H. XCV

1966

Вып. б

УДК 549.352

А. Д. ГЕНКИН, Н. Н. ЖУРАВЛЕВ, Н. В. ТРОНЕВА и И. В. МУРАВЬЕВА

ИРАРСИТ — НОВЫЙ СУЛЬФОАРСЕНИД ИРИДИЯ, РОДИЯ, РУТЕНИЯ И ПЛАТИНЫ¹

При изучении полированных шлифов эталонной коллекции Минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР в шлифе из месторождения Онфервахт (Южно-Африканская Республика) нами наряду с указанной в этикетке самородной платиной еще в 1961 г. был обнаружен ряд неизвестных минералов.² Небольшой размер и редкость нахождения зерен этих минералов не позволили произвести их химический анализ, и к исследованию некоторых из них была применена ранее описанная (Генкин, Королев, 1961) методика определения небольших зерен минералов. Уже предварительные рентгенометрические исследования показали большую близость новых минералов минералам группы пирита (лауриту и сперрилиту) и группы кобальтина. Вместе с тем выявились и определенные отличия, обусловленные, по данным микроспектрального анализа, значительной сложностью их состава. Обнаруженные минералы оказались принадлежащими к группе сульфоарсенидов иридия, родия, рутения и платины. На основании количественного микроспектрального анализа, анализа электронным зондом, рентгенометрического и оптического исследования удалось выявить два минерала следующего состава.

 $\begin{array}{l} (\mathrm{Ir}_{2.45}\mathrm{Ru}_{1.13}\mathrm{Rh}_{0.84}\mathrm{Pt}_{0.78})_{4.2}\mathrm{As}_{5.6}\mathrm{S}_{4.4},\\ (\mathrm{Rh}_{2.78}\mathrm{Ru}_{1.46}\mathrm{Pt}_{1.09}\mathrm{Ir}_{0.07})_{5.42}\mathrm{As}_{5.27}\mathrm{S}_{4.73}. \end{array}$

Первый из этих минералов представляет собой новый минеральный вид — сульфоарсенид иридия, содержащий также рутений, родий и платину. По основным компонентам — иридию, мышьяку и сере — этот минерал назван ирарситом (irarsite). Второй минерал является рутениевой разновидностью сульфоарсенида родия — холлингвортита, недавно обнаруженного E. Штумпфлем и A. Кларком (Stumpfl, Clark, 1965).

ИЛАТИНОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ ОНФЕРВАХТ

По данным П. Вагнера (Wagner, 1929), платиновое месторождение Онфервахт приурочено к трубообразному телу дунитов, расположенному в бронзититах нижней части норитовой зоны Бушвельдского комплекса (рис. 1). Дуниты пересекают ³ под прямым углом псевдостратифицирован-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 14 июня 1966 г.

² В коллекции Горного музея Ленинградского горного института также хранится несколько небольших образцов с минералами платиновой группы из месторождения Онфервахт.

³В недавно опубликованной работе Е. Камерона и Дж. Десборо (Cameron, Desborough, 1964) дуниты и гортонолитовые дуниты, заключающие платиновые руды, рассматриваются не как интрузивные, а как метасоматические образования, возникшие путем замещения бронзититов.

ные бронзититы, заключающие тонкие прослои хромитов. В дунитовом теле, точная форма которого не установлена, четко выявляется трубчатое, сужающееся книзу, тело гортонолитовых дунитов.



Рис. 1. Схематический геологический разрез через Онфервахтскую платиновую «трубку» по П. А. Вагнеру (Wagner, 1929).



Платиновая минерализация приурочена в основном к гортонолитовым дунитам, причем наиболее высокие концентрации платины, достигавшие 2 кг на 1 т, были установлены на уровне 70 м, где как в дунитах, так и в гортонолитовых дунитах встречались пластинчатые обломки хромитов

(рис. 1), являвшиеся, по мнению П. Вагнера, ксенолитами нижнего прослоя хромитов, расположенного в бронзититах. Имеющийся в нашем распоряжении образец, в котором были установлены новые минералы, по-видимому, был взят как раз с горизонта 70 м, поскольку в образце можно видеть контакт сплошного хромита и гортонолитового дунита, а самородная платина и минералы платиновой группы в виде многочисленных выделений рассеяны по всему образцу (рис. 2) и местами видны даже невооруженным глазом.



Рис. 2. Полированный шлиф образца, в котором были обнаружены новые минералы платиновой группы. Ярко-белые зерна минералов илатиновой группы хорошо заметны как в хромите (cepoe), так и в гортонолитовом дуните (черное, еерхняя часть снижа). Между зернами хромита расположен оливин (черное). (Увел. 2).

Среди платиновых руд месторождения Онфервахт, по данным

рождения Онфервахт, по данным П. Вагнера (Wagner, 1929) и П. Рамдора (Ramdohr. 1960), помимо самородной платины, встречаются сперрилит, лаурит, куперит, брэггит, стибионалладинит.⁴ В исследованном нами образце были установлены самородная

⁴ Е. Штумпфль (Stumpfl, 1961) отмечает, что во многих случаях, по-видимому, за стибиопалладинит ошибочно принимаются открытые им новые минералы PtSb и Pt (Sb, Bi).

