

**L. MEGARSKAJA – D. RYKL**

Institut für Geologie und Geotechnik der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,  
V Holešovičkách 41, CS 182 09, Praha 8

## SULFOANTIMONATE (III) VON DER LOKALITÄT BĂIȚA Sozialistische Republik Rumänien

### KURZFASSUNG

In den Sulfoantimonaten (III) von Lokalität Băița (SRR) ist eine Mineralphase abweichender chemischer Zusammensetzung in Assoziation mit Semseyit und Frebergit festgestellt worden. Es wurde die chemische Formel  $\text{AgSb}_3\text{Pb}_4\text{S}_{10}$  aufgestellt, die Gitterparameter rhombisch,  $a = 18,328$  (7),  $b = 7,862$  (7),  $c = 7,616$  (2) nm $\cdot 10^{-1}$ , die Werte der zwischenebenen Entfernungen und die Mikrohärtigkeit (169 Kp/mm $^2$ ) bestimmt.

### ENLEITUNG

Die Lokalität Băița (Socialistische Republik Rumänien) gehört zu den hydrothermalen Pb-Zn-Lagerstätten. Die hauptsächlich Mineralparagenese ist Pyrit, Zinkblende, Galenit, Kupferkies und Arsenopyrit. Zu den weiteren Mineralien gehört insbesondere das bedeutsame Vorkommen einer ganzen Reihe Sulfoantimonaten (III) (RADEULESCU, DIMITRESCU 1966).

Die studierte Probe aus den Sammlungen des Nationalmuseums Prag, die unter der Bezeichnung Semseyit geführt wird (Inventarnummer 9548) stellt Kristallaggregate dar, die zusammen mit Galenit in einer Quatzgangausfüllung verwachsen waren.

### EXPERIMENTELLES

Der Anschliff wurde zunächst mit Hilfe einiger Elektronenmikroskopie, nach der Methode der Rückstosselektronen (COMPO) studiert. Um die Verteilung der einzelnen Elemente zu bestimmen, wurde die Anschlifffläche in den Röntgenspektrallinien der einzelnen Elemente aufgenommen. Es

wurde festgestellt, dass der Anschliff ein heterogenes System gegenseitig durchwachsender Sulfoantimonaten (III) darstellt, von denen Semseyit, Freibergit und Ag-Pb-Sulfoantimonat (III) abweichender chemischer Zusammensetzung, mit der Arbeitsbezeichnung M5 bezeichnet, identifiziert wurden.

Die überwiegende Phase des kristallinen Aggregats ist Semseyit. In seiner Masse sind kleinere Freibergitrelikte (10–50  $\mu\text{m}$ ). Daneben wurde M5 in Form von Einwachsungen unregelmässiger Form wie auch Form nadelförmiger Kristalle identifiziert. M5 korrodiert Semseyit.

Die relativ grossen Gebiete der einzelnen Mineralphasen sowohl von Semseyit als auch M5 gestatten zur Separation die Anwendung von Diamantbohrmaschinen, und aus dem so separierten Material wurde das Pulver-Debyeogramm aufgestellt (Strahlung  $\text{CuK } \alpha$ ,  $\varnothing$  der Kammer 114,59 mm). Die erhaltenen Versuchswerte zwischenebenen Entfernungen beider Mineralphasen sind mit Programm TREOR (WERNER 1964) inxiert worden. Gleichzeitig sind die Werte für die zwischenebenen Entfernungen präzisiert und die Gitterparameter berechnet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1. und 2. angeführt.

Die Korngrösse von Semseyit und dem verfolgten M5 liessen auch das Messen der Mikrohärtze zu. Benutzt wurde ein Mikrohärtemesser System Hanemann, Modell D-32, Zeiss Jena, appliziert auf Erzmikroskop Neophot 1 (Zeiss Jena). Die Belastung auf die Spitze der Vickerspyramide mit Spitzenwinkel  $22^\circ$  war 15,2 g. Der Durchschnittwert der bestimmten Mikrohärtze für Semseyit war  $198 \text{ Kp/mm}^2$ , was im Einklang mit dem Tabellenwert ist. Für M5 wurde eine Mikrohärtze von  $169 \text{ Kp/mm}^2$  festgestellt, was in das breite Mikrohärtenspektrum für Mineralien verwandter Zusammensetzung passt (UYTENBOGAARDT 1951).

