

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.331

©1992 г.

Д. чл. С. М. САНДОМИРСКАЯ, Ч. Х. АРИФУЛОВ, М. М. БОТОВА, д. чл. Н. Н. МОЗГОВА,
д. чл. С. Н. НЕНАШЕВА, А. И. ЦЕПИН, А. В. СИВЦОВ

ЦНИГРИИТ $\text{Ag}_9\text{SbTe}_3(\text{S}, \text{Se})_3$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

S. M. SANDOMIRSKAYA, CH. KH. ARIFULOV, M. M. BOTOVA, N. N. MOZGOVA,
S. N. NENASHEVA, A. I. TSEPIN, A. V. SIVTSOV. TSNIGRITE $\text{Ag}_9\text{SbTe}_3(\text{S}, \text{Se})_3$ — A NEW
MINERAL¹

Селенистый сульфотеллурид серебра и сурьмы — цнигриит (tsnigriite) $\text{Ag}_9\text{SbTe}_3(\text{S}, \text{Se})_3$ первоначально был открыт в рудах малоглубинного золото-серебряного месторождения Высоковольное (западная часть Южно-Тяньшаньской складчатой области, Узбекистан), затем в полиметаллическом рудопроявлении Бетхуми (штат Раджастан, Индия). Название дано в связи с 50-летним юбилеем ЦНИГРИ, внесшего значительный вклад в изучение золоторудных районов Средней Азии.

В месторождении Высоковольное рудная минерализация приурочена к крутопадающим зонам разломов, обогащенным углеродистым веществом и секущим интенсивно дислоцированные терригенные породы нижнего палеозоя. Руды представлены серицитизированными, карбонатизированными породами с вкрапленной и жильно-прожилковой кварцево-сульфосольной минерализацией. Рудные минералы составляют около 3—5%, а жильные 10—20% от общего объема породы. Среди рудных минералов преобладают пирит, арсенопирит, марказит, блеклые руды (тетраэдрит, фрейбергит) и миаргирит. Второстепенную роль играют сфалерит, пираргирит, андорит и селенистый галенит. Менее распространены образующие микровключения самородное золото, амальгама серебра, ртутистое золото, клаусталит, гессит, теллуристый канфильдит и алларгентум. Для руд характерны повышенные содержания селена и теллура (первые десятки г/т). Селен входит в виде изоморфной примеси в сульфосоли, блеклые руды, галенит и канфильдит. Теллур преимущественно образует собственные минералы — гессит, реже колорадоит. Высокие содержания Те (до 18 мас.%) обнаружены в составе канфильдита.

Цнигриит в этом месторождении является второстепенным минералом позднерудной золото-гесситовой ассоциации. Наиболее крупные его обособления установлены в сростании с гесситом и ртутистым золотом (рис. 1). Нередко отмечаются сростания цнигриита с теллуристым канфильдитом, а также неправильные по форме, изометричные, интерстиционные или микропрожилковые его концентрации в кварце и блеклорудно-миаргиритовых агрегатах. Размеры зерен обычно первые десятки микрометров, в единичных случаях до 0.1 мм.

В рудопроявлении Бетхуми цнигриит ассоциирует с галенитом, сфалеритом, пиротином и фалькманитом. Образует неправильной формы почти изометричные

¹ Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 9 февраля 1992 г.

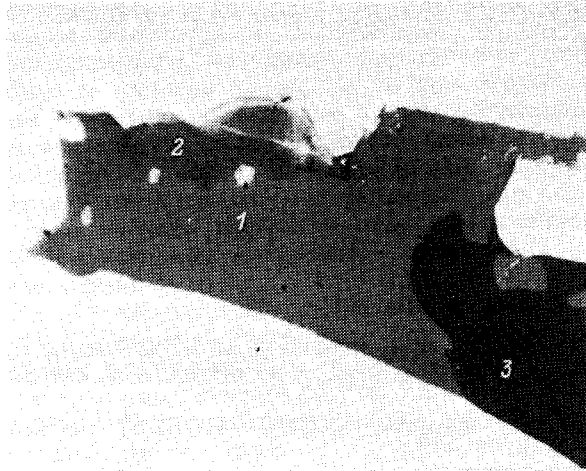


Рис. 1. Se-содержащий цнигриит (1) в сростании с гесситом (2) и ртутистым золотом (3).
Fig. 1. Se-bearing tsnigrinite (major grey field) with hessite (dark grey) and mercury-bearing gold (dark). Electron absorption image, $\times 100$.

