

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Е. Б. ХАЛЕЗОВА, А. С. АВДОНИН,
Н. Г. ШУМКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЛИНДСТРЕМИТЕ

Линдстремит редкий и недостаточно изученный сульфид меди, свинца и висмута впервые был выделен в качестве минерального вида К. Юханссоном (Johansson, 1924) на месторождении Гладхаммар (Швеция). Позднее минерал аналогичного состава был обнаружен Ю. С. Бородаевым и др. (1970) на месторождении Северный Коунрад.

Описываемый минерал долгое время рассматривался в качестве промежуточного члена изоморфного ряда висмути-айкинит (Padega, 1956; Чухров и др., 1961; Рамдор, 1962). Однако Е. Велин (Welin, 1966) проводя монокристалльные исследования образцов, отвечающих составу гладита, хаммарита, а также минералу состава — $\text{Cu}_3\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{15}$, обнаружил, что они при близких параметрах b_0 и c_0 существенным образом отличаются между собой по параметру a_0 , кратному величине $\sim 11,1 \text{ \AA}$. Отличались также и пространственные группы. Так, два исследованных минерала имели пространственную группу Pbim , а третий — Pbmm . На основании полученных результатов Е. Велин пришел к выводу об отсутствии непрерывного ряда твердых растворов в рассматриваемой группе.

При изучении Северо-Коунрадского молибден-вольфрамового месторождения одним из авторов (Г. Н. Нечелюстовым) был обнаружен сложный сульфид меди, свинца и висмута, детальные исследования которого показали идентичность его с линдстремитом. В рудах этого месторождения линдстремит встречается довольно часто и, по-видимому, является одним из самых распространенных висмутовых минералов. Он образует крупные (до 3—5 см) удлиненно-призматические кристаллы, располагающиеся совместно с вольфрамитом или пиритом в приальбандовых частях кварцевых жил.

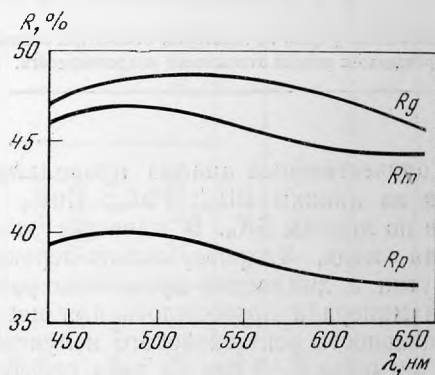
Макроскопически линдстремит, как большинство сульфидов висмута, имеет свинцово-серый цвет и сильный металлический блеск. Нередко отмечается желтовато-зеленая побежалость. Параллельно удлинению кристалла наблюдается ясная спайность, а на гранях призмы штриховка. Излом раковистый. Плотность минерала (обр. СК-5) определена В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания из навески 0,35 г и оказалась $7,04 \text{ г/см}^3$, что очень близко к плотности этого минерала из месторождения Гладхаммар — 7,01.

В отраженном свете линдстремит белый с чуть заметным желтоватым оттенком. Двухотражение в воздухе слабое, в иммерсии — отчетливое со слабым цветным эффектом: бледно-желтый (\parallel удлинению) и фиолетово-серый (\perp удлинению). Максимальное отражение параллельно удлинению кристалла. В скрещенных николях отчетливо анизотропный

с прямым погасанием относительно ребер призматических сечений. Для получения наиболее достоверных данных по отражательной способности и микротвердости линдстремита нами были приготовлены ориентированные шлифы (вскрыты плоскости, перпендикулярные кристаллографическим осям a , b и c). Замеры отражательной способности по спектру проводились на приборе ПООС-1. Измерения велись в воздухе с объективом 21⁺; апертура 0,40. Эталоном служил кремний. Результаты измерения приведены в табл. 1.