Alle identifizierte Mineralphasen wurden mittels Röntgenmikroanalysator JEOL JXA-50A analysiert. Gewählte Arbeitsbedingungen für das Gerät: Beschleunigungsspannung 20 kV für alle analysierten Elemente, absorbiertes Strom an der Probenoberfläche  $1,8\text{--}3,5 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ , Expositionszeit 10 s. Zur Stabilitätskontrolle wurde jede Messung dreimal wiederholt. Analytische Spektrallinien  $\text{K } \alpha$  für Fe, Cu, S, Zn;  $\text{L} \alpha$  für Sn, Sb, Ag;  $\text{M } \alpha$  für Pb, Bi. Um eventuelle Einflüsse der Heterogenität der untersuchten Stelle zu eliminieren, wurde die Messung an mehreren Körnern der studierten Mineralphasen vorgenommen, bei jedem Korn mindestens an fünf Stellen. Die angeführten Analysen stellen den Durchschnitt aller Messungen dar. Die sogenannte „Geräteverschiebung“ (Drift) wurde durch Einschalten von Standardanalysen nach dem Messen der einzelnen Elementenserien und bei langdauernden Analysen auch während des Messen und durch gehörige Korrektur eliminiert. Die gemessenen Röntgenstrahlungsintensitäten wurden nach der Methode ZAF auf die Konzentration des zugehörigen Elements umgerechnet – die Korrektur wurde mit Hilfe des Programms Sonda Version 03 (JUREK, ŠKVÁRA 1973, ŠKVÁRA 1973) vorgenommen, und zwar mit Computer EC 1035. Die Umrechnung der Analyseergebnisse auf die empirischen Koeffizienten erfolgte ebenfalls mittels Computer Tesla 200 (Megarskaja 1983). In den Tabellen 3, 4 und 5 sind die repräsentativen Ergebnisse von der analytischen Bestimmung der einzelnen Mineralphasen angeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei Semseyit sind die Ergebnisse der chemischen Analyse in gutem Einklang mit dessen theoretischer Zusammensetzung. Ebenso die Werte die zwischenebenen Entfernungen, die Gitterparameter (Tabelle 1), und die Mikrohärtze entsprechen den Tabellenangaben (JCPDS 1968).

Die analysierten Freibergitrelikte zeigen, dass dieses Mineral zu den Tetraedriten mit hohem Silbergehalt gehört. Ausser 5 Mass% Eisen enthält es eine geringe, aber stabile Menge Kupfer. Die Gegenwart von Blei ist nicht festgestellt worden. Die erhaltenen Analysen lassen sich gut auf 13 at.S umrechnen. Wegen der geringen Freibergitmenge konnte weder die röntgenographische Bestimmung vorgenommen noch die Mikrohärtze gemessen werden.

Die chemische Analyse von M5 zeigt, dass diese Mineralphase in ihrer Zusammensetzung dem Fizelyit und Owyheit nahesteht. Im Vergleich mit der theoretischen Zusammensetzung von Fizelyit, die STRUNZ (1982) als

