

О. Л. СВЕШНИКОВА

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ
СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ СВИНЦА И СЕРЕБРА**

Сульфоантимониты свинца и серебра являются одной из наименее изученных групп серебряных сульфосолей. В настоящее время среди них с различной степенью достоверности выделяют: фрейеслебенит, диафорит, броньардит, андорит, рамдорит, физелиит, овихиит, теремковит и сульфосоле состава $\text{AgPb}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$, описанную Шеноном (Shannon, 1922) и не получившую самостоятельного названия. Кроме того, к этой группе должны быть отнесены сундтит — $\text{AgFeSb}_3\text{S}_6$ и наказеит — $\text{Ag}_3\text{SuPb}_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{24}$, в состав которых входят также Fe и Cu.

Из перечисленных минералов лишь для четырех: фрейеслебенита, диафорита, андорита и овихиита — строго доказано существование их в качестве самостоятельных минеральных видов. Теремковит и наказеит, по мнению описавших их авторов (Тимофеевский, 1967; Ito and Mugaoka, 1960), следует рассматривать как разновидности основных сульфосолей, соответственно овихиита и андорита. Наиболее спорно положение рамдорита и физелиита. Одни исследователи признают право этих минералов на самостоятельное существование (Hellner, 1958), другие — склонны рассматривать их как разновидности андорита (Nuffield, 1945), третьи — полностью отождествляют рамдорит с андоритом (Uytenboogaardt, 1951; J. D. H. and G. Donnay, 1954). В отношении сульфосоли, описанной Шеноном, следует отметить, что она не упоминается ни в одном из минералогических справочников ни в качестве самостоятельного минерального вида, ни в качестве разновидности, хотя приводимых автором данных вполне достаточно для подобного рассмотрения. Лишь в одной из статей (Williams, 1970), посвященных описанию минерального состава месторождения Мори, в котором Шеноном была установлена эта сульфосоле, высказывается предположение о том, что Шенон проанализировал не новый минерал, а смесь галенита и андорита. И, наконец, последние две сульфосоли рассматриваемой группы: броньардит и сундтит — давно считаются дискредитированными (Priog and Spencer, 1897, 1898).

При решении вопроса о принадлежности сульфосолей к тому или иному минеральному виду или разновидности важнейшим моментом является исследование их химического состава. Для сульфоантимонитов свинца и серебра этот вопрос является наиболее дискуссионным. Почти для каждого из них в литературе обсуждается несколько вариантов формул. Не вызывает никаких сомнений лишь состав диафорита.

При изучении состава сульфоантимонитов свинца и серебра, минералов весьма редких, были использованы, главным образом, коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, а также других

музеев как отечественных, так и зарубежных (музея МГРИ — Москва, музея Горной академии во Фрейберге, ГДР; Национального музея в Праге, ЧССР и музея в университете в Сегеде, ВНР). Кроме того, небольшой материал был собран автором в 1963 г. на месторождении Усть — Теремки (Восточное Забайкалье) и в 1972 г. на Верхне — Менкеченском месторождении в Якутии. Ряд образцов получен от частных лиц: Н. В. Максимовой (ИМГРЭ), Л. Н. Индолева (ЯФАН) и А. Г. Натарова (ЦНИГРИ), за что автор выражает им свою искреннюю признательность.

Состав сульфоселей изучался с помощью микрорентгеноспектрального метода, обеспечивающего однородность анализируемого материала. Основные исследования выполнены Ю. С. Бородаевым на микрозонде УХА-5 (фирма JEOL, Япония) в лаборатории рудной микроскопии Геологического факультета МГУ. Отдельные определения выполнены в лабораториях физического факультета МГУ и Института кристаллографии АН СССР.

Условия работы на микрозонде УХА-5: ускоряющее напряжение — 25 кВ, диаметр зонда около 1 мкм, угол выхода излучения — 40°, аналитические линии: AgL_{α_1} , PbM_{α} , SbL_{α_1} , SK_{α} ; эталоны — металлические Ag и Sb, галенит (для Pb) и пирротин (для S). Расчет концентраций проводился методом гипотетического состава и последовательных приближений с введением поправок на обратное рассеяние электронов и поглощение фотонов (Батырев, Рыдник, 1970). Принятый метод расчета, хотя и дает иногда завышенные суммы элементов, не искажает правильных соотношений этих элементов (за исключением S, которая частично выгорает).

Измерения на микроанализаторах, как правило, проводились как по точкам, так и путем линейного сканирования с записью на регистрирующем потенциометре. Приведенные в таблицах содержания элементов являются средними, полученными на основе данных 5—10 измерений.

Фрейеслебенит. Результаты исследования состава этого минерала вместе с критическим анализом материалов предыдущих исследователей подробно освещены нами в одной из более ранних статей (О. Л. Свешникова и Ю. С. Бородаев, 1971). Напомним, что для фрейеслебениита в настоящее время дискутируются две формулы: $Ag_3Pb_3Sb_5S_{12}$ (Palache a. o., 1938) и $AgPbSbS_3$ (Hellner, 1957). Хотя последняя формула увязана со структурой минерала, прямой расчет приведенного Хельнером анализа к этой формуле не приводит, и сам автор рассматривает ее как идеализированную.

