

О. Л. СВЕШНИКОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ФРЕЙЕСЛЕБЕНИТА

Фрейеслебенит — редкий и малоизученный сульфoантимонид Рb и Ag. До сих пор по существу не выяснен окончательно состав этого минерала. В литературе в настоящее время в качестве возможных приводятся две формулы фрейеслебенита:  $Ag_3Pb_3Sb_5S_{12}$  и  $AgPbSbS_3$  (табл. 1). Вследствие необычности истории фрейеслебенита для решения вопроса о его составе необходимо не только использовать новые аналитические данные, но и критически пересмотреть старые.

Т а б л и ц а 1

Теоретический состав фрейеслебенита и диафорита  
(в вес.%)

Минерал и его формула	Ag	Pb	Sb	S
Фрейеслебенит, $AgPbSbS_3$	20,23	38,87	22,84	18,06
Фрейеслебенит, $Ag_3Pb_3Sb_5S_{12}$	25,03	28,85	28,26	17,86
Диафорит, $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$	23,78	30,48	26,87	18,87

Фрейеслебенит известен с 1720 г. Первое достоверное упоминание об этом минерале под названием «mine d'antimoine grise tenant argent» имеется у Роме де Лилля (Rome de l'Isle, 1773, по Wöhler, 1838). Затем под разными названиями минерал неоднократно описывался рядом исследователей, и только в 1845 г. Хайдингер назвал его фрейеслебенитом.

При выделении фрейеслебенита в качестве нового минерального вида первые исследователи основывались на совокупности внешних признаков минерала и на морфологии его кристаллов. Первый химический анализ был выполнен лишь в 1838 г. Первоначально сингонию минерала из Фрейберга определяли как ромбическую (Hintze, 1904), однако позднее Брук и Миллер (Brooke, Miller, 1852, по Hintze, 1904) показали, что минерал следует считать моноклинным.

Цефарович (Zepharovich, 1871) в результате тщательного измерения большого количества кристаллов из месторождений Фрейберг, Бройнсдорф, Пришибрам и Иендельэнсина установил, что ранее к фрейеслебениту относили два различных минеральных вида, один из которых является ромбическим, а другой моноклинным. За последним Цефарович сохранил название фрейеслебенита, а ромбическую разность назвал диафоритом (по-гречески «диафора» означает «различие»). Выявленные Цефаровичем различия в морфологии кристаллов фрейеслебенита и диафорита невелики и, как полагал автор, могут быть обнаружены лишь при весьма точных гониометрических измерениях, материал для которых достаточно редок.

Ко времени появления работы Цефаровича (1871) для фрейеслебенита было опубликовано шесть химических анализов (табл. 2). Количество же эмпирических формул в результате различного толкования анализов отдельными исследователями было значительно больше. Цефарович не подверг критическому пересмотру опубликованные химические анализы фрейеслебенита. Из пяти известных ему анализов (ан. 6 Цефарович в своей работе не приводит), он три оставил за фрейеслебенитом (см. табл. 2, ан. 1, 4, 5), а два отнес к диафориту (см. табл. 2, ан. 3, 7) на том основании, что первые три анализа были выполнены на материале из месторождений Фрейберг и Иендельэнсина, в которых он установил фрейеслебенит, а два последних — на материале из Пршибрама, где им был определен диафорит. Основываясь на старых анализах, Цефарович пришел к выводу, что различия в химических составах фрейеслебенита и диафорита ничтожны и, следовательно, их можно рассматривать в качестве диморфных разностей соединения, состав которого он выразил как  $Ag_4Pb_3Sb_4S_{11}$ .

Врба (Vrba, 1878) опубликовал новые химические анализы фрейеслебенита из Иендельэнсины (см. табл. 2, ан. 2) и диафорита из Пршибрама. Близость этих анализов явилась еще одним доказательством в пользу существования диморфизма между фрейеслебенитом и диафоритом. Заметим, однако, что Врба не приводит данных, на основании которых были диагностированы минералы.

Идея о диморфности фрейеслебенита и диафорита прочно вошла в литературу. Лишь Пэлачем и др. (Palache et al., 1938) было предпринято исследование специально с целью выяснения характера связи между фрейеслебенитом и диафоритом. Авторы впервые выполнили рентгеновское изучение минералов, сопровождавшееся детальными гониометрическими измерениями кристаллов и включавшее обсуждение их химизма на основе старых анализов с учетом полученных структурных данных. В результате исследования авторы пришли к выводу, что различия в химическом составе фрейеслебенита и диафорита вполне реальны, хотя и невелики, и, по-видимому, опровергают предполагавшийся ранее диморфизм. Однако для окончательного решения вопроса автору недоставало новых химических анализов, выполненных на всесторонне изученном материале. Отвергнув формулу Цефаровича ( $Ag_4Pb_3Sb_4S_{11}$ ) как несогласующуюся со структурными данными минералов, Пэлач впервые предложил для выражения состава фрейеслебенита и диафорита разные формулы, выведенные с учетом размеров элементарных ячеек минералов:  $Ag_5Pb_3Sb_5S_{12}$  для фрейеслебенита и  $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$  для диафорита.

