

А. Н. НЕКРАСОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ

ПЕРВАЯ НАХОДКА СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО КАНФИЛЬДИТА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 III 1971)

Канфилдит считается конечным членом изоморфного ряда аргиродит (Ag_8GeS_6) — канфилдит (Ag_8SnS_6) и представляет собой очень редкий и слабо изученный минерал. До сих пор в литературе известен лишь один химический анализ канфилдита, выполненный первооткрывателем этого минерала С. Л. Пенфилдом ⁽¹⁾ в 1894 г. В справочниках в основном характеризуются свойства другого, более широко распространенного члена данного ряда — аргиродита. В заметных количествах канфилдит обнаружен лишь в некоторых серебряно-оловянных месторождениях Боливии, Аргентины, Мексики, а также в Тасмании ⁽²⁾. Есть упоминания о присутствии канфилдита в ряде месторождений СССР, таких как месторождения Курганского узла Таласского Алатау ⁽³⁾, Арджеван-Гуджаретского рудного узла на Кавказе ⁽⁴⁾, Смирновского рудного поля в Восточном Забайкалье ⁽⁵⁾, а также в олово-сульфидных месторождениях Северо-Востока — Карском ⁽⁶⁾ и Хетинском ⁽⁷⁾, где он описывается в виде второстепенной примеси в полиметаллических и олово-сульфидных рудах.

Описываемый канфилдит был установлен в рудах Карамкенского золото-серебряного месторождения, где он является одним из главных рудных минералов. Карамкенское месторождение расположено в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Приурочено к верхнемеловым вулканитам среднего и основного состава. Рудные тела представлены адуляр-кварцевыми и карбонат-кварцевыми жилами с очень убогой рудной минерализацией, но характеризующейся богатым набором разнообразных минералов, в числе которых отмечаются пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, арсенопирит, марказит, блеклая руда, канфилдит, станнин, аргентит, электрум, самородное серебро, а также пока не диагностированные различные сульфосоли и селениды серебра и меди. Выделения рудных минералов, не превышающие десятых долей миллиметра, обычно рассеяны в жильной массе, редко давая небольшие скопления. Канфилдит встречен лишь в адуляр-кварцевых жилах в тесной ассоциации с халькопиритом, галенитом (рис. 1), электрумом, самородным серебром, станнином и сфалеритом. Последний, как правило, замещается канфилдитом (рис. 2). Остальные минералы, видимо, выделяются с канфилдитом одновременно. В зоне окисления по канфилдиту развивается аргентит (рис. 3), иногда с примесью ковеллина и халькозина. Размеры неправильных по форме или интерстициальных выделений канфилдита не превышают 0,2—0,3 мм.

Химический состав канфилдита из Карамкена изучен на рентгено-спектральном микроанализаторе JXA-5 японской фирмы JEOL. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 25 кВ с использованием спектральных линий $\text{Ag}L_{\alpha}$, $\text{Sn}L_{\alpha}$, $\text{Se}L_{\alpha}$, SK_{α} . Эталоном служили чистые металлы Ag, Sn, Se и пирротин (на S). В процессе проведения микроанализа обнаружено, что исследуемый канфилдит, подобно многим минералам серебра ⁽⁸⁻¹¹⁾, при обычных условиях анализа плавится под зондом. В связи с этим при многократных замерах получаются сильно колеблющиеся значения содержания входящих в его состав компонентов, причем все время происходит занижение количества серебра и завышение олова. Снижение ускоряющего напряжения и силы тока зонда, а также напыление образца не уменьшило интенсивности плавления минерала и величи-

А. Н. НЕКРАСОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ

ПЕРВАЯ НАХОДКА СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕГО КАНФИЛЬДИТА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 III 1971)

Канфилдит считается конечным членом изоморфного ряда аргиродит (Ag_8GeS_8) — канфилдит (Ag_8SnS_8) и представляет собой очень редкий и слабо изученный минерал. До сих пор в литературе известен лишь один химический анализ канфилдита, выполненный первооткрывателем этого минерала С. Л. Пенфилдом ⁽¹⁾ в 1894 г. В справочниках в основном характеризуются свойства другого, более широко распространенного члена данного ряда — аргиродита. В заметных количествах канфилдит обнаружен лишь в некоторых серебряно-оловянных месторождениях Боливии, Аргентины, Мексики, а также в Тасмании ⁽²⁾. Есть упоминания о присутствии канфилдита в ряде месторождений СССР, таких как месторождения Курганского узла Таласского Алатау ⁽³⁾, Арджеван-Гуджаретского рудного узла на Кавказе ⁽⁴⁾, Смирновского рудного поля в Восточном Забайкалье ⁽⁵⁾, а также в олово-сульфидных месторождениях Северо-Востока — Карском ⁽⁶⁾ и Хетинском ⁽⁷⁾, где он описывается в виде второстепенной примеси в полиметаллических и олово-сульфидных рудах.

