

Полиптипия ZnS из кварц-кальцитовых жил Пайхойского антиклинория

Макеев А. Б.¹, Волков С. Н.², Аксенов С. М.^{2,3}

¹ *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва, abmakeev@mail.ru*

² *ФИЦ Кольский научный центр РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Апатиты, zoom273@inbox.ru*

³ *Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, aks.crys@gmail.com*

Аннотация. Проведено исследование природных кристаллов сфалерита и вюртцита из кварц-кальцитовых жил залегающих в серых среднекаменноугольных известняках Пайхойского антиклинория (Гониатитовое проявление) в ассоциации с колуситом, тетраэдритом реже сульванитом. Цель исследования – выявление структурных особенностей ZnS, а также описание полиптипии вюртцита. Изучен химический состав сульфида цинка методом электронно-зондового микроанализа (EPMA), кристаллическая структура методом порошкового и монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Выделенные для исследования кристаллы гексагонального габитуса (комбинация гексагональной призмы, пирамиды и пинакоида со ступенчатой штриховкой на гранях) оказались 2H и 12H полиптипами вюртцита, а также полисинтетическими двойниками 3C/3C'. Необычный состав сульфида цинка характеризующийся высоким содержанием Cd, Cu, Ge и Ni, по видимому, способствовал сохранению метастабильного сосуществования вюртцита в низкотемпературной сульфидной ассоциации.

Ключевые слова: сфалерит, вюртцит-2H, вюртцит-12H, сфалеритовые двойники 3C/3C', Гониатитовое проявление, Пайхойский антиклинорий.

Polytypism of ZnS from quartz-calcite veins of the Pai-Khoi anticlinorium

Makeyev A. B.¹, Volkov S. N.², Aksenov S. M.^{2,3}

¹ *Institute of Ore Deposit Geology, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, RAS, Moscow, abmakeev@mail.ru*

² *Laboratory of Arctic Mineralogy and Materials Science, Federal Research Center Kola Science Center RAS, Apatity, zoom273@inbox.ru*

³ *Geological Institute, Federal Research Center Kola Science Center RAS, Apatity, aks.crys@gmail.com*

Abstract. Natural sphalerite and wurtzite crystals from quartz-calcite veins occurring in gray middle Carboniferous limestones of the Pai-Khoi anticlinorium (Goniatite occurrence) were studied in association with colusite, tetrahedrite, and, less commonly, sulvanite. The aim of the study was to identify the structural features of ZnS and the wurtzite polytypes. The chemical composition was studied using the EPMA method and the structure of zinc sulfide was determined using powder and single-crystals X-ray analysis. The hexagonal habit crystals (a combination of a hexagonal prism, pyramid, and pinacoid with stepped striation on the faces) isolated for study identified as wurtzite-2H and -12H, as well as 3C/3C' polysynthetic twins. The unusual composition of zinc sulfide, with high contents of Cd, Cu, Ge, and Ni, most likely contributed to the preservation of the metastable coexistence of wurtzite in the low-temperature sulfide association.

Keywords: sphalerite, wurtzite-2H, wurtzite-12H, 3C/3C' sphalerite twins, Goniatite occurrence, Pai-Khoi anticlinorium

Введение

Полиптипия и полиморфизм сульфида цинка давно привлекают исследователей (Верма, Кришна, 1969; Бартон, Скиннер, 1970; Smith, 1955; Skinner, 1961; Akisuki, 1969). Объектом настоящего исследования стали природные кристаллы сульфида цинка необычного состава (обогащенные кадмием, медью, никелем), гексагонального габитуса, образующие сростания со сфалеритом и кристаллами полисинтетических сфалеритовых двойников 3C/3C', которые имеют характерную штри-

