

Д. члены С. Н. НЕНАШЕВА, А. В. ЕФИМОВ, А. В. СИВЦОВ, Н. Н. МОЗГОВА

БОРОДАЕВИТ $[\text{Ag}_5(\text{Fe,Pb})_1\text{Bi}_7]_{13}(\text{Sb,Bi})_2\text{S}_{17}$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

S. N. NENASHEVA, A. V. EFIMOV, A. V. SIVTZOY, N. N. MOZGOVA

BORODAEVITE $[\text{Ag}_5(\text{Fe,Pb})_1\text{Bi}_7]_{13}(\text{Sb,Bi})_2\text{S}_{17}$ — A NEW MINERAL

Сурьмяно-висмутовая сульфосоли серебра — бородаевит (borodaevite) — установлена в рудах олово-вольфрамового месторождения Аляскинское (Якутия), расположенного в Тарыно-Эльгинской зоне складчато-глибовых структур. Название минералу дано в честь русского минералога Бородаева Юрия Сергеевича, внесшего большой вклад в изучение сульфосолей.

Месторождение Аляскинское представлено кварцевыми жилами (длина до 700 м, средняя мощность 0.4–0.6 м), секущими шток биотитовых порфиридных гранитов и вмещающих их осадочных пород верхнего триаса. Граниты в разной степени грейзенизированы, осадочные породы на 1–2 км ороговикованы (формировались зоны слюдисто-турмалиновых и биотито-кордиерито-кварцевых роговиков). Жилы сопровождаются околожильной грейзенизацией, наложенной на площадную в пределах штока, и интенсивной турмалинизацией в роговиках.

В кварцевых жилах развито несколько минеральных ассоциаций: кварцево-турмалино-касситерито-вольфрамитовая (с молибденитом, флюоритом и апатитом), арсенопирито-лёллингито-пиритовая (с касситеритом и вольфрамитом), сфалерито-халькопиритовая и сульфосольная с поздним молибденитом, триплитом и гюбнеритом. В последней ассоциации встречены висмутовые, сурьмяно-висмутовые и сурьмяные сульфосоли серебра или серебра и свинца — павонит, бенжаминит, минералы густавит-андоритового ряда, Bi-рамдорит, Bi-теремковит, матильдит и арамайонит. В жилах интенсивно проявлены процессы внутрирудного растворения и переотложения вещества.

Бородаевит приурочен к ассоциации сульфосолей. Он наблюдается под микроскопом в полированных шлифах в виде вытянутых пластинчатых кристаллов, иногда с косыми углами (~94°) между гранями, а также зерен неправильной формы размерами до 1.2 × 0.5 мм (рис. 1). Некоторые кристаллы окружаются оторочками галенито-матильдито-арамайонитовой, арамайонито-матильдитовой и Sb-густавито-матильдитовой структур распада, а также арамайонита и содержат включения этих же минералов (рис. 1).

Химический состав нового минерала определен методом рентгеноспектрального микроанализа. Результаты трех анализов и средние значения (табл. 1) пересчитаны на 32 атома с учетом схематической кристаллохимической формулы павонитовых гомологов $\text{Me}_{P+1}\text{PMe}_2\text{S}_{P+5}$, предложенной ранее (Makovicky, Mumme, 1979). Напомним, что величина P (№ павонитового гомолога) соответствует числу слабдеформированных октаэдров MeS в галенитоподобном слое ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Pb}, \text{Bi}$), который соединяется с более тонким слоем, состоящим всегда из одного октаэдра $\text{Me}(1)$ (Ag, Cu), чередующегося с парой квадратных пирамид $\text{Me}(2)$ — (только полуметалл). Таким образом, разные павонитовые гомологи различаются между собой толщиной галенитоподобного слоя, тогда как толщина тонкого слоя у всех одинаковая.

¹ Рассмотрено и рекомендовано Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 15 апреля 1991 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 5 декабря 1991 г.

