

УДК. 549.33

**Юшкинит, $V_{1-x}S \cdot n [(Mg, Al)(OH)_2]$ —
новый гибридный минерал*****А. Б. Макеев, Т. Л. Евстигнеева, Н. В. Тронева, Л. Н. Вяльсов,
А. И. Горшков, Н. В. Трубкин**

Юшкинит встречен в виде тонкочешуйчатых агрегатов в кварц-кальцитовых гидротермально-метасоматических жилах на Пайхойском антиклинории (р. Силова-Яха) в ассоциации с флюоритом, сфалеритом и сульванитом. Минерал розово-фиолетового цвета, с совершенной спайностью по (0001). Твердость < 1 . В отраженном свете анизотропен, сильное двуотражение. Одноосный, оптически отрицательный. Отражение (R_0): 26,1 %—440 нм; 19,0—480; 17,8—520; 20,7—560; 24,6—600; 32,8—640; 38,2—680; 41,5 %—720. Состав (MS-46, Cameca): 32,48 мас. % V; 10,17 Mg; 5,66 Al; 0 Fe; 32,93 мас. % S; 81,24 мас. % Σ . ИК-спектры показывают возможность присутствия (OH)–. Расчетное содержание OH—21,24 %. Формула минерала — $V_{0,62}S \cdot 0,612[(Mg_{0,67}Al_{0,33})_{0,98}(OH)_2]$.

В кварц-карбонатных гидротермально-метасоматических жилах, согласно и секуще залегающих среди карбонатной толщи каменноугольных отложений серпуховского возраста (C_{18}) на Пайхойском антиклинории в среднем течении р. Силовы-Яхи, обнаружен новый ванадиевый минерал, названный в честь Заслуженного деятеля науки

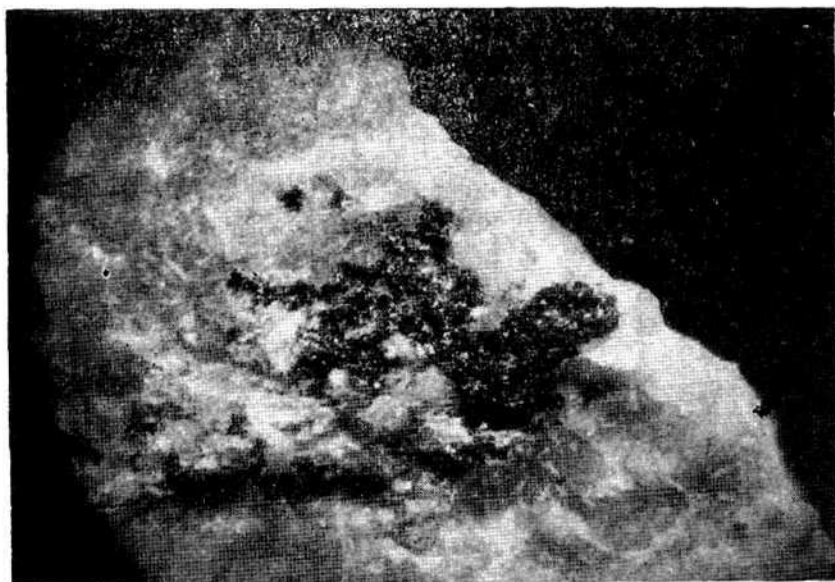


Рис. 1. Чешуйчатый агрегат юшкинита в кварц-кальцитовой жиле. Штуф. Ув. 10.

Коми АССР, доктора геолого-минералогических наук Николая Павловича Юшкина, известного минералога, внесшего большой вклад в изучение минералогии Пай-Хся.

Юшкинит (jushkinite) — минерал розовато-фиолетового цвета, встречается в кварц-кальцитовых жилах в ассоциации с кадмиевым сфалеритом, флюоритом и сульванитом. Макроскопические выделения юшкинита — тонколистовые чешуйчатые агрегаты (рис. 1)

* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 13 октября 1982 г. Утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 28 сентября 1983 г.