ховку на гранях призмы и пирамиды. Ранее эти кристаллы были диагностированы на Пай-Хое как $2H$ и $4H$ поли типы вюртцита (Макеев, 1985). В данной работе химический состав изучен методом электронно-зондового микроанализа (EPMA), а кристаллическая структура – методом порошкового и монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Сульфиды выделены из кварц-кальцитовых низкотемпературных гидротермально-метасоматических жил (мощностью 5–20 см) в толще среднекаменноугольных (C_2) морских отложений (хребет Пай-Хой) в Арктической зоне европейской части России. Жилы имеют согласное и секущее залегание в двух типах пород: серых известняках и черных кремнисто-углисто-глинистых сланцах, обнажающиеся по обоим берегам среднего течения реки Силовы-Яхи на протяжении 50 км, известное как проявление «Гониатитовое». Кадмиевый сфалерит и вюртцит ассоциируют с колуситом, блеклой рудой (теннантитом) и редко с сульванитом. Содержание сульфидов в протолочковых пробах жил составляет от 0,1 до 2 об.%. Соотношение сфалерит : вюртцит $\sim 50 : 1$, соотношение сульфида цинка к колуситу $100 : 1$. Геологическое строение Пайхойского антиклинория, его металлогеническая специализация и минералогическая зональность детально охарактеризованы в известных работах (Юшкин и др., 1975, 1978; Брусницин и др., 2020).

Материалы и методы исследования

Кристаллы вюртцита и зерна сфалерита из пробы М-430 были изучены стандартными методами исследования минерального вещества: описание минералов производилось с помощью оптического поляризационного микроскопа Olympus BX51; диагностика и предварительное определение химического состава минералов – с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-ЭДС). Изображение кристаллов вюртцита при большом увеличении получены с помощью растровых электронных микроскопов (JSM-5610LV и COXEM EM-30AX^N, JEOL Ltd., Япония) с ЭДС Ultima MAX фирмы Oxford (Великобритания) и Jeol (Япония) в ИГЕМ РАН, аналитик – Л. А. Иванова), при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Химический состав сульфидов изучен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8200 (JEOL Ltd., Япония), оснащенного четырьмя волновыми (WD) и одним энергодисперсионным (ED) спектрометрами, в ЦКП «ИГЕМ-аналитика». Параметры съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ и сила тока 20 нА; эталоны: Sb, Cu ($CuSbS_2$, La1, Ka1), Zn, Se ($ZnSe$, Ka1, La1), Fe, S (FeS_2 , Ka1), Ga, As ($GaAs$, La1), Ge (Ge100 %, Ka1), Sn (SnO_2 , La1), V (V100 %, Ka1); аналитик – Е. В. Ковальчук. Рентгеноструктурные исследования образцов сульфида цинка (вюртцита и сфалерита) выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S ($CuK\alpha$ -излучение). Структура вюртцита уточнена методом наименьших квадратов в программном комплексе JANA2020 (Petříček et al., 2023). Параметры тепловых смещений всех атомов уточнены в анизотропном приближении. Для визуализации данных использовалась программа VESTA (Momma, Izumi, 2008).

Результаты исследования

Цвет зерен сфалерита и вюртцита в пробе М-430 от лавандово-желтого до темно-коричневого. Размер зерен сфалерита в жиле – 0.5–3.0 мм, размер кристаллов вюртцита – 0.25–0.75 мм. Совершенные кристаллы вюртцита, сложены комбинацией гексагональной призмы, пирамиды и пинакоида, в которых все грани покрыты ступенчатой штриховкой (рис. 1). Сфалерит отличается от вюртцита совершенной спайностью и алмазным блеском и по этим признакам его можно легко выделить из тяжелой фракции. Состав сульфида цинка уникален и представлен (табл. 1) кадмиевой разновидностью, с содержанием (мас. %): кадмий – 2.2–9.9, марганец – 0.0–1.2 (при почти полном отсутствии железа); т. е. эта разновидность представлена основной схемой изоморфизма $ZnS \leftrightarrow CdS$ (Макеев, Павлов, 1977; Макеев, 1980; 1985; Макеев и др., 2024). Для вюртцита характерно большее разнообразие примесей (в нем присутствует в заметных количествах Cd, Cu, Ga, Ni, Ge, In, V часто до 0.1–4 мас. % и более), возможно, что именно эти изоморфные примеси стабилизируют гексагональную кристаллическую структуру этого минерала (Макеев, Таусон, 1979).