Поглощенные электроны. Увел. 100. Масштаб 1 : 2.

зерна размерами до 50—70 мкм (рис. 2); наблюдаются сечения кристаллов, близкие к ромбическим (рис. 3).

Химический состав нового минерала (табл. 1) изучен методом рентгеноспектрального микроанализа. Условия анализа: для минерала из Высоковольного месторождения — Sameбах, 20 кВ, 7 нА, образцы сравнения (аналитические линии) — Sb_2S_3 (Sb_{L_2} , S_{K_2}), $PbTe$ (Te_{L_2}), $CdSe$ (Se_{K_2}), Ag (Ag_{L_2}); для образца из Бехтуми — MS-46 Sameка, 20 кВ, 15 нА, образцы сравнения (аналитические линии) — $AgSbS_2$ (Ag_{L_2} , Sb_{L_2} , S_{K_2}), PbS (Pb_{M_2}), $CuFeS_2$ (Cu_{K_2}), $FeAsS$ (As_{L_2}), $PbTe$ (Te_{L_2}), Bi_2S_3 — Bi_{M_2}). Статистическая обработка результатов измерения подтвердила равномерное распределение обнаруженных элементов в составе зерен цнигриита. Обращает на себя внимание отсутствие селена в индийском цнигриите и заметная примесь в нем свинца (до 1.86 мас. %). Пересчеты анализов на 16 атомов дают эмпирические формулы для минерала из месторождения Высоковольное $Ag_{8.97} Sb_{1.01} Te_{3.05} (S_{2.57} \cdot Se_{0.38})_{2.99}$, для индийского — $(Ag_{8.78} Cu_{0.01} Pb_{0.14})_{8.93} (Sb_{0.94} As_{0.01})_{0.95} Te_{3.13} S_{2.96}$. Идеализированная формула — $Ag_9SbTe_3 (S, Se)_3$, которая для Se-содержащего цнигриита (при соотношении $S : Se = 2.61 : 0.39$) отвечает составу $Ag 61.06$, $Sb 7.66$, $Te 24.08$, $Se 1.94$, $S 5.26$, для бесселенистого — $Ag 61.77$, $Sb 7.75$, $Te 24.36$, $S 6.12$.

По химизму цнигриит наиболее близок к бенлеонардиту $Ag_8(Sb, As) Te_2S_3$ (Stanley e. a., 1986) и к «минералу С», описанному Каруп-Мёллером и Паули (Karup-Møller, Pauly, 1979).

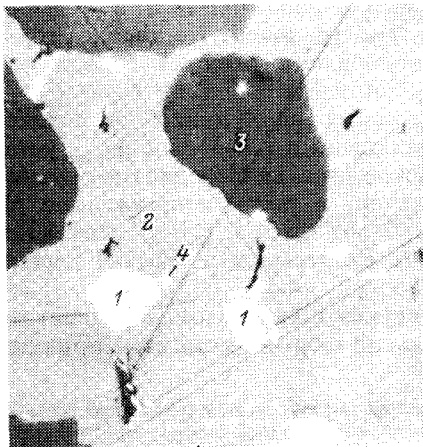


Рис. 2. Зерна Pb-содержащего цнигриита (1) в галените (2) в ассоциации со сфалеритом (3), содержащим эмульсионную вкрапленность пирротина; 4 — фалькманит.

Fig. 2. Grains of Pb-bearing tsnigrinite (white) in galena (light grey matrix) with sphalerite (dark grains) containing emulsion inclusions of pyrrhotite. The biggest tsnigrinite grain grows together with falkmanite (blight white), $\times 180$. Bethumu.

Рудопроявление Бехтуми. Полированный шлиф, николи скрещены. Увел. 180.

