

М. И. НОВГОРОВОДА, А. И. ЦЕПИН, Н. И. ОРГАНОВА

ОЛОВСОДЕРЖАЩИЙ СТИБИОЛЮЦИОНИТ — ПЕРВАЯ НАХОДКА В СССР

Оловосодержащий стиббиолуцит в незначительных количествах был найден в нескольких пунктах земного шара (Лаурани, Боливия; Серро де Паска, Перу; Гуанако, Чили; Тайн-Майн, Япония) [1]. Свойства этого минерала изучены недостаточно. Он был назван Г. Мо [2] станолуцитом и под этим названием в качестве оловянного аналога люцитита и стиббиолуцитита описывался в справочниках [1]. Известно, что в составе этого минерала, обладающего тетрагональной сингонией, присутствуют Sb и Sn в соотношении 12 : 1 [2]. Искусственно получено соединение $Cu_3(Cu, Sn)_4S_4$ с соотношением Cu : Sn равным 2 : 1, попытки получить соединение, предельно насыщенное оловом Cu_3SnS_4 , не увенчались успехом [3].

По Х. Штрунцу [4], люцитит изоструктурен со станнином (Cu_2SnFeS_4). Однако К. Леви [5], исследуя с помощью микросонда люцититы из многих месторождений, олова в их составе не обнаружил. На этом основании возможность существования промежуточных соединений в ряду люцитит (стиббиолуцитит) — станнин ставилась под сомнение [1].

Оловосодержащий стиббиолуцит обнаружен авторами в золото-сульфидно-кварцевых рудах одного из месторождений Кураминского хребта. В дальнейшем для краткости изложения этот минерал условно называется «станолуцитом». Его выделения вытянутой и неправильной формы размером не более 0,1 мм встречены в ассоциации с тетраэдритом, голдфилдитом, цинковым станнином, халькопиритом, гесситом, самородным золотом. Он обычно находится во включениях в голдфилдите.

Выделения описываемого минерала представлены мелкозернистыми агрегатами; размер зерен 50—150 мкм, форма их округлая, неправильная.

В отраженном свете в окружении серого голдфилдита станолуцитит лилово-серый, в сростании с цинковым станнином светло-лиловатый оттенок становится заметнее. Двуотражение в воздухе заметное, со слабым плеохроизмом от светло-серого до лилово-серого. «Станолуцитит» анизотропен; внутренние рефлексы не наблюдались. Спектры отражения измерены (табл. 1) Л. И. Бочек на микроскопфотометре МРМ-01 фирмы «Оптон» с эталоном WTiC, объективом «Eriplan» $16\times\times 0,35$. Размер зонда — около 10 мкм, освещенной площади — 50 мкм.

Кривая дисперсии отражения станолуцитита сходна с известными кривыми для сурьмянистых членов ряда люцитит — стиббиолуцитит [6]. Заметное повышение отражения в крайнем синем и фиолетовом частях спектра объясняет визуально наблюдаемый лиловатый оттенок цвета станолуцитита.

Микротвердость станолуцитита по 20 замерам на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г составляет 267—357 кгс/мм²; форма отпечатка алмазного индентора изотропная.

Химический состав станолуцитита был определен на рентгеновском микроанализаторе Ms-46 фирмы «Сатеса». Измерения выполнялись

Таблица 1
Отражение R «станолоюонита»

Длина волны, нм	Зерно 1		Зерно 2		Длина волны, нм	Зерно 1		Зерно 2	
	R, %					R, %			
	R _g ^I	R _p ^I	R _g ^I	R _p ^I		R _g ^I	R _p ^I	R _g ^I	R _p ^I
400	29,00	27,60	29,66	26,70	560	26,88	25,28	27,19	24,94
420	27,00	27,47	27,26	26,37	580	27,62	25,49	27,80	25,22
440	26,58	25,54	26,92	25,86	600	28,10	25,59	27,42	25,63
460	26,60	25,02	26,11	24,92	620	28,26	26,10	28,68	26,07
480	26,17	24,31	25,44	24,52	640	28,46	26,51	28,91	26,47
500	25,91	24,23	25,11	24,03	660	28,86	27,25	28,95	27,10
520	25,66	24,28	25,76	24,30	680	28,97	27,57	28,95	27,27
540	26,11	24,99	26,46	24,63	700	28,81	28,02	29,09	27,73

методом шагового сканирования с расстоянием между точками 2 мкм с последующим построением концентрационных кривых. Точки, отвечающие участкам с равномерным распределением элементов (размером до 100 мкм), обсчитывались количественно с привлечением ЭКВМ «Hewlett-Packard-9830» по оригинальной программе А. И. Цепина на основе алгоритма программы [7] с массовыми коэффициентами поглощения, по К. Фрэзеру.