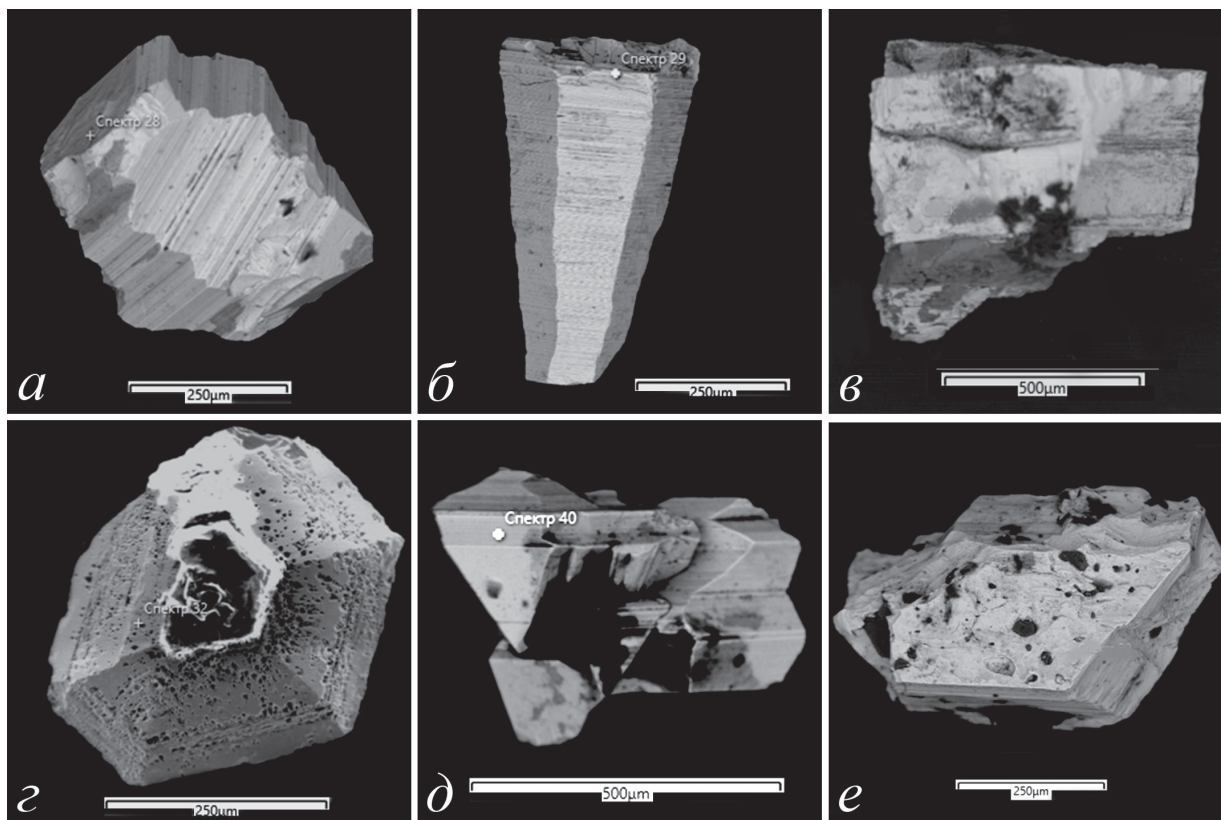


Рис. 1. Кристаллы ZnS и сростки кристаллов со штриховкой на гранях из пробы М-430, ассоциирующие с колуситом: а, с – вюртцит-2Н, Кр. № 12, 15; е – вюртцит-12Н, Кр. № 21; б, в, д – сфалерит 3С/3С° Кр. № 13, 19, 20
 Fig. 1. ZnS crystals and intergrowths of crystals with striations on the faces from sample M-430, associated with colusite: a, d – wurtzite-2H, Cr. N 12, 15; e – wurtzite-12H, Cr. N 21; b, c, f – sphalerite 3C/3C°, Cr. N 13, 19, 20