Шесть рентгеноспектральных анализов фрейеслебениита подтвердили правильность формулы Хельнера. Вместе с тем, они впервые отражают реальный состав этого минерала, поскольку химические анализы фрейеслебениита, как было показано ранее, в действительности принадлежат диафориту, минералу, который в течение 150 лет отождествляли с фрейеслебениитом (Zepharovich, 1871).

Броньярдит впервые описан в 1849 г. Дамуром на материале из Мексики (Damour, 1849). Основанием для выделения броньярдита в качестве самостоятельного минерального вида послужили 3 химических анализа минерала (табл. 1), пересчет которых приводит к формуле $Ag_2PbSb_2S_5$, отличной от диафорита, на который по своим внешним физическим признакам чрезвычайно похож броньярдит.

Более поздние находки броньярдита в Боливии (Damour, 1854) не были подкреплены химическими анализами и справедливо развенчаны (Prior and Spencer, 1898; Berry and Thomson, 1962). Однако дискредитацию броньярдита нельзя считать полной и окончательной, поскольку существование мексиканского броньярдита до сих пор никем не опровергнуто.

Таблица I

Состав броньярдита по данным химического и рентгеноспектрального анализов

Компоненты	Мексика (Datour, 1849)	Месторождение Усть-Теремки		
	Вес.% (среднее из 3 хим. анализов)	Вес.%	Атомные к-ва	Атомные соотношения
Pb	24,91	25,2	0,4246	1
Zn	0,36			
Ag	24,77	26,8	0,2484	2
Cu	0,62	—		
Fe	0,26			
Sb	29,77	31,8	0,2612	2,1
S	19,24	18,0	0,5301	4,3
Сумма	99,93	101,8		

При изучении серебряно-свинцового рудопоявления Усть-Теремки нами установлен минерал, отвечающий по составу броньярдиту. Данные рентгеноспектрального анализа минерала из Усть-Теремков приведены в табл. 1, из которой отчетливо видно, что эти данные близки к результатам химического анализа броньярдита и пересчитываются на формулу, предложенную Дамуром. Некоторый дефицит S вполне обычен при исследовании сульфидов на микрозонде.

Не останавливаясь на результатах проведенного нами изучения физических свойств броньярдита из Усть-Теремков, отметим лишь, что дебаеграмма, а также оптические свойства броньярдита при большом сходстве с таковыми диафорита обнаруживают и заметные различия. Все это, на наш взгляд, дает основание для реабилитация броньярдита как самостоятельного минерального вида. Небезынтересно в этой связи отметить, что согласно данным А. А. Годовикова и С. Н. Ненашевой, изучавшими систему $AgSbS_2$ — PbS методом пиросинтеза в высокотемпературной части этой системы, существует ряд упорядоченных твердых растворов, состав одного из которых отвечает броньярдиту ($Ag_2PbSb_2S_5$) (А. А. Годовиков, С. Н. Ненашева, 1971).

Рамдорит. Имеющиеся в литературе сведения о составе этого минерала, установленного лишь в одном месторождении земного шара (Потоси, Боливия), исчерпываются двумя химическими анализами и тремя вариантами формул: $Ag_2Pb_3Sb_6S_{13}$ (Ahlfeld, 1930), $Ag_4Pb_6Sb_{10}S_{23}$ (Nuffield, 1945) и $Ag_2Pb_3Sb_5S_9$ (Hellner, 1958).

Недостаточность и малая убедительность этих данных, послуживших основанием для выделения рамдорита в качестве самостоятельного минерального вида, является одной из причин, по которой ряд исследователей отождествляют рамдорит с близким ему по свойствам андоритом или рассматривают его как разновидность последнего.

Проведенным нами исследованием установлена неоднородность рамдорита из Потоси. В обратнорассеянных электронах на микрозонде отчетливо выявляется двухфазовое тонкополосчатое строение образца. Структура этих сростаний полностью совпадает со структурой, наблюдаемой в оптическом микроскопе при скрещенных николях и трактуемой в литературе как двойникование рамдорита (рис. 1). Различие в составе выявленных фаз определенно доказывается разницей в яркости пластинчатых индивидуумов¹.

¹ Чем выше средний атомный вес химического соединения, тем больше оно отражает электронов и тем более светлым получается его изображение на экране прибора.



Рис. 1. Тонкопластинчатая структура сростаний андорита (темно-серое) и минерала состава $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$ (светло-серое) в образце рамдорита из Потоси. Снято в обратнорассеянных электронах на микрозонде. Увел. 960

Изучение состава выявленных фаз, находящихся примерно в равных количественных соотношениях друг с другом, показало (табл. 2), что одна из них отвечает андориту, вторая ранее неизвестному минералу, состав которого выражается формулой $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$. Результаты опубликованных химических анализов рамдорита (табл. 2) занимают промежуточное положение между значениями, полученными на микрозонде для этих фаз, а формула Альфельда $\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ получается суммированием формул этих фаз: $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ и $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$. Таким образом, формула Альфельда отражает состав смеси андорита и нового сульфоантимонита, за которым предложено сохранить название рамдорит.