размером от 2 до 8 мм или тонкие (до 0,5 мм) прожилки длиной 5—12 мм среди шестоватого кварца и кальцита. Юшкинит — наиболее поздний минерал в описываемой минеральной ассоциации, относимой нами к низкотемпературной гидротермальной стадии [1].

В отраженном свете юшкинит анизотропен с сильным двуотражением. Одноосный, оптически отрицательный. В изотропных сечениях и сколах он оранжево-красный со слабым сиреневым оттенком. В анизотропных сколах (иммерсия) оттенок меняется от

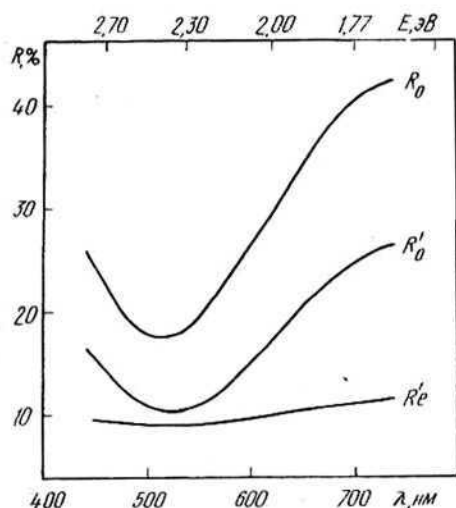


Таблица 1. Значение коэффициента отражения R_0 юшкинита

λ , нм	R_0 , %	λ , нм	R_0 , %
440	26,01	600	26,4
460	22,4	620	29,6
480	19,0	640	32,8
500	17,6	660	35,7
520	17,8	680	38,2
540	18,7	700	40,1
560	20,7	720	41,5
580	23,3	740	42,3

Рис. 2. Спектры отражения юшкинита.

красновато-сиреневого до темно-серого с заметным розоватым оттенком. Внутренние рефлексы не наблюдаются. В поляризованном свете наблюдаются сильные цветные эффекты анизотропии в красных тонах, несколько сходные по оттенку с цветными эффектами анизотропии ковеллина.

Спектры отражения юшкинита снимались на установке «ПИОР». В качестве эталонов использовались карборунд, кремний и (W, Ti) C. Значения R_0 приведены в табл. 1, а спектры отражения — на рис. 2. Там же приведены спектры отражения R_0' и R_e' , измеренные для сколов, защищенных слоем прозрачного полистирола. Характерная особенность спектров отражения R_0' юшкинита — минимум при 514 нм. Максимумы отражения проявлены за пределами видимой области. Кривая R_e' по сравнению с R_0' более пологая. В области 520 нм ΔR минимальна и составляет около 1,5 абс. %.

Юшкинит — чрезвычайно мягкий и пластичный минерал. Твердость микровдавливания при нагрузке 9,80665 мН равна $(2 \div 6) \cdot 9,80665$ МПа (ПМТ-3, тарирован по NaCl: при $P = 5 \cdot 9,80665$ мН $H_{NaCl} = 21 \cdot 9,80665$ МПа. Твердость по шкале Мооса < 1 . Как и большинство тонкочешуйчатых минералов, юшкинит плохо полируется. Сечения, параллельные оптической оси, легко размазываются, затираются абразивным материалом и практически недоступны для наблюдения. Несколько лучше сохраняются и полируются сечения, перпендикулярные к оптической оси. При запрессовке минерала в полистирол и последующей обработке некоторая часть естественных сколов и граней оказывается неповрежденной. В этом случае тонкий слой прозрачного полистирола оказывается своеобразной иммерсионной средой. На изготовленных таким образом препаратах, применяя обычные иммерсионные методы, удалось наблюдать оптические свойства разноориентированных сечений.

Химический состав юшкинита установлен методом локального рентгеноспектрального анализа на MS-46 «Самеса» (табл. 2).