Таблица 1. Химический состав вюртцита и сфалерита Пай-Хоя (мас. %)
 Table 1. Chemical composition of wurtzite and sphalerite from Pai-Khoi (wt. %)

Элементы	Номера кристаллов гексагонального габитуса								Сфалерит	
	12	13	15	17	18	19	20	21	5	16
Zn	59.94	58.37	59.72	55.53	58.80	53.93	63.34	62.66	61.76	63.16
Mn	0	0.83	0.72	1.26	0.75	1.23	0.49	0.56	0.87	0
Fe	0	1.02	0	0	0	0	0	0.43	0	0
Ni	1.59	3.43	1.05	3.42	4.24	0	0.86	1.08	0	1.44
Cu	3.54	0	0	4.37	0	3.30	0	0	1.2	0
Cd	2.24	3.69	6.40	2.62	3.57	9.88	2.71	2.63	3.71	2.83
S	32.68	32.65	32.10	32.78	32.63	31.65	32.58	32.63	32.45	32.55
Сумма	99.99	99.99	99.99	99.98	99.99	99.99	99.98	99.99	99.99	99.98

Примечание. Кристаллы: 12, 15, 19 – вюртцит-2Н; 20 – вюртцит-12Н; 13, 17, 18, 21 – 3С/3С°

Структурные исследования

Рентгеноструктурное исследование монокристаллических фрагментов, полученных при измельчении зерен ZnS до ~ 0.1 мм проведено с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (Cu K α). Статистические исследования проведены на небольшой выборке из десяти кристаллов ZnS гексагонального габитуса и установлена их политипия (табл. 2, 3). Определить структурную принадлежность ZnS мелких зерен (0.25–0.75 мм) оказалось возможным только рентгеноструктурным методом, а часть дифрактограмм показана на рис. 2. Кристаллы вюртцита представлены двумя политипями: 2Н (рис. 1 а, с) и 12Н (рис. 1 е), большая часть кристаллов гексаго-

нального габитуса (рис. 1 б, в, д) оказались сфалеритовыми двойниками $3C/3C'$. Параметры элементарных ячеек: составили: $a_0 = b_0 = 3.830\text{--}3.851$, $c_0 = 6.298\text{--}6.303$ Å для вюрцитита-2H; $a_0 = b_0 = 3.8335$, $c_0 = 37.591$ Å для вюрцитита-12H; $a_0 = 5.412\text{--}5.426$ Å для сфалерита. При этом они закономерно (Макеев, 1985) увеличены (по сравнению со справочными), так как химический состав кристаллов отличается повышенным содержанием изоморфного Cd от 2.24 до 9.88 мас. %. Кристаллическая структура вюрцитита-2H представлена на рис. 3.