Закономерный состав сростаний выделенных фаз, а главным образом, четкие количественные соотношения между формулами этих фаз и формулой Альфельда указывают на то, что последняя, по-видимому,

Таблица 2
Результаты исследования рамдорита из Потоси на микрозонде

Компоненты	Светлая фаза (рамдорит)			Темная фаза (андорит)			Рамдорит по Альфельду (Ahlfeld, 1930)		
	Вес. %	Атомн. к-ва	Атомн. соотн.	Вес. %	Атомн. к-ва	Атомн. соотн.	Вес. %	Атомн. к-ва	Атомн. соотн.
Ag	9,6	0,0390	1	11,2	0,1033	1	11,3	0,1033	2
Pb	35,7	0,1723	1,9	27,3	0,1381	1,3	32,0	0,1544	3
Sb	36,1	0,2365	3,3	41,9	0,3441	3,3	35,5	0,2334	5,6
S	19,4	0,6050	6,8	19,5	0,6031	5,9	21,2	0,6611	12,8
Сумма	100,8			99,9			100,0*		
	Формула $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$ $\text{Ag}_2\text{S} \times 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 4\text{PbS}$			$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ $\text{Ag}_2\text{S} \times 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 2\text{PbS}$			$\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ $\text{Ag}_2\text{S} \times 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 3\text{PbS}$		

*После исключения SiO_2 (5,5%) и объединения Cu (0,3%) и в Fe (0,3%) с Ag, а Bi (2,5%) с Sb.

отвечает определенному соединению, в результате распада которого и возникли наблюдаемые фазы — андорит и рамдорит.

Андорит — единственный сульфoантимонит свинца и серебра, для которого известна только одна формула ($\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$), предложенная в 1892 г. Креннером (J. Krenner, 1892). Эта формула, выведенная на основе данных химического анализа, впоследствии была увязана Хельнером со структурной схемой минерала (E. Hellner, 1958). Судя по литературным данным, вопрос о составе андорита не вызывал сомнений у исследователей (J. Krenner, 1892; C. Prior and L. Spencer, 1897; S. Koch, 1923, 1957; E. Shannon, 1922) и считался окончательно решенным (Минералы, т. 1, 1960; H. Strunz, 1970; И. Костов, 1971).

Однако морфологические и рентгеноструктурные исследования андоритов заставляют по-новому взглянуть на эту проблему. Так, Унгемах (H. Ungemach, 1923) в результате гониометрических измерений 24 кристаллов из Оруро пришел к выводу о наличии в них двух минералов, отличающихся особенностями морфологического развития и находящихся в тесных сростаниях друг с другом. Один из минералов Унгемах рассматривал как андорит, другой как сундтит, так как получил для него то же отношение осей $a : b : c$, что и Бреггер для открытого им сундтита ($\text{AgFeSb}_3\text{S}_6$) (Brögger, 1892).

Рентгеноструктурные исследования андоритов, выполненные супругами Донэй (J. D. H. and G. Donnay, 1954), также выявили их неоднородность. Донэй показали, что подавляющее большинство исследованных ими кристаллов андорита представляет собой сростание двух минералов, названных авторами андоритом IV (по Унгемаху — сундтит) и андоритом VI (по Унгемаху — андорит). Показав, что эти андориты отличаются друг от друга лишь величиной параметра Co (андорит IV — $\text{Co} = 4c'$; андорит VI — $\text{Co} = 6c'$), Донэй оставили открытым вопрос об их составе, отметив, что он может быть как одинаковым, так и неодинаковым.

Исследование семи образцов андорита на микрозонде показало, что большинство из них неоднородно не только в структурном плане, но и в химическом. Однородными оказались лишь два образца андорита, представленные, согласно результатам их рентгеноструктурного исследования (монокристалльная съемка), андоритом VI. Состав андорита VI, по данным микрозонда, отвечает формуле $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$, принятой для андорита в целом, без учета его структурной неоднородности (табл. 3).

Таблица 3

Состав андорита по данным рентгеноспектрального микроанализа (вес. % и атомные количества)

Месторождение и номер опыта	Характеристика образца		Pb	Ag	Fe	Sb	S	Сумма
	Рентгеновская	В обратнорассеянных электронах на микрозонде						
1. Бая Сприе (Румыния)	Андорит VI	Однороден	21,8 0,1052	12,5 0,1159	0,5 0,0089	45,5 0,3737	23,2 0,7234	103,5
2. Бая Сприе	Не изучен	Неоднороден. Присутствуют 2 фазы. Проанализирована темная фаза	21 0,1014	12,1 0,1122	0,4 0,0072	45,6 0,3745	22,9 0,7143	102

Пересчет анализов на формулу: 1 — $\text{Ag}_1\text{Pb}_1\text{Sb}_{3,2}\text{S}_{6,2}$; 2 — $\text{Ag}_1\text{Pb}_1\text{Sb}_{3,3}\text{S}_{6,4}$.

В неоднородных андоритах при наблюдении их поверхности в обратнорассеянных электронах выделяются две фазы различной яркости.

Преобладающей является темная, более легкая фаза, которая слагает довольно значительные по площади участки однородного строения. Среди этого однородного материала наблюдаются количественно подчиненные участки двухфазного, весьма сложного, порой тонкополосчатого строения, напоминающие картину полисинтетического двойникования. Ширина отдельных полос в таких участках составляет десятитысячные доли миллиметра.