Таблица 2. Состав юшкинита (%) по данным микрозондового анализа

Порядковый номер анализа	V	Fe	S	Mg	Al	Σ
1	32,48	He опр.	32,93	10,17	5,66	81,24
2	29,07	0,14	34,20	8,99	5,07	77,47
3	29,42	0,13	32,83	8,65	5,04	76,07

Для качественного анализа юшкинита по спектрограммам, снятым при 20—30 кВ и 30 нА, выяснилось присутствие линий элементов с атомными номерами от 11 — Na до 53 — I, а также Ba, Hg, Ti, Pb, Bi — всего 45. Из перечисленных элементов существенные содержания установлены у магния, алюминия, ванадия, серы, обнаружены также

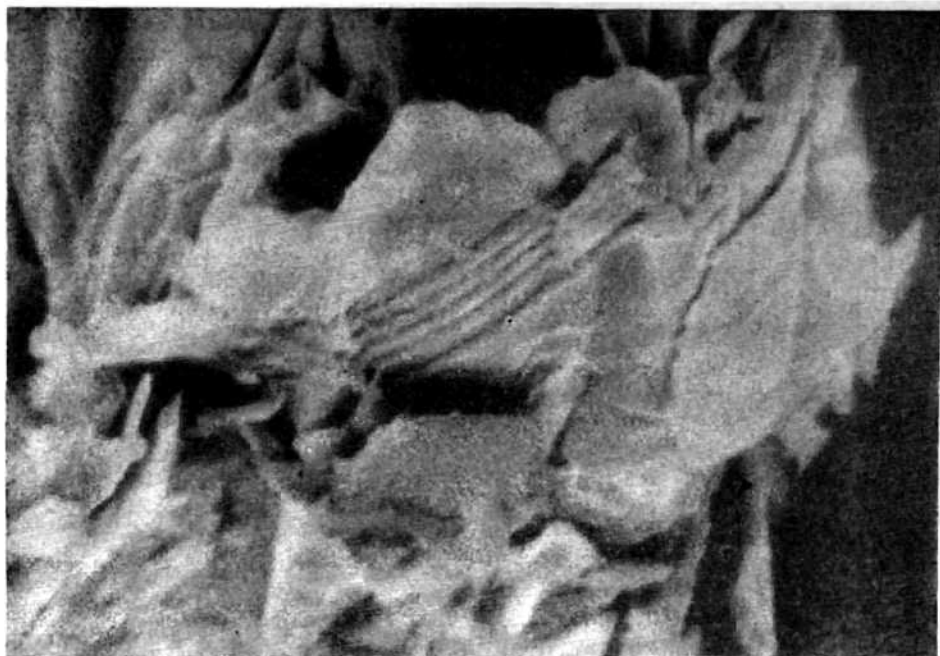


Рис. 3. Рельеф чешуек юшкинита. Ув. 2000.

