

Г. С. Грицаев
в, проф. П. М. Та

Д. чл. В. И. МИХЕЕВ

ОБ АЛЬФА-, БЕТА- И ГАММА-ДОМЕЙКИТЕ

Редкий минерал домейкит состава Cu_2As являлся объектом многих как чисто кристаллографических, так и рентгенометрических исследований. В ходе этих исследований, особенно в первую стадию их, когда выводы строились на изучении лишь кристаллической формы, были получены противоречивые результаты. Стефанович [7] и Райт [8] на основании гониометрического изучения сначала считали кристаллы домейкита ромбическими, но вследствие двойникования имеющими псевдогексагональный облик. Позднее Стефанович не сомневался в гексагональной симметрии кристаллов домейкита.

Трудности при идентификации домейкита и при выяснении его структуры, помимо редкой встречаемости этого минерала и отсутствия хорошо образованных кристаллов, определялись двумя причинами. Во-первых, было неясно отношение домейкита к другим арсенидам меди бедных мышьяком как витнеит и альгодонит, которым приписывался соответственно состав Cu_2As и Cu_3As , а также к дискразиту (антимониду серебра) Ag_3Sb , аналогичному по составу домейкиту.

При диагностике арсенидов меди в полированных шлифах весьма трудно отличить витнеит, альгодонит и домейкит. Все эти минералы имеют сходные внешние признаки: желтовато-белый цвет, сильный металлический блеск и характерную побежалость. Обычно указываемая анизотропность альгодонита не может служить важным признаком для отличия его от домейкита, так как последний нередко дает аномалии, выражающиеся в посерении фона при скрещенных николях. Обычно применяемые при травлении реагенты действуют одинаково. В отношении химического состава этих минералов долгое время не было ясности. Вышеприведенные формулы витнеита и альгодонита были даны Боргстромом. Однако, как показали Рамсделл [5] и Махачки [4], большая часть образцов «альгодонита» и «витнеита» представляет собой смесь этих двух минералов. На основании рентгенометрического изучения Рамсделл пришел к выводу, что альгодонит и витнеит являются самостоятельными минералами и могут быть отличимы по их порошкограммам. Махачки считал, что витнеиты и альгодониты состоят из двух фаз в различных пропорциях. Одна из них является раствором мышьяка в меди с соответствующим увеличением ребра элементарной ячейки (витнеит), другая — фаза с гексагональной плотной упаковкой (альгодонит), имеющей размеры ячейки: $a = 2.598 \text{ \AA}$, $c = 4.213 \text{ \AA}$. Для альгодонита Махачки принимал формулу $\text{Cu}_{1.5}\text{As}$, но предполагал, что его состав колеблется в известных пределах, допускающих даже формулу Cu_2As . В то же время Махачки нашел, что дискразит, относящийся к ромбической сингонии и имеющий структуру типа гексагональной плотной упаковки, не изоморфен с домейкитом, как это ранее предполагалось на основании сходства их состава.

Во-вторых, возникали неясности при сравнении данных для природного и искусственного домейкита. Еще в 1910 г. А. Кёниг [3] получил листоватые образования, по химическому составу отвечающие домейкиту, воздействием паров мышьяка на медную стружку, нагретую до 500° С. Именно на этом искусственном материале производились первоначальные кристаллографические измерения. При рентгенометрическом изучении было установлено (Махачки), что этот искусственный домейкит имеет гексагональное строение, совершенно отличное от природного домейкита. Като [2] и Махачки [4] приблизительно в одно и то же время дали одинаковые размеры гексагональной ячейки искусственного домейкита: $a = 7.088 \text{ \AA}$, $c = 7.232 \text{ \AA}$. Несмотря на то, что в течение сорока с лишним лет домейкит был предметом многих исследований, в природе не было найдено продукта, идентичного искусственному арсениду меди Cu_2As , хотя Рамсделл и Махачки указывали, что при плавлении домейкит должен превращаться в гексагональную фазу Cu_2As .

