

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В СССР

УДК 549

М. Н. СОКОЛОВА, М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, Н. И. ОРГАНОВА,
М. Е. КАЗАКОВА и А. Л. ДМИТРИК

СУЛЬФИД КАЛИЯ И ЖЕЛЕЗА — НОВЫЙ МИНЕРАЛ РАСВУМИТ¹

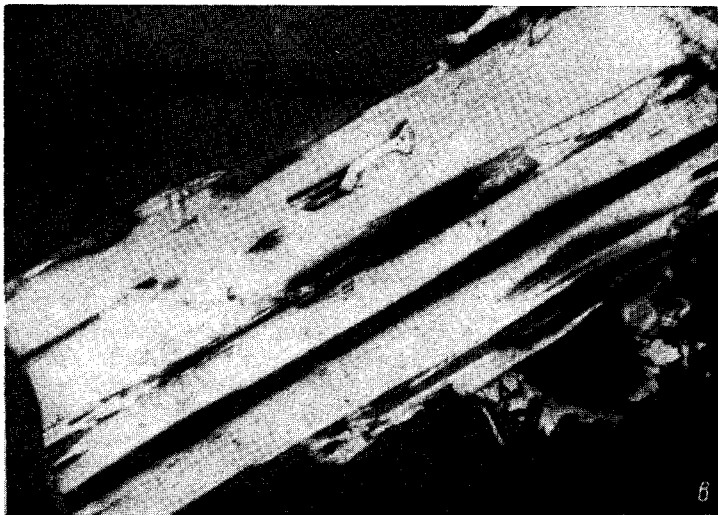
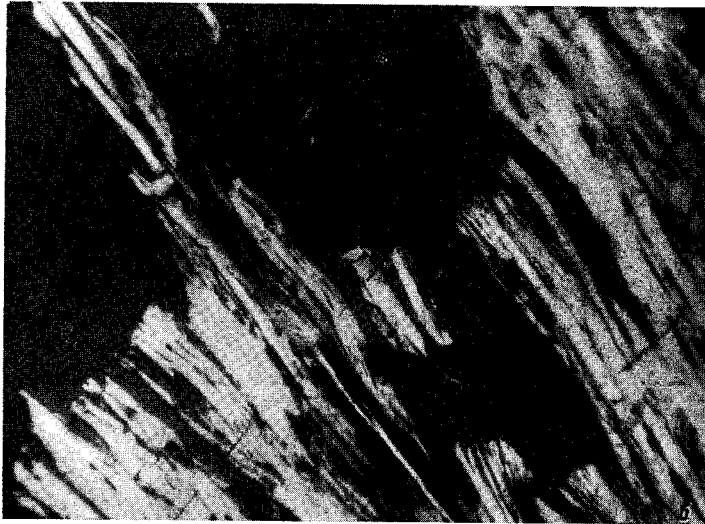
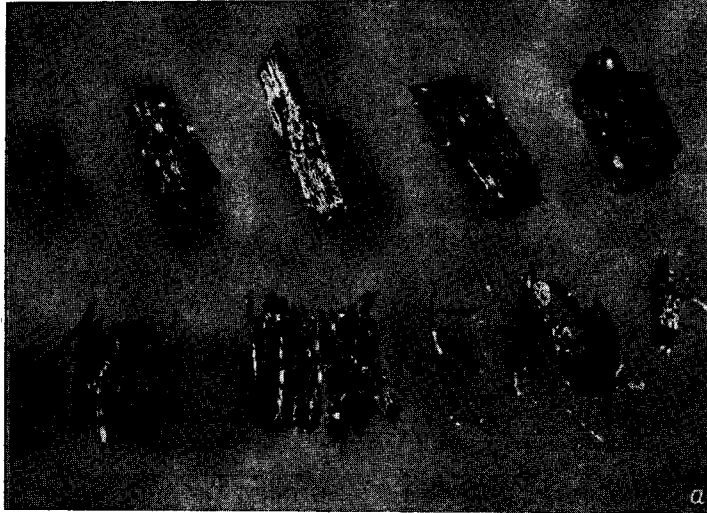
В пегматитах апатитовых месторождений Хибинского массива (материалы сборов 1963 г.) был обнаружен необычный сульфид, отличающийся по оптическим свойствам и рентгенограмме от известных минералов. Химический состав его не удавалось определить вследствие малых размеров выделений, и это обстоятельство задержало завершение исследования. Благодаря находке в одном из пегматитов месторождения Расвумчорр достаточно крупных выделений данного сульфида изучен его химический состав и определены параметры элементарной ячейки. Установлено, что минерал является новым сульфидом калия и железа — $K_3Fe_9S_{14}$. Для него предлагается название расвумит (rasvumite) по месту находки.

