

В. В. ИВАНОВ и Ю. А. ПЯТЕНКО

О ТАК НАЗЫВАЕМОМ КЁСТЕРИТЕ

В первом выпуске «Записок Всесоюзного минералогического общества» за 1958 г. Э. М. Бонштедт-Куплетской в числе новых минералов приведен минерал «кёстерит», названный по месторождению Кёстер в Якутской АССР (Бонштедт-Куплетская, 1958). Автор приводит результаты химического анализа этого минерала, взятые из сборника химических анализов минералов месторождений Северо-востока СССР (Орлова, 1956), и отмечает, что описания кёстерита в литературе не имеется.

При подборе материалов, имеющих отношение к кёстериту, было установлено существование публикации, специально посвященной этому минералу (Киселев, 1948). В этой работе описаны геологические условия нахождения минерала, его физические и оптические свойства, а также приведены результаты двух химических анализов. Автор приходит к выводу, что этот минерал является разновидностью станнина, содержащей резко повышенные, по сравнению с обычными станнинами, количества цинка и серебра; указывается также, что этому «серебро-цинковому станнину» нерационально присваивать специальное минералогическое название». Однако этому минералу В. Н. Соболевой было дано название «кёстерит», под которым в работе З. В. Орловой фигурирует один из химических анализов, приведенных в статье А. И. Киселева. Таким образом, нетрудно было установить, что в работах А. И. Киселева и Э. М. Бонштедт-Куплетской речь идет об одном и том же минерале.

Задача настоящего исследования заключалась в более детальном изучении кёстерита (считая это название за условное) и в одновременной проверке имеющихся литературных данных. Объектом изучения послужили образцы минерала, взятые из высокотемпературных кварцевых прожилков и пегматитовых жил месторождения Кёстер, т. е. исследовался тот же материал, который был описан А. И. Киселевым. Минерал встречен в виде мелкой вкрапленности, а также крупных изометричных выделений размером до нескольких сантиметров (рис. 1). Кристаллы кёстерита тетраэдрического габитуса плохо образованы. Цвет минерала железо-черный; блеск металлический, в изломе алмазный. Черта черная. Твердость 322 кг/см², или в переводе на шкалу Мооса — 4.43. Удельный вес 4.54—4.59. Под микроскопом, даже при очень больших увеличениях ($\times 2400$), включений каких-либо посторонних рудных минералов в кёстерите не обнаружено. Цвет минерала серо-белый (с очень слабым коричневатым оттенком). Отражательная способность близка к таковой для станнина. Минерал очень слабо анизотропен, без заметных (в масле) цветных эффектов; не двуотражающий. Полируется хорошо. Из стандартных реактивов действует только HNO_3 .

В табл. 1 приведены результаты полных химических анализов кёстерита (I — заимствован из работы А. И. Киселева, аналитик Ф. Н. Носков; II — новый, аналитик Л. Е. Новороссова).

Таблица 1

Химический анализ кёстерита

Элементы	I			II		
	вес. %	атомные количества	число атомов	вес. %	атомные количества	число атомов
Cu	30.56	0.481	} 2.172	26.69	0.420	} 1.977
Ag	0.005	—		0.49	0.005	
Zn	11.16	0.171	} 0.944	10.32	0.158	} 0.953
Fe	1.68	0.030		2.62	0.047	
Mn	0.07	0.001		—	—	
Sb	0.90	0.007	} 0.962	—	—	} 1.246
Sn	25.25	0.213		4.000	0.268	
S	28.40	0.886	} 4.000	27.58	0.860	} 4.000
Se	0.01	—		—	—	
In	—	—		0.021	—	
Нераств. ост. . .	—			0.36		
Σ	98.03			99.88		

