

Н. Н. МОЗГОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ, О. Л. СВЕШНИКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФРАНКЕИТЕ И ЦИЛИНДРИТЕ

(Представлено академиком Ф. В. Чузровым 26 IV 1974)

Франкеит и цилиндрит — два редких слабо изученных минерала, которые считаются единственными природными соединениями в системе Pb — Sn — Sb — S. Оба минерала открыты еще в прошлом веке и принимались за вполне определенные минеральные виды, причем цилиндрит получил свое название за характерную форму цилиндрических выделений. Состав минералов считался постоянным, хотя их формулы писались по-разному. Так, железо иногда вводилось в формулу минералов, но в последнее время его стали связывать с механическими примесями. В работе (1), посвященной структурным исследованиям цилиндрита, железо снова рассматривается как конституционное. В справочниках для франкеита указана формула $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$, для цилиндрита — $Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$ (2, 3), причем для последнего она приводится как сомнительная.

До последнего времени оставались неясности в кристаллографических и рентгеновских характеристиках этих минералов. В Американской картежке, например, для франкеита приведены две дебаеграммы, которые довольно ощутимо различаются между собой. В классификационных схемах оба минерала обычно помещались раздельно, и только Х. Штруц (4) объединил их с герцепбергитом в один ряд.

Нами изучено около 20 образцов франкеита и цилиндрита из месторождений Боливии (Попо, Уануци), Восточного Забайкалья (Смирновское, Покаянское) и Якутии (Депутатское). По морфологии выделения

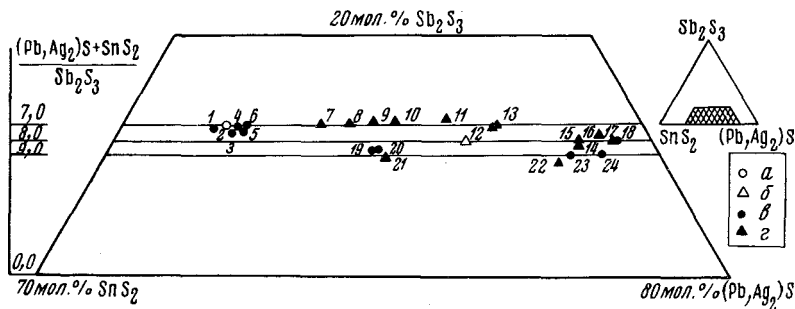


Рис. 1. Диаграмма составов. а — теоретический состав цилиндрита; б — теоретический состав франкеита; в — цилиндрические фазы; г — нецилиндрические фазы. Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 1

сульфосолей разнообразны — от пластинчатых и метельчатых до цилиндрических. Кроме типичных цилиндритов из Боливии, исследовались хорошо образованные цилиндрические выделения из месторождения Смирновское.

Электронно-зондовое изучение показало, что многие зерна как цилиндрической, так и нецилиндрической формы, казавшиеся однородными в рудном микроскопе, состоят из разных фаз. Локальный анализ (табл. 1) позволил установить, что все фазы содержат Pb, Sn, Sb, S, а также Fe и Ag. Характер распределения последних однозначно указывает на их конституционную природу. Фазы различаются количественными соотношениями компонентов. Наибольшие колебания содержаний отмечаются