Темная фаза, исследованная в участках ее преобладающего развития, отвечает по составу андориту VI — $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ (табл. 3). Определение состава второй светлой фазы, наблюдающейся лишь в участках двухфазного тонкополосчатого строения, представляло значительные трудности из-за чрезвычайно малых размеров ее выделений, лежащих за пределами разрешающей способности микроскопа. Путем линейного сканирования поверхности одного из образцов было выполнено определение среднего состава двухфазного участка, которое показало, что светлая фаза имеет тот же качественный состав, что и темная, но характеризуется более высоким содержанием свинца. Полного химического анализа светлой фазы не удалось выполнить. Но при измерении интенсивностей импульсов Pb и Ag в одном из наиболее крупных выделений светлой фазы для них получено отношение, которое отвечает рамдориту состава $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$. Таким образом, в неоднородных андоритах выявлены те же фазы, что и в описанном Альфельдом рамдорите из Потоси; разница заключается лишь в количественных соотношениях этих фаз.

Проводить параллель между структурной и химической неоднородностью андорита пока невозможно. Остается неисследованным состав андорита IV. Кроме того, обнаружение в андорите фазы — $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$, если допустить частое присутствие ее в этом минерале, находится в некотором противоречии с результатами девяти опубликованных химических анализов андорита (Krenner, 1892; Prior and Spencer, 1897; Shannon, 1922; Koch, 1923, 1957; Warren, 1946). Присутствие более богатой свинцом фазы должно приводить к обогащению андорита этим элементом.

Однако для большинства андоритов, как показал пересчет химических анализов, напротив, характерен дефицит свинца. Причем, наибольший дефицит свинца с отношением Pb/Ag в формуле, равным 0,7, наблюдается в тех андоритах, в которых, согласно данным анализов, отмечается необычайно высокое для минерала (>2%) содержание железа. Это андориты из месторождений Оруро (Stelzner, 1894), Оминека (Warren, 1946) и Бая Маре (Koch, 1957). Подмеченная зависимость между содержанием свинца и железа в андоритах наводит на мысль о том, что реальная картина неоднородности природных андоритов, по-видимому, значительно сложнее, чем та, которую удалось выявить на микроскопе, и что в качестве вероятной фазы в них может присутствовать незаслуженно, на наш взгляд, дискредитированный сульфид — $\text{AgFeSb}_3\text{S}_6$.

Изложенные выше данные о составе андорита и рамдорита опровергают мнение сулругов Донэй (J. D. H. and G. Donnay, 1954) о тождестве рамдорита и андорита VI.

Физелиит. Для этого минерала, открытого в 1914 г. (Krenner and Loska, 1926), известен всего один химический анализ и два варианта формул. Первая — $\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_3\text{S}_{18}$, выведенная Креннером на основе данных химического анализа, по словам самого автора, лишь приблизительно выражает состав минерала, вторая — $\text{AgPb}_4\text{Sb}_5\text{S}_{12}$, предложенная Хельнером (Hellner, 1958) в соответствии с общими представлениями

Таблица 4

Состав физелиита по данным химического и рентгеноспектрального анализов

Компо- ненты	Химический анализ*			Рентгеноспектральные анализы					
	Вес. %	Атомные к-ва	Атом- ные соотно- шения	№ 1. Микрозонд MS-46			№ 2. Микрозонд JXA-5		
				вес. %	атомные к-ва	атом- ные соот- нош.	вес. %	атомные к-ва	атомные соотнош.
Ag	7,70	0,0716	2,37	7,5	0,0635	2,0	7,3	0,0677	2,0
Fe	0,62	0,0111		He опр.			He опр.		
Pb	37,48	0,1814	5,20	37,5	0,1809	5,2	39,0	0,1832	5,5
Sb	34,02	0,2794	8,13	33,9	0,2717	7,8	35,0	0,2875	8,5
As	0,32	0,0043		He опр.			He опр.		
S	20,10	0,6268	18,0	19,5	0,6032	17,5	19,5	0,6032	17,9
He ост.	0,30								
Сумма	100,54			98,4			100,8		
	Формула $Ag_{2,4}Pb_{5,2}Sb_{8,1}S_{18}$			$Ag_{2,0}Pb_{5,2}Sb_{7,8}S_{17,5}$			$Ag_{2,0}Pb_{5,5}Sb_{8,5}S_{17,9}$		

* Krenner und Loczka, 1926.

автора о структурах сульфидов¹, вовсе не увязана с результатами химического анализа физелиита.

Два рентгеноспектральных анализа физелиита, результаты которых близки к результатам химического анализа минерала (табл. 4), подтвердили формулу $Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$, предложенную Креннером.

О в и х и т. Общепринятой формулой минерала является $Ag_2Pb_5Sb_8S_{15}$. Наряду с минералом такого состава Д. А. Тимофеевский относит к овихииту близкий ему по составу теремковит — $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$, рассматривая его как бедную серебром разновидность овихиита (Д. А. Тимофеевский, 1967). Однако Бэнди, описавший минерал подобного состава еще в 1846 г., склонен считать различия в химических составах овихиита и теремковита, достаточными для выделения каждого из них в качестве самостоятельного минерального вида (Vandy, 1846).

При изучении состава овихитов на микрозонде (табл. 5) наряду с минералами состава $Ag_2Pb_5Sb_8S_{15}$ и $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$, нами установлена еще одна разновидность, идеализированная формула которой — $Ag_2Pb_6Sb_7S_{17,5}$ по соотношению компонентов занимает промежуточное положение между овихиитом и теремковитом. Заметим, что к такой же практически формуле приводит и пересчет химического анализа овихиита из Мангазейского месторождения, опубликованный Л. Н. Индолевым (Л. И. Индолев, 1966).