Условия нахождения. Новый минерал встречен в пегматитах на месторождениях Расвумчорр и Кукисвумчорр. Он наблюдается в виде мелких зерен (доли миллиметра) чаще всего среди породообразующих минералов — калиевого полевого шпата, пироксена и нефелина. Более крупные выделения, достигающие 2 мм, найдены в пегматите из массивных уртитов месторождения Расвумчорр. Этот пегматит залегает вблизи от контакта уртитов с апатито-нефелиновыми породами, имеет неправильную форму и прослеживается в стенке горной выработки на 5 м. Расвумит встречается в нефелино-микроклиновом участке пегматита, содержащем энигматит, эвдиалит и лампрофиллит. Характерно замещение энигматита игольчатым эгирином и эвдиалита — ловозеритом. Среди полевого шпата и нефелина в межзерновых пространствах и по трещинкам развит мелкопризматический эгирин. В пустотах наблюдаются радиальнолучистые агрегаты игольчатого эгирина. Удлиненные выделения расвумита располагаются по границе зерен калиевого полевого шпата и нефелина вместе с мелкопризматическим эгирином. Подобные выделения сульфида по форме похожи на кристаллы эгирина, на некоторых из них наблюдались отдельные призматические грани. Однако при надавливании они легко расщепляются на тончайшие, часто изогнутые иглы (рис. 1, а—в). Под микроскопом среди игл расвумита встречаются реликты эгирина. Интересно отметить, что в пегматите из массивных уртитов штольни Материальная (гора Юкспор) М. Д. Дорфманом (1962) был встречен минерал, похожий на расвумит. Он наблюдался в ферричинггусуите (продукт выветривания пироксена) в виде непрозрачных темно-серых игольчатых кристаллов размером до

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 17 июня 1970 г. Расвумит утвержден также Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА.

Рис. 1. Формы выделений расвумита.

а — вид расвумита под бинокулярной лупой (зерна нижнего ряда после надавливания), увел. 20; б — отдельный кристалл (черные полосы — выкрашивание минерала при полировке); в — расщепленный агрегат удлиненных изогнутых кристаллов расвумита, б и в — полир. шапка, увел. 90.



1 мм, напоминающих кристаллы эгирина, легко распадающиеся при надавливании на гибкие волокна.

Кроме описанных выделений в пегматите месторождения Расвумчорр встречаются тонкозернистые агрегаты расвумита в тесной ассоциации с джерфшеритом. Этот очень редкий сульфид калия, железа и меди, впервые установленный в метеоритах (энстатитовых хондритах) Кота и Ст. Маркс (Fuchs, 1966) и затем в медно-никелевых рудах Талнахского месторождения (Генкин и др., 1969), найден и в пегматитах Хибинского массива. Вместе с расвумитом встречаются два пока неизвестных медьсодержащих (по данным микроспектрального лазерного анализа) минерала. Один из них (минерал *a*) отличается характерной спайностью и находится в сростании с расвумитом; другой (минерал *б*), более яркий по отражательной способности, замещает как расвумит, так и минерал *a* (рис. 2).

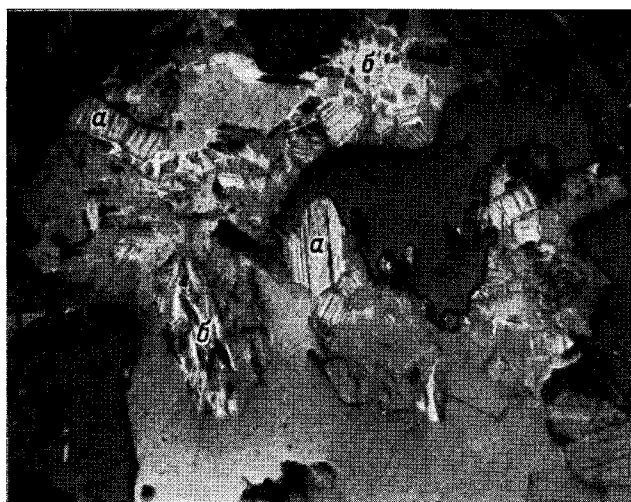


Рис. 2. Мелкозернистые агрегаты расвумита (серый) в сростаниях с двумя неизвестными сульфидами (*a* — с четко выраженной спайностью, *б* — яркий) среди джерфшерита (гладкий светло-серый). Серый с высоким рельефом — пироксен, темно-серый — калиевый полевой шпат. Полир. шлиф, увел. 165.