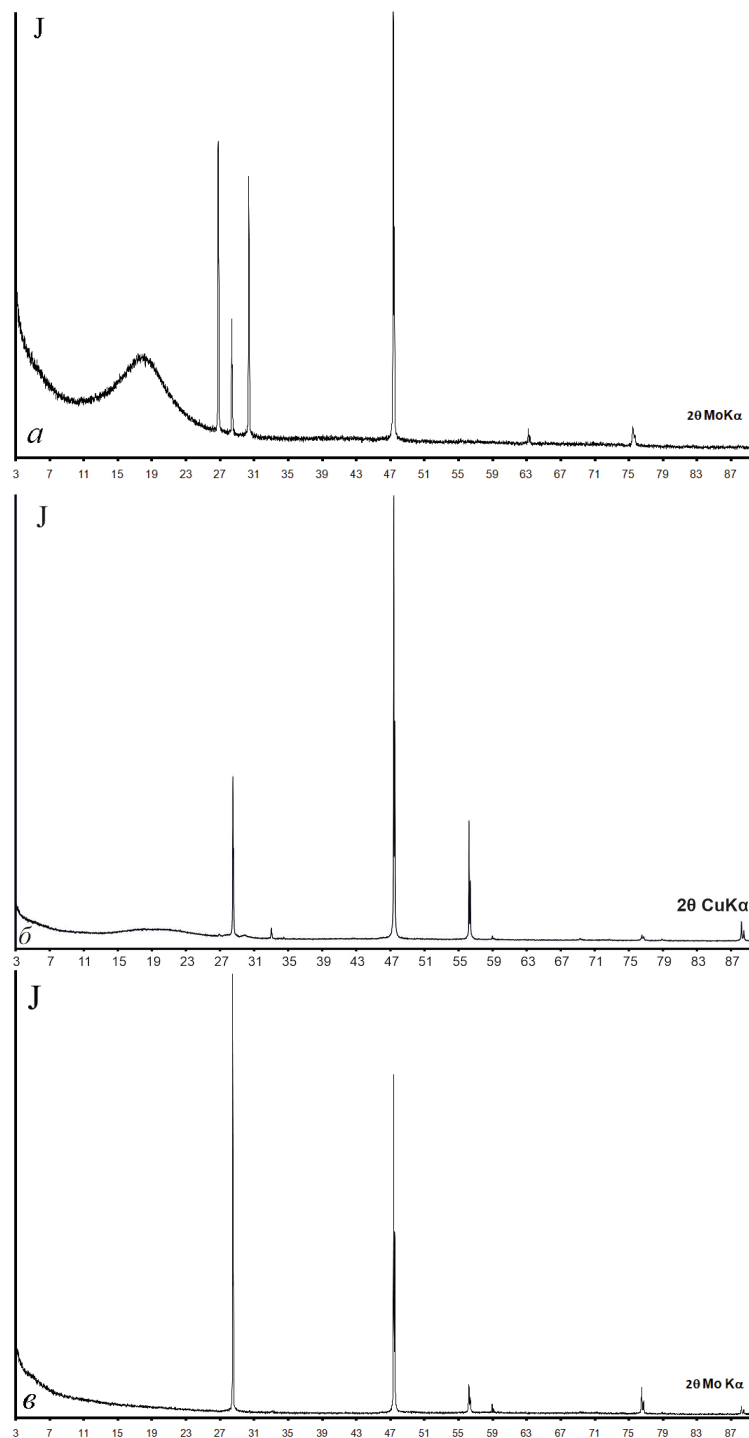


Рис. 2. Дифрактограммы: а – вюрцитит-2H, Кр. № 15; б – вюрцитит-12H, Кр. № 21; в – двойник сфалерита $3C/3C'$, Кр. № 13

Fig. 2. X-ray diffraction patterns: a – wurtzite-2H, Cr. N 15; b – wurtzite-12H, Cr. N 21; c – sphalerite twin $3C/3C'$, Cr. N 13

Таблица 2. Дифрактограммы вюртцита-2H, вюртцита-12H и сфалеритового полисинтетического двойника 3C/3C'

Table 2. X-ray diffraction patterns of wurtzite-2H, wurtzite-12H and sphalerite polysynthetic twin 3C/3C'