Различия в химических составах разновидностей овихиита становятся особенно наглядными, если их формулы привести к 6 Sb, тому количеству ее, которое характерно для обычного овихиита. В табл. 6 приведены эти формулы и для каждой из них дан соответствующий ей теоретический состав. Из таблицы видно, что отклонения химических составов разновидностей от обычного овихиита невелики и колебанию подвержены лишь содержания свинца и серебра при практически неизменном количестве сурьмы и серы. Вариации в составе овихиита сводятся к изменению соотношения Pb и Ag в отдельных его разновидностях (2,5:1; 3:1 и 3,5:1) при постоянном для всех минералов отношении $RS : Sb_2S_3 = 2 : 1$.

¹ Структура физелиита не расшифрована.

Таблица 5

Состав минералов группы овихита по данным химического и рентгеноспектрального анализов (вес. % и атомные количества)

Вид анализа	№№ пп	Название минерала	Месторождение и автор	Pb	Ag	Cu	Fe	Sb	As	S	Сумма
Химический	1	Овихит	Пурмен, шт. Айдахо, США (Шаппоп, 1920)	40,77 0,1967	7,40 0,0686	0,75 0,1118	0,46 0,0082	30,61 0,2514	—	20,81 0,6489	100,8
	2	Теремковит	Усть-Теремки, В. Забайкалье, СССР (Тимофеевский, 1967)	44,15 0,2131	6,50 0,0602	0,17 0,0027	0,45 0,0081	29,03 0,2384	0,30 0,0040	19,31 0,6051	99,91
Рентгено-спектральный	3	Теремковит	Усть-Теремки	46,4 0,2239	6,8 0,0630	0,5 0,0079	—	30,3 0,2488	—	18,5 0,5769	102,5
	4	Новая разновидность	Потоси, Боливия	44,1 0,2128	7,8 0,0723	—	—	31,3 0,2571	—	17,5 0,5457	100,7
	5	»	Булатское, Якутия, СССР	44,9 0,2167	7,6 0,0704	—	—	30,6 0,2513	—	19,5 0,6080	102,6

Пересчет анализов на формулу: 1) $Ag_2Pb_{4,57}Sb_{6,25}S_{15,72}$ 2) $Ag_2Pb_{7,00}Sb_{7,77}S_{19,30}$ 3) $Ag_2Pb_{7,1}Sb_{7,9}S_{18,8}$ 4) $Ag_2Pb_{5,9}Sb_{7,1}S_{15,2}$ 5) $Ag_2Pb_{6,1}Sb_{7,1}S_{17,3}$

* При пересчете анализов Fe связывалось в пирит (Тимофеевский, 1967)

Таблица 6

Теоретический состав, формулы и соотношение основных компонентов в составе минералов гр. овихита

Название и формула минерала	Формула в расчете на 6 Sb	Ag	Pb	Sb	S	Pb: Ag	Ag:Sb	RS:Sb ₂ S ₃
Овихит $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$	$Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$	8,80	42,18	29,41	19,61	5:2 (2,5:1)	1:3	2:1
$Ag_2Pb_6Sb_7S_{17,5}$	$Ag_{1,71}Pb_{5,14}Sb_6S_{15}$	7,42	43,24	29,74	19,60	6:2 (3:1)	1:3,5	2:1
Теремковит $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$	$Ag_{1,5}Pb_{5,25}Sb_6S_{15}$	6,57	44,20	29,68	19,55	7:2 (3,5:1)	1:4	2:1

Именно это обстоятельство при чрезвычайной близости свойств овихита и теремковита послужило Д. А. Тимофеевскому основанием для того, чтобы рассматривать последний как разновидность овихита. Выявление еще одного минерала, с промежуточным между теремковитом и обычным овихитом соотношением Pb и Ag, служит, на наш взгляд, лучшим доказательством в пользу того, что описанные вариации состава овихита можно рассматривать как вариации в пределах одного минерального вида.

Закономерности в изменении химического состава сульфоантимонитов свинца и серебра

Анализ полученных нами, а также имеющихся в литературе материалов по химическому составу сульфоантимонитов свинца и серебра, включая и искусственные соединения, позволяет выявить для них ряд общих черт и закономерностей. Все сульфоантимониты свинца и серебра имеют качественно одинаковый состав и все разнообразие их определяется различным количественным соотношением основных элементов: Ag, Pb, Sb и S. При рассмотрении этих отношений выявляются определенные закономерности в изменении составов сульфосолей, которые отражены в табл. 7 и на диаграмме (рис. 2).