⁵ Записки ВМО, вып. 6, 1966 г.

платина, сперрилит, лаурит, описываемые ниже сульфоарсениды иридия, рутения, родия и платины, халькопирит, халькозин, а также ряд других неизвестных минералов, некоторые из которых по своим оптическим свойствам напоминают минералы платиновой группы из трубки Дрикоп (Южная Африка), описанные Е. Штумпфлем (Stumpfl, 1961).

В самородной платине наряду с платиной химическими анализами определены осмий и иридий (до 5%), родий (0.2%), палладий (0.5%), железо (до 12%), никель (0.5%), медь (1.3%) (Wagner, 1929). Большой интерес представляют приводимые П. Вагнером данные Р. Купера о том, что после обработки платиновых флотационных концентратов онфервахтского дунита царской водкой наблюдался нерастворимый остаток, содержавший иридистый осмий и приблизительно 3% родия и 3% рутения. В связи с этим П. Вагнер приходит к выводу о возможном существовании в платиновых рудах месторождения Онфервахт минералов и других платиновых металлов. Находка сульфоарсенидов иридия, родия и рутения подтверждает это предположение П. Вагнера.

ОПИСАНИЕ ИРАРСИТА И РУТЕНИЕВОГО ХОЛЛИНГВОРТИТА

Условия нахождения ирарсита и рутениевого холлингвортита. Ирарсит был встречен в полированном шлифе среди хромита в виде нескольких зерен размером до 1 мм, обладающих местами идиоморфными ограничениями. Ирарсит постоянно находится в срастании с рутениевым холлингвортитом и самородной платиной.



Рис. 3. Ирарсит (1) и нарастающие на него кристаллики рутениевого холлингвортита (2.) В этом участке производилось определение состава этих минералов электронным зондом (3 — самородная платина; черное — хромит). Полированный шлиф. (Увел. 160).

Наблюдаются различные количественные соотношения этих сульфоарсенидов. В одних срастаниях преобладающим является ирарсит, а рутениевый холлингвортит нарастает на него в виде небольших кристаллов (рис. 3), в других ирарсит представлен лишь небольшими выделениями в кристаллических зернах рутениевого холлингвортита (рис. 4). Последний наблюдается и в виде самостоятельных зерен среди хромитовых агрегатов и гортонолитового дунита и вдоль их контакта в сопровождении сперрилита и лаурита (рис. 5).

Хромит, заключающий в изученном образце большую часть минералов платиновой группы, представлен агрегатом зерен, между которыми расположены местами выделения оливина (рис. 2). Специфической особенностью хромита является его тесная ассоциация с ильменитом. Ильменит образует неправильной формы выделения между зернами хромита



и тонкие закономерно ориентированные пластинки в хромите (рис. 6). Происхождение этих пластинчатых образований еще не выяснено. П. Рам-

Рис. 4. Ирарсит (1) в виде мелких включений в кристаллическом зерне рутениевого холлингвортита (2) с идиоморфными ограничениями (3 — самородная платина, черное хромит). Полированный шлиф. (Увел. 80).

дор (Ramdohr, 1960) отмечает, что в некоторых богатых железом хромитах Буш-Велда наблюдаются структуры распада ильменита.



Рис. 5. Кристаллические зерна рутениевого холлингвортита (1) и лаурита (2), расположенные на контакте хромита (3) и гортонолитового дунита (черное, 4 — ильменит). Полированный шлиф. (Увел. 80).

Наиболее широко распространенным минералом платиновых металлов является самородная платина, образующая среди хромита идиоморфные, хорошо развитые кристаллы. Изучение границ некоторых зерен платины с хромитом показывает, однако, что наряду с прямолинейными ограничениями наблюдаются ответвления от зерен платины, проникающие между зернами хромита (рис. 7). Эти соотношения, а также



Рис. 6. Хромит (темно-серое) с выделениями ильменита (серое) неправильной формы между его зернами и пластинчатой формы внутри зерен (белое — самородная платина). Полированный шлиф. (Увел. 80).

нахождение минералов платиновой группы по трещинкам в гортонолитовом дуните (рис. 8) не позволяют рассматривать кристаллы самородной платины и находящиеся с ней в срастании кристаллы других минералов



Рис. 7. Идиоморфные зерна самородной платины (белое) в хромите (темно-серое). В зернах платины наблюдаются характерные выступы, проникающие между зернами хромита (черное — оливин). Полированный шлиф. (Увел. 140).

платиновых металлов, в том числе и описываемых нами ирарсита и рутениевого холлингвортита, как наиболее ранние образования. Они возникали позже хромита, возможно частично как метакристаллы, как это имеет место в ряде других месторождений (Бетехтин, 1935; Генкин, 1958). Оптические и физические свойства. Извлеченные из полированного шлифа зерна ирарсита и рутениевого холлингвортита мало отличаются друг от друга. Они обладают железо-черным цветом и



Рис. 8. Выделения минералов платиновой группы (*белое*) в гортонолитовом дуните (*черное*); от более крупного выделения отходит прожилок, проникающий по трещинке в оливине. Полированный шлиф. (Увел. 40).