Описываемый канфилдит был установлен в рудах Карамкенского золото-серебряного месторождения, где он является одним из главных рудных минералов. Карамкенское месторождение расположено в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Приурочено к верхнемеловым вулканитам среднего и основного состава. Рудные тела представлены адуляр-кварцевыми и карбонат-кварцевыми жилами с очень убогой рудной минерализацией, но характеризующейся богатым набором разнообразных минералов, в числе которых отмечаются пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, арсенопирит, марказит, блеклая руда, канфилдит, станнин, аргентит, электрум, самородное серебро, а также пока не диагностированные различные сульфосоли и селениды серебра и меди. Выделения рудных минералов, не превышающие десятых долей миллиметра, обычно рассеяны в жильной массе, редко давая небольшие скопления. Канфилдит встречается лишь в адуляр-кварцевых жилах в тесной ассоциации с халькопиритом, галенитом (рис. 1), электрумом, самородным серебром, станнином и сфалеритом. Последний, как правило, замещается канфилдитом (рис. 2). Остальные минералы, видимо, выделяются с канфилдитом одновременно. В зоне окисления по канфилдиту развивается аргентит (рис. 3), иногда с примесью ковеллина и халькозина. Размеры неправильных по форме или интерстициальных выделений канфилдита не превышают 0,2—0,3 мм.

Химический состав канфилдита из Карамкена изучен на рентгено-спектральном микроанализаторе JXA-5 японской фирмы JEOL. Измерения проводились при ускорителем напряжении 25 кВ с использованием спектральных линий $\text{Ag}L_{\alpha}$, $\text{Sn}L_{\alpha}$, $\text{Se}L_{\alpha}$, SK_{α} . Эталоном служили чистые металлы Ag, Sn, Se и пирротин (на S). В процессе проведения микроанализа обнаружено, что исследуемый канфилдит, подобно многим минералам серебра ⁽⁸⁻¹¹⁾, при обычных условиях анализа плавится под зондом. В связи с этим при многократных замерах получаются сильно колеблющиеся значения содержания входящих в его состав компонентов, причем все время происходит занижение количества серебра и завышение олова. Снижение ускоряющего напряжения и силы тока зонда, а также напыление образца не уменьшило интенсивности плавления минерала и увеличи-

пы ошибок измерения. И лишь расфокусировка зонда с доведением его диаметра до 20 м при одновременном повышении скорости движения образца (примерно до 10 м/сек) свела степень плавления минерала к минимуму и позволила получить стабильные результаты (%):

	Ag	Ge	Sn	Fe	S	Se	Σ
Канфилдит из Карамкена	69,9	—	10,9	—	13,6	5,5	99,9
Канфилдит из Боливии (1)	74,10	1,82	6,94	0,21	16,22	—	99,29

Рассчитанная по данным микроанализа формула канфилдита — $\text{Ag}_{7,6}\text{Sn}_{1,12}(\text{S}_{5,15}\text{Se}_{0,85})_{6,00}$ — близка к теоретической. В отличие от состава апализи-

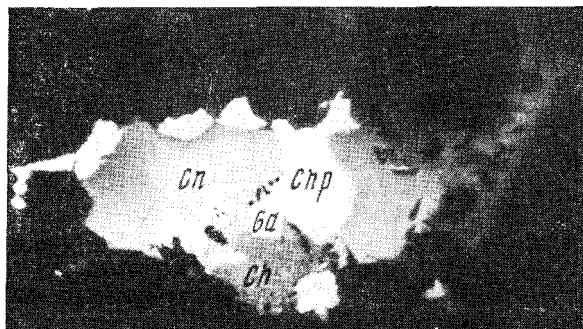


Рис. 1. Канфилдит (Cn) в сростании с халькопиритом (Chp), галенитом (Ga) и халькозинном (Ch). 250×