Таблица 1

| № ана-лиза | Месторождение | Содержание, вес. % | | | | | | | Формула | (Pb, Ag) Sn | Название ряда и обобщенная формула |
|--|---------------|--------------------|-----|------|------|-----|------|-------|---|----------------|--|
| | | Pb | Ag | Sn | Sb | Fe | S | сумма | | | |
| Цилиндрические выделения | | | | | | | | | | | |
| 1 | Поопо | 33,7 | 0,4 | 27,2 | 13,2 | 2,6 | 25,0 | 102,1 | $Fe_{0,9}(Pb_{3,0}Ag_{0,1}Sn_{4,2}Sb_{7,3}S_{14,4})_{15,4}$ | 0,73 | Цилиндриды $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_{7-7,5} Sb_2 S_k$ ($n = 3, 1-3, 3, m = 3, 9-4, 3,$ $k = 14, 8-15, 8$), (Pb, Ag) : Sn $\approx 0,7-0,8$ |
| 2 | » | 35,2 | 0,4 | 26,9 | 13,1 | 2,6 | 24,8 | 103,0 | $Fe_{0,9}(Pb_{3,2}Ag_{0,1}Sn_{4,2}Sb_{7,5}S_{15,0})_{15,6}$ | 0,77 | |
| 3 | » | 35,2 | 0,6 | 26,8 | 12,9 | 2,6 | 25,0 | 103,1 | $Fe_{0,9}(Pb_{3,2}Ag_{0,1}Sn_{4,3}Sb_{7,6}S_{14,7})_{15,8}$ | 0,78 | |
| 4 | » | 35,0 | 0,4 | 26,1 | 13,3 | 3,0 | 24,7 | 102,5 | $Fe_{1,0}(Pb_{3,1}Ag_{0,1}Sn_{4,0}Sb_{7,3}S_{14,1})_{15,4}$ | 0,78 | |
| 5 | » | 35,6 | 0,4 | 26,1 | 12,9 | 2,6 | 24,7 | 102,3 | $Fe_{0,9}(Pb_{3,2}Ag_{0,1}Sn_{4,2}Sb_{7,5}S_{14,5})_{15,6}$ | 0,80 | |
| 6 | » | 36,0 | 0,4 | 25,9 | 13,5 | 2,6 | 24,7 | 103,1 | $Fe_{0,8}(Pb_{3,1}Ag_{0,1}Sn_{3,9}Sb_{7,1}S_{13,9})_{14,8}$ | 0,81 | |
| Нецилиндрические выделения | | | | | | | | | | | |
| 7 | Поопо | 39,6 | 1,5 | 22,9 | 13,7 | 2,5 | 22,4 | 102,6 | $Fe_{0,8}(Pb_{3,4}Ag_{0,2}Sn_{3,4}Sb_{7,0}S_{12,4})_{13,3}$ | 1,06 | Сурьмянистые франккиты $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_{6,5-7,5} Sb_2 S_k$ ($n = 3, 6-4, 8, m = 2, 5-3, 4,$ $k = 13, 0-14, 3$), (Pb, Ag) : Sn $\approx 1, 0-1, 9$ |
| 8 | » | 41,4 | 1,5 | 21,6 | 13,8 | 2,5 | 22,3 | 103,1 | $Fe_{0,8}(Pb_{2,5}Ag_{0,2}Sn_{3,2}Sb_{6,9}S_{12,2})_{13,8}$ | 1,18 | |
| 9 | » | 42,1 | 1,5 | 20,4 | 13,7 | 2,6 | 22,0 | 102,3 | $Fe_{0,8}(Pb_{3,6}Ag_{0,2}Sn_{3,0}Sb_{6,8}S_{12,2})_{13,5}$ | 1,27 | |
| 10 | » | 43,5 | 1,5 | 19,5 | 13,7 | 2,5 | 21,9 | 102,6 | $Fe_{0,8}(Pb_{3,7}Ag_{0,2}Sn_{2,9}Sb_{6,8}S_{12,3})_{13,6}$ | 1,36 | |