металлическим блеском. В отраженном свете под микроскопом оба минерала серовато-белого цвета; изотроиные. В срастаниях в полированных шлифах они различаются по оттенкам и отражательной способности. Для

ирарсита характерен голубоватый оттенок и более низкая отражательная способность, тогда как у рутениевого холлингвортита отражательная способность более высокая. В желтом свете (λ 589 nm) отражательная способность ирарсита — 46.1%, а у рутениевого холлингвортита — 49.1%.* Дисперсия отражательной способности минералов приведена в табл. 1.

Стальной иглой оба минерала не чертятся; хрупкие. Микротвердость ⁵ ирарсита 976 кг/мм², рутениевого холлингвортита 848 кг/мм². Удельный вес минералов нельзя было определить из-за небольшого размера их зерен.

О составе ирарсита и рутениевого холлинРезультаты измерения дисперсии отражательной способности (R, в %) ирарсита и рутениевого холлингвортита

Таблица 1

λ, nm	Ирарсит	Рутениевый холлинсвор- тит
$\begin{array}{c} 410\\ 455\\ 490\\ 520\\ 560\\ 610\\ 650\\ 700\\ 750\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 48.0 \\ 48.6 \\ 47.6 \\ 47.8 \\ 47.0 \\ 46.0 \\ 45.2 \\ 43.8 \\ 42.8 \end{array}$	$\begin{array}{c} 49.0 \\ 49.6 \\ 49.2 \\ 49.4 \\ 49.2 \\ 49.0 \\ 48.4 \\ 46.2 \\ 45.0 \end{array}$

г в о р т и т а. Исследование состава минералов производилось вначале с помощью микроспектрального анализа, а затем с использованием ло-

^{*} Отражательная способность ирарсита и рутениевого холлингвортита определялась Л. Н. Вяльсовым на установке его конструкции с использованием в качестве эталона металлического кремния.

⁵ Определена Н. Н. Мозговой на приборе ПМТ-3, тарированном (по каменной соли (при *P* = 5 г, H_{NaCl} = 21 кг/мм²), при нагрузке *P* = 50 г и экспозиции 10 сек.

кального рентгеноспектрального анализа. По данным качественного микроспектрального анализа минералы оказались весьма сложными соединениями, состоящими из иридия, родия, рутения, платины, мышьяка и серы. Весьма необычным было одновременное присутствие в минералах значительных количеств мышьяка и серы. Поскольку в то время, когда проводилось микроспектральное исследование (1963 г.), были известны лишь дисульфиды и диарсениды платиновых металлов, было предположено, что минералы принадлежат к новому типу сульфоарсенидов. Предположение о существовании такого типа соединений подтвердилось публикацией Е. Штумпфлем и А. Кларком (Stumpfl, Clark, 1965) статьи о холлингвортите — первом сульфоарсениде родия. Для установления приблизительных количественных соотношений между компонентами минералов порошки их, вмонтированные в шарики из резинового клея, после рентгенометрических исследований сжигались на медных пластинках. Для эталонирования на ту же фотопластинку снимались спектры солевых остатков стандартных растворов Ir, Rh, Ru, Pt, As и S. Фотометрирование в спектрах минералов и стандартных растворов линий 2833 А для иридия, 2705 для родия, 2678 для рутения, 3064 для платины, 2780 для мышьяка и 3497 Å для серы показало, что исследуемые минералы обладают существенными различиями состава. В минерале с более низкой отражательной способностью главными компонентами оказались иридий, мышьяк и сера. В меньших количествах в нем присутствуют рутений, родий и платина. В находящемся с ним в срастании втором минерале (рис. 3) иридий обнаружен не был. Основными компонентами в нем являются родий, рутений, мышьяк и сера; платина входит в него в меньших количествах.

Для уточнения сложного состава минералов они исследовались также с помощью локального рентгеноспектрального анализа.

Качественный анализ, проводившийся на 3 спектрометрах МАР-1, подтвердил, что в минералах содержатся Ir, Ru, Rh, Pt, As и S. Остальные элементы в пределах чувствительности прибора (Ильин, и др., 1963) не обнаружены. Эталонами для количественного определения служили шлифы металлов Pt, Ir, Ru, Rh (с содержанием каждого металла не менее 99.9%) и шлиф арсенопирита — FeAsS (As 45.7%; S 19.6%; Fe 34.7%).

Измерения интенсивности (скорости счета) всех аналитических линий L_{α} Pt, Ir, Ru, Rh и K_{α} As и S производилось при напряжении 50 кв, зонде 2—3 мк на кристаллах слюды со счетчиком Cu-1P, кварца (1010) со счетчиком Cu-3P и кварца (3140) со счетчиком МСТР-4. Измерялась скорость счета фона (n_{φ}) рядом с линией, затем скорость счета на максимуме интенсивности линии в образцах (n) и эталоне $(n_{\text{эт.}})$. Время замера 16 сек., количество замеров — по 2—3 на каждом образце и эталоне. Абсолютная скорость счета не превышала 1000 имп./сек. Ошибка воспроизводимости измерения скорости счета 5—10%, ошибка воспроизводимости независимых определений относительной интенсивности (на разных кристаллах, в разное время, при разной установке образца) — 15—20%. Относительная по формуле

$$I_{\mathbf{A}} = I_{\mathfrak{dT}} \cdot \frac{n - n_{\varphi}}{n_{\mathfrak{dT}} \cdot n_{\varphi}} \cdot \frac{1 - n_{\mathfrak{dT}} \tau}{1 - n \tau},$$

где τ — мертвое время счетчика, определяемое по способу двух источников (Райский, Смирнов, 1956). Источниками в невакуумном спектрометре служили две фольги, в вакуумном L_{α} и L_{β} линии Ru.