Несмотря на имеющиеся отклонения от стехиометрических соотношений (например, Sn в анализе II), состав анализированных образцов может быть выражен идеализированной формулой: $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23})\text{SnS}_4$.¹ Чистота (мономинеральность) исследуемого материала, установленная микроскопически, дала возможность с уверенностью констатировать, что присутствие цинка в изученных образцах обязано исключительно кёстериту. Таким образом, были подтверждены имеющиеся в литературе данные о том, что по химическому составу кёстерит отличается от обычного станнина ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) лишь очень высоким содержанием цинка, содержанием серебра и несколько менее строго выдержанными отношениями компонентов. Вхождение Zn в структуру станнина является вполне закономерным и может быть объяснено хорошо известными диадохическими взаимоотношениями Zn и Fe в структурах многих минералов, и, в частности, в структуре сфалерита, которая является прототипом кристаллической постройки станнина (Brookway, 1934).

Несколько образцов кёстерита было подвергнуто рентгенографическому исследованию. Исследование велось методом порошка, излучение K_α -Cu (1.5418 Å), Ni-фильтр, камера РКД ($2R = 57.3$ мм); поправки вводились по NaCl. Интенсивности отражений оценивались с помощью марок почернения. Прежде всего было установлено, что все изученные образцы кёстерита являются практически структурно идентичными и находятся в теснейшем родстве с обычными станнинами. Характерной особенностью рентгенограмм кёстерита, в отличие от станнинов, является очень четкая дифракционная картина, что можно было наблюдать при визуальном сравнении рентгенограмм исследуемого минерала и станнинов из отечественных и зарубежных месторождений (для «обычных» станнинов характерно раздвоение или размытость многих рефлексов, причиной чему является близкое, но не равное двум отношение c/a). В табл. 2 приведены результаты расчета рентгенограммы кёстерита.

В ходе индифференцирования рентгенограммы кёстерита было установлено, что все отражения могут быть снабжены индексами на основе тетраго-

¹ Соотношение $\text{Zn} : \text{Fe} = 0.77 : 0.23$ соответствует анализу II, в анализе I оно составляет $0.85 : 0.15$.

Таблица 2

<i>I</i>	<i>d</i> (Å) (измер.)	<i>d</i> (Å) (вычисл.)	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (Å) (измер.)	<i>d</i> (Å) (вычисл.)	<i>hkl</i>
9	3.14	3.14	112	4	1.107	1.108	424,228
2	2.72	2.71	200,004	< 1	1.081	1.080	431,501,219
< 1	2.37	2.37	211	3	1.044	1.045	512,336
< 1	2.02	2.02	105	< 1	1.004	1.004	521
10	1.922	1.919	220,204	< 1	0.970	0.971	505,435
8	1.638	1.637	312,116	1	0.960	0.960	440,408
< 1	1.566	1.567	224	3	0.918	0.917	532
< 1	1.390	1.390	305	< 1	0.905	0.904	428,444,600,00.12
2	1.357	1.357	400,008	< 1	0.891	0.892	602
< 1	1.308	1.307	411	3	0.859	0.858	620,604
4	1.246	1.245	332	2	0.828	0.828	536
< 1	1.213	1.214	420				

Примечание. Значки < поставлены для того, чтобы дать правильное представление об интенсивностях. В противном случае отношение интенсивности самого сильного отражения к интенсивности самого слабого было бы равно 10, что не соответствует действительности.

нальной объемноцентрированной решетки со строго выдержанным отношением $c/a=2$. Параметры решетки: $a=5.43$, $c=10.86$ Å. В табл. 2 приведены вычисленные значения d , сопоставление которых с d (измеренными) подтверждает правильность определения параметров решетки. Точно выполняющееся отношение $c/a=2$ объясняет четкость рентгенограммы кёстерита: отражения, размытые или раздвоенные у обычных станнинов (рис. 2), становятся резкими у кёстерита благодаря точному наложению интерференций (например, 400 и 008, 312 и 116, 424 и 228 и т. д.). Указанное обстоятельство делает рентгенограмму кёстерита чрезвычайно похожей на таковую сфалерита ($a=5.42-5.43$ Å), причем единственным существенным отличием рентгенограммы кёстерита является присутствие на ней ряда слабых сверхструктурных отражений hkl с нечетными l , которые делают невозможным индицирование рентгенограммы на основе кубической ячейки с ребром 5.43 Å; некоторые из этих отражений на рис. 2 помечены стрелками. Сопоставление рентгенограммы кёстерита и рентгенограммы еще одного представителя разбираемой кристаллохимической группы — халькопирита — является нецелесообразным из-за заведомо больших их различий; причина — значительно меньший объем элементарной ячейки халькопирита ($a=5.25$, $c=10.32$ Å) (Pauling и Brockway, 1932).