Результаты количественных определений состава станолоюонита в его восьми зернах приведены в табл. 2. При незначительных вариациях в содержаниях S, Cu, Fe, Zn, Ag содержания Sb и As меняются в пределах 12,63—21,22 вес. % и 1,57—8,13 вес. % соответственно. Отношение Sb/As варьирует от 1,5 : 1 до 10 : 1. Примесь Sn составляет 1,08—5,26 вес. %, а Te—0,05—1,01 вес. %. Состав «станолоюонита» хорошо рассчитывается на люонитовую формулу: $(Cu, Fe)_3 (Sb, As, Sn, Te)_2 S_4$; расчеты устанавливают незначительные отклонения формульных единиц от целочисленности: характерным является некоторый избыток суммы Sb, As, Sn, Te и соответствующий недостаток S (табл. 2). Вместе с тем, корреляционный анализ соотношений элементов (табл. 3) указывает на отсутствие четкой корреляции Sn с Sb, As, Te и S. Значимые положительные коэффициенты корреляции получены для пар Sn—Zn и Sn—(Zn+Fe). Это связано, видимо, с тем, что при общем сложном характере распределения атомов разного сорта в структуре возможность вхождения Sn облегчается в присутствии Zn и Fe.

Рентгеновские исследования выполнены в камере РКУ 2R-114 мм на Fe-излучении без фильтра из микроколичеств вещества, выцарапанного тонкой стальной иглой с поверхности полированного шифа и закатанного в резиновый шарик диаметром 0,2 мм.

По интенсивности линий и величинам межплоскостных расстояний дебаеграмма «станолоюонита» сходна с известными дебаеграммами стиболоюонита и гексастаннина (табл. 4). Это обстоятельство обнаруживается с полной очевидностью после отнесения трех слабых линий рентгеновского снимка к самым интенсивным отражениям тетраэдрита (одна из них совпадает со слабой линией станолоюонита), очевидно, попавшего в пробу в качестве незначительной примеси. Справедливость такого отнесения подтверждается их неравномерным почернением вследствие большей твердости (и неравномерной крупности при растирке вследствие этого) по сравнению со станолоюонитом.

Таблица 2
Химический состав «станолоцитита» по данным рентгеноспектрального анализа

Элемент	1		2		3		4		5		6		7		8	
	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %
S	29,31	49,54	29,65	49,58	29,41	49,58	30,77	50,03	31,58	49,78	29,96	49,67	29,85	49,51	30,37	49,07
Fe	1,01	0,98	0,12	0,11	0,10	0,09	0,30	0,28	0,99	0,92	0,58	0,55	0,12	0,11	1,43	1,32
Cu	42,86	36,55	43,99	37,12	43,65	37,13	45,01	36,92	44,41	36,47	43,94	36,75	44,61	37,33	44,43	36,46
Zn	0,11	0,09	0,02	0,02	0,03	0,02	0,07	0,06	0,01	0,01	0,10	0,07	—	—	0,02	—
As	3,22	2,33	3,47	2,48	2,18	1,57	8,13	5,65	8,38	5,84	5,46	3,87	5,11	3,62	7,20	4,97
Ag	0,14	0,07	0,06	0,03	0,03	0,02	0,15	0,07	0,02	0,01	—	—	—	—	0,15	—
Sn	4,77	2,18	2,59	1,17	2,46	1,12	2,69	1,18	2,89	1,26	3,38	1,51	1,08	0,48	5,26	2,29
Sb	18,01	8,01	21,22	9,35	23,50	10,43	12,86	5,50	12,70	5,44	17,14	7,48	20,45	8,93	12,63	5,37
Te	0,59	0,24	0,30	0,12	0,05	0,02	0,70	0,28	0,59	0,24	0,15	0,06	—	—	1,01	0,41
Σ	100,02		101,42		101,41		100,68		100,57		100,71		101,22		102,79	

Примечание. Условия съемки: рабочее напряжение MS-46 «Сателла»—20 кв, размер зонда 1—2 мкм, ток образца — 23 нА. Эталонами сравнения служили: для Cu K_{α} , S K_{α} , Fe K_{α} — синтетический калькопирит, As K_{α} — арсенид никеля, Sb L_{α} , Zn K_{α} , Ag L_{α} , Sn L_{α} , Te L_{α} — соответствующие чистые металлы.

1. $(Cu_{2,92}Fe_{0,07})_{2,99}(Sb_{0,64}As_{0,19}Sn_{0,17}Te_{0,02})_{1,02}S_{3,98}$.
2. $Cu_{2,99}(Sb_{0,75}As_{0,19}Sn_{0,09}Te_{0,01})_{1,04}S_{3,96}$.
3. $Cu_{2,99}(Sb_{0,75}As_{0,19}Sn_{0,09}Te_{0,01})_{1,04}S_{3,96}$.
4. $(Cu_{2,95}Fe_{0,02})_{2,97}(Sb_{0,44}As_{0,45}Sn_{0,06}Te_{0,02})_{1,00}S_{4,00}$.

5. $(Cu_{2,96}Fe_{0,07})_{3,08}(Sb_{0,49}As_{0,47}Sn_{0,10}Te_{0,02})_{1,02}S_{3,98}$.
6. $(Cu_{2,94}Fe_{0,04})_{2,98}(Sb_{0,59}As_{0,31}Sn_{0,12})_{1,02}S_{3,97}$.
7. $(Cu_{2,99}Fe_{0,01})_{3,00}(Sb_{0,71}As_{0,29}Sn_{0,03})_{1,03}S_{3,96}$.
8. $(Cu_{2,92}Fe_{0,10})_{3,02}(Sb_{0,43}As_{0,39}Sn_{0,18}Te_{0,03})_{1,03}S_{3,92}$.