служили две фольги, в вакуумном L_{α} и L_{β} линии Ru. Ошибка определения т составляет 10%. Нахождение истинных концентраций по истинной относительной интенсивности производилось по методике, предложенной Л. Бирксом (Birks, 1963). Вводилась поправка только на поглощение, так как селективное возбуждение практически отсутствует. Для расчета использованы измерения на слюде при 50 кв для Pt, Ir, Ru, Rh L_a и S K_a и на кварце {1340} при 50 кв для As K_a . Были вычислены следующие поправочные множители: 0.92 для Ir и Pt, 2.00 для Ru и Rh, 0.45 для As и 0.20 для S. В табл. 2 приведены истинные концентрации металлов в минералах после введения поправок. Баланс на 100% удовлетворительный, если учесть, что ошибка при внесении поправки может составлять 10%.

Таблица 2

	Ирарсит			Рутениевый холлингвортит			
Элемент	Bec.º/o	атомные количе- ства	отношение атомных ко- личеств	Bec.º/o	атомные ко личе- ства	отношение атомных ко- личеств	
Ir	•	$23.0 \\ 7.2 \\ 9.4 \\ 12.6 \\ 34.5 \\ 11.6$	$\begin{array}{c} 0.119\\ 0.069\\ 0.093\\ 0.064\\ 0.460\\ 0.361 \end{array}$	$ \begin{array}{c} 1.45\\ 0.84\\ 1.13\\ 0.78\\ 5.60\\ 4.40\\ \end{array} 10.0 $	$ \begin{array}{r} 1.4\\ 24.6\\ 12.8\\ 18.4\\ 34.0\\ 13.0\\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 0.007 \\ 0.238 \\ 0.126 \\ 0.094 \\ 0.453 \\ 0.405 \end{array}$	$\left.\begin{array}{c} 0.07\\ 2.78\\ 1.46\\ 1.09\\ 5.27\\ 4.73\end{array}\right\} 10.0$
Сумма		98.3			104.2		

Результаты определения состава ирарсита и рутениевого холлингвортита

Формула ирарсита, по данным анализа, может быть представлена как (Ir_{1.45}Ru_{1.13}Rh_{0.84}Pt_{0.78})_{4.2} As_{5.6}S_{4.4} или в упрощенном виде (Ir, Ru, Rh, Pt)AsS. Для рутениевого холлингвортита формулы могут быть представлены в следующем виде: (Rh_{2.78}Ru_{1.46}Pt_{1.09}Ir_{0.07})_{5.42} As_{5.27}S_{4.73} и (Rh, Ru, Pt)AsS. Состав ирарсита и рутениевого холлингвортита показывает, что они принадлежат к группе сульфоарсенидов платиновых металлов и являются сульфоарсенидами иридия и родия. От холлингвортита, для которого Е. Штумпфль и А. Кларк (Stumpfl, Clark, 1965) приводят формулу (Rh_{3.45}Pd_{0.94}Pt_{0.61}Ir_{0.19})_{5.19}As_{5.01}S_{4.99}, рутениевый холлингвортит отличается присутствием значительных количеств рутения и отсутствием палладия. Отклонение в минералах от стехиометрических соотношений между суммой платиновых металлов и суммой мышьяка и серы, а также между мышьяком и серой объясняется, по-видимому, как ошибками анализа, так и установленным для некоторых природных сульфоарсенидов (Klemm, 1965) и других минералов нарушением стехиометрии.

Рентгенометрическое изучение ирарсита и рутениевого холлингвортита. Предварительное исследование минералов в камерах маленького диаметра показало, что их рентгенограммы близки рентгенограммам сперрилита, кобальтина (рис. 9) и лаурита и отличаются от первого лишь несколько меньшими, а от последних несколько бо́льшими периодами элементарных ячеек. Изучение ирарсита и рутениевого холлингвортита в камере РКУ-114 * подтвердило и уточнило эти данные. Промер, расчет и индицирование порошковых рентгенограмм (табл. 3) позволяют отнести эти минералы к кубической сингонии с размерами элементарных ячеек, приведенными в табл. 4. О принадлежности ирарсита и рутениевого холлингвортита к кубической сингонии свидетельствует также их изотропность в отраженном свете.

^{*} Рентгенограммы порошка минералов, вмонтированного в шарики из резинового клея снимались Г. В. Басовой в камерах РКД с D=57.3 мм; Ге-излучение, без фильтра, и Т. В. Жгутовой в камерах РКУ-114 с излучением $Cu_{K_{\alpha}}$. Авторы выражают благодарность Г. В. Басовой и Т. В. Ж гутовой.