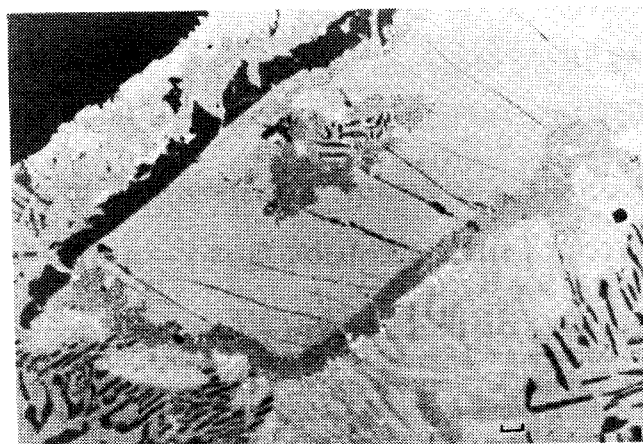


Рис. 1. Таблитчатый кристалл бородаевита (серое в центре, ан. 1 в табл.1) с включениями и каймами.

Fig. 1. Tabular crystal of the borodaevite with inclusions and edges (grey substance in centre, see table 1, anal.1).

1 — тонкая, примыкающая к бородаевиту, представлена арамайонтом (черное) и тонкозернистой арамайонто-матильдитовой структурой распада (темно-серое); 2 — крупнокристаллическая Sb-густавито-матильдитовая структура распада (серые лейсты — матильдит, светло-серая матрица — Sb-густавит); 3 — внешняя крупнокристаллическая арамайонто-матильдитовая структура распада (черные лейсты — арамайонт, серая матрица — матильдит). Черное сверху слева — арсениопирит. Белые точки — галенит. Поляр. шлиф, в обратно-рассеянных электронах. Увел. 400.

При пересчетах получена средняя эмпирическая формула $[Ag_{5.10}(Fe_{0.22}Pb_{0.47}Bi_{7.33})_{8.02}]_{13.12}(Sb_{1.59}Bi_{0.41})_{2.00}S_{16.88}$, которая может быть представлена в упрощенном виде как $[Ag_5(Fe,Pb)_1Bi_7]_{13}(Sb,Bi)_2S_{17}$, где $Sb:Bi \approx 4:1$. Из сопоставления с приведенной общей структурной формулой павонитовых гомологов следует, что бородаевит, вероятно, представляет собой неизвестный ранее гомолог ^{12}P . Номер павонитового гомолога бородаевита, вычисленный из его среднего химического состава по формуле $P \approx \frac{7-6Bi-3(Pb+Cu)}{2Bi+(Pb+Cu)} - 1$ (для нормализо-

Таблица 1

Химический состав (мас.%) бородаевита из месторождения Аляскитовое

Electron microprobe analyses of borodaevite from Alaskitovoe

№ образца	Ag	Pb	Fe	Bi	Sb	S	Сумма
1	18.07	3.84	0.39	53.23	6.11	17.75	99.39
2	18.21	3.01	0.44	52.56	7.37	18.14	99.72
3	18.42	2.81	0.47	54.61	5.79	17.86	99.95
Средний	18.23	3.22	0.43	53.47	6.42	17.92	99.69
Теоретический состав	18.05	4.85	0.56	51.78	6.52	18.24	100.00
1	[Ag _{5.10} (Fe _{0.21} Pb _{0.57} Bi _{7.28}) _{8.06}] _{13.16} (Sb _{1.53} Bi _{0.47}) ₂ S _{16.85}						
2	[Ag _{5.05} (Fe _{0.24} Pb _{0.43} Bi _{7.34}) _{8.01}] _{13.06} (Sb _{1.81} Bi _{0.19}) ₂ S _{16.94}						
3	[Ag _{5.16} (Fe _{0.25} Pb _{0.41} Bi _{7.34}) _{8.00}] _{13.16} (Sb _{1.44} Bi _{0.56}) ₂ S _{16.84}						
Средний	[Ag _{5.10} (Fe _{0.23} Pb _{0.47} Bi _{7.32}) _{8.02}] _{13.12} (Sb _{1.59} Bi _{0.41}) ₂ S _{16.88}						
Теоретический состав	[Ag ₅ (Fe _{0.3} Pb _{0.7})Bi ₇] ₁₃ (Sb _{1.6} Bi _{0.4}) ₂ S ₁₇						

Примечание. Условия анализа: микроанализатор JXA-5, ускоряющее напряжение 25 кВ, ток образца 5—20 мА, аналитические линии (эталон): $S_{K\alpha}$ и $Pb_{M\alpha}$ (PbS), $Fe_{K\alpha}$ (FeS, FeS₂), $Ag_{L\alpha}$, $Sb_{L\alpha}$, $Bi_{M\alpha}$ (чистые металлы).