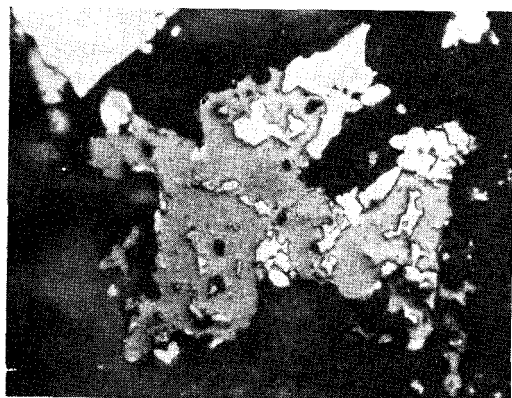


Рис. 2. Замещение сфалерита (серое) канфилдитом (белое). 250×

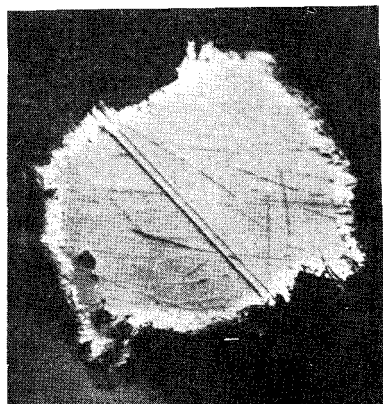


Рис. 3. Канфилдит с каемкой гипергенного аргентита. 250×

рованного ранее канфилдита из Боливии (Аульягас), минерал из Карамкена характеризуется полным отсутствием Ge, т.е. является крайним членом ряда аргиродит — канфилдит. Другая важная особенность изученного канфилдита — наличие в нем 5,5% селена, изоморфно замещающего серу. Присутствие селена ни в аргиродите, ни в канфилдите ранее не отмечалось, хотя руды серебряных и оловянных месторождений, с которыми они бывают связаны, обычно характеризуются высокими концентрациями селена (12). Таким образом, описываемый минерал представляет собой впервые установленную селенсодержащую разновидность канфилдита.

Изучение физических и оптических свойств канфилдита из Карамкена показало следующее. На свежем изломе минерал стальнo-серый с фиолетовым оттенком. Хрупкий. По сравнению с сульфосолями серебра и аргентитом полируется довольно хорошо. В аншлифах по относительному рельефу — ниже халькопирита, галенита, сфалерита, но выше аргентита.

Цвет минерала в отраженном свете серый с розовато-фиолетовым оттенком, который особенно четко виден в присутствии аргента и значительно усиливается в иммерсии. Рядом с галенитом минерал приобретает очень слабый зеленоватый оттенок. Изотропен. Внутренние рефлексы отсутствуют. Травится KCN с образованием бурого налета, от HgCl₂ и FeCl₂ покрывается радужной пленкой, слабо темнеет от KOH. Не действуют HNO₃ и HCl.

Оптические константы минерала — показатель преломления (*n*), показатель поглощения (*κ*) и отражательная способность (*R*) определены И. А. Брызгаловым по главному углу падения (φ) и главному азимуту (2φ) на установке специальной конструкции (табл. 1).

Параллельно А. П. Цветковой (Северо-Восточное геологическое управление) на установке ПООС-1 на том же образце была измерена отражательная способность для λ 656,3; 589,8 и 546,1 мμ (*R* = 22,4; 21,9 и 23,2% соответственно). Как видно на рис. 4, в обоих случаях (кривые 1 и 2) характер дисперсии совершенно одинаков, а расхождения величин лежат в пределах точности приборов. Следует отметить, что кривые дисперсии отражательной способности аргиродита (², ¹³) резко отличаются (кривые 3 и 4).

Микротвердость минерала измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10—20 г. *H* = 139 кГ/мм² (среднее арифметическое из 25 замеров при колебании значений от 127 до 165 кГ/мм²). Анизотропия микротвердости отсутствует.

Данные о сингонии и параметрах элементарной ячейки аргиродита — канфилдита в литературе противоречивы. Так Д. Хиллер (¹⁴) определил их как ромбические минералы с параметрами элементарной ячейки *a*₀ = 14,93, *b*₀ = 12,22, *c*₀ = 6,81 Å, *Z* = 4. К. Фрондел (¹⁵) отнес аргиродит на основании вейсенбергограммы к кубической сингонии с элементарной ячейкой *a*₀ = 21,11 Å, *Z* = 32. Работами по синтезу аргиродита и канфилдита (¹⁶, ¹⁷) уста-

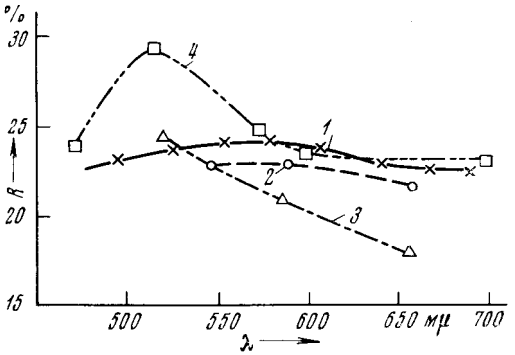


Рис. 4. Кривые дисперсии отражательной способности канфилдита и аргиродита. 1 — селенистый канфилдит, по И. А. Брызгалову; 2 — селенистый канфилдит, по А. П. Цветковой; 3 — аргиродит, по (²); 4 — аргиродит, по (¹³)

Таблица 1

λ, мμ	n	κ	R, %
691	2,75	0,14	22,6
670	2,775	0,14	22,9
640	2,81	0,14	23,4
608	2,84	0,15	23,4
579	2,87	0,16	24,9
546	2,825	0,17	24,0
527	2,80	0,18	23,8
496	2,76	0,19	23,3
472	2,73	0,20	23,0

Примечание. Точность измерения *n* ± 0,03; *κ* ± 0,01; *R* ± 0,8%.