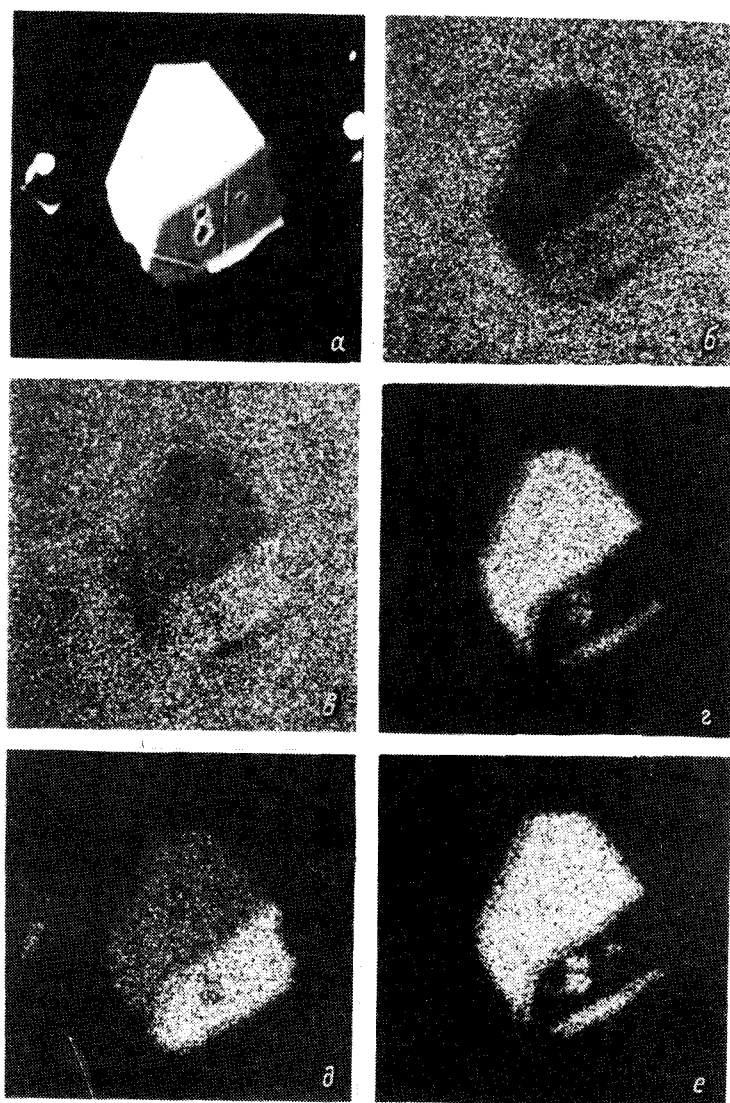


Рис. 3. Кристалл Pb-содержащего цнигриита из Бетхуми в срastании с фалькманитом.
Fig. 3. Pb-bearing tsnigrinite crystal with falkmanite from Bethumu.

a — в обратно-рассеянных электронах; *b—e* — в рентгеновских лучах: PbM_n (*b*), Sr (*c*), Sb (*d*), Te (*e*).

От первого существенно отличается по рентгеновским данным и оптическим свойствам; сопоставление со вторым минералом затруднено из-за недостаточного качества его микронзондовых анализов (суммы трех микронзондовых анализов 96.5, 97.5 и 94.6) и отсутствия остальных характеристик.

В отраженном свете под микроскопом каких-либо различий в поведении Se-содержащего и Pb-содержащего цнигриита не замечено. Цвет нового минерала серый со слабым зеленовато-голубым оттенком. Двухотражение слабое. Эффекты анизотропии в коричневых и серых тонах. Внутренние рефлекссы отсутствуют. Кривые дисперсии отражения нормального типа с широким максимумом в синей области² (табл. 2, рис. 4). Твердость микровдавливания цнигриита в образце из

² В связи с малой величиной зерен для индийского образца удалось измерить дисперсию лишь максимального коэффициента отражения.

Таблица 1

Химический состав (мас.%) пингрита из южного Тянь-Шаня (ан. 1—6) и Ветхуми (ан. 7, 8)
 Microprobe data on tsingrite from the southern Tianshan (1—6 an.) and from Vethumu, India (7, 8 an.)