Существенное изменение диффракционной картины и параметров решетки кёстерита по сравнению с обычным станнином ($a=5.47$, $c=10.74$ Å, $c/a=1.963$) едва ли может быть объяснено только заменой атомов Fe на несколько более крупные атомы Zn, так как это замещение относится лишь к 1/4 всех металлических атомов и не может оказать значительного влияния на структурные особенности минерала. Поэтому пришлось предположить, что указанные особенности структуры кёстерита определяются также спецификой в размещении атомов Cu и Sn.

В литературе имеются данные (Claringbull и Hey, 1956) о существовании кубических станнинов нормального состава, как природных (изо-станнины), так и образующихся при нагревании обычных станнинов. Высокая симметрия этих станнинов определяется полностью неупорядоченным распределением металлических атомов в тетраэдрических пустотах плотнейшей кубической упаковки атомов серы. Геометрия диффракционной картины таких станнинов не отличается от таковой сфалерита. По-видимому, симметрия природных станнинов в значитель-

ной степени (и, возможно, в первую очередь) зависит от температуры их образования и вообще от температурного режима кристаллизации, определяющих степень упорядоченности атомов Cu, Fe(Zn) и Sn. Очевидно, что существуют промежуточные члены ряда «обычный упорядоченный» станнын (тетрагональный $c/a < 2$) — «неупорядоченный» станнын (кубический), для которых характерна частичная разупорядоченность в размещении атомов. Так как структура кёстерита обнаруживает очевидную тенденцию к повышению симметрии, то можно с уверенностью предположить, что этот минерал является одним из промежуточных членов указанного ряда. Наиболее правдоподобным является допущение неупорядоченного, статистического размещения атомов Cu и Sn. В этом случае можно оперировать с гипотетическим ионным радиусом $1/3 (2r_{Cu} + r_{Sn})$, который равен $1/3 (2 \times 0.94 + 0.67) = 0.85$ и близок к величине ионного радиуса Zn (0.83). Очевидно, что при таком размещении атомов будет иметь место очень близкая к сфалериту дифракционная картина; с другой же стороны эта схема распределения атомов предполагает наличие «лишних», по сравнению со сфалеритом, дополнительных отражений небольшой интенсивности, т. е. как раз то, чем характеризуется рентгенограмма кёстерита.

На основании вышеприведенных рассуждений целесообразно формулу кёстерита записать в виде $(Cu, Sn)_3(Zn, Fe)S_4$, отражая тем самым его структурные особенности и подчеркивая возможность колебаний в соотношениях компонентов.

Более подробное структурное исследование кёстерита не было проведено из-за известной ограниченности метода порошка, усугублявшейся невыгодной геометрией решетки ($c/a = 2$). Методы исследования монокристаллов не могли быть применены из-за отсутствия подходящего материала.

Таким образом, настоящим исследованием показано, что кёстерит не является самостоятельным минералом, а представляет собой цинк-содержащую разновидность станнына, что соответствует выводам А. И. Киселева. Установлен также ряд структурных особенностей кёстерита, хорошо согласующихся с геологическими условиями образования этого минерала, более высокотемпературными по сравнению с условиями образования обычных станнынов.