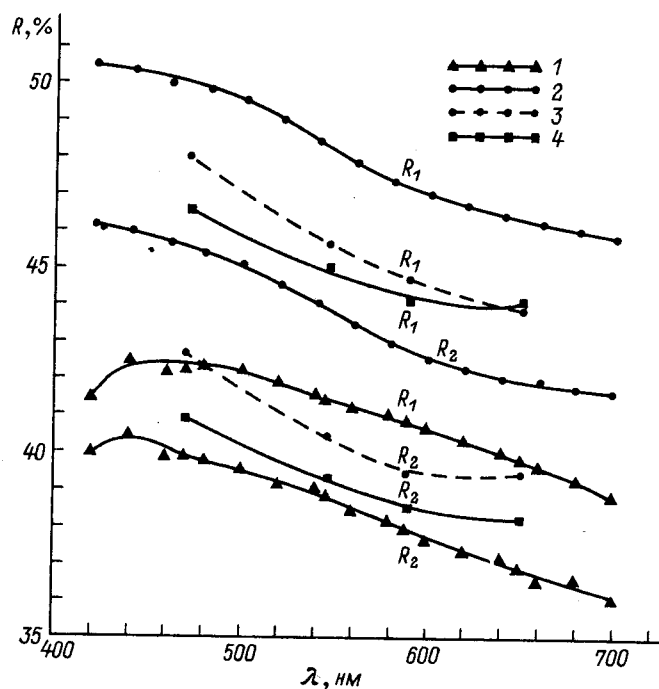


Рис. 2. Сравнение спектров отражения павонитовых гомологов.
 Fig. 2. Comparison of reflection spectra for the pavonite homologues.
 1 — бородаевит, 2 — павонит (Picot, Johan, 1977), 3 и 4 — бенжаминит и павонит (Harris, Chen, 1975).

ванных атомных количеств $Ag+Bi+Pb=1$), предложенной С. Каруп-Мёллером и Е. Маковицким (Karup-Møller, Makovicky, 1979), равен 12.1.
 Макроскопически физические свойства (цвет, черта) бородаевита не определены из-за малых размеров его обособлений. В полированных шлифах под микроскопом цвет нового минерала белый, двуотражение очень слабое, заметное только по границам зерен без плеохроизма, анизотропия ясная, в коричневых

Таблица 2

Спектр отражения бородаевита
 Borodaevite reflection (R, %)

λ , нм	R1	R2	λ , нм	R1	R2
420	41.4	39.9	580	41.0	38.2
440	42.4	40.4	589	40.8	37.9 (COM)
460	42.1	39.8	600	40.6	37.6
470	42.2	39.8 (COM)	620	40.3	37.3
480	42.3	39.7	640	40.0	37.2
500	42.2	39.5	650	39.8	36.9 (COM)
520	41.8	39.1	660	39.6	36.5
540	41.5	39.0	680	39.3	36.6
546	41.4	38.8 (COM)	700	39.3	36.1
560	41.2	38.4			

Примечание. Эталон — WTIC.