Рис. 2. Диаграмма составов сульфоантимонитов свинца и серебра

I ряд:

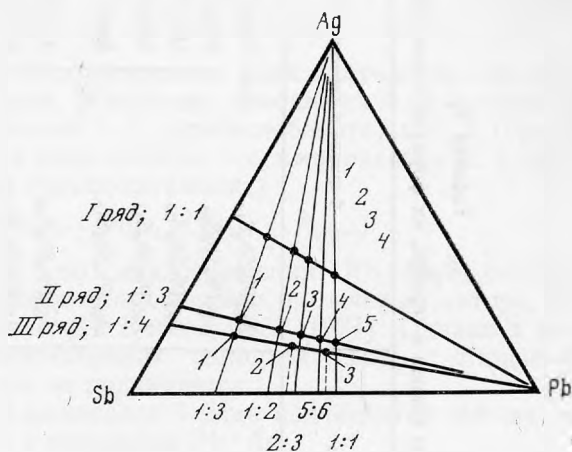
- 1 — искусственный минерал,
- 2 — броньардит,
- 3 — диафорит,
- 4 — фрейслевенит;

II ряд:

- 1 — андорит,
- 2 — рамдорит Альфельда,
- 3 — рамдорит,
- 4 — овихит,
- 5 — минерал Шенона;

III ряд:

- 1 — наказеит,
- 2 — физелинит
- 3 — теремковит



На тройной диаграмме Ag—Pb—Sb все сульфоантимониты располагаются в три ряда, в соответствии с величиной отношения Ag : Sb. Для минералов I ряда это отношение составляет 1 : 1, для II — 1 : 3, для III — 1 : 4. В пределах выделенных рядов наблюдается закономерное изменение химического состава сульфосолей, которое наиболее полно выражено для минералов I и II рядов.

1. Из табл. 8, в которой приведены теоретические составы и плотности минералов, видно, что рост весового содержания Pb в сульфосолях сопровождается уменьшением содержания всех остальных элементов (Ag, Sb и S). Плотность минералов растет параллельно увеличению содержания Pb.

2. Сопоставление формул сульфоантимонитов свинца и серебра, приведенных для удобства сравнения к 6Sb (или $3\text{Sb}_2\text{S}_3$), показывает, что изменение составов сульфосолей в ряду определяется лишь изменением содержания Pb.

3. Формула каждого минерала получается сложением формул двух соседних минералов.

Таблица 7

Сульфоантимониты свинца и серебра, их формулы и соотношения основных компонентов

Ряд	Название минерала	Формула	Формула в пересчете на 6 Sb.	Ag:Sb	Pb:Ag	Pb:Sb	RS:Sb ₂ S ₃
I	Фрейеслебенит	AgPbSbS ₃	Ag ₆ Pb ₆ Sb ₆ S ₁₈ или 3Ag ₂ S · 6SPbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	1:1	1:1	3:1
	Диафорит	Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈	Ag ₆ Pb ₄ Sb ₆ S ₁₆ 3Ag ₂ S · 4PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	2:3	2:3	7:3
	Броньардит	Ag ₂ PbSb ₂ S ₆	Ag ₆ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₅ 3Ag ₂ S · 3PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	1:2	1:2	2:1
	Искусственный	Ag ₃ PbSb ₃ S ₇	Ag ₆ Pb ₂ Sb ₆ S ₁₄ 3Ag ₂ S · 2PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	1:3	1:1	5:3
II	Минерал Шенона	AgPb ₃ Sb ₃ S ₈	Ag ₂ Pb ₆ Sb ₅ S ₁₆ Ag ₂ S · 6PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	3:1	1:1	7:3
	Овихиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₅	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₅ Ag ₂ S · 5PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	5:2	5:6	2:1
	Рамдорит	AgPb ₂ Sb ₃ S ₇	Ag ₂ Pb ₄ Sb ₆ S ₁₄ Ag ₂ S · 4PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	2:1	2:3	5:3
	Рамдорит Альфельда	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₃	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₃ Ag ₂ S · 3PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	3:2	1:2	4:3
	Андорит	AgPbSb ₃ S ₆	Ag ₂ Pb ₂ Sb ₆ S ₁₂ Ag ₂ S · 2PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	1:1	1:3	1:1
	III	Теремковит	Ag ₂ Pb ₇ Sb ₈ S ₂₀	Ag _{1,5} Pb _{5,25} Sb ₆ S ₁₅ 0,75Ag ₂ S · 5,25PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:4	7:2	7:8
Физелиит		Ag ₅ Pb ₆ Sb ₈ S ₁₈	Ag _{1,5} Pb _{3,75} Sb ₆ S ₁₃ 0,75 · Ag ₂ S · 3,75PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:4	5:2	5:8	9:6
Наказеит		Ag ₃ CuPb ₄ Sb ₁₂ S ₂₄	Ag _{1,5} Cu _{0,5} Pb ₂ Sb ₆ S ₁₂ 0,75Ag ₂ S · 0,25Cu ₂ S × 2PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:4	4:3	1:3	1:1

Таблица 8

Теоретические составы сульфoантимонитов свинца и серебра (вес.%)

Минерал	Формула	Pb	Ag	Sb	S	Уд. вес г/см ³
I ряд Ag:Sb = 1:1						
Фрейеслебенит	AgPbSbS ₃	38,87	20,23	22,84	18,06	6,27
Диафорит	Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈	30,48	23,78	26,87	18,87	6,04
Броньярдит	Ag ₂ PbSb ₂ S ₅	25,06	26,10	29,46	19,38	5,95
Искусственный сульфоантимонит	Ag ₄ PbSb ₃ S ₇	18,48	28,89	32,61	20,02	5,94
II ряд Ag:Sb = 1:3						
Минерал Шенона	AgPb ₃ Sb ₃ S ₈	45,99	7,98	27,05	18,98	—
Овихиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₅	42,18	8,80	29,41	19,61	6,43
Рамдорит	AgPb ₂ Sb ₃ S ₇	37,27	9,70	32,85	20,18	5,45 (?)
Рамдорит Альфельда	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₃	31,32	10,87	36,81	21,00	—
Андорит	AgPbSb ₃ S ₆	23,75	12,36	41,87	22,02	5,31
III ряд Ag:Sb = 1:4						
Теремковит	Ag ₂ Pb ₇ Sb ₈ S ₂₀	44,20	6,57	29,63	19,55	—
Физелиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₈	37,13	7,74	34,42	20,71	5,56
Наказеит	Ag ₃ CuPb ₄ Sb ₁₂ S ₂₄	22,8	9,3	42,4	23,5	Cu — 2%

