

Н. Н. МОЗГОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ, В. М. СЕНДЕРОВА,
Г. Н. РОНАМИ, Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ

О НАХОДКЕ ГЕТЕРОМОРФИТА В КОЛЛЕКЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ АН СССР

При изучении сульфоантимонитов свинца из коллекций Минералогического музея АН СССР обр. № 14530, числившийся плагионитом из месторождения Вольфсберг, оказался гетероморфитом. Гетероморфит — очень редкий сульфоантимонит свинца; поэтому каждая находка его до сих пор требует подробного и детального исследования. Этот минерал имеет сложную историю (Spenser, 1899). Он дважды выделялся в качестве самостоятельного минерального вида. Впервые гетероморфит был описан как раз в месторождении Вольфсберг в 1849 г. Цинкеном и Рамельсбергом. Это название (от греческих слов «гэтерос» — «иной», «морфэ» — «форма») было дано плотному минералу, одинаковому по составу, но отличающемуся по форме от описанной там же в 1829 г. Розе «перистой руды». Последнюю рассматривали тогда как минерал с формулой $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, отличный от джемсонита ($3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).

Позднее, в 1860 г. гетероморфит, «перистая руда» и джемсонит были объединены Рамельсбергом в один минеральный вид с сохранением за ними общего названия «джемсонит» и формулой $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Таким образом, гетероморфит прекратил свое существование. Однако уже через 16 лет, в 1876 г., Пизани вновь возрождает это название — дает его химически проанализированному минералу из Арнсберга (Вестфалия). Спенсер (Spenser, 1899) своими исследованиями подтверждает существование гетероморфита и, кроме того, на основании большого кристаллографического сходства и близости состава выделяет его совместно с плагионитом и семсейитом в одну группу, которая в 1929 г. была дополнена фюлеппитом (Finály, Koch, 1929).

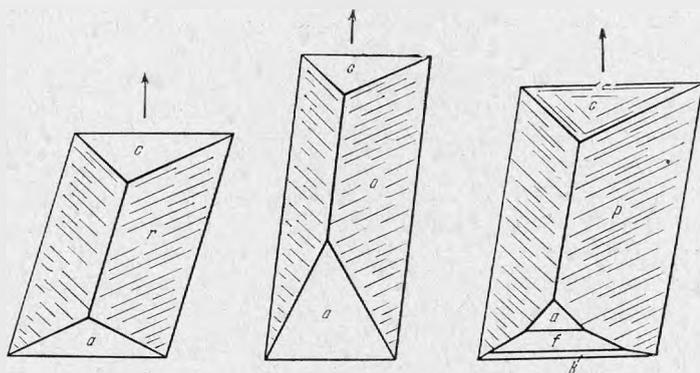
На этом изучение гетероморфита на долгие годы прекращается. В современных справочниках гетероморфит хотя и описывается как самостоятельный минерал, но с оговоркой, что соотношение между гетероморфитом из Вольфсберга и гетероморфитом из Арнсберга остается неясным (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960).

Хиллер (Hiller, 1939) опубликовал дебаеграмму гетероморфита из Вольфсберга, но выполненную не на химически определенном образце и заметно отличавшуюся от аналогичных данных для семсейита и плагионита. Поскольку дебаеграмма не сопровождалась химическим анализом, она справедливо ставилась под сомнение во многих справочниках (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960; Рамдор, 1962). Тем не менее В. И. Михеев (1957) в своем определителе минералов по порошкограммам на основании отличия этой дебаеграммы гетероморфита от дебаеграмм семсейита и плагионита счел возможным исключить гетероморфит из данной группы.