Таблица З

							«Минералы», 1960			
hkl		Ирарсит	r 	Рутениевый холлингвортит			коба	льтин	сперрилит	
	I _{экс.}	$\frac{d_{\alpha}}{n}$ əkc.	$\frac{d_{\alpha}}{n}$ pacy.	I are.	$\frac{d_{\alpha}}{n}$ əkc.	$\left \frac{d_{\ddot{\alpha}}}{n} \right $ расч.	I	$\frac{d_{\dot{\alpha}}}{n}$	Ι	$\frac{d\alpha}{n}$
$\begin{array}{c} 111\\ 200\\ 210\\ 211\\ 220\\ 113\\ 222\\ 023\\ 123\\ 400\\ 133\\ 024\\ 124\\ 233\\ 224\\ 510, 431\\ 115, 333\\ 234, 025\\ 125\\ 044\\ 135\\ 026\\ 135\\ 026\\ 145\\ 335\\ 226\\ 630, 542\\ 136\\ 444\\ 711, 551\\ 640\\ 642\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 10\\ 10\\ 8\\ 6\\ 9\\ 10\\ 6\\ 6\\ 6\\ 2\\ 6\\ 7\\ 3\\ 5\\ 7\\ 2\\ 9\\ 4\\ 3\\ 8\\ 8\\ 7\\ 3\\ 7\\ 2\\ 6\\ 6\\ 4\\ 4\\ 4\\ 4\\ 2\end{array}$	$\begin{array}{c} 3.32\\ 2.87\\ 2.57\\ 2.35\\ 2.04\\ 1.74\\ 1.66\\ 1.60\\ 1.54\\ 1.43\\ 1.32\\ 1.29\\ 1.26\\ 1.23\\ 1.18\\ 1.32\\ 1.12\\ 1.072\\ 1.054\\ 1.021\\ 0.976\\ 0.963\\ -\\ 0.937\\ 0.913\\ 0.891\\ 0.881\\ 0.871\\ -\\ 0.853\\ 0.809\\ 0.8011\\ 0.7728\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 3.33\\ 2.89\\ 2.58\\ 2.36\\ 2.04\\ 1.74\\ 1.66\\ 1.60\\ 1.54\\ 1.44\\ 1.32\\ 1.29\\ 1.26\\ 1.23\\ 1.18\\ 1.133\\ 1.112\\ 1.073\\ 1.054\\ 1.021\\ 0.976\\ 0.963\\ \hline \\ 0.976\\ 0.963\\ \hline \\ 0.976\\ 0.963\\ \hline \\ 0.976\\ 0.963\\ \hline \\ 0.871\\ \hline \\ 0.881\\ 0.871\\ \hline \\ 0.852\\ 0.881\\ 0.871\\ \hline \\ 0.852\\ 0.884\\ 0.809\\ 0.8091\\ 0.7719\\ \hline \end{array}$	$ \begin{array}{c} 10\\ 10\\ 8\\ 7\\ 9\\ 10\\ 6\\ 6\\ 6\\ 8\\ 4\\ 4\\ 7\\ 9\\ 4\\ 6\\ 8\\ 7\\ -2\\ 6\\ -4\\ 4\\ -\\ 4\\ 6\\ -\\ -\\ 4\\ 6\\ -\\ -\\ -\\ 4\\ 6\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\$	$\begin{array}{c} 3.31\\ 2.87\\ 2.57\\ 2.35\\ 2.04\\ 1.74\\ 1.66\\ 1.60\\ 1.54\\ 1.46\\ 1.32\\ 1.29\\ 1.26\\ 1.23\\ 1.29\\ 1.26\\ 1.23\\ 1.18\\ -\\ 1.112\\ 1.067\\ 1.407\\ 1.018\\ 0.975\\ 0.960\\ -\\ -\\ 0.935\\ 0.912\\ -\\ -\\ 0.869\\ -\\ -\\ -\\ 0.808\\ 0.800\\ -\\ -\\ -\\ -\\ 0.808\\ 0.800\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\$	$\begin{array}{c} 3.33\\ 2.88\\ 2.58\\ 2.35\\ 2.04\\ 1.74\\ 1.66\\ 1.60\\ 1.54\\ 1.44\\ 1.32\\ 1.29\\ 1.26\\ 1.23\\ 1.18\\ -\\ 1.112\\ 1.073\\ 1.054\\ 1.020\\ 0.975\\ 0.961\\ -\\ 0.936\\ 0.912\\ -\\ 0.869\\ -\\ -\\ 0.808\\ 0.800\\ -\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1 \\ 7 \\ 10 \\ 9 \\ 3 \\ 9 \\ 1 \\ 4 \\ 5 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 5 \\ 3 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 3 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1$	$\begin{array}{c} 3.27\\ 2.82\\ 2.53\\ 2.29\\ 1.984\\ 1.687\\ 1.616\\ 1.556\\ 1.493\\ 1.400\\ 1.250\\ 1.220\\ 1.220\\ 1.220\\ 1.220\\ 1.220\\ 1.078\\ -\\ 0.333\\ 0.921\\ 0.908\\ -\\ 0.933\\ 0.921\\ 0.908\\ -\\ 0.835\\ 0.826\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\ -\\$	$ \begin{array}{c} 6\\ 8\\ 6\\ 8\\ 10\\ 4\\ 4\\ 6\\ -\\ 6\\ 8\\ 4\\ 3\\ 9\\ -\\ 10\\ 6\\ 6\\ 9\\ -\\ 9\\ 9\\ 3\\ -\\ 10\\ 10\\ -\\ -\\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 3.38\\ 2.94\\ 2.64\\ 2.41\\ 2.10\\ 1.788\\ 1.720\\ 1.65\\ 1.59\\\\ 1.37\\ 1.33\\ 1.30\\ 1.272\\ 1.37\\ 1.33\\ 1.30\\ 1.272\\\\ 1.144\\ 1.105\\ 1.088\\ 1.050\\ 1.005\\ 0.990\\ 0.966\\ 0.941\\\\ 0.908\\ 0.898\\ 0.888\\ 0.880\\\\\\ 0.835\\ 0.827\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ -$