4. Отношение Pb : Ag для всех минералов ряда получается суммированием двух соседних значений. Например, отношения 2 : 3 диафорита определяется как сумма значений 1 : 1 (фрейеслебенита) и 1 : 2 (броньярдита), а соотношение 1 : 2 в свою очередь — суммированием 2 : 3 (диафорит) и 1 : 3 (искусственный сульфoантимонит)

$$Pb_n : Ag_n = (Pb_{n+1} + Pb_{n-1}) / (Ag_{n+1} + Ag_{n-1}).$$

Подобная закономерность, но для отношения RS : Sb₂S₃ описана И. Костовым для сульфoантимонитов свинца и, по мнению автора, характерна для всех сульфосолей (И. Костов, 1957, 1971). Однако в рассматриваемых нами сульфoантимонитах свинца и серебра отношение RS : Sb₂S₃ этой закономерности не подчиняется.

5. Отношение Pb : Sb для минералов I ряда подчиняется той же закономерности изменения, что и отношение Pb : Ag

$$Pb_n : Sb_n = (Pb_{n+1} + Pb_{n-1}) / (Sb_{n+1} + Sb_{n-1}).$$

Во II ряду из единого ряда минералов, отвечающих этому выражению, выпадает овихиит. Этот минерал по характеру изменения Pb : Sb отношения объединяется в одну группу со своими разновидностями (табл. 6). Для минералов этой группы, в отличие от всех остальных сульфoантимонитов свинца и серебра, характерно непрерывное изменение отношения Ag : Sb = 1 : 3; 1 : 3,5; 1 : 4, в то время, как величина RS : Sb₂S₃, напротив, остается постоянной.

От общей схемы рассмотренных закономерностей несколько отклоняются минералы III ряда (теремковит, физелиит и наказеит). Для всех этих минералов отношение Ag : Sb = 1 : 4, а составы в пересчете на 6 Sb, как видно из табл. 7, характеризуются дробными коэффициентами в формулах. Эти коэффициенты лишь на несколько долей целой величины отличаются от коэффициентов в соответствующих формулах минералов II ряда: овихиита, рамдорита и андорита.

Выше было показано, что теремковит можно рассматривать как бедную серебром разновидность овихиита. Аналогично и другие минералы

III ряда: физелиит и наказеит, по-видимому, также можно считать разновидностями минералов II ряда. При этом наказеит является медьсодержащей разновидностью андорита. Именно вхождение Cu в структуру минерала и вызывает те отклонения в отношении основных элементов (Ag : Sb и Pb : Ag), которые характерны для наказеита по сравнению с андоритом.

Таким образом, в результате анализа количественных соотношений основных элементов в составах сульфоантимонитов свинца и серебра среди них установлено три ряда и три группы минералов, отличающихся по характеру закономерностей в изменении их состава:

1) группа фрейеслебениита (соответствует I ряду),
 2) группа андорита (содержит минералы II ряда, за исключением овихиита),

3) группа овихиита (включает разновидности минерала).

Основными величинами, определяющими такое разделение, как было показано выше, являются отношения Ag : Sb и Pb : Sb. В настоящее время, когда структуры большинства из рассматриваемых сульфосолей не расшифрованы, отношения Ag : Sb и Pb : Sb, на наш взгляд, могут быть положены в основу их классификации. Это тем более правомочно, что выделенные на основе анализа этих отношений группы практически совпадают с теми группами, которые выявляются среди сульфоантимонитов свинца и серебра на основе общности их физических свойств.

Систематика сульфоантимонитов свинца и серебра в соответствии с изложенными выше принципами дана в табл. 9.

Таблица 9
 Классификация сульфоантимонитов свинца и серебра *

Ряд	Ag:Sb	Группа	Минерал	Формула	Pb:Sb
I	1:1	Фрейеслебениита	Фрейеслебениит	$AgPbSbS_3$	1:1
			Диафорит	$Ag_3Pb_2Sb_3S_8$	2:3
			Броньярдит	$Ag_2PbSb_2S_5$	1:2
			Искусственный сульфoантимонит	$Ag_3PbSb_3S_7$	1:3
II	1:3	Андорита	Минерал Шенона	$AgPb_3Sb_3S_8$	1:1
			Рамдорит	$AgPb_2Sb_3S_7$	2:3
			(разновидность — физелиит)		
			Рамдорит Альфельда	$Ag_2Pb_3Sb_6S_{13}$	1:2
		Андорит	$AgPbSb_3S_6$		
		(разновидность — наказеит)			
		Овихиита	Овихиит	$Ag_2Pb_3Sb_6S_{15}$	5—6
			(разновидность — теремковит)		

* Для разновидностей сульфoантимонитов (физелиита, наказеита и теремковита) Ag:Sb = 1:4.