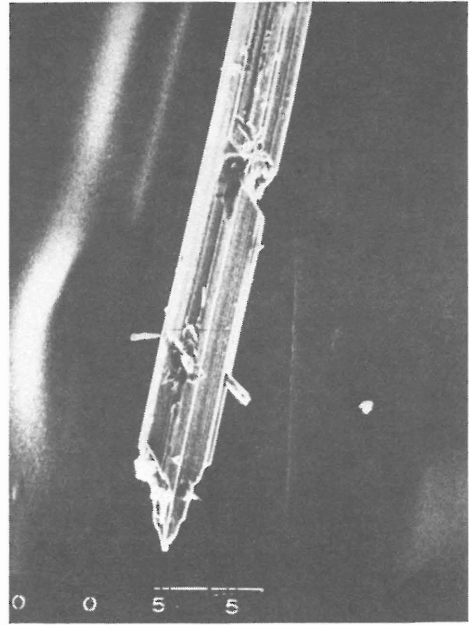
$\text{Ag}_3\text{Pb}_7\text{Sb}_{10}\text{S}_{23,5}$  anführt, hat die beobachtete Phase M5 ein höheres Verhältnis  $\text{Ag}/\text{Sb}$  /1:4 gegenüber 1:3,3 beim fast gleichen Verhältnis  $\text{Pb}/\text{Sb}$ . Die Analyse dieser Mineralphase nähert sich der für Fizelyit von SVĚŠNIKOVA (1972) angeführten Zusammensetzung. Im Vergleich zu dieser enthält sie jedoch mehr Blei. Deshalb wurde für diese Phase die Formel  $\text{AgPb}_3\text{Sb}_4\text{S}_{10}$  vorgeschlagen. Die Werte der zwischenplanaren Abstände und die Gitterparameter unterscheiden sich von den Werten für Owyheeyit und Fizelyit. Am besten kommen diese Unterschiede beim Vergleich der Gitterparameter aller Mineralien zum Ausdruck (Tabelle 6).

Beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung von M5 mit Owyheeyit weist M5 ein höheres Verhältnis  $\text{Ag}/\text{Sb}$  auf. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, ist bei M5 dieses Verhältnis am höchsten. Der relativ hohe Fe-Gehalt (0,5 Masse%) ist gleichmäßig über die gesamte Fläche der beobachteten Mineralkörner des genannten Minerals verteilt.

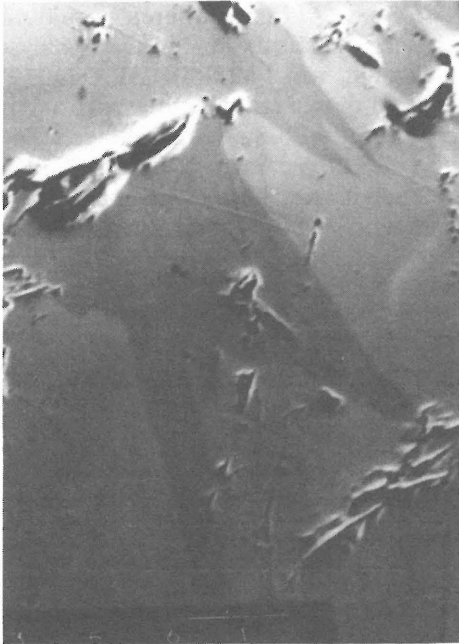
Am besten ist der Chemismus der untersuchten Mineralien aus dem Phasendiagramm des Systems  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  ersichtlich (Bild 6).



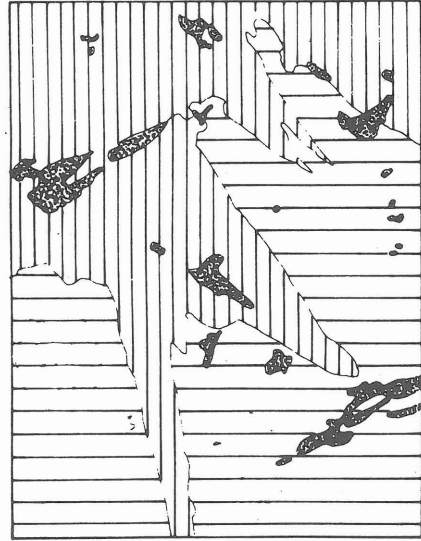
**Bild 1.** Semseyitkristallen im Quarz (SEI, 100x)