Литература

- Бонштедт-Куплетская Э. М. (1958). Новые минералы. VI. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 87, вып. 1, стр. 76—84.
- Киселев А. И. (1948). Серебро-цинковый станнын из месторождения Арга-Ыннах-Хайской интрузии в бассейне р. Яны. Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-востока СССР. Магадан, вып. 3 (первая серия), стр. 113—117.
- Орлова З. В. (1956). Сборник химических анализов руд и минералов месторождений полезных ископаемых северо-востока СССР. Тр. Всесоюз. Магаданск. н.-и. инст., Магадан, т. 2, стр. 76.
- Brookway L. O. (1934). The crystal structure of stannite, $Cu_2Fe SnS_4$. Zeitschr. f. Krist., Bd. 89, стр. 434—441.
- Claringbull G. F. and M. E. Heu. (1956). Stannite and isostannite. Miner. Mag., v. 31, № 232. Miner. Abstr., v. 13, № 1, стр. 31.
- Pauling L. and L. O. Brookway. (1932). The crystal structure of chalcopyrite $CuFeS_2$. Zeitschr. f. Krist., Bd. 82, стр. 188—194.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов АН СССР,
Москва.

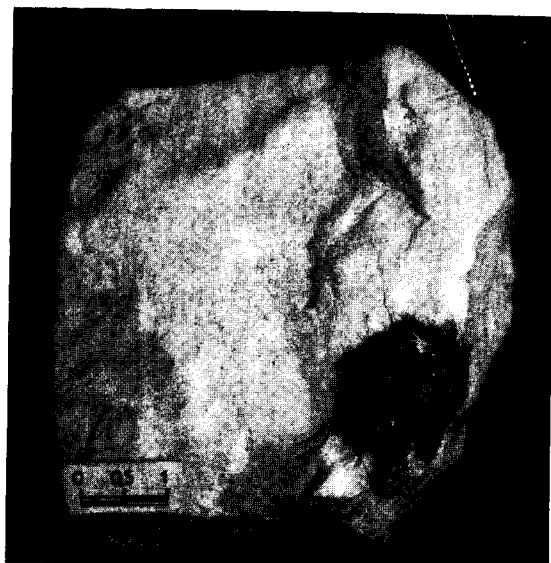


Рис. 1. Кристаллы кёстерита в амблигоните.

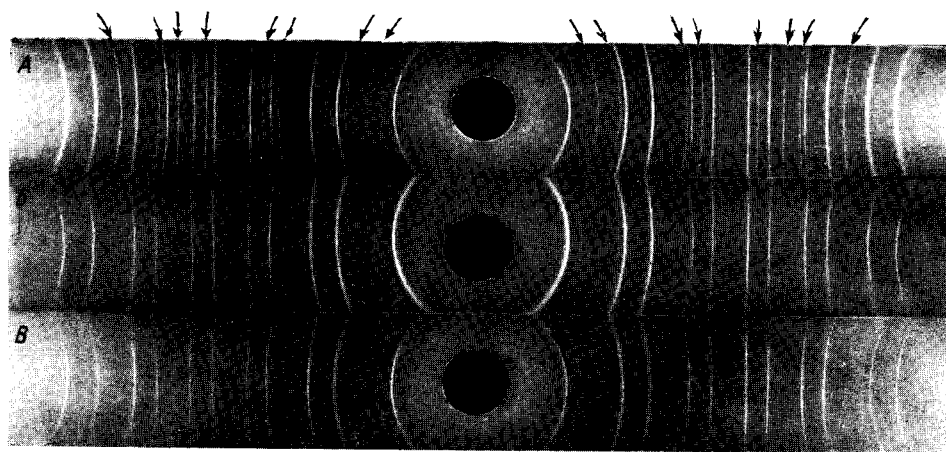


Рис. 2. Сопоставление рентгенограмм кёстерита (А), сфалерита (В), станнина из Корнуэлла (В). (λ_{Cu} , Ni-фильтр).