| 11 | » | 45,5 | 1,5 | 17,0 | 13,7 | 2,5 | 21,6 | 101,8 | $Fe_{0,8}(Pb_{3,9}Ag_{0,2}Sn_{2,6}Sb_{6,7}S_{12,0})_{13,0}$ | 1,63 | |
| 12 | » | 49,2 | 1,1 | 15,4 | 12,8 | 2,3 | 21,3 | 102,1 | $Fe_{0,9}(Pb_{4,5}Ag_{0,2}Sn_{2,5}Sb_{7,2}S_{12,6})_{13,5}$ | 1,91 | |
| 13 | Уануши | 49,6 | 1,1 | 15,4 | 12,8 | 2,5 | 21,2 | 102,6 | $Fe_{0,8}(Pb_{4,6}Ag_{0,2}Sn_{2,5}Sb_{7,3}S_{12,6})_{13,6}$ | 1,92 | |
| Цилиндрические и нецилиндрические выделения | | | | | | | | | | | |
| 14 | Депутатское | 55,7 | 0,5 | 12,8 | 11,2 | 2,4 | 20,5 | 103,1 | $Fe_{0,9}(Pb_{5,8}Ag_{0,1}Sn_{2,3}Sb_{8,2}S_{13,9})_{14,4}$ | 2,54 | Франккиты $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_8 Sb_2 S_k$ ($n = 5, 7-6, 0, m = 2, 4-4, 1,$ $k = 13, 8-16, 2$), (Pb, Ag) : Sn $\approx 1, 2-3, 0$ |
| 15 | Смирновское | 53,9 | 0,9 | 12,5 | 11,5 | 2,1 | 20,6 | 101,5 | $Fe_{0,8}(Pb_{5,5}Ag_{0,2}Sn_{2,2}Sb_{7,9}S_{13,6})_{13,8}$ | 2,55 | |
| 16 | Покаинское | 55,9 | 0,3 | 11,7 | 11,2 | 2,3 | 20,6 | 102,0 | $Fe_{0,9}(Pb_{5,9}Ag_{0,1}Sn_{2,1}Sb_{8,1}S_{14,0})_{14,0}$ | 2,7 | |
| 17 | Смирновское | 55,9 | 0,6 | 11,2 | 11,2 | 2,3 | 20,5 | 101,7 | $Fe_{0,9}(Pb_{5,9}Ag_{0,1}Sn_{2,0}Sb_{8,0}S_{14,0})_{13,8}$ | 2,92 | |
| 18 | » | 55,9 | 0,6 | 10,9 | 11,2 | 2,0 | 20,3 | 100,9 | $Fe_{0,8}(Pb_{5,9}Ag_{0,1}Sn_{2,0}Sb_{8,0}S_{13,8})_{13,8}$ | 3,00 | |
| 19 | » | 43,5 | 0,3 | 20,7 | 11,0 | 2,1 | 23,3 | 100,9 | $Fe_{0,8}(Pb_{4,7}Ag_{0,1}Sn_{3,9}Sb_{8,7}S_{16,1})_{16,4}$ | 1,22 | |
| 20 | » | 43,6 | 0,6 | 20,5 | 11,0 | 2,2 | 23,4 | 101,3 | $Fe_{0,9}(Pb_{4,7}Ag_{0,1}Sn_{3,8}Sb_{8,6}S_{16,2})_{16,2}$ | 1,25 | |
| 21 | » | 45,7 | — | 20,7 | 10,6 | 2,1 | 23,1 | 102,2 | $Fe_{0,9}(Pb_{5,1}Sn_{4,0}Sb_{9,1}S_{16,5})_{17,0}$ | 1,26 | |
| 22 | » | 54,7 | 0,6 | 13,8 | 9,8 | 2,0 | 19,7 | 100,6 | $Fe_{0,9}(Pb_{6,6}Ag_{0,1}Sn_{2,9}Sb_{9,6}S_{15,3})_{16,4}$ | 2,32 | |
| 23 | » | 54,5 | 0,9 | 13,1 | 10,3 | 2,1 | 19,7 | 100,6 | $Fe_{0,9}(Pb_{6,2}Ag_{0,2}Sn_{2,6}Sb_{9,1}S_{14,2})_{15,4}$ | 2,46 | |
| 24 | » | 55,1 | 1,1 | 11,8 | 10,3 | 2,1 | 19,9 | 100,3 | $Fe_{0,9}(Pb_{6,3}Ag_{0,2}Sn_{2,4}Sb_{8,9}S_{14,7})_{15,1}$ | 2,77 | |