Результаты измерения и расчета рентгенограмм ирарсита и рутениевого холлингвортита

Примечание. Рентгенограммы снимались в камерах РКУ-114 с Си $_{K_{\dot{\alpha}}}$ -излучением.

Таблица 4-

Размеры элементарных ячеек исследованных минералов

	<i>a</i> , Å	Литературный источ ник
Ирарсит	$\left\{ \begin{array}{c} 5.777 \pm 5.778 \\ 5.769 \pm 5.797 \end{array} \right\} \pm 0.005$	Данные авто- ров.
Сперрилит	$\begin{array}{c} 6.01 \\ 5.60 \\ 5.59 \end{array}$	} Минералы, 1960.
RhAsS . <td>5.780 5.791 5.929</td> <td>} Hulliger, 1963.</td>	5.780 5.791 5.929	} Hulliger, 1963.

Можно предположить, что описываемые минералы, являющиеся сложными сульфоарсенидами, окажутся изоструктурными кобальтину, который, по последним данным (Giese, Kerr, 1965), может существовать в двух весьма близких по структуре кристаллических формах: псевдокубической, упорядоченной, представленной природными слабоанизотропными кобальтинами, и кубической, разупорядоченной, возникающей при нагревании природного кобальтина до 800—850°. Подтвердить принадлежность ирарсита и рутениевого холлингвортита к структуре типа кобальтина или пирита можно на основании полного рентгеноструктурного исследования монокристаллов этих минералов. Последними мы не располагали.



Рис. 9. Рентгенограммы сперрилита (а), ирарсита (б), рутениевого холлингвортита (в) и кобальтина (г).

В ирарсите и рутениевом холлингвортите атомы металлов платиновой группы, по-видимому, статистически занимают места атомов кобальта или железа в структурах типа кобальтина или пирита, а мышьяк и сера те же положения, что и мышьяк и сера в структуре кобальтина.

Сопоставление размеров элементарных ячеек (табл. 4) ирарсита и рутениевого холлингвортита с ячейками сперрилита, лаурита, кобальтина и синтетических соединений RhAsS, IrAsS и PtAsS, обладающих структурой типа кобальтина (Hulliger, 1963), показывает, что размеры элементарных ячеек ирарсита и рутениевого холлингвортита близки размерам элементарных ячеек сульфоарсенидов: IrAsS и RhAsS. Изменение размеров элементарных ячеек согласуется с изменением размеров атомных радиусов металлов, входящих в минералы и соединения.

Сопоставление межплоскостных расстояний и интенсивностей ирарсита и рутениевого холлингвортита с межплоскостными расстояниями и интенсивностями кобальтина и сперрилита (табл. 3) показывает близкое сходство, свидетельствующее о сходстве структур минералов со структурами кобальтина и сперрилита. Наблюдаемое систематическое увеличение или уменьшение межплоскостных расстояний у ирарсита и рутениевого холлингвортита по отношению к кобальтину и сперрилиту согласуется с меньшими или большими атомными радиусами кобальта или платины по отношению к атомным радиусам родия, рутения и иридия. Некоторое отличие в интенсивностях соответствующих отражений от минералов объясняется различием рассеивающей способности ячеек кобальтина, сперрилита, ирарсита и рутениевого холлингвортита. Ирарсит и рутениевый холлингвортит различаются мало и дают сходные рентгенограммы. Наблюдается лишь небольшое отличие в размерах элементарных ячеек. В нескольких исследованных зернах ирарсита размеры элементарной ячейки в пределах ошибки измерения постоянны (табл. 4). Для рутениевого холлингвортита на нескольких исследованных зернах отмечено некоторое колебание размеров элементарных ячеек, которое, по-видимому, связано с переменностью состава минерала.