Таблица 3

Результаты расчета рентгенограмм бородаевита (1), бенжаминита (2), павонита (3)

X-ray powder data of borodaevite (1), benjaminite (2), pavonite (3)

1				2 (Harris, Chen, 1975)			3 (Karup-Møller, 1972)		
<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{выч}	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>
							1	16.401	001
3	8.7	003	9.655						
4	7.2								
4	6.5	004	6.491	2	6.594	201	4	6.615	200
4	5.2	005	5.193				3	5.436	003
							5	5.344	202
1	4.99			2	4.907	202			
1	4.71	204	4.806						
1	4.29	006	4.328				1	4.369	202
1	4.07	205	4.015				5	4.07	004
1	3.94	110	3.921	0.5	3.935	005			
				0.5	3.832	111	4	3.866	110
				2	3.754	205			
				8	3.539	204			
8ш	3.49	113	3.551				9	3.594	204
							1	3.525	112
							10	3.464	112
9ш	3.37	400	3.374	8	3.247	113			
							7	3.368	204
9	3.24	008	3.246	5	3.302	402	7	3.323	400
				4	3.234	206	2	3.262	005
							4	3.214	401
4	3.16	115	3.152	1	3.194	403	3	3.177	113
				2	3.148	114	4	3.122	113
							1	3.073	
3	2.96	312	2.973	2	2.983	311	5	2.987	310
							7	2.962	311
3	2.90	405	2.900	5	2.944	310	4	2.897	311
10	2.82	313	2.828	10	2.851	115	10	2.849	312, 205
1	2.81	314	2.783	6	2.813	207			
1	2.75	405	2.764	3	2.723	314	5	2.759	312
1	2.67	117	2.674				1	2.713	006
1	2.61	209	2.604						
1	2.57	315	2.578	3	2.585	116	3	2.582	206
1	2.53	316	2.524				3	2.562	313
				0.5	2.417	166	2	2.488	404
1	2.37	0.0.11	2.360	0.5	2.388	316	1	2.356	314
1	2.28	408	2.280				5	2.246	405
				0.5	2.201	117	4	2.202	116
							4	2.182	511
2	2.14	409	2.138	3	2.143	314	1	2.149	207
							4	2.110	512
1	2.09	604	2.092	3	2.083	315	3	2.079	

тонах. Внутренние рефлексы отсутствуют. Величина дисперсии отражения, измеренная на образце 8-4 (ан. 2, табл. 1), приведена в табл. 2 и на рис. 2. Измерение проведено на микроскопе-спектрофотометре фирмы Ортон, на участке диаметром 0.027 мм. На рис. 2, кроме того, представлены спектры отражения павонита (2, 4) и бенжаминита (3) — минералов, близких по составу к бородаевиту. Твердость микровдавливания, измеренная на тарированном по NaCl приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г и экспозиции 15 с, равна 165 кгс/мм² (вариации 149-177), соответственно средняя твердость по шкале классов твердости М. М. Хрущева равна 3.8 (колебания 3.7-3.9).

Таблица 3 (продолжение)

1				2 (Harris, Chen, 1975)			3 (Karup-Møller, 1972)		
<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{выч}	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>
2	2.04	{ 021 606	2.042 2.040				2	2.047	
							2	2.036	
7	2.01	1.1.11	2.009	6	2.022	020	5	2.022	
8	1.992	023	1.994	6	2.007	602	7	2.012	
6	1.967	517	1.965	1	1.997	516	5	2.002	
				3	1.965	0.0.10	3	1.962	
							1	1.9515	
				1	1.934	607			
2	1.923	223	1.918				5	1.8900	
3	1.886	224	1.885	1	1.839	608	1	1.8434	
				4	1.769	408	2	1.7932	
				4	1.754	318	4	1.760	
4	1.736	711	1.735				3	1.7321	
				4	1.720	026	2	1.7210	
				4	1.701	711	4	1.7210	
5	1.692	228	1.690				1	1.7059	
3	1.636	{ 426 229	1.639 1.633						
2	1.613	804	1.612						
2	1.588	6.0.11	1.588						
1	1.556	3.1.14	1.558				1	1.5023	
							2	1.4813	
1	1.458	6.0.13	1.456				1	1.4581	
2	1.416	1.1.17	1.416				2	1.4229	
							5	1.3814	
3	1.293	136	1.295						
3	1.269	918	1.269						
2	1.254	6.2.11	1.255						
1	1.236	9.1.11	1.236						
2	1.164	8.0.17	1.163						
4	1.155	9.1.12	1.155						
3	1.089	1.1.23	1.089						