Вюртцит-2H, кристалл № 15					
№ п/п	2 Θ	d/n	Интенсивность		h k l
1	26.8	3.322	21018.6	54.2	0 1 0
2	28.4	3.139	8639.2	22.3	0 0 2
3	30.4	2.938	20750.9	53.5	0 1 1
4	47.4	1.916	38800.7	100.0	1 1 0
5	63.3	1.468	1515.4	3.9	0 2 2
6	75.6	1.257	3666.6	9.4	1 2 0
Вюртцит-12H, Кристалл № 21					
1	26.9	3.310	419.8	0.4	0 1 -1
2	28.5	3.126	40734.4	35.3	0 0 12
3	33.0	2.708	2820.8	2.4	0 1 8
4	47.4	1.915	115497.9	100.0	1 1 0
5	56.3	1.633	30508.0	26.4	0 2 4
6	59.0	1.564	963.7	0.8	0 0 24
7	69.3	1.354	931.3	0.8	0 2 16
8	76.6	1.243	2983.2	2.6	1 2 -4
9	79.0	1.211	678.3	0.6	1 2 8
10	88.3	1.106	7746.7	6.7	0 3 0
Полисинтетический сфалеритовый двойник 3C/3C', Кристалл № 13					
1	28.5	3.127	6147.4	100	1 1 1
2	47.4	1.915	4752.5	77	2 2 0
3	56.2	1.633	461.2	8	3 1 1
4	59.0	1.564	186.5	3	2 2 2
5	76.5	1.243	420.2	7	3 1 1
6	88.2	1.106	158.7	3	4 2 2

Таблица 3. Статистика распределения структурных разновидностей сульфида цинка в пробе М-430 проявления Гониятитовое (Пайхойский антиклинорий)

Table 3. Statistics of distribution of structural varieties of zinc sulfide in sample M-430 Goniatic occurrence (Pai-Khoi anticlinorium)

№ зерна	№ съемки	Параметры элементарной ячейки, Å	Поли типы
12	11429	$a_0 = 3.8494$; $c_0 = 6.3029$	Вюртцит-2H
13	11223	$a_0 = 5.426$	Сфалеритовый двойник 3C/3C'
15	11125	$a_0 = 3.8426(1)$; $c_0 = 6.2982(2)$	Вюртцит-2H
16	11432	$a_0 = 5.4160(2)$	Сфалеритовый двойник 3C/3C'
17а	11425	$a_0 = 5.413(3)$	Сфалеритовый двойник 3C/3C'
17б	11424	$a_0 = 5.417(3)$	Сфалеритовый двойник 3C/3C'
18	11427	$a_0 = 5.412(2)$	Сфалеритовый двойник 3C/3C'
19	11429	$a_0 = 3.8510(1)$; $c_0 = 6.3026(2)$	Вюртцит-2H
20	11430	$a_0 = 5.425(3)$	Сфалеритовый двойник 3C/3C'
21	11432	$a_0 = 3.8335 (7)$; $c_0 = 37.591(5)$	Вюртцит-12H

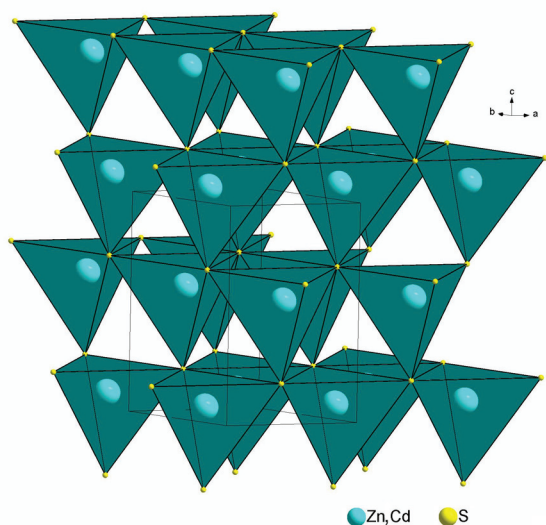


Рис. 3. Кристаллическая структура вюртцита-2H. Выделена двухслойная элементарная ячейка

Fig. 3. The crystal structure of wurtzite-2H, The two-layer unit cell is highlighted

Обсуждение результатов

Отличительной особенностью кадмиевого сульфида цинка, ассоциирующего с колуситом в кварц-кальцитовых жилах, локализирующихся в серых известняках среднекаменноугольного (C_2) возраста, оказалось присутствие наиболее распространенного поли типа вюртцита-2H, а также редкого экзотического поли типа-12H и полисинтетических сфалеритовых двойников $3C/3C'$. В отличие от описанного нами ранее (Макеев и др., 2024) марганцовистого сульфида цинка из проявления Гонитативное (Пайхойский антиклинорий), которые локализируются в кварц-кальцитовых жилах залегающих в черных углисто-кремнисто-глинистых сланцах визейского возраста (C_1v), в этом лока- типе вюртцит представлен 4H-поли типом. Охарактеризованная выше сульфидная минерализация по данным изучения газовой-жидких включений (Сокерина и др., 2020; Макеев и др., 2024) относится к низкотемпературным гидротермально-метасоматическим образованиям с $T \sim 160\text{--}220$ °C и со- леностью флюида 5–6 экв. % NaCl.