Примечание. Ускоряющее напряжение 25 кв; диаметр зонда ~ 1 мкм; аналитические линии PbM_{α} ; SnL_{α} ; SbL_{α} ; FeK_{α} ; SK_{α} ; эталоны — чистые металлы (Sn, Sb, Fe) и галенит (PbS). Указанные в скобках коэффициенты при сере высчитаны по сумме катионов.

для Pb, меньшие — для Sn и еще меньшие — для Sb. Количество Fe во всех фазах сохраняется почти постоянным. Содержания свинца и олова связаны между собой обратной зависимостью. Между количествами Pb и Sb, а также Sn и Sb корреляция отсутствует, а отношение $(Pb+Ag+Sn) : Sb$ изменяется ступенчато. Все это отражается в формулах, полученных при пересчете анализов (табл. 1).

В целом состав проанализированных сульфосолой значительно колеблется — от менее свинцовистых, по сравнению с теоретическим составом цилиндрита, до гораздо более свинцовистых, чем теоретический состав франкеита. Поскольку колебаниям подвержены содержания всех основных компонентов, то на диаграмме составов в координатах $(Pb, Ag_2)S, Sb_2, S_3, SnS_2$ анализы группируются в виде полосы, в пределах которой можно выделить четыре ряда (рис. 1). Фазы одного ряда характеризуются близким отношением $(Pb+Ag+Sn) : Sb$, различаются по отношению $(Pb+Ag) : Sn$, причем каждый ряд отвечает определенному типу обобщенной формулы (см. табл. 1).

В связи с полученными результатами в данной группе природных соединений предлагается различать: ряд цилиндритов с $(Pb+Ag) : Sn < 1$ и три ряда франкеитов с $(Pb+Ag) : Sn \geq 1$. Цилиндриты имеют обобщен-