При выводе формулы диафорита Пэлач использовал два анализа минерала из Пршибрама (Kenngott, 1865; Vrba, 1878), первый из которых (см. табл. 2, ан. 7) был описан Кенготом как анализ фрейеслебенита, но затем отнесен Цефаровичем к диафориту. Так этот анализ в дальнейшем и рассматривается во всех сводках и справочниках (Hintze, 1904; Doelter, 1926; Дэна, 1951; Минералы, 1960).

Анализ, взятый Пэлачем у Ройса (см. табл. 2) для вывода формулы фрейеслебенита, также был первоначально опубликован автором как анализ фрейеслебенита из Пршибрама. Но Цефарович, располагавший кристаллами Ройса, показал, что они, с одной стороны, недостаточно совершенны и трудны для измерения, а с другой, согласно его определениям, являются диафоритом, а не фрейеслебенитом. После работ Цефаровича этот анализ вошел в справочную литературу как анализ диафорита (Hintze, 1904; Doelter, 1926). Пэлач же использует его для вывода формулы фрейеслебенита. Из всех анализов, опубликованных в свое время как анализы фрейеслебенита, выбор Пэлача пал именно на этот анализ потому, что удельный вес минерала из Пршибрама (6,23) ближе всего соответствовал удельному весу фрейеслебенита из Иендельэнсины (6,20). Диагностика последнего не вы-

зывает сомнения, поскольку на нем автором были выполнены гониометрические и рентгеновские определения.

Вслед за Пэлачем, со ссылкой на его работу, этот химический анализ использует для вывода формулы фрейеслебенита также и Хельнер (Hellner, 1957). Он отмечает нестрогость вывода формулы Пэлачем, который при ее расчете использует не все количество серы. Ссылаясь на данные того же анализа, Хельнер предлагает для фрейеслебенита иную формулу —  $AgPbSbS_3$ , которую он считает идеализированной. Такую формулу должен иметь фрейеслебенит согласно расшифрованной им структуре. Однако прямой расчет привлеченного им химического анализа к этой формуле не приводит. И Хельнеру пришлось для получения в формуле целых коэффициентов, требуемых кристаллохимической структурой минерала, прибегнуть к слишком большому округлению реальных коэффициентов, следующих из данных химического анализа.

После Пэлача и Хельнера использованный ими для вывода формулы фрейеслебенита химический анализ, по данным Цефаровича соответствующий диафориту, опять стал фигурировать в литературе как анализ фрейеслебенита (Дэна и др., 1951). Учитывая неясность вопроса, авторы справочника «Минералы» (1960) поместили этот анализ дважды: и в разделе фрейеслебенита, и при описании диафорита.

Нам кажется, что отнесение Цефаровичем минерала из Пршибрама к диафориту на основании гониометрических измерений является обоснованным. Что же касается отождествления Пэлачем этого минерала с фрейеслебенитом из Иендельэнсины по равенству их удельных весов, то оно, видимо, не может считаться однозначным. Тем более, что, согласно литературным данным, как для фрейеслебенита, так и для диафорита характерен большой и практически одинаковый разброс значений удельного веса (см. табл. 2).

Столь запутанная история одного из химических анализов «фрейеслебенита» является прямым следствием того, что после опубликования в 1871 г. работы Цефаровича никем из исследователей не был осуществлен пересмотр опубликованных химических анализов фрейеслебенита. Среди них вполне естественно могли быть и анализы диафорита, а также анализы смесей этих минералов, которые, как показали наши исследования, нередко встречаются вместе.

Т а б л и ц а 2

Результаты химических анализов фрейеслебенита (в вес.%)

№ анали- за	Месторож- дение	Ag	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	S	Сум- ма	Уд. вес.	Литера- турный источник
1	Фрейберг, ГДР	23,76	—	—	30,08	—	27,05	18,71	99,00	6,194*	Wöhler, 1838
2	Иендельэн- сина, Ис- пания	23,31	0,13	—	31,38	—	25,64	18,90	99,36	6,035—	Vrba, 1878
3	Пршибрам, ЧССР	23,08	—	0,63	30,77	—	27,11	18,41	100,00	6,23	Reuss, 1860
4	Иендельэн- сина, Ис- пания	22,45	—	—	31,90	—	26,83	17,60	98,78	5,7	Escosura, 1855
5	Фрейберг, ГДР	22,18	1,22	0,11	30,00	—	27,72	18,77	100,00	6,194*	Wöhler, 1838
6	Хуанчаак, Мексика	21,40	—	1,0	29,10	0,8	26,70	27,10	100,10		Domejko, 1859
7	Пршибрам, ЧССР	23,44	0,73	0,67	28,67	—	26,43	20,18	100,12		Kenngott, 1865

\* Средний для обр. 1 и 5.