Новая находка гетероморфита была сделана лишь в 1967 г. на месторождении Кара-Камар в Гиссарском хребте (Мозгова и др., 1967). Крупные мономинеральные выделения и большое количество материала позволили провести комплекс исследований, получить и химический анализ и дебаеграмму для одного и того же образца. Результаты показали, что химический анализ минерала очень сходен с опубликованными анализами гетероморфита, особенно из Арнсберга, а межплоскостные расстояния чрезвычайно близки к таковым для семсейита и плагионита и занимают промежуточное положение между ними. Последнее весьма затрудняет диагностику минералов этой группы на основании рентгеновских данных. Таким образом, вслед за кристаллографическим и химическим сходством дебаеграммы полностью подтверждают вывод Спенсера о принадлежности гетероморфита к группе семсейита-плагионита. Вероятно, определения Хиллера были сделаны для какого-то другого минерала или смеси.

Как видно из изложенного, описываемый гетероморфит из коллекции Минералогического музея является второй находкой этого минерала из месторождения Вольфсберг¹. В музейном образце гетероморфит представлен массивными гнездами и скоплениями мелких кристалликов размером до 1–2 мм. Выделения гетероморфита находятся среди полупрозрачных призматических кристаллов кварца (длиною до 0,5 см), которые участками обнаруживают закономерное взаимно параллельное расположение, поперечное к гетероморфиту. В пустотках в кварце наряду с гетероморфитом отмечаются спутанноволокнистые агрегаты буланжерита (определен по дебаеграмме). Под микроскопом в отраженном свете в некоторых зернах гетероморфита обнаружены удлиненные включения цинкениита (в среднем 0,005 мм) и единичная вкрапленность сростков халькопирита и сфалерита (размером не более 0,002 мм). Цинкениит определен рентгеноспектральным анализом на микрозонде и показал состав (в %): Pb 31 ± 0,5, Sb 49 ± ± 0,5, S 18,5 ± 1%, сумма 98,5 (условия анализа приведены ниже). Кроме того, все включения цинкениита при травлении концентрированным KOH в течение 40 мин. выявляют характерную для этого минерала структуру «пальмовых палочек» (Мозгова и др., 1968).

Кристаллы гетероморфита полностью сходны по габитусу с описанными в свое время Спенсером (Spenser, 1899) кристаллами этого минерала из Арнсберга. Несколько кристалликов из Вольфсберга было измерено Т. А. Яковлевской на двукружном гониометре. Все они имели характерный конвертообразный облик (см. рисунок) с малосовершенными, исштрихованными гранями, что обусловило недостаточную точность замеров и не позволило вычислить соотношение осей. По этой же причине соотно-



Типы кристаллов гетероморфита из Вольфсберга

¹ Недавно появилось краткое описание еще одной находки гетероморфита из Вольфсберга в коллекции национального музея Канады (Jambor, 1969).

шение осей не было вычислено и Спенсером. При сопоставлении полученных результатов с данными Спенсера нами были установлены следующие простые формы: *c*(001), *a*(100), *e*(101), *f*(101), *k*(103), *o*(111), *p*(112), *r*(114). Грани *e*, *f* и *k* ранее не были установлены для гетероморфита. На гранях (111), (112) и (114) имеется довольно грубая штриховка, параллельная ребру (*hkl*):(001). Иногда штриховка наблюдается и на базисном накоиде в трех направлениях, параллельных его ребрам.

Химический анализ гетероморфита выполнен В. М. Сендеровой из навески 400 г чисто отобранного материала (чистота контролировалась оптическим изучением в отраженном свете полированной запрессовки средней пробы зерен, взятых из материала анализа). Полученные резуль-