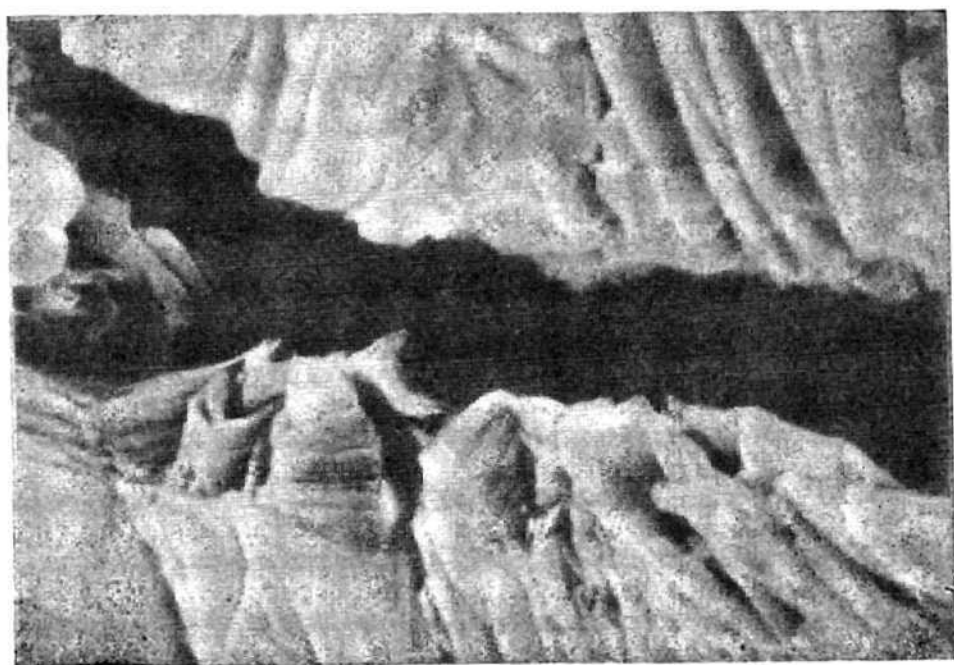


Рис. 4. Строение отдельных чешуек юшкинита на сколе. Ув. 4000.

следы железа, другие элементы не отмечаются. Предел обнаружения примесей составил 0,1—1 мас. % по 3 σ -критерию.

Количественный анализ выполнен при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 30—35 нА и диаметре зонда 30—35 мкм. Эталоном служили чистые металлы ванадий, магний, алюминий, железо и халькопирит стехиометрического состава — CuFeS_2 . Интенсивность аналитического излучения измерялась в трех точках каждого из трех зерен.

При расчетах использовалось среднее из этих измерений. Вариации интенсивности линий элементов на ровных участках зерна при его сканировании не превышали 2 %. Расчет поправок проводился способом ZAF по программе А. И. Цепина и В. А. Боронихина (ИГЕМ АН СССР).

При отклонении единичных измерений от среднего вычислялась средняя квадратичная ошибка (2—3 %) и оценивался доверительный интервал (в отн. %). Из-за малой суммы по результатам микрорентгеноспектрального анализа юшкинита (табл. 2) нельзя окончательно решить вопрос о формуле минерала. По наличию дефицита заряда в анионной составляющей можно предположить наличие в структуре минерала воды



Рис. 5. Суспензионный препарат юшкинита.

или гидроксильной группы, элементы которой микроанализатором не определяются. Предположения о присутствии в анионной части С или N маловероятны и не подтверждаются косвенными методами.

Морфология выделения юшкинита изучалась на растровом электронном микроскопе MINISEM при увеличении от 400 до 3000. Под микроскопом отчетливо проявляется совершенная спайность зерен юшкинита по (0001) (рис. 3, 4). Из-за мягкости и пластичности агрегаты юшкинита значительно деформируются: его «листочки» по краям часто изогнуты и закручены.

Электронно-микроскопическое изучение юшкинита проводилось на аналитическом просвечивающем микроскопе JEM-100С. На снимках суспензионных препаратов минерал представлен листоватыми чешуйчатыми частицами с совершенной спайностью по (0001) (рис. 5).

Электроннограммы, полученные от базисных плоскостей (0001), содержат две системы гексагональных, строго ориентированных друг относительно друга сеток рефлексов ($hki0$) (рис. 6). Соотношение интенсивностей соответствующих ($hki0$) рефлексов двух сеток для разных частиц выдерживается достаточно постоянно. От загнутых краев чешуек получен единый ряд базальных отражений (0001) (рис. 7) с $d=1,13$ нм.

На основании этих результатов юшкинит представляется гибридным минералом с несоизмеримыми в плоскости (ab), слоями, упорядоченно чередующимися в направлении оси c . Решетку такого минерала можно описать по аналогии со структурой валлериита [7] через две гексагональные подрешетки: одну с параметрами $a=0,306\pm 0,001$ нм и $c=1,13\pm 0,01$ нм («бруситовая»), а другую с $a=0,320\pm 0,001$ нм и $c=1,13\pm 0,01$ нм (сульфидная подрешетка). Предварительный расчет структурных факторов для ($hki0$) рефлексов и их сравнение с экспериментальными интенсивностями показал хорошее для такой модели совпадение.