Детальное изучение структур сульфосолей, безусловно, в будущем внесет определенные изменения в предлагаемую классификацию. Но в настоящее время она представляется весьма удобной, так как лежащие в ее основе закономерности изменения химического состава сульфoантимонитов свинца и серебра могут быть использованы как для подтверждения состава, так и для прогноза новых минеральных видов.

В предложенную нами схему укладываются и ранее дискредитированный броньордит, и минерал Шенона, не рассматриваемый ни в одном из минералогических справочников, и рамдорит Альфельда, существование которого не является строго доказанным. В едином ряду минералов группы андорита занял соответствующее ему место, новый минерал — $(\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7)$ (рамдорит), установленный нами после того, как были выработаны основные положения классификации.

Подчинение названных минералов общим для сульфоантимонитов свинца и серебра закономерностям в изменении состава может служить подтверждением правильности определения их химического состава и тем самым реальности их существования, так как именно состав этих минералов вызывал основные возражения исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Завод., лаборат., 1970, № 6.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система AgSbS_2 — PbS при температуре выше 480° .— Докл. АН, 1969, 285, № 1.
- Индолев Л. Н. Серебро в сульфидных месторождениях северо-востока Якутии.— Геол. и геофиз., СО АН СССР, № 7, 1966.
- Костов И. К. вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолей. ЭВМО, ч. 36, № 3, 1957.
- Костов И. Минералогия. «Мир», 1971.
- Натаров А. Г., Свешникова О. Л., Галюк В. А. Первая находка андорита в СССР.— Докл. АН СССР, 206, 1972, № 1.
- Свешникова О. Л., Бородаев Ю. С. О химическом составе фрейеслебенита.— Новые данные о минералах СССР, 1972, вып. 21, 133.
- Тимофеевский Д. А. Овихит из руд месторождения Усть-Теремки.— Труды ЦНИГРИ, вып. 68, 1967.
- Ahlfeld F. Ramdorit ein neues Mineral aus Bolivien.— Cbl. Mineral, Geol., Paleontol., 1930, A, 365, 160.
- Bandy M. C. Un nuevo mineral de plomboatata de Colquchaca, Bolivia.— Mineral. Mag., 28, N 199, 1947.
- Berry L. G., Thomson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas.— Mem. Geol. Soc. America, 85, 1962.
- Brögger W. Sundtit, ein neues Mineral von Oruro in Bolivia.— Z. Kristallogr., 21, N 193, 1893.
- Damour M. A. Sur la cristallisation de la bronziardite, nouvelle espèce minerale.— Ann. mines, 16, N 227, 1849.
- Damour M. A. Sur la cristallisation de la bronziardite espèce minerale.— Ann. mines, 6, N 146, 1854.
- Donnay J. D. H., Donnay G. Syntactic intergrowths in the andorite series.— Amer. Mineralogist, 39, N 3—4, 1954.
- Hellner E. Über Komplex-Zusammengesetzte sulfidische Erze. II. Zur Struktur des Freieslebenits, Pb—AgSbS_3 .— Z. Kristallogr. 109, 284, 1957.
- Hellner E. A structural scheme for sulphide minerals.— J. Geol., 1958, B, 66, N 5.
- Ito T., Muraoko H. Nakaseite, an andorite-like new mineral.— Z. Kristallogr., 1960, 113, 94.
- Koch S. Neure Beiträge zur Kenntnis des Andorits von Felsobanja.— Cbl. Mineral., 1928, A, 28.
- Koch S. Data on some rare sulphosalts.— Acta Min., Petr., Szeged, 1957, 10, 51.
- Krenner J. Andorite, ein neues ungarisches silbererz.— Z. Kristallogr., 1894, 23, 497.
- Krenner J., Loczka J. Fizelyit, egy új magyar erüstere.— Math. term. tud. Ertes., Budapest, 1926, 42, 18.
- Nuffield E. W. Studies of mineral sulphosalts: andorite, ramdorite, fizelyite.— Trans. Roy. Soc. Canada, 1945, 39, ser. 3, sect. IV, 41.
- Palache C., Richmond W. E., Winchell A. N. Crystallographic studies of sulphosalts: baumhauerite, menegenite, jordanite, freieslebenite.— Amer. Mineralogist, 1938, 23, N 11, 834.
- Prior G., Spencer L. Identity of andorite, sundtite and webnerite.— Mineral. Mag., 1897, 11, N 53, 286.
- Prior G., Spencer L. Stanniferous Argyrodite from Bolivia: The Identity of the so-called «crystallised Brogniardite» with Argyrodite-Canfieldite.— Mineral. Mag., 12, N 54, 1898.
- Shannon V. Notes on an andorite-bearing silver ore from Nevada.— Proc. U. S. Nat. Mus., 60, 1, 1922.
- Stelzner A. Bemerkungen über zinckenite von Oruro in Bolivia.— Z. Kristallogr., Mineral., 24, 125, 1894.
- Ungemach H. Sur les formes cristallines de notation compliquée.— Z. Kristallogr., 53, 1923.
- Uytenbogaadt W. Names of ore minerals, disqualified by röntgenographic and microscopic research.— Geol. Fören. i Stockholm förhandl., 71, 1949.
- Williams S., Miller B. Complex silver ores from Morey, Nevada.— Canad. Mineralogist, 9, 478, 1968.
- Zepharovich V. Über Diaphorite und Freieslebenite.— Ber. Akad. Wiss. Wien, 63, N 1, 1871.