Доклады Академии наук СССР
1984. Том 275, № 3

УДК 551.21 + 549.4 МИНЕРАЛОГИЯ

Л.П. ВЕРГАСОВА, С.К. ФИЛАТОВ, Е.К. СЕРАФИМОВА, Г.Л. СТАРОВА

ПИЙПИТ $K_2Cu_2O(SO_4)_2$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ*

(Представлено академиком В.И. Смирновым 15 VI 1983)

Обнаружен при 500 °С в инкрустациях фумарол второго шлакового конуса Северного прорыва Большого Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке (БТТИ) [1]. Из сопутствующих минералов выделены: афтиталит $(K, Na)_3Na(SO_4)_2$ [2], эвхлорин – Na, K, Cu-основной сульфат [2], халькокианит $CuSO_4$, долерофанит $Cu_2O(SO_4)$, тенорит CuO. Образует мохоподобные, щетковидные скопления несовершенных кристаллов длиннопризматического до игольчатого облика. Отдельные экземпляры кристаллов длиной до 3 см при почти квадратном поперечном сечении со стороной до 1 мм (рис. 1). Твердость 2,5. Кристаллы часто полые внутри. Цвет минерала в штуфе изумрудно-зеленый, темно-зеленый до черного. Блеск сильный стеклянный. Цвет черты желтовато-зеленый. Спайность совершенная по плоскостям, параллельным удлинению. В проходящем свете прозрачен, окрашен в зеленый цвет. Минерал одноосный, оптически положительный, n_e = 1,695, n_0 = 1,583, двупреломление $n_e - n_0$ = 0,112. Удлинение положительное, погасание прямое. Плеохроизм отчетливый и характеризуется сменой густоты окраски: интенсивная по n_e и бледная по n_0. Минерал неустойчив. С водой реагирует с образованием осадка. Хорошо растворяется в разбавленных кислотах.

Рентгенографическое исследование монокристаллов пийпита в камере РГНС-2 показало принадлежность минерала к тетрагональной сингонии. Дифракционный класс $4/mmm$, возможные пространственные группы $I4/mmm$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $I4mm$, $I422$, Z = 4. Установка кристаллов изменена по сравнению с приведенной в меморандуме № 82–97 Международной комиссии по новым минералам. Результаты съемок на автоматическом дифрактометре "Синтекс $P2_1$" подтвердили эти данные и позволили уточнить значения параметров элементарной ячейки: a = = 13,67(3), c = 4,94(1) Å.

Рентгенографирование поликристаллов осуществлено на дифрактометре ДРОН-2 в CuK_α-излучении с германием в качестве внутреннего эталона. Дебаеграмма (табл. 1) проиндицирована с использованием параметров ячейки, измеренных на монокристалле. Непроиндицированная линия d = 2,84 Å является, очевидно, наиболее интенсивной линией d = 2,82 Å микропримеси NaCl. Диагностические линии дебаеграммы ($d - I - hkl$): 9,63–100–110; 6,79–40–200; 4,305–20–310; 3,209–10–330; 3,039–70–420; 3,006–30–321; 2,666–20–510; 1,924–20–710. Уточненные по дебаеграмме значения параметров ячейки: a = 13,60(4), c = 4,95(3) Å – согласуются с монокристальными данными.

На ИК-спектре пийпита (рис. 2) имеются деформационные колебания в области 600 см$^{-1}$ и валентные колебания в области 1100 см$^{-1}$, характеризующие полосы поглощения для группы $(SO_4)^{2-}$. Отсутствие полосы 1600 см$^{-1}$ свидетельствует о том, что воды и гидроксильных групп в образце нет.

---

* Утвержден Международной комиссией по новым минералам и названиям минералов 11 II 1983 г., меморандум № 82–97.