В пегматитах из апатито-нефелиновых пород и мельтейгитов месторождения Кукисвумчорр расвумит наблюдается в виде тонкозернистых агрегатов в тесной ассоциации с джерфшеритом и другими сульфидами. Закономерно образование его по границе зерен пирротина и джерфшерита (рис. 3, *a*). В одном образце расвумит наблюдался в виде тонкого прожилка, секущего пирротин (рис. 3, *a*). Часто тонкозернистые скопления расвумита находятся среди джерфшерита (рис. 3, *б*). Мельчайшие выделения расвумита (тысячные доли миллиметра) наблюдаются по границе зерен пирротина и кубанита или кубанита и джерфшерита.

Физические свойства. Цвет тонкоигольчатых агрегатов расвумита, которые удалось выделить и изучить под бинокулярной лупой, стальносерый, блеск металлический. Слегка окисленные выделения имеют черный матовый оттенок и покрыты иногда охристым налетом. Минерал очень мягкий и хрупкий. При надавливании он легко расщепляется на тончайшие иглы. Спайность совершенная. Слабромагнитен. Удельный вес, определенный методом гидростатического взвешивания в спирте И. В. Антоновой из навески 80 мг, оказался равным 3.1.

Расвумит обладает характерными оптическими свойствами. Он легко распознается среди ассоциирующих с ним сульфидов по двуотражению

и сильной анизотропии. В разномерных агрегатах эти свойства проявляются ярче, чем в отдельных зернах. Результаты измерения отражения расвумита, произведенного Л. Н. Вьяльсовым на приборе «ПИОР»,