На рис. 1 показаны кривые дисперсии по спектру главных показателей отражения R_g , R_m и R_p . Анализ колориметрических кривых подтвердил качественные оценки минерала: подъем кривой дисперсии R_g линдстремита на участке спектра 440—540 нм и приуроченность максимума кривой к желто-зеленой области спектра хорошо согласуются с

Кривые дисперсии отражательной способности линдстремита



визуальным восприятием цветового тона минерала как бледножелтого в положении просветления. Колориметрическая кривая R_p в фиолетовой области спектра имеет слабо выраженный аномальный характер, переходящий в нормальный на участке 480—660 нм, что соответствует наблюдавшемуся в положении затемнения фиолетово-серому цвету. Из приводимой фигуры видно также, что двуотражение минерала более

Таблица 1

Значение дисперсии главных показателей отражения линдстремита

λ , нм	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
R_g	47,4	48,1	43,6	48,8	48,9	43,7	48,5	43,3	47,8	47,2	46,5	46,0
R_m	45,9	46,5	46,7	46,6	46,3	45,9	45,4	44,8	44,4	43,9	43,6	43,5
R_p	39,3	39,8	40,0	39,9	39,6	39,2	38,6	38,1	37,8	37,5	37,3	37,0

отчетливо будет фиксироваться в желто-зеленой части спектра. Измерение микротвердости, так же как и отражательной способности осуществлялись на ориентированных сечениях (см. табл. 2).

Как видно из этих данных микротвердость линдстремита, измеренная в различной ориентировке относительно кристаллографических осей, характеризуется сравнительно близкими значениями.

Химический состав линдстремита изучался на двух образцах, взятых на разных участках месторождения, из кварц-вольфрамитовой жилы № 1 (обр. СК-4, гор. 80 м; обр. СК-5, гор. 100 м). Для большей надежности диагностики линдстремита, для которого в литературе, кроме химического состава, отсутствуют четкие характеристики необходимые для определения минерала, нами проведено его изучение также с помощью электронного микроанализатора типа JXA-3A.

Таблица 2

Характеристика микротвердости линдстремита * (при нагрузке 20Г)

Плоскость измерения	Направление измерения	Микротвердость /Н/ кг/мм	Число измерений
(100)	спайность	224—243 (233)	8
	⊥спайности	202—231 (215)	8
	под $\angle 45^\circ$ к спайности	(221)	5
* (010)	удлинение	179—205 (192)	8
	⊥удлинение	202—214 (206)	8
(001)	не ориентировано	184—243	10

* На плоскостях || (100) на некоторых отпечатках наблюдалось расщепление по направлению к спайности, что приводило к резким занижениям микротвердости. Подобные значения нами не учитывались.

Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 30 кВ по линиям ViL_{α} ; PbL_{α} ; CuK_{α} и при ускоряющем напряжении 20 кВ по линиям SK_{α} . В качестве эталонов использовались химически чистая медь, гидротермально-перекристаллизованный искусственный висмутин и химически проанализированный галенит. Определение состава минерала проводилось для нескольких зерен, причем измерение интенсивности рентгеновского излучения (I) в каждом из них повторялось не менее 6—8 раз на двух спектрометрах. Для расчета концентрации брались средние значения. Расчет концентрации элементов проводился методом гипотетического состава (Батырев, Рыдник, 1970) с введением поправок на поглощение, атомный номер. Результаты анализов и их пересчет подтвердили принадлежность исследованного минерала к линдстремиту (табл. 3). При изучении образцов линдстремита на микроанализаторе методом линейного сканирования была обнаружена фаза, близкая по составу к линдстремиту, но отличающаяся от него более высоким содержанием свинца и более низким содержанием висмута. В связи с тем, что содержание висмута и свинца в этой фазе и линдстремите отличаются незначительно (5% относительных), то для увеличения точности определения химического состава в качестве эталона использовался линдстремит. В этом случае поправки на разницу условий возбуждения и поглощения рентгеновского излучения в эталоне и образце практически равны 1, поэтому точность анализа при измерении интенсивности на двух каналах будет определяться только воспроизводимостью микроанализатора и будет находиться в пределах 0,4—0,7% относительных.

Пересчет данных микрорентгеноспектрального анализа привел к формуле минерала как $Cu_{2,1}Pb_{2,2}Vi_{5,8}S_{12,3}$, т. е. он по своему составу отвечает одному из членов ряда висмутинов-айкинит. Визуальное сравнение его рентгенограммы с эталонными рентгенограммами минералов ряда висмутинов — айкинит подтвердили принадлежность исследованного минерала к этому ряду.