Для выяснения взаимоотношения упомянутых минералов и искусственного арсенида Cu_2As необходимо было детальное рентгенометрическое исследование с полным определением структуры, которое единственно и могло решить вопрос самостоятельности каждого из этих минералов. Такое исследование и при том выполненное весьма тщательно было сделано в 1938 г. Штеенбергом [6]. Основной вывод этой работы заключается в том, что арсенид меди Cu_2As имеет три структурно различных модификации:

1) кристаллическая структура «искусственного домейкита» является гексагональной: $a = 7.088 \text{ \AA}$, $c = 7.232 \text{ \AA}$, $c/a = 1.020$; пространственная группа симметрии $D_{3d}^4 = C\bar{3}c$;

2) кристаллическая структура минерала домейкита кубическая; пространственная группа симметрии $T_d^6 = 4\bar{3}2$, ребро элементарной ячейки $a = 9.592 \text{ \AA}$;

3) кристаллическая структура альгодонита гексагональная с меньшими, чем для искусственного домейкита размерами ячейки, а именно: $a = 2.581 \text{ \AA}$, $c = 4.220 \text{ \AA}$, $c/a = 1.631$, построенная по типу гексагональной плотнейшей упаковки.

Структура минерала домейкита устойчива лишь ниже 225° С. Домейкит, нагретый до 225° С, переходит в искусственный домейкит и альгодонит. Интересно отметить, что лишь две последние модификации отвечают естественным минералам, а фаза искусственного домейкита в природе не констатирована. В то же время сравнительно легкая способность перехода домейкита в искусственный домейкит дает возможность предполагать существование фазы искусственного домейкита в природных условиях. Имея в виду большие трудности при идентификации различных фаз Cu_2As по их внешним признакам и оптическим свойствам, здесь следует привести данные для рентгенограмм каждой из этих модификаций, как основные характеристики, по которым можно вести однозначное определение. В табл. 1—3 приведены индексы плоских сеток относительные интенсивности линий (I) и величина межплоскостных расстояний ($\frac{d\alpha}{n}$) для минерала домейкита, искусственного домейкита и альгодонита. Приводимые величина $\frac{d\alpha}{n}$ вычислены из данных Штеенберга для дебаграмм, снятых при $\text{Cr-K}\alpha$ -излучении.

Следует признать иррациональным название «искусственный домейкит» из-за длинноты, заменив его «бета-домейкитом»; точно так же альгодонит, поскольку он по составу тождествен с домейкитом, лучше назы-

вать «гамма-де-
звание альфа-

Образец домей-
кита при сжатии
необходим при
исследовании в микроско-
пическом свете 225° С

hkl	hkl
1	211
2	221
3	210
4	321
5	401
6	421
7	432
8	—
9	422
10	510, 4
11	501, 4
12	611, 7

Гексагональ-
ный домейкит
тонна, $D_{3d}^4 = C\bar{3}c$

hkl	hkl
1	001
2	112
3	112
4	101
5	112
6	201
7	212
8	301
9	111
10	211
11	301
12	101
13	212
14	311
15	111

Данные
работы В

вать «гамма-домейкитом»; для домейкита же остается предложить название «альфа-домейкит».

Альфа-домейкит — $2\text{-Cu}_3\text{As}$

Таблица 1

Образец домейкита из рудника Сан-Антонио, Копиапо, Чили. Под микроскопом при скрещенных николях выглядит серым, а не черным, что может быть объяснено небольшими примесями анизотропного материала. В качестве включений при наблюдении в микроскоп установлены медь и сурьма. Уд. вес 7.479. Домейкит устойчив лишь ниже 225°C . Кубическая сингония, $a = 9.592 \text{ \AA}$

№	hkl	J	$\frac{d^2}{n}$	№	hkl	J	$\frac{d^2}{n}$
1	211	2	3.918	13	620	4	1.517
2	220	4	3.393	14	541	2	1.481
3	310	8	3.035	15	631	2	1.415
4	321	6	2.565	16	710, 543, 550	4	1.357
5	400	2	2.399	17	640	2	1.331
6	420	8	2.150	18	721, 633, 552	6	1.306
7	332	10	2.046	19	642	2	1.282
8	—	2	2.009	20	730	2	1.260
9	422	8	1.959	21	732, 651	10	1.219
10	510, 431	8	1.882	22	811, 741, 554	8	1.181
11	530, 433	2	1.619	23	820, 644	8	1.164
12	611, 532	4	1.557				