$$a = 13.515 (7), b = 4.098 (3), \\ c = 26.000 (8), \beta = 93.00 (4)^\circ$$

$$a = 13.246, b = 4.044, \\ c = 20.179, \beta = 103.21^\circ$$

$$a = 13.333 (9), b = 4.039 (3) \\ c = 16.346 (7), \beta = 94.21 (4)^\circ$$

Из предварительно проанализированного на микрозонде участка зерна (ан. 2, табл. 1) под микроскопом экстрагирован материал для исследований методами Дебая-Шерера и микродифракции электронов. Дебаграмма получена в камере РКУ-114.6 мм на $Fe_{K\alpha\beta}$ -излучении (табл. 3). Изучение методом микродифракции электронов осуществлялось на электронном микроскопе типа JEM-100С при контроле состава частиц рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Kevex-5100. Препарат состоял как из зерен неправильной формы (рис. 3, а), так и из кристаллов (рис. 3, б).

Микродифракция электронов позволила выявить два типа сечений обратной решетки: a^*b^* (рис. 4, а) и b^*c^* (рис. 4, б), из которых определены приближенные величины параметров элементарной ячейки: $a_0 \approx 13.4$, $b_0 \approx 3.9$, $c_0 \approx 26$. Уточнение значений параметров элементарной ячейки по дебаграмме в моноклинной сингонии, характерной для павонитовых гомологов (табл. 4), дало следующие величины: $a_0 = 13.515(7)$, $b_0 = 4.098(3)$, $c_0 = 26.000(8)$, $\beta = 93.00(4)^\circ$.

Плотность, рассчитанная по полученным величинам параметров элементарной ячейки и эмпирической формуле бородаевита, равна 7.90 г/см^3 при $Z=2$, что близко к теоретическим плотностям других павонитовых гомологов; $V=1438.02 \text{ \AA}^3$, $a_0:b_0:c_0= 3.298:1:6.344$.

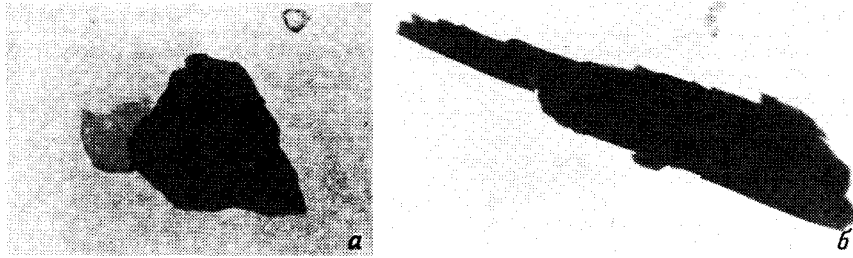


Рис. 3. Кристаллы бородаевита, исследованные методом микродифракции электронов.
 Fig. 3. Little crystals of borodaevite examined by electron microdiffraction method.

Исходя из набора индексов для рефлексов бородаевита и по аналогии с другими павонитовыми гомологами с изученной структурой (табл. 4) можно предположить, что его пространственная группа $C2/m$ или Cm .

Сопоставление характеристик, полученных для бородаевита с соответствующими данными для других павонитовых гомологов (табл. 4), дает возможность выявить то общее, что позволяет отнести бородаевит к гомологическому ряду павонита (близость химического состава и практически идентичность двух из трех параметров элементарной ячейки) и подчеркнуть отличия от других членов ряда, указывающие на его индивидуальность.

Положение составов павонитовых гомологов на диаграммах (рис. 5) свидетельствует об их различиях по химическому составу. Химический состав бородаевита (табл. 4) отличается от химического состава других членов ряда большим содержанием серебра, достигающим в бородаевите до 18 мас. %, тогда как в ближайшем к нему (по составу) гомологе 8P оно составляет 16 мас. %.