Выводы

Обратим внимание на результаты исследования нескольких неординарных кристаллов, для них определена структура и рассчитаны параметры элементарной ячейки: для (Кр. № 15) $a_o = b_o = 3.851$, $c_o = 6.298$ Å, пр. гр. $P6_3mc - 2H$ -поли тип; для (Кр. № 21) $a_o = b_o = 3.8335$, $c_o = 37.591$ Å,

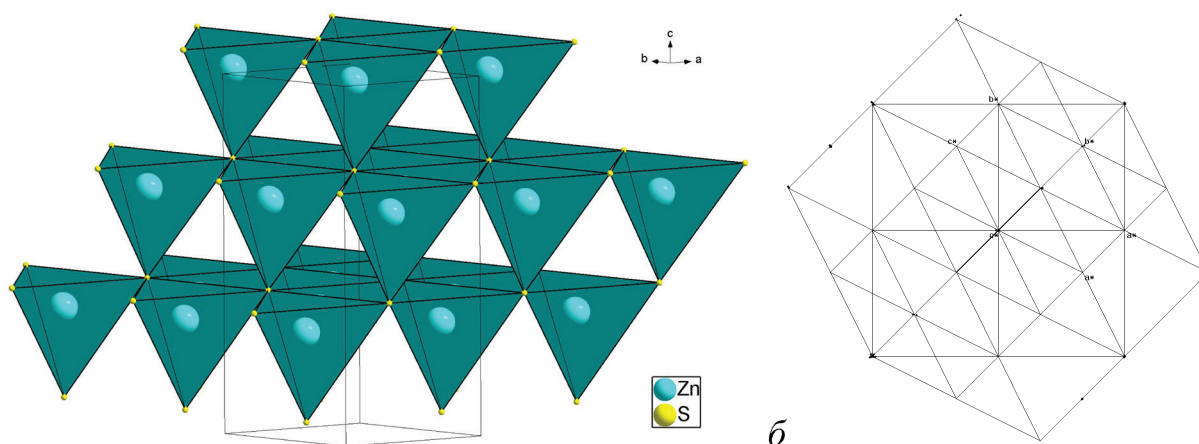


Рис. 4. Кристаллическая структура (a) и модель (б) соотношения элементарных ячеек полисинтетических сфалеритовых двойников $3C/3C'$. Квадратом показана плоскость [001] двойникования.

Fig 4. The crystal structure (a) and relation of the unit cells (b) of polysynthetic sphalerite twins $3C/3C'$. The square indicates the [001] twinning plane.

пр. гр. $R3m - 12H$ -политип; для (Кр. № 13) $a_o = b_o = 3.836$, $c_o = 9.392$ Å, можно было бы предположить, что это « $3R$ -политип»; однако на электронно-микроскопических изображениях наблюдается двойникование структуры ZnS по направлению [001] с поворотом на 60° – что приводит к увеличению числа слоев вдоль оси c , которое изменило ориентировку сфалеритовой структуры (рис. 4) на псевдотригональную и формированию сфалеритовых двойников $3C/3C'$. Так кристаллы 13, 16, 17а, 17б, 18, 20, предварительно принятые благодаря гексагональному облику за вюртцит, оказались сфалеритовыми полисинтетическими двойниками $3C/3C'$, а наличие псевдотригонального « $3R$ -политипа» в изученной пробе М-430 фактически не существует. На эту особенность сфалеритовых полисинтетических двойников ранее обращал внимание (Akizuki, 1969), подобные игольчатые кристаллы красно-оранжевого марганцовистого сфалерита (образец Б-1003) присутствуют также в обнажении р. Сопча-Ю, западный Пай-Хой (Макеев, Таусон, 1979).