№ анализа	Ag	Cu	Pb	Sb	As	Bi	Te	S	Se	Сумма	Формула, рассчитанная на 16 атомов
1	60.8	Не опр.	Не опр.	7.6	Не опр.	Не опр.	24.4	5.2	1.8	99.80	Ag _{89.00} Sb _{1.00} Te _{3.05} (S _{2.59} Se _{0.36}) _{2.95}
2	60.6	» »	» »	7.6	» »	» »	24.6	5.0	2.3	100.1	Ag _{89.95} Sb _{1.00} Te _{3.08} (S _{2.51} Se _{0.46}) _{2.97}
3	60.6	» »	» »	7.6	» »	» »	24.2	5.3	1.8	99.5	Ag _{89.97} Sb _{1.00} Te _{3.03} (S _{2.64} Se _{0.36}) _{3.00}
4	60.8	» »	» »	7.7	» »	» »	24.5	4.9	1.6	99.5	Ag _{89.08} Sb _{1.02} Te _{3.10} (S _{2.46} Se _{0.33}) _{2.79}
5	60.4	» »	» »	7.6	» »	» »	24.7	5.3	1.6	99.6	Ag _{89.95} Sb _{1.00} Te _{3.09} (S _{2.64} Se _{0.32}) _{2.96}
6	60.9	» »	» »	7.9	» »	» »	24.0	5.2	2.2	100.2	Ag _{89.96} Sb _{1.03} Te _{2.99} (S _{2.58} Se _{0.44}) _{3.02}
Среднее	60.7			7.7			24.4	5.2	1.9	99.9	Ag _{89.98} Sb _{1.01} Te _{3.05} (S _{2.57} Se _{0.38}) _{2.99}
7	60.32	0.03	1.86	7.43	0.06	0.03	25.16	6.11		101.00	(Ag _{87.79} Cu _{0.01} Pb _{0.14}) _{8.94} (Sb _{0.96} As _{0.01}) _{0.97} Te _{3.10} S _{3.00}
8	59.58	0.04	1.81	7.12	0.04	0.09	25.34	6.04		100.06	(Ag _{87.77} Cu _{0.01} Pb _{0.14}) _{8.92} (Sb _{0.92} As _{0.01}) _{0.93} Te _{3.16} S _{2.99}
Среднее	59.95	0.04	1.84	7.28	0.05	0.06	25.25	6.08		100.53	(Ag _{87.78} Cu _{0.01} Pb _{0.14}) _{8.93} (Sb _{0.94} As _{0.01}) _{0.95} Te _{3.13} S _{3.00}

Примечание. Ан. 1—6 выполнены С. М. Сандомирской, ан. 7, 8 — А. И. Целиным.

Таблица 2

Спектры отражения цнигриита
Reflectance data of tsnigrilite

λ , нм	I		II	λ , нм	I		II
	R_1	R_2	R_1		R_1	R_2	R_1
420	36.9	32.9	35.4	589	35.7	31.8	35.5
440	38.0	33.8	35.9	600	35.3	31.5	35.3
460	38.0	34.3	36.5	620	34.8	31.4	35.0
470	38.0	34.2	36.8	640	34.2	30.4	34.8
480	38.0	34.2	36.9	650	34.0	30.2	34.7
500	37.6	33.8	37.0	660	33.8	30.0	34.6
520	37.4	33.3	36.8	680	33.5	29.6	34.5
540	36.8	32.6	36.5	700	33.1	29.3	34.4
546	36.6	32.2	36.4	720			34.3
560	36.3	32.2	36.1	740			34.2
580	36.0	32.0	35.7				

Примечание. Эталон — WTIC. I — из месторождения Высоковольное (Тянь-Шань), II — из Бетхуми (Раджастхан, Индия.)

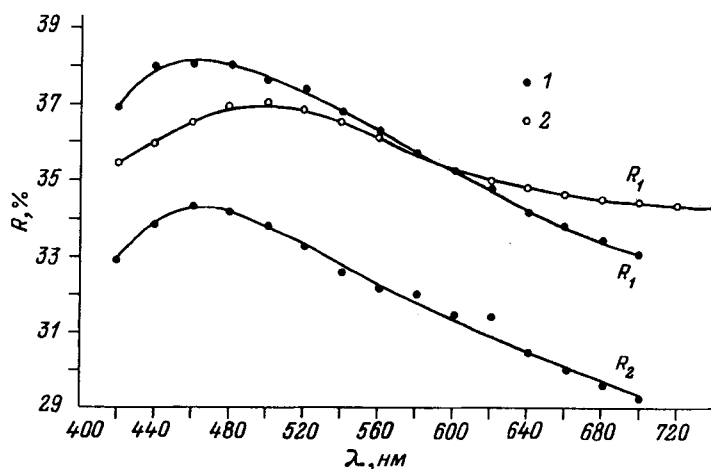


Рис. 4. Спектры отражения цнигриита из месторождения Высоковольное (1) и из Бетхуми (2).