Параметры элементарной ячейки бородаевита (a_0, b_0, β) близки к таковым других павонитовых гомологов, однако c_0 нового минерала индивидуально (табл. 4); значение отношения Me/S по мере увеличения номера павонитового гомолога растет, и его теоретическая величина для ${}^{12}P$, равная 0.882, близка к измеренному значению отношения Me/S в бородаевите — 0.893 (табл. 4).

Результаты расчета дебаеграмм бородаевита и других павонитовых гомологов приведены в табл. 3. Дебаеграммы бородаевита и павонитовых гомологов сходны между собой, однако имеется и ряд существенных их различий. Отличия бенжаминита и бородаевита следующие: а) более низкие значения межплоскостных расстояний двух интенсивных рефлексов: 3.49(8ш), 3.37(9ш) — для бородаевита и 3.53(8), 3.43(8) — для бенжаминита; б) наличие рефлекса 5.2 в малоугловой области рентгенограммы бородаевита, отсутствующего в бенжамините; в) отсутствие характерных для бенжаминита рефлексов 2.022(6), 1.769(4), 1.720(4).



Рис. 4. Картины микродифракции электронов.

Fig. 4. Electron microdiffraction representations.

a — плоскость обратной решетки a^*b^* , b — плоскость обратной решетки b^*c^* .

Таблица 4

Основные характеристики павонитовых гомологов
General properties of pavonite homologous series members

Гомолог	Название минерала	Формулы: идеализированная и обобщенная	Теоретический состав (мас.%)					Параметры элементарной ячейки, Å			Пространственная группа	Ссылка		
			Cu	Ag	Pb	Bi	S	Me/S	a	b			c	β , град
2p	Не назван	PbBi ₄ S ₇			16.35	65.95	17.70	0.714	Не указаны				1	
3p	*	Me ₃ PMe ₂ S ₇												
		Cu _{1.57} Bi _{4.57} S ₈	7.61			71.83	19.56	0.750	*	*			1	
4p	Маковит-кит	Me ₄ PMe ₂ S ₈												
		Ag _{1.5} Bi _{5.5} S ₉		10.12		71.84	18.04	0.778	13.37	4.05	14.71	99.5**	C2/m	1
5p	Павонит	Me ₅ PMe ₂ S ₉												
		AgBi ₃ S ₅		12.05		70.04	17.91	0.8	13.30	4.04	16.43	94.10	C2/m, Cm	2
6p	Синтетический	Cu _{0.9} Ag _{0.5} Bi _{2.5} O	6.23	5.87	13.54	56.9	17.46	0.8	13.445	4.023	33.06	93.50	*	2
		Pb _{0.60} S ₅												
7p	Бенжаминит	Me ₆ PMe ₂ S ₁₀												
		(Cu, Ag)Pb ₃ Bi ₅ Se ₁₁	2.03	0.69	23.85	40.10	33.33	0.818	13.89	4.22	20.75	115.5	C2/m	1
8p	Муммсит	Me ₇ PMe ₂ Se ₁₁												
		Cu _{0.5} Pb _{0.4} Ag _{2.3} Bi _{6.8} S ₁₂	1.46	11.44	3.82	65.54	17.74	0.833	13.299	4.070	20.209	103.32	C2/m	3
12p	Бородаевит	Me ₈ PMe ₂ S ₁₂												
		Ag _{3.5} Bi _{7.5} S ₁₃		15.99		66.37	17.65	0.846	13.41	4.05	21.51	94.5	C2/m	4.1
		Me ₉ PMe ₂ S ₁₃												
		Ag ₅ (Fe _{0.3} Pb _{0.7})Bi ₇ I ₁₃		18.05	4.85	51.78	13.24 ⁵	0.882	13.515	4.098	26.00	93.0	C2/m или Cm	Данные авторов
		(Sb _{1.6} Bi _{0.4}) ₂ S ₁₇												
		Me ₁₃ PMe ₂ S ₁₇												

Примечание. Новый минерал — запись (86—27) подала в КНПМ ММА (Мунтпе, 1990). ** Для неэквивалентной равнозначности гомологов 4p, 3p, 2p из химического состава кулпропанита по формуле, предложенной У. Маковиком и С. Каруп-Мёллером (Маковиски, Каруп-Мёллер, 1979) $R_{\text{эл}} = 6.00$. * Новый минерал — запись (86—25) подала в КНПМ (Маковиски, Каруп-Мёллер, 1986). 5 — Кроме того, Fe 0.56 и Sb 6.52 мас.%. 1—4 — ссылки: 1 — (Мунтпе, 1990), 2 — (Каруп-Мёллер, Маковиски, 1979), 3 — (Маковиски, Мунтпе, 1979), 4 — (Каруп-Мёллер, Маковиски, 1986).