новлено диморфное состояние этих минералов с точкой перехода высокотемпературной кубической модификации в ромбическую для канфилдита при 608°. В справочниках приводятся рентгенограммы только для аргиродита, причем считается, что канфилдит имеет идентичную порошковую диаграмму.

Межплоскостные расстояния канфилдита из Карамкенского месторождения получены Н. Г. Чувикиной (Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт) микрометодом. По значению наиболее интенсивных линий рентгенограмма канфилдита действительно оказалась аналогичной порошковой диаграмме аргиродита из Порко (Боливия) по ASTM (табл. 2). Появление некоторых специфических линий, по-ви-

димому, можно объяснить особенностями химического состава селенистого канфилдита. Значение hkl определены из расчета элементарной ячейки $a_0 = 21,11 \text{ \AA}$ (по К. Фронделю), поскольку минерал оптически изотропен и его можно отнести к кубической сингонии.

Таблица 2
Межплоскостные расстояния канфилдита

№№ п.п.	Канфилдит из Карамкена *			Аргиродит из Порко, Боливия (по ASTM) **	
	I	$d/n, \text{ \AA}$	hkl	I/I_1	$d/n, \text{ \AA}$
1	4	4,15	500		
2	8	3,33	620		
3	3	3,23	622	60	3,2
4	10 ш	3,09	710	100	3,05
5	4	2,98	711		
6	6	2,82	722	60	2,82
7	4	2,72	731	100	2,68
8	5	2,57	820		
9	7	2,44	830	60	2,45
10	2	2,31	911		
11	5	2,25	921		
12	6	2,19	10.0.0	10	2,18
13	7	2,06	10.2.0; 842	60	2,04
14	5	1,988	10.3.2; 870	20	1,95
15	6	1,894	10.5.0	60	1,87
16	5	1,808	10.6.0	40	1,79
17	1	1,714		10	1,70
18	3	1,580		10	1,59
19	1	1,531		10	1,52
20				10	1,48
21	2	1,427		10	1,41
22	2	1,397			
23	3	1,367			
24	1	1,227			
25	1	1,207			
26	1	1,150			
27	1	1,042			

* PKD = 53,7 мм, Fe-излучение.

** Mo излучение.

Таким образом, физические и оптические свойства селенсодержащего канфилдита из Карамкена в целом соответствуют свойствам аргиродита — канфилдита, приводимым в литературе, отличаясь лишь характером дисперсии отражательной способности и наличием специфических линий в порошкограмме.

Авторы благодарны И. А. Брызгалову, А. П. Цветковой и Н. Г. Чувикиной за проведенные ими измерения ряда характеристик минерала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. L. Penfield, Am. J. Sci., 47, 451 (1894). ² П. Рамдор, Рудные минералы и их сростания, ИЛ, 1962. ³ В. В. Бродин, Зап. Всесоюз. мин. общ., 88, в. 2 (1959). ⁴ Д. А. Касрадзе, Сообщ. АН ГрузССР, 99, № 2 (1968). ⁵ Н. Н. Трофимов и др., Тр. Инст. геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геохим. АН СССР, 83 (1963). ⁶ С. С. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1937). ⁷ Тр. Магаданск. Всесоюз. п.-и. инст.-I, 2, геология (1956). ⁸ Е. А. Косьяк, А. П. Слюсарев, сборн. Вопр. общей и прикладной физики, Алма-Ата, 1969. ⁹ К. М. Муканов и др., Зап. Всесоюз. мин. общ., 2 сер., 98, в. 5 (1969). ¹⁰ L. J. Cabri, J. C. Rucklidge, Canad. Mineral., 9, 4 (1968). ¹¹ J. C. Rucklidge, Neues Jahrb. Mineral. Manatsh., № 1/2 (1968). ¹² Н. Д. Синдеева, Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура, Изд. АН СССР, 1959. ¹³ I. M. Gray, A. P. Millman, Econ. Geol., 57, № 3, 325 (1962). ¹⁴ J. E. Hiller, Cbl. Mineral., A, № 6, 140 (1940). ¹⁵ Д. Дэна и др., Система минералогии, 1, полутом 1, 1950. ¹⁶ Н. И. Буцко и др. Минер. сборн. Львов, 23, в. 1 (1969). ¹⁷ M. Fiorentini, L. Minutti, Rendiconti Soc. Min. Ital., 21 (1965).