Таблица 2

Бета-домейкит — $3\text{-Cu}_3\text{As}$ (искусственный домейкит)

Гексагональная модификация домейкита, полученная нагреванием кубического альфа-домейкита при температуре 225°C в течение недели. Гексагональная сингония, $D_{3d}^4 = C3c$, $a = 7.088 \text{ \AA}$, $c = 7.232 \text{ \AA}$

№	hkl	J	$\frac{d^2}{n}$	№	hkl	J	$\frac{d^2}{n}$
1	0002	6	3.638	16	20 $\bar{2}$ 4	2	1.565
2	11 $\bar{2}$ 0	4	3.551	17	21 $\bar{3}$ 4, 22 $\bar{4}$ 3	6	1.432
3	11 $\bar{2}$ 1	4	3.192	18	4042	2	1.416
4	1012	4	3.131	19	3251	4	1.385
5	11 $\bar{2}$ 2	2	2.541	20	41 $\bar{5}$ 1	2	1.320
6	2022	8	2.345	21	3252, 2025	4	1.315
7	21 $\bar{3}$ 1	8	2.214	22	22 $\bar{4}$ 4	2	1.2705
8	3030	10	2.050	23	3144	6	1.2441
9	11 $\bar{2}$ 3	10	2.002	24	2135	4	1.2335
10	21 $\bar{3}$ 2	6	1.959	25	5050	2	1.2300
11	3032	2	1.786	26	3253	2	1.2195
12	1014	4	1.744	27	0006, 5051	4	1.2125
13	22 $\bar{4}$ 1	2	1.725	28	3360	8	1.1836
14	3141	2	1.669	29	4044, 4153	10	1.1742
15	11 $\bar{2}$ 4	2	1.619				

Данные для рентгенограмм альгодонита и домейкита даны также в работах Вальдо [8] и Гакота [1]. Оба автора имели своей целью дать

не только эталонные дебаеграммы рудных минералов, но и их рентгенометрический определитель.

Рентгенограммы домейкита и альгодонита, полученные Вальдо, идентичны с вышеприведенными результатами для альфа-домейкита и гамма-домейкита (альгодонита) соответственно.

Таблица 3

Гамма-домейкит — $\gamma\text{-Cu}_3\text{As}$ (альгодонит)

Гексагональная модификация Cu_3As , полученная нагреванием альфа-домейкита до 225°. Идентична с минералом альгодонитом. Гексагональная снимки, $a = 2.581 \text{ \AA}$, $c = 4.220 \text{ \AA}$

№	<i>hkl</i>	<i>J</i>	$\frac{d\alpha}{n}$
1	10 $\bar{1}$ 0	4	2.234
2	0002	6	2.106
3	10 $\bar{1}$ 1	8	1.975
4	10 $\bar{1}$ 2	6	1.431
5	11 $\bar{2}$ 0	6	1.291
6	10 $\bar{1}$ 3	6	1.189

включает их в ключ определителя как эталоны. Материалом для его снимков послужили образцы из коллекции Мурдоха № 110. Гакот описывает эти минералы следующим образом:

«Домейкит Cu_3As . Коллекция Мурдоха № 110. Образец соответствует по описанию домейкиту за исключением того, что минерал с KCN выделяет пузырьки газа и становится черным, проявляя зернистую структуру». Рентгенограмма этого «домейкита» оказалась идентичной с гамма-домейкитом (альгодонитом); данные для нее приведены и рассчитаны нами в табл. 4.