**Bild 2.** Semseyitkristalle im Quarz (SEI, 1000x)



**Bild 3.** Nagelförmige Krystallen M5 im Semseyit (COMPO, 300x)

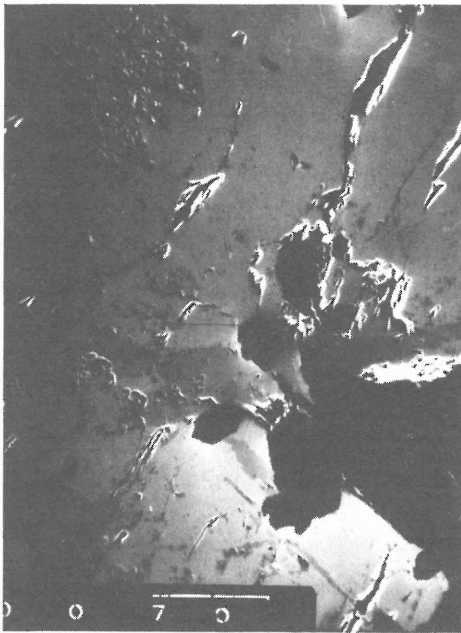


**Bild 3a.** Mineralphase M5 im Semseyit. Mineralienverteilung:

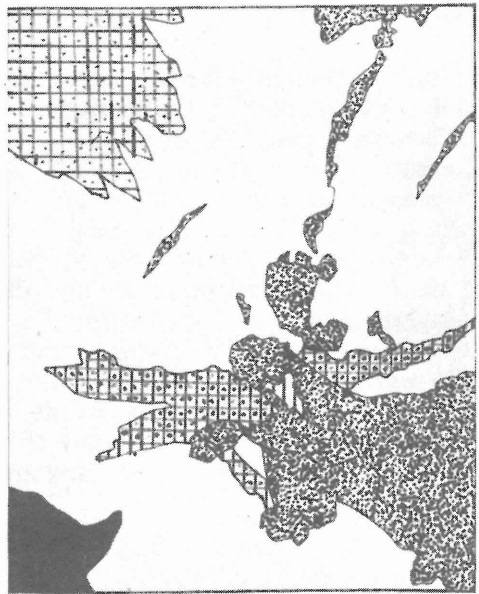
-  M5
-  Quartz
-  Semseyit



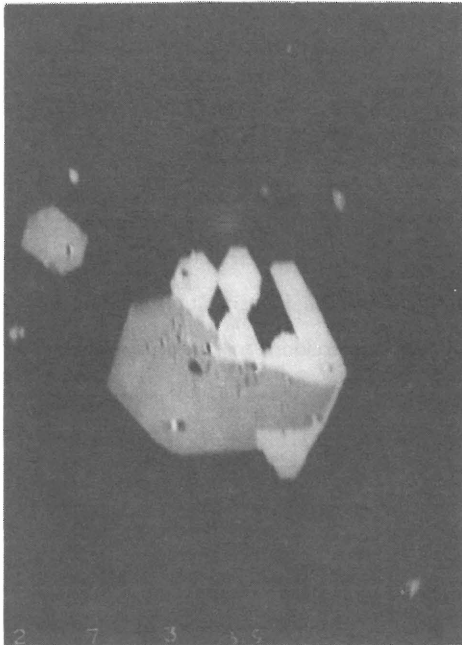
**Bild 3b.** Anschliffoberfläche in der Spektrallinie AgLα aufgenommen (300x).



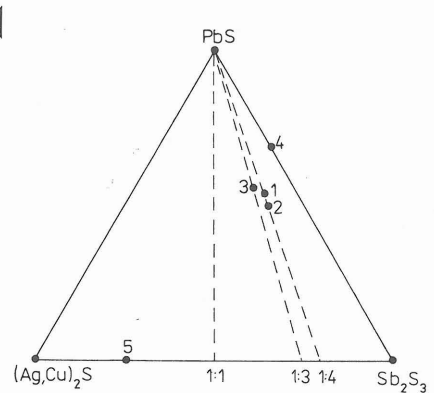
**Bild 4.** Alterer Freibergit und M5 durch Semseyit verdrängt (COMPO, 300x).