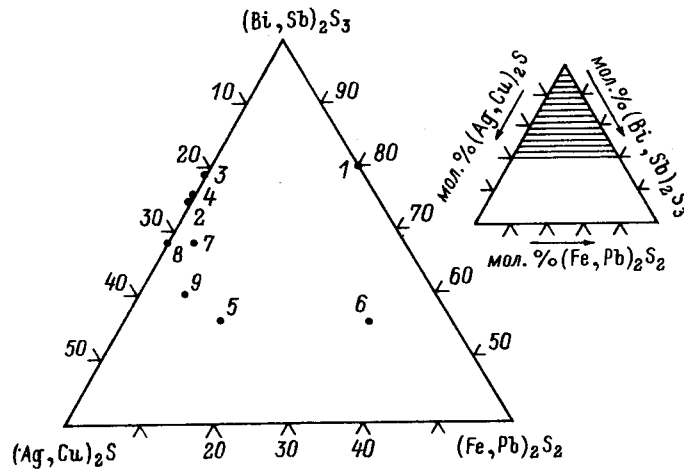


Рис. 5. Положение павонитовых гомологов на диаграмме $(\text{Ag, Cu})_2\text{S} - (\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3 - (\text{Fe, Pb})_2\text{S}_2$.

Fig. 5. A position of pavonite homologues at the diagram $(\text{Ag, Cu})_2\text{S} - (\text{Bi, Sb})_2\text{S}_3 - (\text{Fe, Pb})_2\text{S}_2$.
 1 — ²P, 2 — ³P, 4 — ⁵P-павонит, 5 — ⁵P-купропавонит, 6 — ⁶P-синтетический, 7 — ⁷P-бенджаминит, 8 — ⁸P-муммеит, 9 — ¹²P- бородаевит.

Отличия бородаевита от павонита следующие: а) расщепление на рентгенограмме павонита характерного для бородаевита рефлекса 3.37(9) на два — 3.368(7) и 3.323(7); б) отсутствие рефлексов 3.866(4), 2.987(5) и дуплета 2.202(4), 2.182(4), характерных для павонита, и некоторые другие.

Эталонный образец бородаевита передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН (Москва).

Список литературы

- Harris D. C., Chen T. T. Benjaminite, reinstated as a valid species // *Canad. Miner.* 1975. Vol. 13. P. 402-407.
 Karup-Møller S., Makovicky E. On pavonite, cupropavonite, benjaminite and «oversubstituted» gustavite // *Bul. Miner.* 1979. Vol. 102. P. 351-367.
 Karup-Møller S., Makovicky E. A new member of the pavonite homologous series and its associated minerals from the Alaska Mine, Colorado // *Abstr. 14-th General Meeting IMA, July. 1986. Stanford (USA).* 138.
 Makovicky E., Mumme W. G. The crystal structure of benjaminite, $\text{Cu}_{0.25}\text{Pb}_{0.20}\text{Ag}_{1.15}\text{Bi}_{3.40}\text{S}_6$ // *Canad. Miner.* 1979. Vol. 17. P. 607-618.
 Mumme W. G. A note on occurrence, composition and crystal structures of pavonite homologous series member ⁴P, ⁶P and ⁸P // *Neues Jb. Miner. Monatsh.* 1990. H. 5. S. 193-204.
 Picot P., Johan Z. Atlas des mineraux metalliques. M.B.R.G.M. N 90. 1977. 403 p.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
 минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН
 Москва

Поступила в редакцию
 10 марта 1992 г.