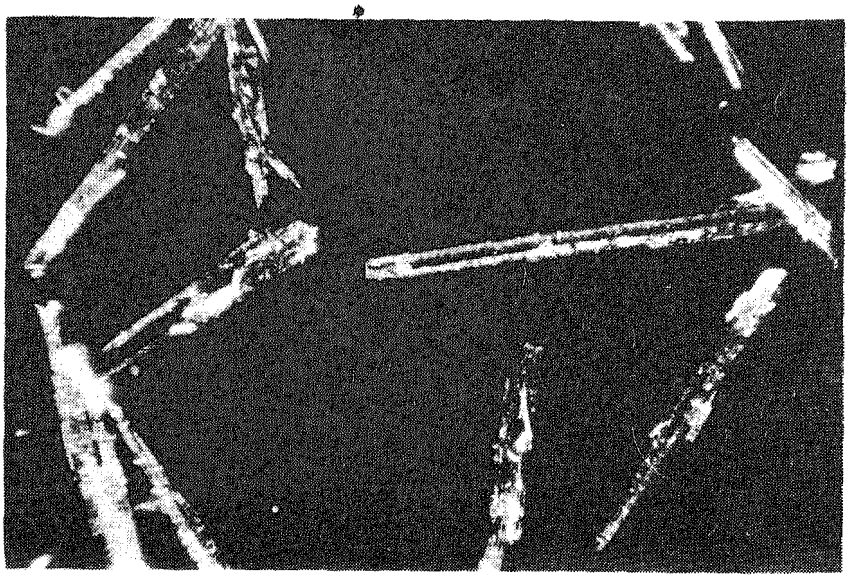

Рис. 1. Кристаллы пийпита, 37×

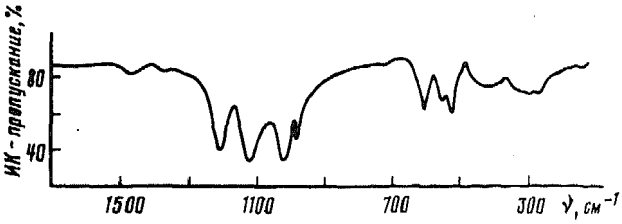

Рис. 2. ИК-спектры поглощения пийпита (в вазелине) в области 200–1700 см$^{-1}$

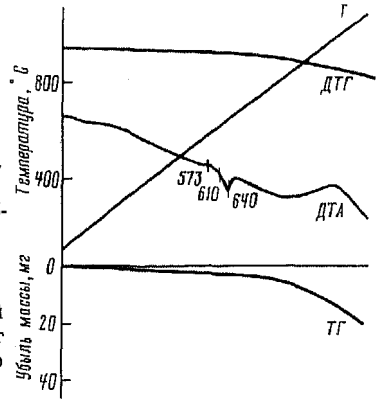

Рис. 3. Дериватограмма пийпита. Чувствительность кривой ДТА – 1/5, ДТГ – 1/5, ТГ – 300/100, навеска – смесь 100 мг пробы и 200 мг прокаленного кварца, тигель из кварцевого стекла

Исследование на дериватографе "Orion" выполнено с кварцем в качестве наполнителя и эталона, α–β-превращению которого соответствует первый пик при 573 °С (рис. 3). Эндоэффект, начавшийся при 610 °С, может отражать разрушение минерала. Он сопровождается лишь незначительным уменьшением массы вещества (0,5 мас.%), что, как и данные ИКС, свидетельствует об отсутствии кристаллизационной воды в минерале. Примерно с 700 °С начинается десульфатизация пробы [3].

Химический анализ минерала выполнен из навески 0,1 г, растворенной в разбавленной азотной кислоте (1 : 20) без предварительного истирания (мас.%): Na_2O 1,12, K_2O 20,03, Cu_2O 3,67, CuO 34,72, ZnO 0,62, PbO 0,27, SO_3 34,2, Cl 3,01, F 0,60, H_2O^- 1,70, н.о. 0,85, $-O = Cl_2 + F_2$ 0,93. Сумма 99,94. $\Sigma K + 1{,}40$, $\Sigma A - 1{,}09$. Методы анализа: объемный – SO_4^{2-}, Cl^-, Cu^+; фотометрия пламени – Na, K; атомная абсорбция – Cu, Pb, Zn; фтор определяли с помощью фторселективного электрода ОР–F-7111 фирмы "Разешка".

Химический анализ, данные ИКС и поведение минерала при нагревании показывают, что минерал является главным образом безводным сульфатом калия и

Таблица 1

Дебаеграмма пийпита $K_2Cu_2O(SO_4)_2$, сингония тетрагональная, a = 13,60(4), c = = 4,95 (3) Å

I/I_0	$d_{изм}$, Å	$d_{выч}$, Å	hkl	I/I_0	$d_{изм}$, Å	$d_{выч}$, Å	hkl
100	9,63	9,62	110	5	2,037	2,038	611
40	6,79	6,80	200	2	1,955	1,959	332
20	4,305	4,301	310			1,952	541
2	3,341	3,343	301	20	1,924	1,924	550, 710
10	3,209	3,206	330	8	1,884	1,886	640
70	3,039	3,041	420	5	1,817	1,815	512
30	3,006	3,000	321	5	1,785	1,786	730
2	2,838	–	–	2	1,750	1,748	721
10	2,746	2,745	411	5	1,647	1,650	820
20	2,666	2,667	510	5	1,601		
6	2,480	2,475	002	2	1,581		
3	2,400	2,396	112	10	1,520		
		2,404	440	1	1,504		
2	2,385	2,384	501; 431	1	1,459		
1	2,331	2,333	530	5	1,374		
1	2,264	2,267	600	5	1,360		
10	2,250	2,250	521	5	1,330		
2	2,147	2,145	312				
		2,151	620				