**Bild 4a.** Mineralienverteilung in Bild 4.



**Bild 5.** Pyrit (helligere Phase) mit Arsenopyrit durchgewachsen (dunklere Phase).



**Bild 6.** Diagram von einigen Sulfidphasen des Systems  $(\text{Ag, Cu})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

## SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mittels Röntgenmikroanalysator JEOL JXA-50A sind Sulfoantimonate (III) von der Lokalität Baița (SRR) studiert worden. Die Probe stellte eine heterogene Mischung gegenseitig sich durchwachsender dreier sulfidischer Phasen dar: Semseyit, Freibergit und Ag-Pb-Sulfoantimonat (III) abweichender chemischer Zusammensetzung, bezeichnet mit der Arbeitsbezeichnung M5 dar. Bestimmt wurde die chemische Zusammensetzung aller drei beobachteten Phasen. Bei Semseyit und M5 wurde die Mikrohärtigkeit gemessen, die röntgenographische Pulveraufzeichnung bestimmt und die Gitterparameter berechnet. Es wurde festgestellt, dass die Werte für die zwischenebenen Entfernungen und die Gitterparameter von Semseyit gut mit den Tabellenwerten übereinstimmen. Für M5 wurden die Gitterparameter  $a = 18,328$  (7),  $b = 7,826$  (7),  $c = 7,616$  (2) nm  $\cdot 10^{-1}$  festgestellt. M5 wurde als rhombisch interpretiert. Durch die Gitterparameter unterscheidet es sich von ähnlichen Mineralien – Fizelyit und Owyhecit. Für diese Mineralphase wurde die Formel  $\text{AgSb}_3\text{Pb}_4\text{S}_{10}$  vorgeschlagen.

## DANKSAGUNG

Die Autoren danken Herrn Dr. J. Kouřimský, CSc., (Nationalmuseum Prag) für die Gewährung des Studienmaterials, Herrn Dr. L. Dadák und Herrn K. Hloušek (Erzforschungsinstitut Prag) für die Anfertigung des Debyeagramms, Herrn Dr. Z. Weiss, CSc. und Dr. J. Krajčček (VUU Ostrava-Radvanice) für die Vornahme der Berechnungen und Herrn Dr. A. Büml (Erzbergwerk, Příbram) für die Mikrohärtemessungen.

## LITERATUR

- BLÜML, A. (1983): Die Messungen wurden im geochemischen Laboratorium des Erzbergwerkes Příbram vorgenommen.
- JUREK, K., ŠKVÁRA, F. (1973): Kvantitativní rentgenová mikroanalýza silikátů. Silikáty Nr. 3–4.
- MEGARSKAJA, L. (1983): Komplexní sulfoantimonitany. Dissertation, Institut für Geologie und Geotechnik der ČSAV, Praha.
- RADULESCU, D., DIMITRESCU, R. (1966): Mineralogia Topografia a Romania. Ed. Acad. Republ. Soc. Romania.
- STRUNZ, H. (1982): Mineralogische Tabellen 8. Ausg. Acad. Verlag, Leipzig.
- SVĚŠNIKOVA, O. L., BRODAJEV, J. S. (1972): Chimičeskij sostav i klassifikacija sulfoantimonatov svinca i serebra. Tr. miner. muz. A. J. Fersmana, 21, 133.
- ŠKVÁRA, F. (1973): Uspořádání vstupních dat pro program pro výpočet složení vzorku analyzovaného elektronovou mikroskopem. ÚGG ČSAV.
- JCPDS (1968): Selected Powder Diffraction Data of Minerals. Pennsylvania, USA.
- UYTENBOGAART, W. (1951): Tables for Microscopic Determination of Ore Minerals. Princeton Univ. Press, S. 242.
- WERNER, P. (1964): Trial-and-error Computer Methods for the Single Unknown Powder Pattern. Z. Krist. 120, 375–387.