Поэтому прежде всего нами был выполнен критический анализ старых материалов о составе фрейеслебениита. В табл. 2 приведены все опубликованные химические анализы фрейеслебениита. В табл. 1 дан теоретический состав этого минерала для обоих вариантов формул  $Ag_5Pb_3Sb_5S_{12}$  и  $AgPbSbS_3$ . Здесь же для сравнения помещен и теоретический состав диафорита —  $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ . Из приведенных данных видно, что различные варианты теоретического состава фрейеслебениита сильно различаются по содержанию Pb, Ag и Sb; диафорит же занимает промежуточное положение.

Сопоставление табл. 1 и 2 показывает, что существующие химические анализы фрейеслебениита по содержанию всех компонентов заметно отличаются как от того, так и от другого теоретического состава фрейеслебениита и стоят ближе к теоретическому составу диафорита.

В табл. 3 приведены результаты выполненного нами пересчета химических анализов фрейеслебениита на обе существующие его формулы, а также на формулу диафорита. Как видно, ни один из анализов не приводит к формулам фрейеслебениита. Напротив, ан. 1, 2, 3 и 5 дают формулу диафорита;

Т а б л и ц а 3

Пересчет химических анализов фрейеслебениита на формулы

№ анализ	Атомн. колич.						
	Ag	Cu	Fe	Pb	Zn	Sb	S
1	0,2202			0,1452		0,2222	0,5834
2	0,2161	0,0020		0,1514		0,2106	0,5894
3	0,2149		0,0113	0,1485		0,1308	0,5741
4	0,2081			0,1539		0,2204	0,5488
5	0,2056	0,0192	0,0019	0,1449		0,2277	0,5863
6	0,1984		0,0179	0,1404	0,0124	0,2192	0,6580

Т а б л и ц а 3 (окончание)

№ анализа	Пересчет анализа на формулу		
	фрейеслебениита		диафорита $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$
	$Ag_5Pb_3Sb_5S_{12}$	$AgPbSbS_3$	
1	$Ag_{4,4}Pb_{3,0}Sb_{4,6}S_{12}$	$Ag_{1,1}Pb_{0,7}Sb_{1,1}S_3$	$Ag_{3,0}Pb_{2,0}Sb_{3,0}S_8$
2	$Ag_{4,4}Pb_{3,1}Sb_{4,3}S_{12}$	$Ag_{1,1}Pb_{0,8}Sb_{1,1}S_3$	$Ag_{3,0}Pb_{2,0}Sb_{2,6}S_8$
3	$Ag_{4,7}Pb_{3,1}Sb_{4,7}S_{12}$	$Ag_{1,2}Pb_{0,8}Sb_{1,2}S_3$	$Ag_{3,1}Pb_{2,0}Sb_{3,0}S_8$
4	$Ag_{4,6}Pb_{3,4}Sb_{4,8}S_{12}$	$Ag_{1,1}Pb_{0,8}Sb_{1,2}S_3$	$Ag_{3,0}Pb_{2,2}Sb_{3,2}S_8$
5	$Ag_{4,7}Pb_{3,0}Sb_{4,7}S_{12}$	$Ag_{1,2}Pb_{0,7}Sb_{1,2}S_3$	$Ag_{3,1}Pb_{2,0}Sb_{3,1}S_8$
6	$Ag_{3,9}Pb_{2,8}Sb_{4,0}S_{12}$	$Ag_{1,0}Pb_{0,7}Sb_{1,0}S_3$	$Ag_{1,4}Pb_{1,9}Sb_{2,7}S_8$

П р и м е ч а н и е. Номера анализов соответствуют ан. 1—6 табл. 2.

ан. 4 и 6 не пересчитываются удовлетворительно ни на одну из приведенных формул. Последнее может быть обусловлено либо неточностью анализов, либо возможностью присутствия в анализируемом материале смеси фрейеслебениита и диафорита.

Таким образом, критический пересмотр химических анализов, приписываемых фрейеслебенииту, показал, что ни один из них, даже анализ, на основе которого были выведены обе существующие ныне формулы минерала, не соответствует фрейеслебенииту. В этом нет ничего удивительного, если иметь в виду сложную историю изучения рассматриваемого минерала, тесно переплетающуюся с историей исследования диафорита.