Интенсивности отражений ирарсита и рутениевого холлингвортита очень близки и при визуальной оценке в 10-балльной системе практически одинаковы. Сходство интенсивности соответствующих линий рентгенограмм минералов объясняется близкой рассеивающей способностью их ячеек. В минералах отношение суммы числа электронов атомов металлов платиновой группы к числу электронов атомов мышьяка и серы близки. У ирарсита оно равно 1.04, а у рутенивого холлингвортита 1.12. Близость этих отношений и обусловливает близкую рассеивающую способность ячеек минералов.

О КЛАССИФИКАЦИИ И НАЗВАНИЯХ ДИСУЛЬФИДОВ, ДИАРСЕНИДОВ И СУЛЬФОАРСЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

В последнее время обнаружены новые сульфиды, арсениды и сульфоарсениды платиновых металлов (Stumpfl, 1961; Stumpfl, Clark, 1964; Stumpfl, Clark, 1965). Характерной особенностью этих минералов является сложность их состава, обусловленная присутствием в одном минерале до четырех элементов платиновой группы с различными соотношениями между ними. В связи с этим все более очевидной становится необходимость разработки их рациональной классификации.

Решение этой задачи, однако, осложняется тем, что ряд новых минералов, например холлингвортит (Stumpfl, Clark, 1965), изучен лишь с помощью электронного зонда без достаточно детальной рентгенометрической характеристики, что не позволяет проводить классификацию всех минералов на кристаллохимической основе. Как было показано выше, установленные нами ирарсит и рутениевый холлингвортит представляют собой сульфоарсениды, сопоставимые по своим структурным особенностям с такими сульфоарсенидами, как герсдорфит — NiAsS и кобальтин — CoAsS, а также с синтетическими RhAsS, IrAsS, PdAsS и PtAsS (Hulliger, Mooser, 1965).

Основное разделение минералов платиновых металлов, как и минералов железа, никеля, кобальта должно производиться по составу анионной группы на дисульфиды, диарсениды и сульфоарсениды. Следует однако отметить, что некоторые из этих соединений, особенно сульфоарсениды, отличаются нарушением стехиометрических соотношений. Как показал Д. Клемм (Klemm, 1965), у герсдорфитов из различных месторождений при их исследовании с помощью электронного зонда обнаруживаются колебания состава от NiAs_{0.8}S_{1.2} до NiAs_{1.2}S_{0.8}. Еще бо́льшие отклонения от стехиометрии установлены Р. Юндом (Yund, 1962) для синтетических герсдорфитов. В связи с возможным непостоянством состава сульфоарсенидов целесообразно было бы условно ограничить отнесение новых минеральных видов к этой группе колебаниями содержаний мышьяка и серы, не превышающими от $As_{1.33}S_{0.67}$ до $As_{2.0}$.

Последующее подразделение и наименование минералов этого типа должно основываться на преобладании в их составе того или иного металла платиновой группы. Если же наряду с минералом, в котором преобладает один металл, будут установлены минералы, в состав которых, помимо этого металла, в значительных количествах входили бы и другие пла-

Преоб- ладаю- щий металл	Диарсениды	Сульфоарсениды	Дисульфиды
Fe	FeAs ₂ леллингит	FeAsS арсенопирит	FeS ₂ пирит FeS ₂ марказит
Co	(Со, Fe)As ₂ саффлорит	CoAsS кобальтин	СоS ₂ катьерит
Ni	NiAs ₂ раммельсбергит	NIAsS герсдорфит	NiS ₂ ваэсит
Ru	[RuAs ₂]	[RuAsS]	RuS ₂ лаурит (Ru, Os)S ₂ (Stumpfl, Clark, 1964) [RuS ₂]
Яh	[RhAs ₂]	(Rh, Pd, Pt)AsS холлингвортит (Stumpfl, Clark, 1965) (Rh, Ru, Pt)AsS рутениевый холлингвортит (наши данные) [RhAsS]	
\mathbf{Pd}	$[PdAs_2]$	[PdAsS]	
Os	$[OsAs_2]$	[OsAsS]	[OsS ₂]
Ir	(Ir, Os)PtAs ₄ (Stumpfl, 1961) [IrAs ₂]	(Ir, Ru, Rh, Pt)AsS ирарсит (наши данные) [IrAsS]	_
Pt	${\operatorname{PtAs}}_2$ сперрилит [${\operatorname{PtAs}}_2$]	(Pt, Rh, Ir, Pd)AsS (Stumpfl, Clark, 1965) [PtAsS]	

Диарсениды, дисульфиды и сульфоарсениды металлов VIII группы *

тиновые металлы, отсутствовавшие в первом минерале, то они могут получить название разновидностей. Например, если бы соединение состава (Ru_{0.85}Rh_{0.15}AsS) получило название «сульфоарсенид рутения», то соединение состава (Ru_{0.40}Ir_{0.35}Rh_{0.15}Pt_{0.10})AsS можно было бы назвать «иридиевый сульфоарсенид рутения».

В табл. 5 сведены известные в настоящее время в природе диарсениды, дисульфиды и сульфоарсениды металлов восьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева и некоторые синтетические соединения металлов платиновой группы. Для железа, никеля и кобальта приведены лишь основные минералы. Из таблицы отчетливо видна целесообразность выделения самостоятельной группы сульфоарсенидов платиновых металлов.

