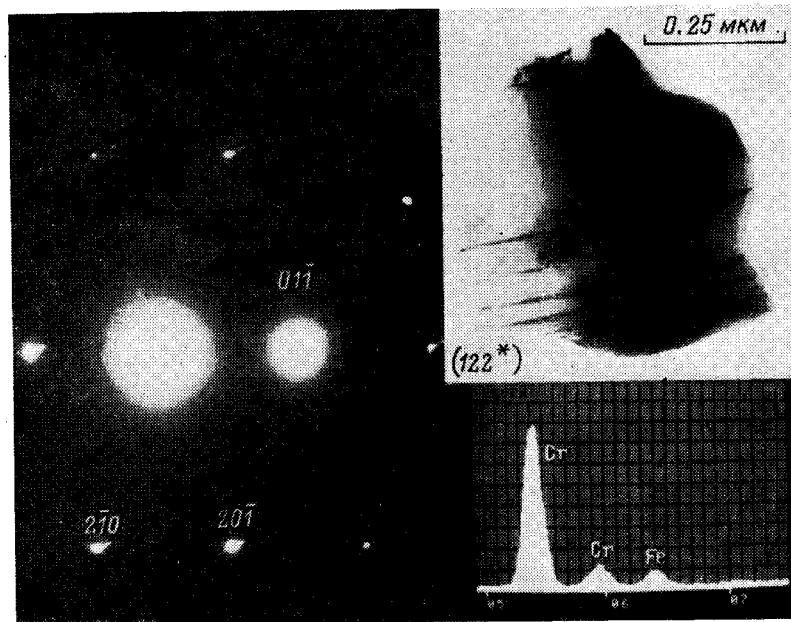


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение, картина микродифракции и энергодисперсионный спектр ферхромида.

имеют гораздо большую интенсивность, чем можно было бы ожидать для подобного распределения атомов железа и хрома с очень близкими амплитудами атомного рассеивания. Полученные экспериментальные данные можно согласовать, если сделать предположение о том, что не все

Сравнение экспериментальных и расчетных величин интенсивностей отражений для разных моделей структуры ферхромида

$a_0 = 2.88 \text{ \AA}$			$a_0 = 5.76 \text{ \AA}$			
$Pm\bar{3}m, Z = 1$			$Im\bar{3}m, Z = 7$		$I\bar{4}3m, Z = 2$	$Fm\bar{3}m, Z = 4$
$Cr_{1.5}Fe_{0.2}\square_{0.3}$			Cr_7Fe		$Cr_{0.5}Fe_{0.7}\square_{2.3}$	$Cr_3Fe_{0.4}\square_{0.6}$
hkl	$I_{\text{эксп}}$	F^2d	hkl	F^2d	F^2d	F^2d
—	—	—	011	1	10	—
—	—	—	111	—	—	112
001	20	17	002	1	43.2	8
011	100	100	022	100	100	100
111	7	4	222	1	8.8	1.6
002	25	33	004	33	32.8	33
012	17	2	024	0	3.8	1
112	20	16	224	16.5	16.5	16
022	15	10	044	9.6	9.7	10
122	3	1	244	1	1.3	0.2
222	8	5	444	6	6	6

ячейки заселены Fe, часть из них заполнена Cr, а некоторые являются пустыми (вакантными). Структурный фактор для такой модели можно написать в виде:

$$F_{hkl} = f_{Cr} + [m_{Fe}f_{Fe} + (m_{Cr} - 1)f_{Cr}] \cos \pi (b + k + l),$$

где атомные доли компонент m_{Fe} и m_{Cr} должны удовлетворять соотношениям $m_{Cr}/m_{Fe} \sim 7$ и $1 < m_{Fe} + m_{Cr} < 2$. Путем подбора величины m_{Fe} получали конкретные значения F_{hkl} . Интенсивности ряда рефлексов hkl рассчитывали по формуле $J_{\tau(hkl)} = F_{hkl}^2 d_{hkl}$. Теоретические значения интенсивностей сравнивались с экспериментально полученными (по электронограммам) интенсивностями соответствующих рефлексов hkl . Относительные интенсивности отражений определены по отношениям диаметров пятен-рефлексов по методике А. Ф. Федотова (1976). Расчеты проводились для четырех возможных структурных моделей хромфериды и ферхромиды. Наилучшее согласие между величинами J_{τ} и J_{δ} получено для модели

структуры, в вершинах кубических ячеек которой находятся атомы Cr(Fe), а в центрах их объемов статистически размещаются атомы хрома и железа, примерно на 0.7 (70%), заполняя возможные положения: 0.2 Fe (Cr) и 0.5 Cr (Fe) — (см. таблицу).