Таблица 2

| Цилиндриты | | | | | | | | | | Сульфидные франкеиты | | | | | | | | | | Собственно франкеиты | | | | | | | | | | Малосурьмянистые франкеиты | | | | | | | | | |
|------------|------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|---------|-------|----------------------|-------|----------|-------|--------------|-------|-----------|-------|----------|-------|----------------------|-------|----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|----------------------------|-------|-----|-------|--|--|--|--|--|--|
| ASTM | | ан. № 1* | | ан. № 3* | | ан. № 5* | | ан. № 7 | | ан. № 12 | | ан. № 13 | | ASTM (тип Б) | | ан. № 14* | | ан. № 15 | | ан. № 16 | | ан. № 17 | | ан. № 19* | | ан. № 20* | | ан. № 21* | | ан. № 23* | | | | | | | | | |
| I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | I | d/n | | | | | | | | |
| 50 | 5,73 | 4 | 4,16 | 100 | 3,84 | 4 | 4,13 | 1 | 4,31 | 4 | 3,77 | 2 | 3,80 | 40 | 4,35 | 3 | 3,76 | 2,15 | 4,35 | 0,51 | 4,37 | 3 | 4,29 | 1 | 4,43 | 2 | 5,76 | 1 | 4,43 | 1 | 4,43 | | | | | | | | |
| 10 | 4,80 | 8 | 3,84 | 20 | 3,30 | 10 | 3,87 | 2 | 3,78 | 4 | 3,45 | 7 | 3,44 | 80 | 3,49 | 5 | 3,41 | 8 | 3,48 | 1 | 3,88 | 3 | 3,82 | 3 | 3,85 | 3 | 4,27 | 3 | 3,85 | 3 | 4,27 | | | | | | | | |
| 30 | 4,25 | 2 | 3,17 | 400 | 2,87 | 4 | 3,54 | 7 | 3,44 | 2 | 3,15 | 4 | 3,15 | 100 | 3,18 | 10 | 2,92 | 10 | 2,89 | 5 | 3,47 | 1 | 3,77 | 6 | 3,51 | 10 | 3,86 | 5 | 3,51 | 10 | 3,86 | | | | | | | | |
| 100 | 3,85 | 2 | 3,08 | 20 | 2,31 | 0,5 | 3,34 | 5 | 3,15 | 10 | 2,87 | 10 | 2,88 | 100 | 2,91 | 2 | 2,37 | 1 | 2,17 | 3 | 3,19 | 7 | 3,47 | 5 | 3,23 | 2 | 3,54 | 5 | 3,23 | 2 | 3,54 | | | | | | | | |
| 40 | 3,41 | 10 | 2,90 | 30 | 2,09 | 3 | 3,16 | 10 | 2,87 | 1 | 2,23 | 0,5 | 2,55 | 3 | 2,07 | 6 | 2,10 | 1 | 2,08 | 10 | 2,90 | 3 | 3,17 | 10 | 2,90 | 2 | 3,40 | 2 | 3,40 | 2 | 3,40 | | | | | | | | |
| 30 | 3,20 | 2 | 2,56 | 20 | 2,03 | 10 | 2,89 | 10 | 2,83 | 4 | 2,05 | 6 | 2,06 | 40 | 1,93 | 3 | 1,803 | 1 | 1,92 | 0,5 | 2,35 | 10 | 2,88 | 1 | 2,46 | 2 | 3,20 | 3 | 3,16 | 2 | 3,20 | | | | | | | | |
| 30 | 3,05 | 2 | 2,46 | 20 | 1,925 | 0,5 | 2,52 | 3 | 2,40 | 1 | 1,828 | 0,5 | 1,999 | 30 | 1,84 | 1 | 1,488 | 1 | 1,82 | 1 | 2,24 | 1 | 2,28 | 1 | 2,25 | 10 | 2,91 | 10 | 2,90 | 10 | 2,90 | | | | | | | | |
| 100 | 2,88 | 1 | 2,34 | 20 | 1,807 | 0,5 | 2,44 | 3 | 2,10 | 1 | 1,828 | 0,5 | 1,824 | 30 | 1,84 | 1 | 1,439 | 1 | 1,74 | 6 | 2,06 | 7 | 2,08 | 1 | 2,27 | 10 | 2,91 | 10 | 2,90 | 10 | 2,90 | | | | | | | | |
| 40 | 2,51 | 1 | 2,28 | 1 | 2,28 | 1 | 2,28 | 4 | 1,902 | 3 | 1,824 | 3 | 1,803 | 1 | 1,21 | 1 | 1,21 | 1 | 1,57 | 1 | 1,918 | 2 | 1,915 | 6 | 2,07 | 2 | 2,40 | 2 | 2,38 | 2 | 2,38 | | | | | | | | |
| 10 | 2,38 | 3 | 2,13 | 1 | 2,06 | 25 | 1,89 | 4 | 1,824 | 1 | 1,824 | 1 | 1,803 | 1 | 1,51 | 1 | 1,51 | 1 | 1,442 | 4 | 1,830 | 1 | 1,492 | 2 | 1,912 | 1 | 2,27 | 1 | 2,23 | 1 | 2,23 | | | | | | | | |
| 30 | 2,30 | 3 | 2,04 | 2 | 1,828 | 50 | 1,81 | 4 | 1,824 | 1 | 1,824 | 1 | 1,803 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,492 | 5 | 1,834 | 1 | 2,19 | 3 | 2,08 | 3 | 2,08 | | | | | | | | |
| 50 | 2,04 | 4 | 1,825 | 2 | 1,828 | 50 | 1,81 | 4 | 1,824 | 1 | 1,824 | 1 | 1,803 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,492 | 5 | 1,834 | 1 | 2,19 | 3 | 2,08 | 3 | 2,08 | | | | | | | | |
| 30 | 1,93 | 3 | 1,488 | 1 | 1,488 | 1 | 1,488 | 1 | 1,488 | 1 | 1,488 | 1 | 1,488 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,492 | 5 | 1,834 | 1 | 2,19 | 3 | 2,08 | 3 | 2,08 | | | | | | | | |
| 40 | 1,81 | 1 | 1,451 | 1 | 1,451 | 1 | 1,451 | 1 | 1,451 | 1 | 1,451 | 1 | 1,451 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,313 | 1 | 1,492 | 5 | 1,834 | 1 | 2,19 | 3 | 2,08 | 3 | 2,08 | | | | | | | | |
| 30 | 1,29 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | 0,5 | 1,290 | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Примечание. Номера анализов соответствуют номерам в табл. 1; №№ 1, 5, 13, 17, 21 — Fe-анод, 35 кв, 8 ма; остальные — Cu-анод, 35 кв, 12 ма. Звездочкой отмечены выделения пилларитской формы.