Рентгенограмма юшкинита получена с небольшого фрагмента образца размером ~0,2 мм в камере Гандольфи (λFe , без фильтра, УРС-50 ИМ, 35 кВ, 10 мА). По харак-

теру расположения линий на рентгенограмме, состоящей из 16 линий (табл. 3), и соотношению их интенсивностей минерал похож на валлериит — сульфид-гидроксидный минерал с гибридной структурой — $[\text{CuFeS}_2 \cdot n (\text{Mg, Fe})(\text{OH})_2]$ [2].

Используя параметры элементарной ячейки юшкинита, измеренные по микродифракционным снимкам, удалось проиндцировать рентгенограмму минерала в гексаго-

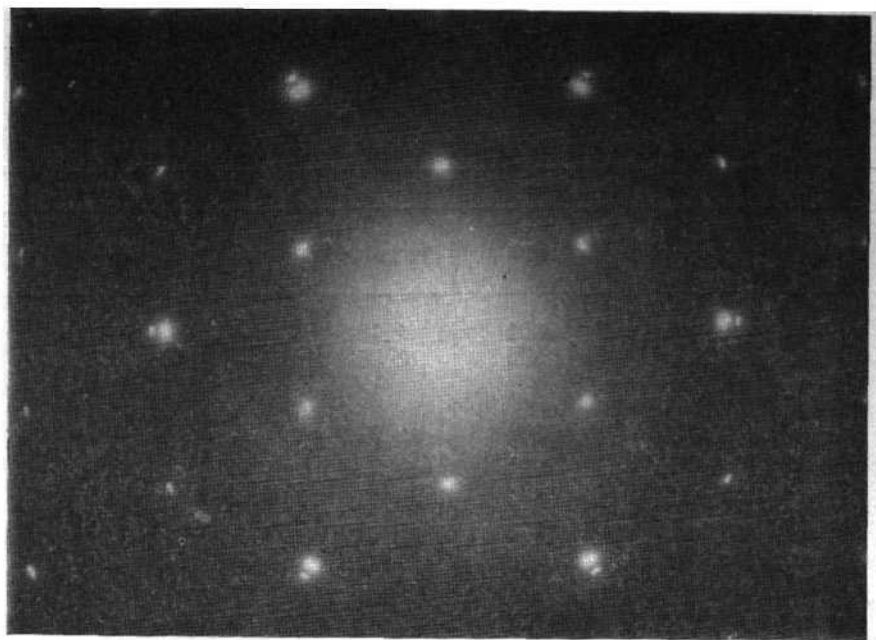


Рис. 6. Электронограмма юшкинита в плоскости (0001).