меди. Значительный дефицит анионов может свидетельствовать о том, что минерал содержит дополнительный (кроме SO_4^{2-}) анион, например кислород по аналогии с эвхлорином, долерофанитом [2]. При расчете формулы пийпита из результатов химического анализа были исключены (мас.%): F 0,60, NaCl 1,79, CuCl 5,08, нерастворимый остаток (0,85), представленный тонкодисперсным теноритом, и адсорбированная вода (1,70). Присутствие NaCl подтверждается данными рентгенографических исследований. Одновалентная медь находится, вероятно, в виде нантокита CuCl, малые количества которого в образце рентгенографически не обнаруживаются. Возможно, это происходит потому, что при извлечении образца из бюкса, истирании и приготовлении поликристаллического препарата для рентгенографирования, нантокит частично или полностью гидролизуется [4]. Незначительное количество фтора могло попасть в пробу из газовых включений. Цинк, свинец и натрий могут изоморфно замещать медь и калий. Расчетное содержание дополнительного аниона кислорода, эквивалентное содержанию калия, меди и сульфат-иона 3,43 мас.%. Эмпирическая формула пийпита по данным анализа $(K_{1,97}Na_{0,01}Pb_{0,01})_{1,99} \times (Cu_{2,02}Zn_{0,04})_{2,06}S_{1,98}O_9$ близка к идеализированной $K_2Cu_2O(SO_4)_2$. Незначительный избыток Cu(II), возможно, связан с частичным растворением тонкодисперсного тенорита, отделение которого не представлялось возможным. В пересчете на 100% (без примесей) химический анализ пийпита имеет следующий вид, мас.%: K 18,53, Na 0,07, Cu 30,91, Zn 0,56, Pb 0,28, $O_{расч}$ 3,82, SO_4 45,83.

Плотность, вычисленная в соответствии с реальной химической формулой для Z = 4, D_x = 3,0 г/см^3, измеренная методом уравновешивания зерен минерала в жидкости (йодистый метилен + толуол) с помощью весов Вестфаля – $D_э$ = 3,10 ± ± 0,01 г/см^3 (с жидкостью Клеричи на термоградиентном приборе минерал взаимодействует и утяжеляется). Достаточно высокая сходимость измеренного и вычисленного значений плотности пийпита подтверждает правильность полученной для него химической формулы.

Минерал назван пийпитом (piypite) в честь советского вулканолога Б.И. Пийпа, первого директора Института вулканологии ДВНЦ АН СССР, впервые описавшего находку эвхлорина на вулканах Камчатки, минерала наиболее "родственного" пийпиту из известных минералов меди вулканических возгонов [5].

Институт вулканологии
Дальневосточного научного центра
Академии наук СССР, Петропавловск-Камчатский
Ленинградский государственный университет
им. А.А. Жданова

Поступило
28 VI 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. *Федотов С.А., Чирков А.М., Андреев В.Н. и др.* – Бюл. вулканол. станций, 1977, № 53, с. 3–12. 2. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч. и др.* Система минералогии. М.: ИЛ, 1953, т. 2, полутом 1, с. 773. 3. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с. 4. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 2, вып. 1, с. 295. 5. *Пийп Б.И.* Тр. лаб. вулканол., 1956, вып. 2, с. 309.

УДК 549.313 (571.65) МИНЕРАЛОГИЯ

В.И. ГОНЧАРОВ, А.В. АЛЬШЕВСКИЙ, В.В. ВОРЦЕПНЕВ, Н.Е. СЕРГЕЕВА, Н.Е. САВВА

НОВАЯ НАХОДКА ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА Bi_2Te НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ СССР

(Представлено академиком Н.А. Шило 7 VII 1983)

Соединение Bi_2Te, впервые синтезированное [1] и рентгенометрически охарактеризованное [2], является наименее изученной фазой в системе Bi–Te [3]. Экспериментальные данные различных авторов [1, 2, 4] для этой части диаграммы, характеризующей состояние системы Bi–Te, слабо согласуются между собой, а сведения о природном аналоге этого соединения приведены в единственной работе [5]. Новая находка аналогичного теллурида висмута сделана при изучении золото-теллур-висмутовой минерализации, установленной авторами на фланге одного из известных золоторудных месторождений Северо-Востока СССР. Месторождение локализовано в интенсивно дислоцированных нижне-среднеюрских терригенных и вулканогенно-терригенных толщах верхоянского комплекса, прорванных дайковыми телами и гранитоидами тоналит-адамелит-гранитного ряда.

Выявленная теллуридно-висмутовая минерализация приурочена к арсенопирит-кварцевым жилам и прожилкам, развитым в гранитоидах и окружающих их роговиках. В ее составе, помимо описываемого минерала, установлены сульфотеллуриды висмута – тетрадимит, жозеит А, жозеит В, теллуриды висмута – теллуровисмутит, верлит, а также висмутин, самородный висмут, молибденит и самородное золото 790–830 пробы.

Теллуриды и сульфотеллуриды висмута образуют зернистые агрегаты, зерна и кристаллы размерами до 5 мм, находящиеся в тесных срастаниях с самородным золотом и другими минералами этой ассоциации.