ную формулу $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_{7-7,5} Sb_2 S_8$, характеризуются цилиндрической формой зерен и на диаграмме составов располагаются вблизи принятого теоретического состава цилиндрита. Франкеиты в зависимости от типа формул делятся на сурьмянистые — $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_{6,5-7,5} Sb_2 S_8$, собственно франкеиты — $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_8 Sb_2 S_8$ и малосурьмянистые — $Fe[(Pb, Ag)_n Sn_m]_{8,5-9,5} Sb_2 S_8$, по отношению $(Pb+Ag):Sn$ перекрывающие друг друга. На диаграмме ряд собственно франкеитов проходит через точку теоретического состава, приписываемого ранее этому минеральному виду. Для последних двух рядов франкеитов характерны цилиндрические (из месторождения Смирновскос) и нецилиндрические выделения; сурьмянистые франкеиты встречены лишь в зернах нецилиндрической формы.

Для отдельных представителей рядов получены дебаграммы микрометодом (табл. 2). Все дебаграммы характеризуются наиболее интенсивной линией в области 2,86—2,92 Å и весьма сходны между собой, что говорит о большом структурном родстве проанализированных соединений. В то же время наблюдаются и заметные различия, которые позволяют подразделить дебаграммы на типы, в общем соответствующие названным выше рядам.

Наиболее отчетливо выделяются дебаграммы ряда цилиндритов, которые близки к известной эталонной дебаграмме цилиндрита и характеризуются второй интенсивной линией (3,84—3,87 Å). У франкеитов она отсутствует или проявлена очень слабо. Исключение составляет одна из фаз малосурьмянистых франкеитов, дебаграмма которой почти идентична цилиндритовой. Среди франкеитовых дебаграмм по более мелким деталям заметно различаются два типа, соответствующие сурьмянистым и собственно франкеитам. Первый тип близок к одной из дебаграмм франкеита в Американской картотеке (обозначена нами как тип А), второй — другой из них (тип Б). Различия заключаются в том, что некоторые интенсивные линии в дебаграммах собственно франкеитов сдвинуты в сторону большего межплоскостного расстояния (например, 3,47—3,51 вместо 3,44—3,45 Å или 3,18—2,23 вместо 3,11 Å и т. д.). Наименее индивидуализированы дебаграммы малосурьмянистых франкеитов. В пределах отдельных типов дебаграмм можно заметить еще более мелкие различия, что, очевидно, связано с колебаниями отношения $(Pb+Ag):Sn$. В целом, если их учитывать, то вариантов дебаграмм оказывается больше, чем было известно до сих пор. При этом выделения цилиндрической формы имеют разные типы дебаграмм.

Таким образом, вместо двух минеральных видов в системе $Pb-Sn-Sb-S$ в природе установлена целая группа соединений, отвечающая определенному интервалу составов этой системы; все они в качестве обязательного компонента содержат незначительные количества Fe и почти всегда Ag. Выделять в качестве самостоятельных минеральных видов каждое из этих соединений нецелесообразно, так как различия между соседними членами очень незначительны и переходы между фазами как внутри ряда, так и между рядами почти постепенные. В данном случае, очевидно, следует вообще отказаться от видового названия и использовать более широкое понятие ряда (ряды франкеитов и цилиндритов). По химическому и структурному родству эти ряды можно объединить в семейство франкеитов — цилиндритов. Но надо иметь в виду, что морфологический признак — наличие цилиндрической формы — не определяющий.

Институт геологии рудных месторождений,

петрографии, минералогии и геохимии

Академии наук СССР

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана

Академии наук СССР

Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Makovicky, Am. Min., v. 56, № 1—2 (1971). ² Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, т. 1, полутом 1, ИЛ, 1951. ³ Справочник Минералы, т. 1, Изд. АН СССР, 1960. ⁴ X. Штруцц, Минералогические таблицы, М., 1962.

Поступило
29 III 1973