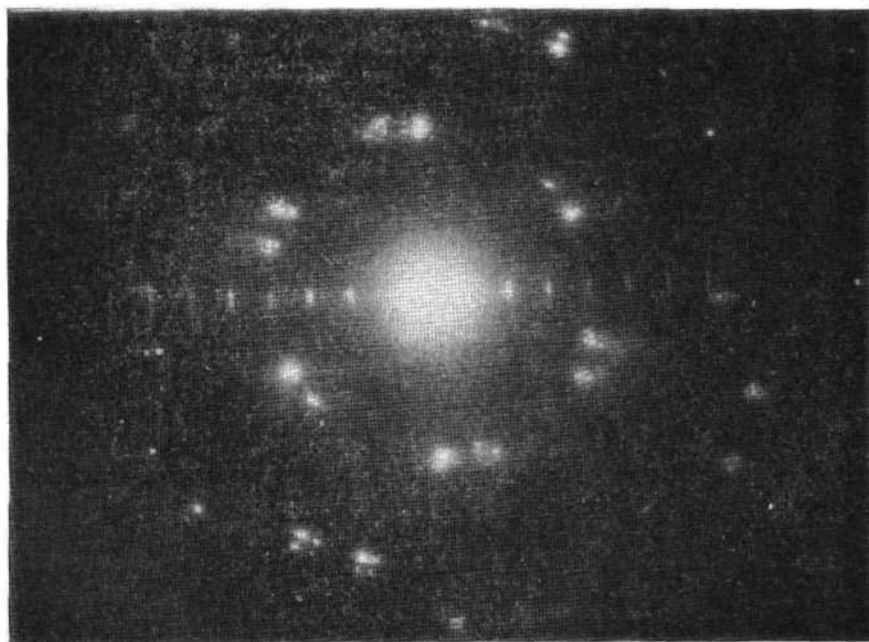


Рис. 7. Базальные отражения (0001) на электронограмме, полученной от чешуйки юшкинита с загнутым краем.

нальной ($P3m1?$) элементарной ячейке ($a \sim 0,321$ нм и $c \sim 1,13$ нм). Уширение многих линий рентгенограммы можно объяснить наложением отражений «бруситовой» и сульфидной составляющих, аналогично тому, как это происходит в валлериите [3].

ИК-спектры юшкинита получены: а) в суспензии бутилового спирта и в таблетке КВ.*

* Спектрофотометр UR-20. Геологический Институт Коми филиала АН СССР; Perkin — Elmer 983, ИФТТ АН СССР.

и б) порошковым методом*. К сожалению, вероятно, из-за малого количества минерала (~10—15 мг) полученные во всех трех случаях спектры представляют собой сильно сглаженную кривую с неявно выраженными широкими уплощенными полосами поглощения в областях 970—1060 см⁻¹, 600—630 см⁻¹ и 400—470 см⁻¹. Положение широкой полосы 970—1060 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям связей Mg—ОН и Al—ОН; 600—630 см⁻¹ — либрационным колебаниям тех же связей, а слабые полосы 400—430 см⁻¹ с плечом 465 см⁻¹ — валентным колебаниям связей Me—О. В целом спектр напоминает ИК-спектр брусита [9], что является косвенным доказательством присутствия в юшкините гидроксильной группы.

Таблица 3. Результаты расчета рентгенограммы юшкинита

Порядковый номер	Юшкинит				Брусит		
	I	d _α изм., нм	hkl	d _α расч., нм	I	d _α изм., нм	hkl
1	3	1,140	0001	1,132	—	—	—
2	10	0,568	0002	0,566	—	—	—
3	—	—	—	—	10	0,482	0001
4	—	—	—	—	1/4	0,415	—
5	1	0,372	0003	0,377	—	—	—
6	6ш	0,276	1010	0,277	1/4	0,273	1010
7	2ш	0,276	1011	0,269	—	—	—
8	1ш	0,252	1012	0,249	—	—	—
9	2ш	0,236	—	—	10	0,239	0002, 1011
10	1ш	0,213	—	—	—	—	—
11	2ш	0,1872	0006	0,1887	—	—	—
12	1ш	0,1755	1015	0,1753	8	0,1801	1012
13	4ш	0,1596	1120	0,1599	—	—	—
14	6ш	0,1575	1121	0,1584	3	0,1578	1120
			1016	0,1560			
15					2	0,1497	1121
16	3ш	0,1534	1122	0,1540	—	—	—
17	1	0,1469	1123	0,1473	—	—	—
18	1ш	0,1420	0008	0,1415	—	—	—
19	3ш	0,1386	2020	0,1385	4	0,1377	1013
			2021	0,1375			