Таблица 4

Гамма-домейкит — $\gamma\text{-Cu}_3\text{As}$ (альгодонит)

№	<i>hkl</i>	По данным А. Вальдо		По данным Гакота	
		<i>J</i>	$\frac{d\alpha}{n}$	<i>J</i>	$\frac{d\alpha}{n}$
1	10 $\bar{1}$ 0	8	2.27	0.2	2.25
2	0002	8	2.13	3.0	2.13
3	10 $\bar{1}$ 1	10	2.00	8.0	2.00
4	10 $\bar{1}$ 2	6	1.56	0.3	1.54
5	0003			0.2	1.45
6	11 $\bar{2}$ 0	6	1.31	0.5	1.30
7	10 $\bar{1}$ 3	6	1.20	0.5	1.20
8	11 $\bar{2}$ 2	6	1.12	0.5	1.105
9	0004			0.2	1.080
a			2.61		2.61
c			4.26		4.31

«Альгодонит Cu_3As . Коллекция Мурдоха № 110. Изученный образец синевато-серый арсенид меди, соответствующий по описанию альдо-

ниту, но г
цвета его
Все ли
с линиями
цирован с
Резул
туры бет

А л

№	
1	
2	
3	
4	
5	

При

ной яче
ствующи
ное сов
(искусст
том под
вом нах
ким обр

[1] F
patterns.
[2] K
1930.
[3] F
künstlich
[4] I
Abt. A,
[5] I
1929.
[6] I
Mineralo
[7] I
kongrup
[8]
powder
[9]
1904.

ниту, но показывающий одну фазу даже после травления. Из-за синего цвета его следует считать β -альгонитом».

Все линии рентгенограммы этого образца оказались совпадающими с линиями бета-домейкита, который до сих пор ни разу не был идентифицирован с естественным материалом.

Результаты индифференцирования этой рентгенограммы, исходя из структуры бета-домейкита, даны в табл. 5.

Таблица 5

Альгонит Гакота, оказавшийся бета-домейкитом

№	hkl	J	$\frac{da}{n}$	№	hkl	J	$\frac{da}{n}$
1	11 $\bar{2}2$	0.2	2.55	6	30 $\bar{3}2$	0.3	1.78
2	20 $\bar{2}2$	0.3	2.38	7	21 $\bar{3}4$, 22 $\bar{4}3$	1.0	1.44
3	21 $\bar{3}1$	0.3	2.21	8	41 $\bar{5}1$	0.3	1.33
4	30 $\bar{3}0$	3.0	2.08	9	33 $\bar{6}0$	0.5	1.18
5	11 $\bar{2}3$	3.0	2.02	10	42 $\bar{6}1$	0.2	1.15
				11	32 $\bar{5}4$	0.2	1.13

При этих индексах вычисляются размеры гексагональной элементарной ячейки: $a = 7.15 \text{ \AA}$ и $c = 7.34 \text{ \AA}$, что на 1—1.5% больше соответствующих величин для искусственного домейкита — бета-домейкита. Полное совпадение данных, получаемых из рентгенограмм бета-домейкита (искусственный домейкит) в образце минерала, исследовавшегося Гакотом под неправильным названием «альгонит», свидетельствует о первом нахождении фазы бета-домейкита среди природных образцов, и, таким образом, бета-домейкит следует считать новым минералом.

Литература

- [1] Harcourt G. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder, pattern. Am. Min., 27, 63—113, 1942.
- [2] Kato N. X-ray investigation on Copper-arsenic alloys. Z. f. Krist., 76, 228, 1930.
- [3] König G. A. Ueber Mohawkit, Stibiodomeykit, Domeykit, Algodonit und einige künstliche Kupferarsenide. Z. f. Krist., 34, 67, 1901.
- [4] Machatschki F. Algodonit und Whitneyt. N. Jb. f. Min. etc., Beil.-Bd. 59, Abt. A, 137, 1929.
- [5] Ramsdell L. S. An X-ray study of the domeykit group. Am. Min., 14, 188, 1929.
- [6] Steenberg B. The crystal structure of Cu_3As and Cu_3P . Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, B. 12 A, No. 26, 1938.
- [7] Stephanovic S. Ueber einige Kupfererze und Beiträge zur Kenntniss der Zirkongruppe. Z. f. Krist., 37, 245, 1903.
- [8] Waldo A. W. Identification of the copper ore minerals by means of X-ray powder diffraction patterns. Am. Min., 20, 575—597, 1935.
- [9] Wright F. E. Kristallographische Untersuchung. Domeykit. Z. f. Krist. 38, 545, 1904.