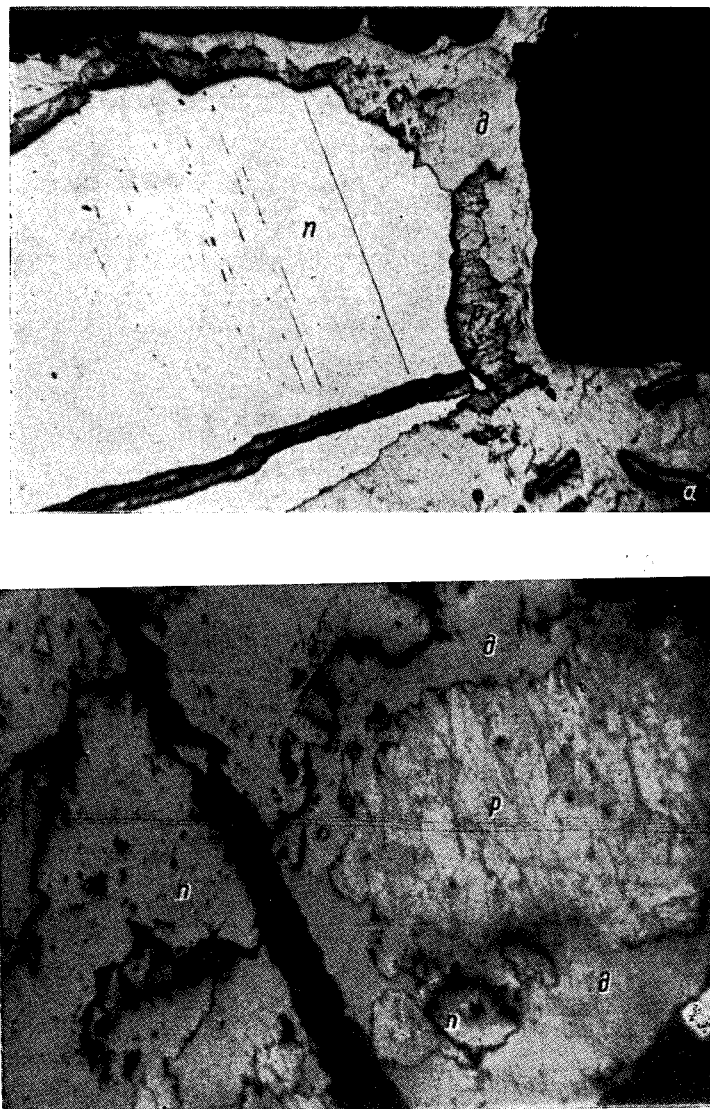


Рис. 3. Соотношения расвумита с ассоциирующимися минералами.
а — выделение расвумита (серый различных оттенков) по границе пирротина (белый) и джерфшерита (светлая кайма вокруг пирротина). Прожилки, секущий пирротин, также представлен расвумитом. Темное — калиевый полевой шпат. Полир. шлиф, увел. 40. *б* — агрегат разноориентированных зерен расвумита (*р*) среди джерфшерита (*д*). Рельефные выделения — поздний пирит (*п*). Полир. шлиф, увел. 90.

приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, ΔR составляет 19% (абсолютных) при $\lambda=720$ нм, в видимой части спектра ($\lambda=560$ нм) ΔR около 15%. Максимальное отражение расвумита наблюдается в тех случаях, когда удлинение его зерен совпадает с направлением колебаний поляризатора. При этом цвет минерала изменяется от ярко-белого до серого со слабым кремовым оттенком. Кривая дисперсии отражения для рассматриваемого диапазона волн (рис. 4) показывает, что R_{\max} и R_{\min} имеют несколько

Таблица 1
Дисперсия отражения расвумита (R , в %)

λ (в нм)	1-е сечение		2-е сечение		λ (внм)	1-е сечение		2-е сечение	
	R_{\max}	R_{\min}	R_{\max}	R_{\min}		R_{\max}	R_{\min}	R_{\max}	R_{\min}
440	30.9	13.4	24.1	16.0	600	29.9	15.3	25.0	17.3
460	30.0	14.0	24.0	16.3	620	30.6	15.5	25.6	17.8
480	29.6	14.4	23.9	16.6	640	31.4	15.6	26.0	18.0
500	29.3	14.6	23.8	16.7	660	32.3	15.6	26.5	18.1
520	29.0	14.5	23.9	16.8	680	32.8	15.6	26.7	18.2
540	28.9	14.6	24.0	16.9	700	33.1	15.6	26.7	18.2
560	29.0	14.8	24.1	17.0	720	33.3	15.7	26.6	18.0
580	29.4	15.0	24.5	17.0	740	32.8	15.8	26.3	18.0

отличный характер дисперсии. Аналогичная картина отмечается и для зерна с другим сечением, которое характеризуется меньшим ΔR (рис. 4, *пунктир*). Погасание прямое. Цветовой эффект анизотропии меняется от светлого, желтовато-кремового до серовато-фиолетового. Внутренние рефлексии не наблюдались.

Расвумит — минерал очень мягкий, он плохо полируется и при этом сильно выкрашивается вдоль удлинения. Микротвердость измерена на

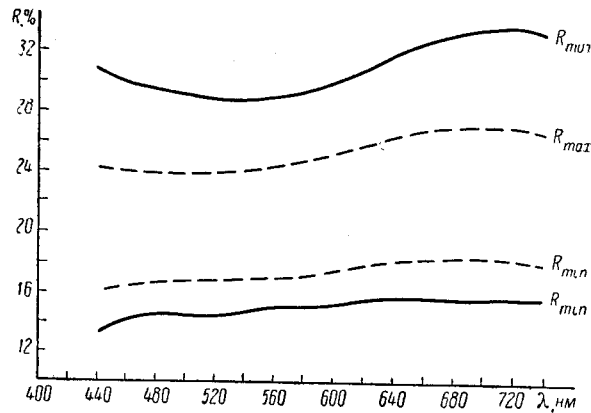


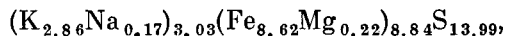
Рис. 4. Кривые дисперсии отражательной способности расвумита, полученные на двух зернах различного сечения (*сплошные линии* — 1-е зерно, *пунктир* — 2-е зерно).