В связи с тем, что в литературе отсутствуют сведения о пространственной группе и размере элементарной ячейки линдстремита, нами из материала подготовленного для химического анализа (обр. СК-5) были отобраны кристаллические осколки, которые использовались Е. Б. Халезовой для монокристалльных исследований. Параметры элементарной ячейки линдстремита определены методом качания в камере РКОП (λ_{Cu} , λ_{Fe}), которые затем уточнялись по порошкограмме. При анализе рентгенограмм качания были обнаружены вставные плоскости,

Таблица 3
Результаты химических анализов линдстремита

Состав линдстремита по данным химического анализа *							Состав линдстремита по данным микрозонда						
Обр. СК=4, аналитик И. Г. Шумкова				Обр. СК=5, аналитик Н. Г. Шумкова			Обр. СК=5, аналитик А. С. Авдоин						
Элементы	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	
Bi	57,10	0,2732	3,01	54,90	0,2627	2,84	56,9	0,2723	2,93	56,2	0,2689	2,93	
Sb	Следы			0,22	0,0018	0,02	Не обн.			Не обн.			
Pb	18,75	0,0905	1,00	19,30	0,0931	1,00	19,7	0,0951	1,02	19,0	0,0917	1,00	
Cu	6,14	0,0966	1,06	5,21	0,0820	0,89	6,5	0,1023	1,10	6,1	0,0960	1,05	
Ag	0,18	0,0017	0,02	0,75	0,0070	0,08	Не обн.			Не обн.			
Fe	0,23	0,0041		0,48	0,0087		»			»			
S	17,45	0,5442	5,91	18,87	0,5885	6,17	17,8	0,5513	5,94	17,7	0,5520	6,02	
Сумма	99,85			99,73			100,9			99,0			
Формула $(Cu, Ag)_{1,08} Pb_{1,00} Bi_{3,01} S_{5,91}$				$(Cu, Ag)_{0,97} Pb_{1,00} (Bi, Sb)_{2,86} S_{6,17}$			$Cu_{1,10} Pb_{1,02} Bi_{2,93} S_{6,04}$			$Cu_{1,05} Pb_{1,00} Bi_{2,93} S_{6,02}$			

* Присутствие железа в анализах, как показали минераграфические исследования, связано с примесью пирита, поэтому при расчете анализов железа и соответствующее количество серы были исключены.

подтверждающие предполагаемую Е. Велином (Welin, 1966) сверхструктуру. В результате параметр a_0 увеличился, по сравнению с таковым основной псевдоячейки минералов висмутин — айкинитовой серии, в два раза. Полученные параметры ячейки линдстремита в сопоставлении с аналогичными данными для других минералов ряда висмутин-айкинит приведены в табл. 4.

Таблица 4
Размеры элементарных ячеек минералов ряда висмутин-айкинит

Минерал	Параметры элементарной ячейки			Исследователь
	a_0	b_0	c_0	
Висмутин	11,15	11,29	3,98	Berry, Thompson, 1962
Гладит	33,66	11,45	4,02	Welin, 1967
Линдстремит	22,38	11,51	4,005	Данные авторов
Минерал Е. Велина	56,07	11,57	4,01	Welin, 1967
Хаммарит	33,45	11,53	4,01	То же
Айкинит	11,32	11,65	4,01	Berry, Thompson, 1962

На основании полученных параметров и приведенной выше формулы рассчитано число формульных единиц в элементарной ячейке, которое оказалось равным 4, а без учета сверхструктуры 2. Вычисленная теоретическая плотность линдстремита — 7,02, хорошо согласуется с экспериментальной — 7,04.

Поликристаллические рентгеновские исследования линдстремита проводились на камере РКУ-114 (λFe) и на дифрактометре ДРОН-1 ($\lambda\text{CuK}\alpha$, скорость движения счетчика 1 град/мин). Результаты расчета дебаеграммы и дифрактограммы приведены в табл. 5.

Индицирование проводилось как с использованием параметров псевдоячейки ($a=11,19$), так и истинной ячейки ($a=22,38$). Анализ индицированных отражений по псевдоячейке привел к пространственной группе $Pb\bar{3}m$, в которой согласно закону погасания в отражениях типа okl присутствуют только те, где $k=2$.

В то же время анализ индицированных отражений на основании ячейки сверхструктуры с удвоенным параметром a_0 , привел к другому дифракционному классу. Помимо закона погасаний, характерного для пространственной группы основной ячейки ($Pb\bar{3}m$; в okl , $k=2n$), в отражениях типа hol присутствуют отражения только с $h=2n$, что позволило определить возможную пространственную группу линдстремита как: $D_{2h}^9 = Pbam$ или $C_{2v}^8 = Pba^2$. Эту группу, выведенную по индицированным отражениям порошкограммы подтвердил анализ погасаний на инфраграммах разверток слоевых линий okl и hol . Истинную пространственную группу сверхструктуры подтверждает также присутствие отражений ($d=1,693$; 1,658) не индицируемых в основной ячейке.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили теоретические предположения Е. Велина о том, что линдстремит является самостоятельным минеральным видом с удвоенным по отношению к айкиниту параметром a_0 .