Fig. 4. Reflectance spectra of tsnigrilite from Vysokovoltnoye (1) and from Bethumy (2).

Высоковольного месторождения (ПМТ-3, 11 замеров при $P = 20$ гс) составляет 125 кг/мм^2 (дисперсия 9, доверительный интервал ± 6 для $p = 0.95$).

Из предварительно проанализированных на микрозонде зерен под микроскопом был отобран материал для дифракционных исследований: Se-содержащего цнигриита из месторождения Высоковольное методами микродифракции электронов и порошковой рентгенографии (камера РКД-57.3 мм, Fe_K -излучение), Рb-содержащего цнигриита из Бетхуми — методом порошка (РКД-57.3 мм, Fe_K -излучение). Электронно-микродифракционное изучение проведено на микроскопе JEM-100с при контроле состава с помощью энергодисперсионной приставки Kevex-5100. Под микроскопом наблюдались пластинчатые и неправильной формы частицы (рис. 5), в которых установлены два типа сечений обратной решетки a^*b^* и a^*c^* (рис. 6). Определенные по ним параметры моноклинной элементарной

Таблица 3

Результаты расчета порошкограммы цингриита из южного Тянь-Шаня (1), из Бетхуми (2)
и бенлеонардита (3)
X-ray powder patterns of tsnigrilite from southern Thian-Shan (1), from Bethumi (2)
and benleonardite (3)

1				2				3 (Stanley c. a., 1986)		
<i>I</i>	<i>d_{эм}</i>	<i>hkl</i>	<i>d_{расч}</i>	<i>I</i>	<i>d_{эм}</i>	<i>hkl</i>	<i>d_{расч}</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
								70	12.7	001
								15	6.62	010
								15	6.34	002
				1	6.09	110	6.049			
				5	4.26	113	4.238			
				7	3.78	022, 212	3.814, 3.760			
6	3.82	022	3.811	1	3.44	122	3.442			
0.5	3.46	203, 122	3.450, 3.439	1	3.44	122	3.442			
2	3.14	115	3.142	3	3.13	115	3.142	30	3.188	021
2	3.02	220, 301	3.021, 2.962	2	2.97	301	2.965			
4	2.89	124, 214	2.883, 2.886	4	2.89	124, 214	2.895, 2.887	100	2.936	022
4	2.83	025	2.829	4	2.84	025	2.830	25	2.863	014
1	2.735	031, 107	2.736, 2.736	2	2.74	031	2.739			
1	2.66	224, 313	2.665, 2.660	2	2.68	224	2.667	35	2.608	023
0.5	2.56	303, 107	2.561, 2.551	1	2.55	107	2.550	10	2.542	005
0.5	2.32	018	2.322	1	2.35	134	2.354	15	2.376	015
								15	2.453	N. i.
1	2.28	225, 134	2.290, 2.281	4	2.29	225	2.292	20	2.328	220
10	2.22	401, 400	2.222, 2.206	10	2.20	400	2.208	10	2.206	030
3	2.14	315	2.140	2	2.14	315	2.141	35	2.158	124
4	2.13	227	2.130	4	2.10	413, 036	2.101, 2.100	20	2.120	006
1	2.06	041, 306	2.061, 2.052	2	2.05	306	2.053	10	2.084	130, 032
2	1.99	141, 316	2.001, 1.992	4	2.00	141	2.004	15	2.020	016
								10	1.965	N. i.
				2	1.941	332	1.942			
								15	1.914	N. i.
				1	1.873	414, 422	1.873, 1.873			
				2	1.836	407	1.838	15	1.818	007
				4	1.781	415, 501	1.782, 1.780	10	1.786	026
				4	1.708	433, 2.0.11	1.709, 1.707			
				4	1.674	434, 2.1.11	1.677, 1.672			
				2	1.646	336, 409	1.649, 1.644			
				2	1.561	1.2.11	1.562	15	1.531	N. i.
				1	1.481	601	1.482			
				2	1.466	534, 4.0.11	1.466, 1.466			
				1	1.408	536	1.408			
				1	1.362	161	1.362			
				2	1.326	450, 623	1.327, 1.325			
				2	1.302	452, 262	1.302, 1.302			
				1	1.260	456, 0.5.10	1.260, 1.260			
				2	1.240	1.1.15	1.240			
				2	1.210	365	1.210			

Параметры элементарной ячейки

$a = 8.89(1)$, $b = 8.292(8)$,
 $c = 19.50(1)$, $\beta = 97.02(3)^\circ$

$a = 8.900(2)$, $b = 8.302(3)$,
 $c = 19.49(1)$, $\beta = 97.02(3)^\circ$

$a = 6.603(5)$,
 $b = 12.726(6)$

Примечание. Для ан. 2 условия съемки: камера диаметром 57.35 мм, $F_{сч}$ -излучение; N. i. — линия не индицируется.