микротвердометре ПМТ-3, тарированном по NaCl ($P=5\text{Г}$, $H_{\text{NaCl}}=21\text{кГ/мм}^2$). Измерения проводились с нагрузкой 10 Г на выделениях различной формы. Качество отпечатков в большинстве случаев плохое. В результате измерения наиболее удачных пирамидок (30 замеров) получена $H_{\text{ср.}}=33.9\text{кГ/мм}^2$ при $H_{\text{max}}=43.3$ и $H_{\text{min}}=24.3\text{кГ/мм}^2$. Вычисленный по этим данным коэффициент анизотропии 1-го рода (Лебедева, 1963) равен 1.54. При определении микротвердости на ориентированных по разным направлениям зернах выявлены следующие закономерности. Вдоль удлинения (рис. 5, направление *a—a*) микротвердость наибольшая, пирамидки вытянуты в горизонтальном направлении и имеют вогнутые стороны; в перпендикулярном направлении (*b—b*) микротвердость минимальная; в направлении под углом 45° к удлинению (*e—e*) значения микротвердости близки к максимальным, отпечатки имеют более правильную форму.

Химический состав. Химический анализ расвумита выполнен М. Е. Казаковой из навески 80 мг, отобранной под бинокулярной лупой В. С. Федоровой. Чистота отобранного материала контролировалась просмотром зерен, запрессованных в полистиролевые шашки. Предварительный микроспектральный лазерный анализ (аналитик Г. Л. Васильева) показал присутствие в расвумите следующих элементов: Fe — сильные линии, Cu — слабые, Mg — следы. В ходе химического анализа выяснилось, что минерал растворяется в HCl, HNO₃ и H₂SO₄. В первую очередь были определены железо и сера (табл. 2). Сумма этих компонентов (87.90%) указывала, что в состав расвумита входят еще какие-то элементы. Тесная ассоциация исследуемого сульфида с калийсодержащим джерфшеритом, а также его низкий удельный вес (3.1) навели на мысль о присутствии в минерале щелочей. После проверки содержания Ca и Mg (табл. 2) методом пламенной фотометрии было определено неожиданно высокое содержание калия: 10.60%. Определение H₂O и Si дало отрицательные результаты.

Пересчет химического анализа по атомным отношениям элементов показал, что соотношения K : Fe : S близки к 2 : 6 : 9. На основании этих данных получена следующая формула расвумита: (K, Na)₂(Fe, Mg)₆S₉, или K₂Fe₆S₉, поскольку содержание Na и Mg в минерале незначительно. В результате

расчета анализа по параметрам и $d=3.1$ получены следующие количества элементов в элементарной ячейке: (K_{2.79}, Na_{0.17})_{2.96}(Fe_{8.41}Mg_{0.21})_{8.62}S_{13.65}. Исходя из 14 атомов серы в ячейке был вычислен удельный вес, который оказался равным 3.18. Повторный пересчет анализа привел к следующей формуле:



или в общем виде K₃Fe₉S₁₄. Если предполагать все железо двухвалентным, то наблюдается несоответствие валентностей катионов и серы. По-видимому, требуется уточнение как самой формулы минерала, так и валентности входящего в него железа. Искусственный аналог этого нового минерала пока неизвестен. Сульфид калия и железа, KFeS₂, полученный Р. Шнейдером в 1869 г. (O'Daniel, 1933), близок к расвумиту по форме выделений и оптическим свойствам, но отличается от него по соотношениям элементов в химической формуле и структуре.

Структурное исследование. Результаты расчета порошкограмм расвумита приведены в табл. 3. Параметры элементарной ячейки определялись методом монокристалльной съемки. Для этого под бинокуляром выбирались кристаллы минерала с наиболее совершенными формами. Однако лауэграммы показали, что в действительности каждый из них представляет собой агрегат тончайших иголок с приблизительно общим направлением удлинения и с большим или меньшим разбросом в азимутальном направлении. Рентгенограмма колебания вокруг оси «иголки», снятая с образца, имеющего наименьший разброс составляющих его иголок, позволила определить соответствующий размер элементарной ячейки, равный 5.47 Å.

Морфология минерала позволила получить дополнительную информацию о метрике кристаллической решетки методом микродифракции.