Исходя из всего приведенного, для расчета формулы минерала по аналогии с валеритом магний и алюминий (железо) [8], определенные микросондом, связывались с гидроксильной группой, а ванадий — с серой. Количество OH⁻¹, необходимое для полного связывания магния, алюминия и железа в соединение бруситового типа (Mg, Al) (OH)₂, определялось расчетным путем. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Полученные при расчете значения содержания всех компонентов можно представить в виде общей формулы V_{1-x}S·n[Mg, Al] (OH)₂. Можно отметить постоянство отношения магния и алюминия в гидроксидной части (2:1) и близость коэффициентов при ванадии и «бруситовом» компоненте. Наилучшая сумма при пересчете получена для зерна 1, отполированного лучше других. Если предположить, что ванадий в этом минерале трехвалентен, возникает необходимость в коэффициенте гидроксидной части формулы для компенсации избыточного отрицательного заряда сульфидной компоненты. Тогда для первого анализа суммарный заряд сульфидной компоненты — (-0,28), а «бруситовой» — (+0,27), что вполне может обеспечить достаточное электростатическое притяжение для существования устойчивой структуры с переслаиванием сульфидных и «бруситовых» слоев.

До сих пор не выяснен вопрос о количестве фаз и их структуре в системе ванадий — сера. По данным работы [4], существует моносulfид ванадия VS со структурой

* UR-18, ИГЕМ АН СССР.

Таблица 4. Состав юшкинита (MS—46 и расчетные данные)

Порядко- вый номер анализа	V	Fe	S	Mg	Al	Σ	O	H	Σ _{общ}
1	32,48 0,637	He опр. —	32,93 1,027	10,17 0,418	5,66 0,210	81,24	19,89 1,249	1,26 1,250	102,48
2	29,07 0,570	0,14 0,003	34,20 1,066	8,99 0,370	5,07 0,188	77,47	17,66 1,10	1,11 1,11	96,24
3	29,42 0,577	0,13 0,002	32,83 1,24	8,65 0,356	5,04 0,187	76,06	16,99 1,062	1,07 1,062	94,13

Примечание. Для каждого анализа верхнее значение—процентное содержание юшкинита, нижнее—его атомное количество.

Формулы: 1. $V_{0,62}S \cdot 0,612[(Mg_{0,67}Al_{0,33})_{0,98}(OH)_2]$.

2. $V_{0,53}S \cdot 0,52[(Mg_{0,67}Al_{0,33}Fe_{<0,01})_{0,95}(OH)_2]$.

3. $V_{0,56}S \cdot 0,53[(Mg_{0,65}Al_{0,34}Fe_{<0,01})_{1,00}(OH)_2]$.

типа $NiAs=0,335$ нм и $c=0,5796$ нм, $c/a=1,730$. Однако позже [5] отмечалось, что в системе ванадий—сера существует целый ряд фаз с широкими областями гомогенности в районе 50 ат. % ванадия, среди которых выделяется фаза $VS_{0,98-1,55}$ со сложной структурой на основе $NiAs$ —типа.

В структуре никель-арсенидного типа металл занимает октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке из атомов мышьяка (или серы в подобных соединениях). Поэтому можно допустить, что атомы серы образуют в юшкините плотноупакованный слой, часть октаэдрических пустот которого занята атомами ванадия. Этот слой из частично заполненных серных октаэдров переслаивается с гидроксидным слоем бруситового типа, состоящим из октаэдров, сложенных $(OH)^-$ и заполненных магнием и алюминием. Распределение магния и алюминия по октаэдрам, скорее всего, носит упорядоченный характер, что отражается в постоянстве коэффициентов этих элементов в формуле. Таким образом мы получаем гибридную структуру, состоящую из чередующихся слоев состава $[V_{1-x}S]$ и $[(Mg, Al)(OH)_2]$ с параметрами элементарной ячейки $a_{сульфид}=0,321$ нм, $a_{гидрокс}=0,306$ нм и $c_{общ}=1,13$ нм.

Доказательством правильности вывода структурной модели юшкинита служит близость параметра «с» у юшкинита и однослойного валлериита с чередующимися частично заполненными спаренными слоями из тетраэдров $CuFeS_2$ и брусита [3]. Несколько меньший по сравнению с валлериитовым параметр «а» (0,320 нм у юшкинита и 0,379 нм у валлериита) может быть вызван взаимоприспособляемостью сульфидных и гидроксидных слоев, а также неполным заполнением октаэдров в сульфидном слое.