Исследование микроэлементного состава разных политипов вюртцита ($2H$, $4H$, $12H$) в ассоциации и в сростании со сфалеритом и $3C/3C'$, а также влияние изоморфных примесей (Cd, Cu, V, Ga, Ge, As, Ni и др.) на структурные особенности ZnS будет продолжено.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам ИГЕМ РАН Л. А. Ивановой и Е. В. Ковальчук за помощь в химико-аналитических исследованиях, а также рецензентам за ценные замечания.

Литература

1. Бартон П. Б., Скиннер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М. Изд-во: Мир. 1970. С. 211–285.
2. Брусницын А. И., Жуков И. Г., Летникова Е. Ф. Геохимия редких и редкоземельных элементов в марганцевых отложениях Полярного Урала и Пай-Хоя // Литология и полезные ископаемые. 2020. Т. 55. С. 36–54.
3. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М. Изд-во: Мир, 1969. 284 с.
4. Макеев А. Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л. Изд-во: Наука. 1985. 126 с.
5. Макеев А. Б. Медистый вюртцит Пай-Хоя как источник генетической информации // Проблемы генетической информации в минералогии: Тез. II минералогического семинара. Сыктывкар. 1980. С. 32–34.
6. Макеев А. Б., Викентьев И. В., Ковальчук Е. В., Абрамова В. Д., Прокофьев В. Ю. Особенности образования, изоморфизм и геохимия микроэлементов в необычных сфалерите и вюртците из проявления Гонианитовое (хребет Пай-Хой, Ненецкий автономный округ) // Записки Горного института. 2024. Т. 270. С. 861–876.
7. Макеев А. Б., Павлов Л. В. Новая кадмиевая разновидность сфалерита // Доклады АН СССР, 1977. Т. 236, № 1. С. 208–211.
8. Макеев А. Б., Таусон В. Л. О возможном генезисе некоторых политипов ZnS (по данным изучения политипии сфалеритов Пай-Хоя) // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л. Изд-во: Наука, 1979. С. 18–25.
9. Юшкин Н. П., Еремин Н. И., Макеев А. Б., Петров Т. Г. Сфалерит Пайхойско-Южноновоземельской провинции – топоминералогия и типоморфизм // Проблемы региональной минералогии: Сб. тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Вып. 24. 1978. Сыктывкар. С. 23–48.
10. Юшкин Н. П., Тимонин Н. И., Фишман М. В. Рудные формации и металлогения Вайгач-Южноновоземельского антиклинория. Сыктывкар. Изд-во: Коми филиал АН СССР, 1975. 48 с.
11. Akizuki M. Fibrous sphalerite from Hosokura mine, Japan // Sci. Rep. Tohoku Univ. 1969. V. 3, No. 10. P. 359–367.
12. Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. P. 653–658. https://doi.org/10.1107/S0021889808012016.
13. Sokerina N. V., Kovalchuk N. S., Isaenko S. I., Sokerin M. Y. Conditions of the Formation of Unique Mineralization with Yushkinite $V1-xS \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$ in Quartz–Calcite Veins, Pai-Khoi Ridge Evidence from Study of Fluid Inclusions // Doklady Earth Sciences. 2020. V. 492, Iss. 2. P. 411–414. DOI: 10.1134/S1028334X20060197.
14. Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. Jana2020 – a new version of the crystallographic computing system Jana.
15. Skinner B. J. Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites // Amer. Miner. 1961. V. 46, No. 11/12. P. 1372–1381.
16. Smith F. G. Structure of zinc sulphide minerals // Amer. Miner. 1955. V. 40, No. 7/8. P. 658–675.
17. Zeitschrift Für Krist // Cryst. Mater. 2023. 0. https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005