Таблица 2

Химический состав расвумита

Элементы	Вес. %	Атомные количества	Кратные соотношения
K	10.60	0.271	} 2
Na	0.39	0.017	
Ca	0.00		} 5.80
Fe	45.50	0.815	
Mg	0.50	0.021	
Cu	Следы		
S	42.40	1.323	9.18
Сумма . .	99.39		

Таблица 3
Межплоскостные расстояния (в Å) расвумита (1 и 2) и искусственного KFeS₂ (3)

1			2			3			1			2			3		
I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl	I	$\frac{d}{n}$	hkl
7	7.04	410	7	7.03	410	7	7.03	410	3	1.636		3	1.636		1	1.630	
1	(6.09)	200	7	5.57	200	100	5.7	110, 020	2	1.624		2	1.624		2	1.616	
8	5.54	201	7	3.54	220				1	1.570		1	1.570		1	1.562	
1	3.91	310		3.43	310				2	1.530		2	1.530		1	1.501	
2	(3.78)	221	1	3.25	221				2	1.543		2	1.543				
3	3.55	002	4	2.97	002	70	3.27	180, 200	1р.	1.457		1р.	1.457				
3	3.45	131	4	2.72	131	36	2.92	221	2ш.	1.414		2ш.	1.414				
3ш.	(3.28)	401	3	2.55	401				2	1.391		2	1.391		1	1.407	
10	2.99	330	10	2.35	330				1	1.367		1	1.367		1	1.385	
2р.	2.74	331	4	(2.20)	331				4	1.331		4	1.331		1	1.362	
3ш.	2.58	240	4	2.10	240	20	2.50	002, 202	3	1.290		3	1.290		3	1.287	
3ш.	2.46	511	4	2.00	511	8	2.29	022, 122	1р.	1.271		1р.	1.271		2	1.267	
3дв.	2.37	241	4	1.944	241				1ш.	1.248		1ш.	1.248		2	1.247	
4	2.15	402	(2)	(2.43)	402	20	2.20	300	2р.	1.222		2р.	1.222				
2	2.11	520	(2)	2.10	520												
3	2.01	241	3	2.00	241	12	2.43	310	1	1.194		1	1.194				
3	1.985	402	7	1.944	402	12	2.04	051	2ш.	1.166		2ш.	1.166				
1	1.949	332	7	1.852	332				1р.	1.140		1р.	1.140				
5	1.890	440	7	1.787	440	20	1.87		1р.	1.111		1р.	1.111				
2ш.	1.857		1	1.754		8	1.83		3р.	1.085		3р.	1.085				
2	1.799		7	1.691					2р.	1.076		2р.	1.076				
9	1.765		7	1.648		12	1.74		3ш.	1.051		3ш.	1.051				
8	1.695		2			4	1.70		2ш.	1.034		2ш.	1.034				
2р.			1														

Примечание. Условия съемки: 1 и 2 — Fe-излучение, $D = 57.3$ (анализ А. С. Анисимова), $d = 0.6$ (1 — столбик) и 0.3 мм (2 — шарик); 3 — Mo-излучение (ASTM, 1963).

Микродифракционные снимки обнаружили прямоугольную примитивную плоскую ячейку с симметрией Pmm . Размер этой ячейки в направлении оси иголки совпал с рентгенографическими измерениями, в перпендикулярном направлении он оказался 7.03 \AA .

Порошкограмма, полученная от столбика, содержит ряд текстурированных линий, присутствие которых обусловлено игольчатой морфологией минерала — плоскости, дающие текстурированные рефлекссы типа $(hk0)$, параллельны оси иголки. Однако попытки использовать это обстоятельство вместе с результатами определения периодов повторяемости не позволили проиндцировать дебаграмму. Определить сингонию и размеры элементарной ячейки удалось только тогда, когда на рентгеновском гониометре была получена нулевая развертка вокруг оси иголки. Каждое рентгеновское отражение вследствие разворота иголок вокруг

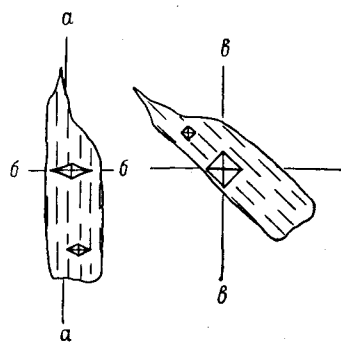


Рис. 5. Схематическое изображение фигур давления на ориентированных кристаллах расвумита.

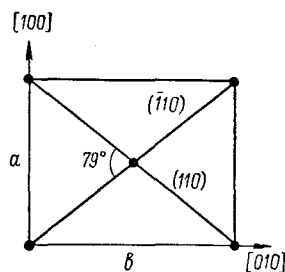


Рис. 6. Сечение элементарной ячейки расвумита по (001) .