Таблица 3

Коэффициенты парной корреляции элементов в составе «станолоюонита»

Элемент	Sb	Cu	S	Fe	Zn	Ag	Te	Sn
As	<u>-0,926</u>	<u>0,906</u>	<u>0,984</u>	0,321	-0,085	0,067	0,556	-0,131
Sb		-0,710	<u>-0,956</u>	-0,584	-0,224	-0,318	-0,782	-0,248
Cu			<u>0,881</u>	-0,110	-0,275	0,024	0,317	-0,485
S				0,345	0,036	0,207	0,651	-0,020
Fe					0,459	0,214	0,608	0,750
Zn						0,518	0,349	<u>0,817</u>
Ag							0,761	0,531
Te								0,556

Примечание. Подчеркнуты значимые коэффициенты корреляции при доверительной вероятности 95%.

Таблица 4

Дебаграммы «станолоюонита» в сравнении с гексастаннином и стибиолоюонитом

Гексастаннин [1]			Станолоюонит				Стибиолоюонит [5]		
hkl	d/n	I	hkl	d/n	I	Примесь тетраэдри-та	hkl	d/n	I
—	—	—	—	—	—		002	5,3	1
—	—	—	—	—	—		101	4,8	1
—	—	—	—	—	—		110	3,8	1
000 _{4β}	3,365	3	112 _β	3,43	7			3,3	1
0,004	3,080	9	112	3,09	10		112	3,09	10
101 ₂	3,000	1	103	3,00	2	10—2,996	103	2,98	1
101 ₃	2,674	4	004, 200	2,69	4		200	2,68	2
101 _{4β}									
101 ₄	2,377	1	—	—	—		—	—	—
112 _{0β}	2,087	5	201 _β	2,089	4		—	—	—
0006 _β									
112 ₀	1,894	10	201	1,898	9		220	1,895	5
—	—	—	—	1,837	2	10—1,834	—	—	—
101 ₆	1,785	3	312 _β	1,784	3		—	—	—
112 ₄	1,618	8	312	1,617	8		312	1,615	4
0008	1,553	2	—	1,558	1	10—1,564	224	1,544	1
202 ₄	1,480	2	—	—	—		—	—	—
213 _{2β}	1,349	2	316 _β , 400	1,343	2		400	1,340	1
1128 _β									
213 ₂	1,232	4	316	1,230	6		332	1,229	1
1128									
213 ₃	1,206	2	—	—	—		—	—	—
0.0.0.12 _β	1,138	1	—	—	—		—	—	—
303 ₀	1,097	8	424	1,094	5		424	1,093	2
303 ₂									
112.10	1,034	5	336	1,031	3		512	1,030	1
0.0.0.12			512						

Сходство дебаеграммы станюлюонита с гексагональным гексастаннином и тетрагональным стибюлюонитом предоставило две возможности ее индцирования. Наилучшая сходимость с теоретически вычисленными величинами межплоскостных расстояний получена исходя из тетрагональности структуры станюлюонита.

Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 5,358 \pm 0,005$ Å, $c_0 = 10,730 \pm 0,005$ Å, $c/a = 2,003$, $z = 2$. По сравнению со справочными данными для стибюлюонита [4], характеризующегося $a_0 = 5,38$, $c_0 = 10,76$ Å, $c/a = 2,000$, несколько уменьшены параметры a_0 и c_0 .

Таким образом станюлюонит по своим рентгеновским характеристикам, составу и физическим свойствам близок стибюлюониту и может быть отнесен к разряду оловосодержащей разновидности последнего. Положительная корреляционная связь олова с цинком в составе станюлюонита позволяет предположить возможность смесимости в ряду люонит (стибюлюонит) — цинковый станнин (кестерит). Представляется нецелесообразным сохранение названия «станюлюонит», по существу, отвечающего оловосодержащему стибюлюониту с незначительной примесью олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1975.
2. *Moh G. H. Ottemann J.* Neue Untersuchungen and Linkiesen und Zinnkiesverwandten.—Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1962, 99, H. 1.
3. *Moh G. H.* Tin-containing mineral systems. Part II. Phase relating and mineral assemblages in the Cu—Fe—Zn—S system.—Chem. Erde, 1975, 34, H. 1.
4. *Штрунц X.* Минералогические таблицы. Госгеолтехиздат. 1962.
5. *Lévy C.* Contribution à la mineralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 .—Mem. Bur. Rech. geol. et Minieres, 1967, N 54.
6. *Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н., Агрошкин Л. С.* и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. «Недра», 1973.
7. *Тронева Н. В., Лапутина И. П., Цепин А. И., Игамбердиев Ш. X.*— В кн.: Алгоритмы и программы, вып. 23. Ташкент, 1975.