Плотность юшкинита — $2,94 \pm 0,02$ г/см³. Расчетная рентгеновская плотность при $Z=1$ для зерн 2—3,00 г/см³.

При воздействии концентрированных соляной и азотной кислот юшкинит чернеет и разлагается. От 10 %-ного $FeCl_3$ минерал мгновенно буреет. Смесь 10 %-ного KCl и 5 %-ного $NaOH$ на минерал не действует.

При всей внешней схожести с борнитом юшкинит отличается от него сильной пожегалостью, маленькой твердостью, чешуйчатым строением, характерной дисперсией отражения. От сходных по структуре валлериита и точилинита новый минерал можно отличить по окраске и условиям нахождения.

Авторы выражают глубокую признательность А. Д. Генкину и Ю. М. Дымкову, В. Н. Каликову за обсуждение работы и ценные замечания, Л. Л. Ширяевой за практическую помощь в работе.

Образцы с юшкинитом хранятся в Минералогическом музее АН СССР, им. А. Е. Ферсмана, в лаборатории ГиЭМ ИГ КФАН СССР и в лаборатории минералогии ИГЕМА АН СССР.

SUMMARY. Yushkinite was found in the quartz-calcite hydrothermal veins in the Pai-Hoi anticlinorium (the Sylova-Yaha river) in the association with fluorite, sphalerite and sulvanite. It occurs as fine-lamellar aggregates. The mineral is rose-violet in colour. Cleavage is perfect (corresponding to the plan (0001). Hardness is very low (<1). In the reflected light the mineral is anisotropic, birefractance is strong. Uniaxial, optically negative. The reflectance (in air): 440 nm—26,1 %; 480—19,0; 520—17,8; 560—20,7; 600—24,6; 640—32,8; 680—38,2; 720—41,5 %. The composition of yushkinite (MS-46, Cameca): V—32,48; Mg—10,17; Al—5,66; S—32,93 (mass %). IR-spectra show the presence of (OH). Calculated (OH)-concentration is: 21,24/(total—102,49 %). It corresponds to $V_{0,62}S_{0,612}[(Mg_{0,67}Al_{0,33})_{0,98}(OH)_2]$. Electron diffraction study and X-ray diffraction study show that the yushkinite structure can be described by the alternation of the sulphide and «brucite» layers ($a_{sulph.}=3,20\pm0,01$ Å, $a_{«bruc.»}=3,06\pm0,01$ Å) in the cell with $c=11,3\pm0,1$ Å (as in the valleriite). Sp. gr. $P3m1$ (?). $Z=1$. $\rho=2,94$ g/cm³ (meas.) and 3,00 g/cm³ (calc.).

1. Макеев А. Б., Павлов Л. П. Новая кадмиевая разновидность сфалерита. — Докл. АН СССР, 1977, 236, № 1, с. 208—211.
2. Органова Н. И. Дифракционное изучение гибридных минералов с сульфидной компонентой: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — М., 1972.—17 с.
3. Органова Н. И., Генкин А. Д., Дмитрик А. Л. и др. О структурных особенностях и изоморфизме минералов группы валлериита. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975, с. 150—162.
4. Хансен Н., Андерко К. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1962.—1488 с.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1973.—760 с.
6. Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the peacock atlas. N. Y., 1962, p. 279.
7. Evans H. T., Allmann R. The crystal structure and crystallochemistry of valleriite. — Z. Kristallogr., 1968, 127, p. 73—93.
8. Harris D. C., Vaughan D. J. Two fibrous iron sulfides and valleriite from Cyprus with new data on valleriite. — Amer. Miner., 1972, 57, N 7—8, p. 1037—1052.
9. Luce R. W. Identification of serpentine varieties by infrared absorption. — U. S. Geol. Surv., 1971, Prof. Paper 750—B, B 199—B 201.

Институт геологии Коми филиала АН СССР, Сыктывкар
Институт геологии рудных месторождений, петрографии
минералогии и геохимии АН СССР, Москва

Поступила 20.03.84