оси оказалось вытянутым в линию с постоянным углом отражения (угол разворота равен 38°). Несмотря на подобную морфологию образца, на снимке установлены две перпендикулярные плоскости симметрии и расвумит отнесен к ромбической сингонии с ячейкой, имеющей следующие параметры: $a_0=9.12$, $b_0=11.08$, $c_0=5.47 \text{ \AA}$, $a_0 : b_0 : c_0=0.8231 : 1 : 0.4937$; $Z=1$. Рентгеновская плотность 3.19 . Ячейка центрирована по C , а получившийся из микродифракции размер 7.03 \AA соответствует половине диагонали основания (рис. 6).

Угол между диагоналями основания ячейки составляет 79° , а плоскостями совершенной спайности оказываются плоскости (110) . Эти результаты объясняют столь высокую расщепляемость минерала. Расщепление игл расвумита наблюдается под электронным микроскопом даже при увеличении $20\,000$ (рис. 7).

Полученные результаты позволили проиндцировать дебаграмму в области передних углов (табл. 3). Пространственная группа уточняется.

Следует отметить, что в водной суспензии, приготовленной из расвумита, методом микродифракции был обнаружен в небольшом количестве гетит. Образование его могло произойти в суспензии, что указывает на неустойчивость расвумита в водной среде.

Искусственный сульфид калия и железа, $KFeS_2$, в отличие от расвумита относится к моноклинной сингонии и имеет $a_0=7.05$, $b_0=11.28$, $c_0=5.4 \text{ \AA}$, $\beta=112^\circ 30'$ (Вонн, MacGillavry, 1942), удельный вес 2.563 . По порошкограмме он также существенно отличается от сульфида калия и железа, найденного в Хибинском массиве (табл. 3).

Находки расвумита в тесном парагенезисе с джерфшеритом в пегматитах Хибинского массива свидетельствуют о том, что образование этих редких в природе сульфидов, содержащих калий, возможно в условиях

высокой щелочности среды. Происхождение их связано с поздними процессами замещения в пегматитах, при этом источником калия и железа могли служить породообразующие минералы — калиевый полевой шпат и эгирин.

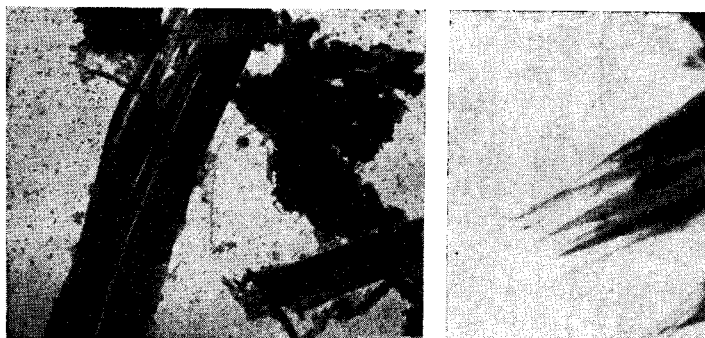


Рис. 7. Форма выделений расвумита под электронным микроскопом. Суспензия, увел. 20000.

Полированная шашка с запрессованными зернами расвумита и образец, в котором присутствует также джерфшерит, переданы в Минералогический музей АН СССР им. А. Е. Ферсмана.

Литература

Генкин А. Д., Н. В. Тронева, Н. Н. Журавлев. (1969). Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди — джерфшерита. Геол. рудн. месторожд., № 5.

Дорфман М. Д. (1962). Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолитуртитах горы Юкспор Хибинского массива. Изд. АН СССР.

Лебедева С. И. (1963). Определение микротвердости минералов. Изд. АН СССР.

A S T M, X-ray diffraction data. (1963). I. 1.3-0103. Philadelphia.

Boon I. W., C. H. MacGillavry. (1942). The crystal structure of potassium thioferrite $KFeS_2$ and sodium thiochromite $NaCrS_2$. Recueil des travaux chimiques des Pays-bas, v. 61, № 12.

Fuchs L. H. (1966). Djerfisherite, alkali copper-iron sulphide, a new mineral from enstatite chondrites. Science, v. 153, № 3732.

O'Daniel H. (1933). $KFeS_2$ und $CuFeS_2$. Zs. Krist. Abt. A., Bd. 86.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Институт минералогии и геохимии редких элементов
и Институт геологических наук АН СССР,
Москва