Таблица 1

Химический состав и удельные веса гетероморфита из различных месторождений

Элементы	Вольфсберг						Кара-Камар		
	1			2			3		
	Вес. %	Атомн. колич.	Кoeff. атомов	Вес. %	Атомн. колич.	Кoeff. атомов	Вес. %	Атомн. колич.	Кoeff. атомов
Pb	49,75	2401	15,29	48,48	2340	13,84	48,33	2332	14,87
Ag	—	—	—	—	—	—	0,09	0003	
Cu	—	—	—	—	—	—	0,06	0009	
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	
Sb	30,56	2510	16	32,98	2709	16	30,96	2534	16
S	19,84	6187	39,41	20,32	6337	37,46	19,29	6016	38,04
Сумма....	100,15	—	—	101,78	—	—	99,20	—	—
Pb/Sb	0,956 (0,96)			0,865 (0,86)			0,927 (0,93)		
Уд. вес	5,85**			5,68			5,79***		
Аналитик	В. М. Сендерова, 1967г.			Позельгер (1849)			В. М. Сендерова (1967)		

Элементы	Арисберг						Теоретический состав, вес. %		
	4			5			Pb ₂₅ Sb ₁₆ S ₃₂	Pb ₁₄ Sb ₁₆ S ₃₂	
	Вес. %	Атомн. колич.	Кoeff. атомов	Вес. %	Атомн. колич.	Кoeff. атомов			
Pb	48,89	2359	15,07	47,86	2310	15,00	49,26	47,80	
Ag	—	—		—	—		—	—	—
Cu	0,10	0016		—	—		—	—	—
Zn	0,18	0028	—	0,60	0094	—	—		
Sb	31,08	2552	16	31,20	2562	16	30,91	32,14	
S	19,36	6038	37,86	19,90	6203	38,76	19,83	20,06	
Сумма....	99,61	—	—	99,56	—	—	100,00	100,00	
Pb/Sb	0,942 (0,94)			0,938 (0,94)			0,936 (0,94)	0,874 (0,87)	
Уд. вес	5,73			5,6—5,7			—	—	
Аналитик	Прайор (1899)			Пизани (1876)			—	—	

* Нерастворимый осадок 0,47 вес %. ** Микрометод. *** Гидростатическое взвешивание.

Примечание. 1—5 — номера анализов.

таты показаны в табл. 1 в сопоставлении со всеми имеющимися в литературе данными химических анализов гетероморфита. В ней же приведены данные по удельным весам этого минерала.

Анализы первоначально пересчитывались из расчета восьми атомов сурьмы в формульной единице, принятой для минералов этой группы в справочниках (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960); но затем коэффициенты были удвоены, чтобы приблизить их к целым числам.

Судя по таблице, новый анализ гетероморфита (№ 1) согласуется с анализами, имевшимися в литературе ранее. Все гетероморфиты характеризуются довольно близкими химическими составами. Содержание основных компонентов — сурьмы и свинца — колеблется в ограниченных пределах (в %): Pb 47,86 — 49,75%, Sb 30,56 — 32,98, а Pb/Sb — близко к 1 (0,86 — 0,96). По этим величинам гетероморфит довольно определенно обособляется от близких минералов этой группы — плагионита и семсейита. В плагионите содержание Pb и Sb соответственно равно 40,75 и 37,78%, Pb/Sb = 0,63, а в семсейите Pb 53,10, Sb 27,73 и Pb/Sb — 1,12%. В целом по химическому составу еще раз подтверждается, что гетероморфит представляет собой самостоятельный минеральный вид, промежуточный между семсейитом и плагионитом в группе фюлеппита — семсейита.

В то же время отмечаются и некоторые различия в приведенных химических анализах. Причем наибольшие различия имеются как раз в двух анализах гетероморфита из Вольфсберга, тогда как остальные три анализа гетероморфита (из Арнсберга и Кара-Камара) почти идентичны между собой. Гетероморфит из Вольфсберга, анализированный в 1847 г. Позельгером, характеризуется наибольшим содержанием сурьмы, Pb/Sb в нем 0,86; он единственный из гетероморфитов, состав которого удовлетворительно пересчитывается на формулу $Pb_{14}Sb_{16}S_{38}$ или $Pb_7Sb_8S_{19}$, принятую для этого минерального вида в справочниках. Описываемый же гетероморфит имеет максимальное количество свинца, Pb/Sb в нем наиболее близко к единице, а состав, так же, как у гетероморфитов других месторождений, гораздо лучше соответствует формуле $Pb_{15}Sb_{16}S_{39}$.