Новые данные о составе фрейеслебениита получены нами с помощью рент-

геноспектрального метода, позволяющего изучать минерал в точке, что исключает вероятность попадания примесей других минералов. Работа выполнена на микросонде JXA-5 фирмы JEOL в лаборатории рудной микроскопии кафедры полезных ископаемых геологического факультета МГУ. Один из образцов (табл. 4, ан. 6) для контроля проанализирован также на микросонде MS-46 (Самеса) в рентгеноспектральной лаборатории физического факультета МГУ под руководством Г. Н. Ронами.

Условия анализа на JXA-5: ускоряющее напряжение 25 кВ, диаметр зонда около 1 мк, угол выхода излучения 40°; аналитические линии:  $AgL_{\alpha_1}$ ,  $PbM_{\alpha}$ ,  $SbL_{\alpha_1}$ ,  $SK_{\alpha}$ ; 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).

Т а б л и ц а 4

Состав фрейслебенита по данным микросонда \*

№ анали-за	№ образца	Месторождение	Ad	Pb	Sb	S	Сум-ма	Пересчет анализа на формулу
1	17325	Фрейберг, ГДР	20,8 0,1928	41,1 0,1983	23,4 0,1930	17,1 0,5333	102,4	$Ag_{1,0}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{2,8}$
2	9582	Бройнсдорф	20,8 0,1928	41,6 0,2007	23,3 0,1914	16,4 0,5151	102,1	$Ag_{1,0}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{2,8}$
3	47784	Иендельэн-сина, Испания	20,4 0,1890	40,5 0,1954	24,0 0,1972	16,9 0,5271	101,8	$Ag_{1,0}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{2,8}$
4	27889	То же	20,3 0,1882	40,6 0,1959	23,4 0,1922	17,3 0,5396	101,6	$Ag_{1,0}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{2,9}$
5	47782	» »	20,1 0,1863	40,2 0,1940	23,9 0,1963	17,0 0,5302	101,2	$Ag_{1,0}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{2,7}$
6	27889	» »	20,0 0,1854	39,0 0,1882	22,4 0,1840	17,0 0,5301	99,4	$Ag_{1,0}Pb_{1,0}Sb_{1,0}S_{2,9}$

\* В первой строке указаны вес. %, во второй — атомные отношения.

Пр и м е ч а н и е. Обр. 9582 — из Национального музея в Праге (ЧССР), остальные — из Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

Всего проанализировано шесть образцов фрейслебенита из месторождений Иендельэнсина, Фрейберг и Бройнсдорф. Исследуемые минералы предварительно диагностировались методом порошкограмм. Результаты анализов на микросонде и пересчет их на формулу приведены в табл. 4, из которой видно, что все анализы близки друг другу, а пересчет их приводит к формуле  $AgPbSbS_3$ . Сопоставление табл. 1, 2 и 4 показывает, что полученные на микросонде данные о составе фрейслебенита значительно отличаются от опубликованных химических анализов минерала и в то же время хорошо согласуются с теоретическим составом фрейслебенита —  $AgPbSbS_3$ .

Полученные с помощью рентгеноспектрального микроанализа данные впервые отражают реальный состав фрейслебенита и экспериментально показывают правильность идеализированной формулы Хельнера. Они свидетельствуют также о значительных различиях в составе фрейслебенита и диафорита, что опровергает предположение о существовании между ними диморфизма.

## ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем. — Завод. лаборатория, 1970, № 6.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. 1, пт 1. ИЛ, 1951. Минералы. Справочник. Т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 1926, 4, Abt. 1.
- Escosura M. Sur le schilfglaserz de Hiendelaencina (Espagne). — Ann. Min., 1855, 8.
- Hellner E. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. II. Zur Structur des Freieslebenits  $AgPbSbS_3$ . — Zeit. Krist., 1957, 109, Ht. 4—6.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie, 1904, 1, Abt. 1.
- Palache C., Richmond W. E., Winchell A. N. Crystallographic studies sulphosalts: baumhauerite, menegenite, jordanite, diaphorite, freieslebenite. — Amer. Min., 1938, 23, № 11.
- Vrba C. Mineralogische Notizen (3. Analysen des Diaphorit von Pribram und Freieslebenite von Hiendelaencina). — Zeit. Krist., 1878, 2, Ht. 2.
- Wöhler A. Gött. Gel. Anzeigen, 1838, 3, St. 152.
- Zepharovich V. Über Diaphorite und Freieslebenite. — Ber. Akad. Wiss. Wien, 1871, 63, № 1.