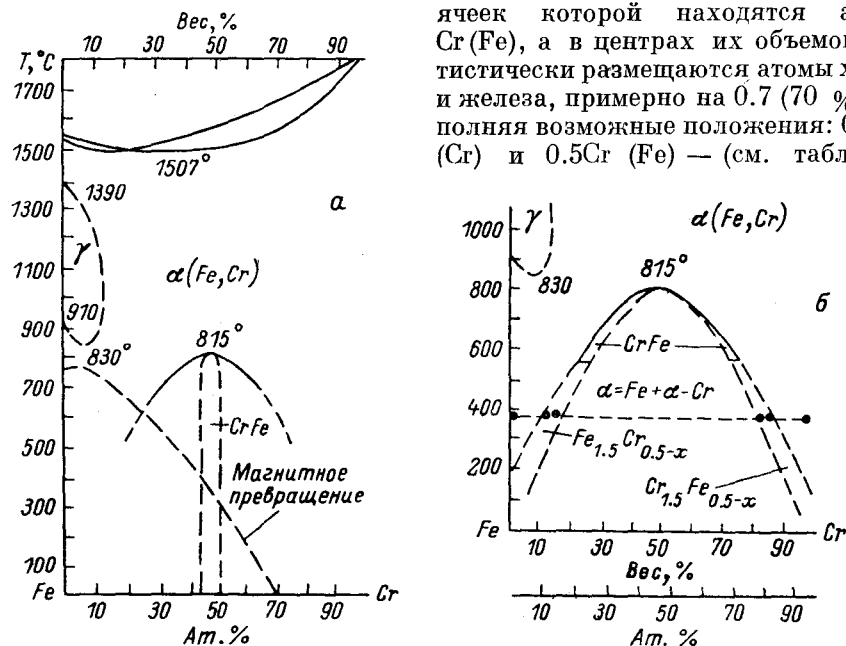


Рис. 4. Диаграмма состояния бинарной системы Fe—Cr.

а — по М. Хансену и К. Андерко (1962), б — в интерпретации авторов: пунктиром ограничены предполагаемые поля устойчивости хромфериды и ферхромиды с точками составов.

Структурную формулу хромфериды тогда можно записать в виде $Fe[Fe_{0.5}Cr_{0.2}\square_{0.3}]$, а ферхромиды — $Cr[Cr_{0.5}Fe_{0.2}\square_{0.3}]$, где знак \square обозначает дефект. Следует отметить, что наибольший вклад в интенсивность сверхструктурных рефлексов вносит закономерное расположение дефектов. Хромферид и ферхромид поэтому относятся к типу интерметаллических соединений, образованных за счет упорядочения дефектов, и являются скорее дефектно-упорядоченными нестехиометрическими твердыми растворами.

Искусственные аналоги новых минералов неизвестны. По экспериментальным данным, промежуточные фазы в бинарной системе Fe—Cr образуются в результате твердофазных реакций упорядочения; достоверно известно соединение FeCr, устойчивое при высоких температурах (рис. 4, а — Хансен, Андерко, 1962). Судя по полученным нами данным, концентрационная область природных промежуточных фаз для предполагаемых температур минералообразования (≤ 400 °C) очень узка. Экстраполяция в область высоких температур приводит к предположению о том, что в более высокотемпературных парагенезисах в составе хромфериды будут повышаться содержания хрома, а в ферхромиде — железа (рис. 4, б).

Названия новых минералов даны по их составу — хромферид (chromferide) и ферхромид (ferchromide). Эталонные образцы переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва).

Литература

Новгородова М. И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.

Новгородова М. И., Юсупов Р. Г., Лапутина И. П., Цешин А. И., Дмитриева Т. М. Самородный хром и природные соединения системы Fe—Cr—Si. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 4, с. 958—961.

Федотов А. Ф. Определение относительной интенсивности рефлексов на картинах микродифракции. — В кн.: Тез. докл. X Всесоюз. конференции по электрон. микроскопии. Т. 1. М., 1976, с. 315—317.

Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургияздат, 1962, с. 556—564.

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

Поступила в редакцию
19 марта 1985 г.

УДК 549.3

Д. чл. В. И. ПОПОВА, д. чл. В. А. ПОПОВ, А. КЛАРК,
д. чл. В. О. ПОЛЯКОВ, С. Е. БОРИСОВСКИЙ

АЛАКРАНИТ As_3S_9 — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Из сульфидов мышьяка в природе наиболее распространены реальгар As_4S_4 и аурипигмент As_2S_3 . Другие минералы — диморфит As_4S_3 , дюрасунит As_4S , узонит As_4S_5 , парареальгар AsS и «альфа-сульфид мышьяка» α - AsS или α - As_4S_4 — пока редки.

«Альфа-сульфид мышьяка» как природная высокотемпературная модификация AsS впервые был найден А. Кларком (Clark, 1970) в баритокварцево-кальцитовых жилах серебряного месторождения Алакран в Чили в образцах из призальбандовых частей жил, в то время как реальгар (β - AsS) — в образцах из центральных частей жил. Взаимоотношения между модификациями AsS в этом месторождении не выявлены. Для природного α - AsS были получены дифрактограмма, химический состав (методом микрозондового анализа), оптические свойства в отраженном свете и твердость по Викерсу (Clark, 1970). Данные рентгенограммы порошка, полученные А. Кларком, хорошо согласуются с данными для синтетических α - AsS (Shu-Cheng, Tibor, 1972) и As_2S_2 (JCPDS, 1974). Однако относительная неполнота данных о природной модификации α - AsS , вероятно, явилась причиной того, что Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации минерал не был утвержден, не получил самостоятельного названия и считается недоисследованным (Бонштедт-Куплетская, 1974).

В СССР «альфа-сульфид мышьяка», по рентгеновским данным, был установлен в желтых порошковатых налетах на Центральном термальном поле и на стенках грифонов Фумарольного озера в кальдере Узон на Камчатке (Зотов и др., 1977). Авторы отмечают, что эти налеты обычно располагаются в более холодных участках по сравнению с участками

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 24 декабря 1984 года. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 2 сентября 1985 года.