Таблица 5
Межплоскостные расстояния линдстремита в А

№ п/п	I_i	$d_{\text{экс}}$		$d_{\text{вычисл.}}$	hkl	
		ДРОН-1	РКУ-114		$a'=11,9$ пр. г . Pbam	$a=22,38$ пр. гр. Pbam
1	1	—	5,74	5,75	020	020
2	2	5,12	5,12	5,12	120	220
3	7	4,02	3,96	4,01	220	420
4	2	3,77	3,75	3,77	101	201
5	9	3,63	3,60	3,59	111	211
6	5	3,54	3,51	3,54; 3,53	310	610; 520
7	3	3,29	3,25	3,26	201	401
8	10	3,14	3,13	3,13; 3,13	211; 320	411; 620
9	<1	2,88	—	2,88	040	040
10	8	2,84	2,82	2,83	221	421
11	2	2,73	2,71	2,73; 2,72	301; 410	601; 810
12	5	2,65	2,64	2,67; 2,69	330; 131	630; 231
13	6	2,56	2,55	2,56	240	440
14	2	2,51	2,50	2,51	420	820
15	3	2,48	2,47	2,43; 2,47	231; 321	431; 621
16	4	2,34	2,33	2,34	041	041
17	3	2,29	2,28	2,29; 2,28	141; 340	241; 640
18	3	2,25	2,24	2,25; 2,25; 2,26	150; 411; 430	250; 811; 830
19	2	2,156	2,154	2,256	241	441
20	5	2,130	2,126	2,127	250	450
21	1	2,090	2,030	2,034	520	10.2.0
22	4	2,002	1,998	2,005	440	840
23	7	1,965	1,966	1,964	151	251
24	4	1,923	1,929	1,931	531	10.3.1
25	1	1,882	1,881	1,879; 1,880	251	451; 940
26	1	1,865	1,865	1,866; 1,865	600	12.0.0; 750
27	<1	1,814	1,815	1,813	260	460
28	2	1,789	1,791	1,793	222	422
29	4	1,763	1,762	1,765; 1,762	540	10.4.0; 560
30	4	1,739	1,738	1,729	081	081
31	2	1,713	1,714	1,709	161	2.6.1.
32	<1	1,686	1,693	1,688	—	950
33	1	1,672	1,671	1,676	630	12.3.0
34	1	1,657	1,653	1,660	—	11.4.0
35	2	1,626	1,638	1,629; 1,626	402; 142	802; 242
36	<1	1,609	1,604	1,604; 1,605	550	10.5.0; 370
37	4	1,578	1,579	1,578; 1,581	242; 460	442; 860
38	2	1,567	1,566	1,564	640	12.4.0
39	1	1,539	1,536	1,539	720	14.2.0
40	4	1,529	1,525	1,523; 1,520	— 071	11.5.0; 071
41	1	1,473	1,470	1,472; 1,467	271	13.4.0; 471
42	2	1,455	1,457	1,455	560	10.6.0
43	2	1,437	1,437	1,438; 1,435	080	180; 180
44	2	1,418	1,417	1,417	470	870
45	1	—	1,413	1,412	—	380
46	4	1,391	1,389	1,391; 1,388	532; 810	10.3.2; 16.1.0

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И.* О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Западская лаборатория, 1970, № 6.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н.* Изоморфный ряд висмутинов — айкинита.— Вестн. Моск. ун-та, 1970, серия IV, геол., № 1.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Янченко М. Т.* О содержании свинца и меди в висмутинах из Северо-Коунрадского месторождения.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 2. «Наука», 1961.
- Johansson K. H.* Bidrag Till Glandhammergruvornas mineralogie. — Arkiv kemi, 1924, 9, N 8.
- Padera K.* Beitrag zur Revision der Mineralien aus der Gruppe von Wismutglanz und Aikinit.— Chem. Erde, 18, H. 1—2, 1956.
- Welin E.* Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Wismith-bearing sulfosalts from Gladhammar, a revision.— Arkiv mineral och. geol., 4, 1966.