Таким образом, по нюансам химического состава различаются две разновидности гетероморфита: сурьмянистая (гетероморфит, анализированный Позельгером) и свинцовистая, более близкая к семсейиту (все остальные анализы). В полном соответствии с этим находятся и удельные веса этих разновидностей: у свинцовистой удельный вес более высок, чем у сурьмянистой. Некоторое исключение составляет анализ 5, для которого данная характеристика указана довольно неопределенно.

Помимо классического химического анализа описываемого гетероморфита, был выполнен также рентгеноспектральный анализ при помощи микрозонда в микрообъеме минерала непосредственно на полированном шлифе. Подобное дублирование нам казалось необходимым для достоверного выяснения состава, поскольку выше указывалось, что в образце минерал находится совместно с буланжеритом и имеет включения цинкениита. Анализ проведен в рентгеноспектральной лаборатории кафедры физики твердого тела физического факультета Московского университета на микроанализаторе высокого класса MS = 46 фирмы «Камека» (Франция). Условия съемки следующие: диаметр зонда ~ 1 мк; напряжение $U_{Pb} = 30$ кВ, $U_{Sb} = 20$ кВ, $U_S = 10$ кВ. В качестве эталона на свинец и серу применяли химически проанализированный галенит, на сурьму — металлическую сурьму. Сканирование по площади показало равномерное распределение всех трех элементов и отсутствие каких-либо включений в точках определения. Полученные результаты (табл. 2, обр. 14530) с учетом пределов ошибок метода удовлетворительно соответствуют данным классического химического анализа (см. табл. 1, анализ 1).

Микрозондом в тех же условиях было проведено сравнительное определение содержания свинца и сурьмы в ранее химически анализированном

Таблица 2

Определение химического состава гетероморфита, плагионита и семсейита из разных месторождений на микрозонде (в вес. %)

Элементы	Гетероморфит (Вольфсберг), обр. 14530	Гетероморфит (Кара-Камар)	Плагионит (Вольфсберг), обр. 19853	Семсейит (Кисбанья), обр. 4778
Pb	49±0,5	48±0,5	40±0,5	53±0,5
Sb	32±0,5	29±0,5	39±0,5	27±0,5
S	16,5±1	23 (вычисл.)	21 (вычисл.)	20 (вычисл.)
Сумма . . .	97,5	100	100	100
Pb/Sb	0,90	0,97	0,60	1,15

Таблица 3

Межлооскостные расстояния гетероморфита (Fe-антикагед; $D = 57,3$; $d = 0,75$ м)

Вольфсберг		Кара-Камар		Вольфсберг		Кара-Камар	
I	d/n, Å						
1	4,32	—	—	3	1,683	2ш	1,699
2	4,19	2	4,19	5	1,631	4	1,629
3	3,87	6	3,82	2	1,605	2	1,594
3	3,78	—	—	6	1,576	1	1,585
3	3,72	—	—	6	1,483	5	1,469
3	3,54	—	—	4	1,431	2	—
8	3,34	6	3,34	4	1,417	2	—
10	3,23	9	3,24	—	—	2	—
1	2,99	—	—	5	1,358	4ш	1,359
10	2,95	10	2,95	6	1,343	—	—
7	2,84	6	2,85	6	1,324	7ш	1,325
9	2,69	7	2,69	5	1,315	—	—
4	2,44	6	2,45	5	1,283	8	1,284
3	2,37	1	2,36	5	1,265	—	—
3	2,22	7	2,22	3	1,251	—	—
7	2,14	8	2,14	6	1,242	7	1,239
2	2,10	4	2,10	7	1,213	6	1,211
5	2,05	—	—	5	1,194	—	—
4	2,00	3	2,00	8	1,183	3	1,183
1	1,967	1	1,967	7	1,163	4	1,164
7	1,914	6	1,914	3	1,141	—	—
3	1,886	3	1,886	—	—	3	1,124
5	1,853	4	1,851	8	1,113	3	1,115
1ДВ	1,830	—	—	3	1,065	1	—
3	1,792	4	1,785	8	1,054	7	1,054
—	—	2	1,778	4ш	—	7	1,035
3	1,766	3	1,766	8	1,023	3	1,022
1	1,745	—	—	5	1,012	—	—
4	1,727	—	—	5	1,006	—	—
3	1,709	—	—	—	—	—	—