Е. Штумпфль и А. Кларк (Stumpfl, Clark, 1965) на основании изотропности холлингвортита, отличающей его от анизотропного кобальтина, близости его оптических свойств и микротвердости к находящемуся с ним в срастании родиевому сперрилиту относят холлингвортит к типу сперрилита, в котором платина замещена родием, а мышьяк серой. Эти доводы кажутся нам неубедительными, поскольку: 1) известны синтетические кубические сульфоарсениды со структурой типа пирита (Hulliger, Mooser, 1965) и 2) экспериментально не изучены пределы растворимости серы в PtAs₂. В связи с этим мы считаем более правильным рассматривать холлингвортит как сульфоарсенид (табл. 5). Нельзя согласиться и с пред-

Таблица 5

^{*} Синтетические соединения платиновых металлов приведены по данным Ф. Хьюллиджера и Е. Музер (Hilliger, Mooser, 1965) и поставлены в скобки.

ложением авторов, описавших холлингвортит, об использовании этого названия «для всех арсенидов с отношением Rh : Pt>1 : 1», так как могут быть обнаружены минералы, с указанным отношением Rh : Pt, но с преобладанием другого металла платиновой группы. Мы полагаем, что правильнее относить к холлингвортиту все сульфоарсениды, в которых преобладающим металлом платиновой группы является родий.

Описываемый Е. Штумпфлем и А. Кларком родиевый сперрилит, по нашему мнению, следует рассматривать как сульфоарсенид платины (табл. 5), и для него должно быть предложено новое название.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении полированных шлифов из платинового месторождения Онфервахт были обнаружены новый минерал платиновой группы — ирарсит и рутениевый холлингвортит, принадлежащие к редкому типу сульфоарсенидов платиновых металлов.

Ирарсит (Ir, Ru, Rh, Pt)AsS. В шлифах серовато-белый, отражательная способность 46.1%, изотропный. Кубической сингонии. Относится к структурному типу пирита. Размеры элементарной ячейки a = 5.777 + 0.005 Å.

Рутениевый холлингвортит (Rh, Ru, Pt)AsS. В шлифах серовато-белый, отражательная способность 49.1%, изотропный. Кубической сингонии. Относится к структурному типу пирита. Размеры элементарной ячейки a=5.769+0.005 Å.

Полированный шлиф с ирарситом и рутениевым холлингвортитом передан в Минералогический музей Академии наук СССР.

Литература

Бетехтин А. Г. (1935). Платина и другие металлы платиновой группы. Изд. АН СССР.

Генкин А. Д. (1958). Ометакристаллах. Вкн.: А. Г. Бетехтин, идр.,

Генкин А. Д. (1958). Ометакристаллах. Вкн.: А. Г. Бетехтин, и др., Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат. Генкин А. Д., Н. В. Королев. (1961). К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геол. рудн. месторожд., № 5. Ильин М. М., А. М. Соловьев, В. Н. Верцнер, Г. Г. Дутов, Б. С. Колчев, С. А. Топорков. (1963). Изв. АН СССР, сер. физ., № 3. Минералы. Справочник, т. I. (1960). Изд. АН СССР. Райский С. М., В. Ф. Смирнов. (1956). Физические основы метода радио-активных индикаторов. Гостехтеориздат. Вirks L. S. (1963). Electron-prohe microanalysis. Intersc. Publ.

B i r k s L. S. (1963). Electron-probe microanalysis. Intersc. Publ. C a m e r o n E. N., G. A. D e s b o r o u g h. (1964). Origin of certain magnetite-bearing pegmatites in the eastern part of the Bushveld Complex, South Africa. Econ.

Geol., № 2. Giese R. F., P. F. Kerr. (1965). The crystal structures of ordered and disordered cobaltite. Amer. Miner., v. 50, №№ 7-8. Hulliger F. (1963). New compounds with cobaltite structure. Nature, v. 198,

.No 4878.

Hulliger F., E. Mooser. (1965). Semiconductivity in pyrite, marcasite and arsenopyrite phases. Journ. Phys. Chem. Solids, v. 26.

K l e m m D. (1965). Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen. FeAsS—CoAsS—NiAsS und FeS₂—CoS₂—NiS₂. Neues Jahrb. Miner., Bd. 103, Hf. 3. R a m d o h r P. (1960). Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Berlin. Akad. Verlag.

Stum pflE. F. (1961). Some new platinoid-rich minerals identified with electron-microanalyser. Miner. Mag., v. 32, № 254.
Stum pflE. F., A. M. Clark. (1964/65). Electron-probe microanalysis of gold-platinoid concentrates from South-east Borneo. Trans. Inst. Miner. Metall, v. 74.
Stum pflE. F., A. M. Clark. (1965). Hollingworthite, a new rhodium mineral identified by electron probe microanalysis. Amor. Miner. V. 50. No. 7.

ral, identified by electron probe microanalysis. Amer. Miner., v. 50. №№ 7-8. Y und R. A. (1962). The system Ni-As-S. Amer. Journ. Sci., v. 260, № 10. Wagner P. A. (1929). The platinum deposits of South Africa. Edinburg.

ИГЕМ АН СССР, МГУ.

гиредмет