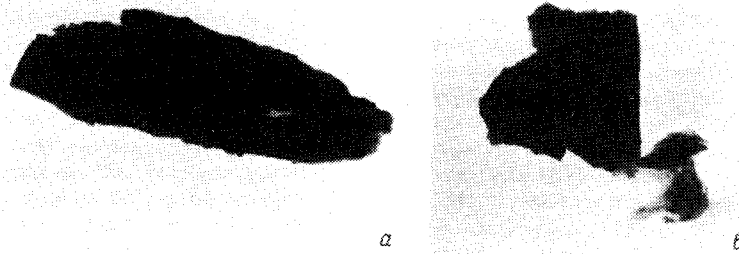


Рис. 5. Частицы Se-содержащего цнигриита из месторождения Высоковольное, исследованные методом микродифракции электронов.

Fig. 5. Particles of the Se-bearing tsnigrite from Vysokovolnoye deposit studied by electron microdiffraction method.

Увел. 33 000 (а) и 26 000 (б).

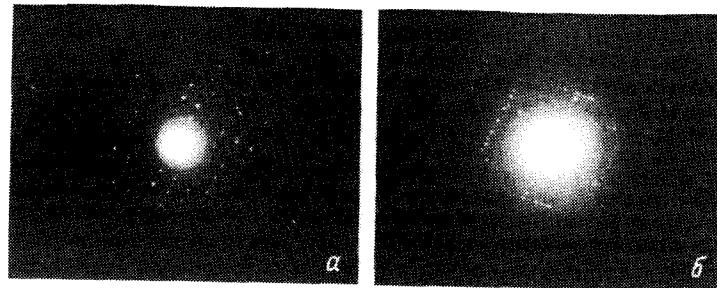


Рис. 6. Картины микродифракции электронов Se-содержащего цнигриита. Fig. 6. Electron microdiffraction patterns of Se-bearing tsnigrite a) plane a^*b^* ; б) a^*c^* .

а — плоскость обратной решетки a^*b^* , б — плоскость обратной решетки a^*c^* .

ячейки $a \approx 8.9$, $b \approx 8.3$, $c \approx 19.5$, $\beta \approx 97^\circ$. Уточнение полученных параметров решетки по рентгенограммам (табл. 4) дало значения: $a=8.89(1)$, $b=8.292(8)$, $c=19.50(1)$, $\beta=97.02(3)^\circ$ — для Se-содержащего цнигриита; $a=8.900(9)$, $b=8.302(3)$, $c=19.49(1)$, $\beta=97.02(3)^\circ$ — для Pb-содержащего. В последнем случае $V_0=1429.64(2) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $\rho_{\text{рент}}=7.38 \text{ г/см}^3$, $a:b:c=1.0720:1:2.3476$. Все линии порошкограмм (табл. 3) хорошо индицируются с рассчитанными значениями параметров моноклинной ячейки и отвечают пространственной группе $P2/m$ или Pm .

В формуле цнигриита $\text{Ag}_9\text{SbTe}_3(\text{S}, \text{Se})_3$ теллуру отведена самостоятельная позиция, поскольку во всех исследованных образцах соотношение $\text{Te}:(\text{S}+\text{Se})$ постоянно.

Образцы цнигриита хранятся в Минералогическом музее РАН им. А. Е. Ферсмана.

Список литературы

- Karup-Møller S., Pauly H. Galena and associated ore minerals from the cryolite at Ivigtut, South Greenland, Copenhagen. Greenland Geoscience 2, 1979. 26p.
 Stanley C. J., Crigle A. J., Chisholm J. E. Benleonardite, a new mineral from the Bambolla mine, Moctesuma, Sonora, Mexico//Miner. Mag. 1986. Vol. 50. Pt 4. N 358. P. 681—686.

Центральный научно-исследовательский
 геологоразведочный институт
 цветных и благородных металлов
 Москва

Поступила в редакцию
 5 мая 1992 г.