гетероморфите из Кара-Камара (табл. 1, анализ 3), в семсейите из месторождения Кисбанья (Румыния) и в плагионите из Вольфсберга (оба последних образца из коллекции Минералогического музея АН СССР). Полученные данные также подтверждают, что описываемый образец гетероморфита из Вольфсберга имеет несколько большее содержание свинца, чем среднеазиатский гетероморфит, и отличается от плагионита и семсейита как по количеству свинца, так и по Pb/Sb, занимая между ними промежуточное положение.

В рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР снята дебаеграмма исследованного образца (аналитик М. Т. Дмитриева). Межплоскостные расстояния и интенсивности показаны в табл. 3 совместно с аналогичными данными для описанного ранее гетероморфита из Кара-Камара (Мозгова и др., 1967). Хорошее совпадение, почти полная идентичность дебаеграмм еще раз показывают, с одной стороны, правильность сделанной диагностики, с другой — ошибочность рентгеновских данных, приводимых для гетероморфита Хиллером, о чем уже говорилось выше. Обе дебаеграммы очень сходны также с межплоскостными расстояниями и интенсивностями семсейита, но при внимательном непосредственном сравнении расчетов отличаются в некоторых тонкостях. К сожалению, оба имевшихся в нашем распоряжении образца гетероморфита отвечают свинцовистым разностям. Но можно предполагать, что незначительное различие в составах, которое отличает сурьмянистую разность, мало скажется на рентгеновских данных.

Исследование гетероморфита из Вольфсберга в отраженном и проходящем инфракрасном свете и определение его микротвердости показали полное сходство со свойствами, описанными для среднеазиатского гетероморфита (Мозгова и др., 1967); и поэтому не имеет смысла приводить здесь их повторную характеристику. Следует только отметить, что в шлифах у описываемого минерала проявлены очень тонкие зигзагообразные трещинки, отдельные составляющие которых в основном располагаются под углами $96-107^\circ$ одна к другой и, видимо, соответствуют двум направлениям спайности. Нередко очертания включений цинкениита и халькопирита определяются данными направлениями, что, вероятно, свидетельствует о более позднем образовании этих минералов по сравнению с гетероморфитом.

Авторы благодарны В. С. Амелиной за помощь в определении удельного веса, М. Т. Дмитриевой — за расчет дебаеграмм и В. С. Малову — за съемку на микронде.

ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. I, п/т 1. ИЛ, 1950.
Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
Мухеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Сендерова В. М. О новой находке гетероморфита. — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 6.
Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Ракчеев А. Д., Боршанская С. С. К диагностике сульфоантимонидов свинца. — Геол. рудн. месторожд., 1968, № 1.
Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
Finály V., Koch S. Füllöppite, a new Hungarian mineral of the plagiönite — semseyite group. — Min. Mag., 1929, 22.
Hiller J. E. Röntgenographische Bestimmungsmethoden und Untersuchung der Bleispiessglanze. — Z. Krist., 1939, 100.
Jambor J. L. Silphosalts of the plagiönite group. — Min. Mag., 1969, 37, № 288.
Spenser L. J. Plagiönite, heteromorphite and semseyite as members of a natural group of minerals. — Min. Mag., 1899, 12.