## SULFOANTIMONITANY Z LOKALITY BĀĪŤA (RSR)

Pomocí rentgenového mikroanalyzátoru JEOL JXA-50A byly studovány sulfoantimonitany z lokality Bāĭťa (RLR). Vzorek představoval heterogenní směs vzájemně se prorůstajících tří sulfidických fází: semseyitu, freibergitu a Ag-Pb sulfoantimonitanu odlišného chemického složení, označeného pracovním názvem M5. Bylo stanoveno chemické složení všech tří sledovaných fází. U semseyitu a M5 byla změněna mikrotvrdost, stanoven rentgenový difrakční záznam a vypočteny mřížkové parametry. Bylo zjištěno, že hodnoty mezivířkových vzdáleností i mřížkové parametry semseyitu jsou v dobré shodě s hodnotami tabelovanými. Pro M5 byly zjištěny mřížkové parametry:  $a = 18,328$  (7),  $b = 7,826$  (7),  $c = 7,616$  (2) nm  $\cdot 10^{-1}$ . M5 byl interpretován jako rhombický. Těmito mřížkovými parametry se liší od podobných minerálů – fizelyitu a owyheeu. Pro tuto minerální fázi byl navržen vzorec  $\text{AgPb}_4\text{Sb}_3\text{S}_{10}$ .

Tabelle 1. d – Werte und Gitterparameter von Semseyit (nm  $\cdot 10^{-1}$ )

h	k	l	d gemessen	d berechnet	I/I <sub>0</sub>
1	2	6	3,74003	3,63276	5
-4	1	2	3,28003	3,19904	10
-3	2	9	2,95001	2,89104	8
-4	1	9	2,85001	2,79799	1
4	2	2	2,70001	2,65638	6
-5	2	3	2,46001	2,42568	1
1	2	13	2,25001	2,22351	4
-3	1	16	2,14001	2,11800	3
4	2	9	2,03000	2,01117	1
0	6	4	1,89501	1,87887	2
-7	1	0	1,82100	1,80754	1
5	3	9	1,69800	1,68647	2
0	7	4	1,63100	1,62118	1
6	3	0	1,57500	1,56612	1
-1	7	11	1,47500	1,46780	1

Gitterparameter (nm  $\cdot 10^{-1}$ )

gemessen

a = 13,39  $\pm$  0,18b = 11,56  $\pm$  0,07c = 35,23  $\pm$  0,50Elementarzellenvolumen V = 5219,48  $\pm$  163 (nm  $\cdot 10^{-1}$ )<sup>3</sup>

tabelliert (JCPDS 1968)

a = 13,64

b = 11,96

c = 34,46

**Tabelle 2. d – Werte und Gitterparameter von Ag-Pb-Sulfoantimonat (III) M5 (nm . 10<sup>-1</sup>)**

h	k	l	d gemessen	d berechnet	I/I <sub>0</sub>
1	2	0	3,83000	3,82674	5
1	0	2	3,73000	3,72827	3
0	1	2	3,42600	3,42407	3
1	2	1		3,41934	
5	0	1	3,30000	3,30294	8
3	2	0		3,25369	
2	2	1	3,25400	3,25369	10
3	2	1	3,01700	3,02414	3
4	1	2	2,74600	2,74283	5
0	3	1	2,46800	2,46789	2
4	1	3	2,24300	2,24567	3
7	0	2	2,16000	2,15749	4
9	1	1	1,91000	1,90793	8
1	3	3	1,81042	1,80989	8
3	0	3	1,70000	1,70080	5
6	1	4	1,58200	1,58241	2
1	1	5	1,49000	1,49015	2
5	5	0	1,44000	1,43946	6
8	1	4		1,43332	
12	2	1	1,39800	1,39860	6
9	3	3	1,35700	1,35675	5
5	2	5	1,32400	1,32364	5
4	5	3	1,28000	1,27932	4
14	2	0	1,24200	1,24151	4
2	1	6		1,24137	

Gitterparameter (nm . 10<sup>-1</sup>)

a = 18,328 ± 0,007

b = 7,826 ± 0,007

c = 7,616 ± 0,002

Elementarzelle Volumen V = 1093 ± 1,7 nm . 10<sup>-1</sup>)<sup>3</sup>

**Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung von Semseyit**

	1	2	3	4	5	6
Ag	0,19	0,19	0,0018	0,06	0,06	
Pb	53,45	53,22	0,2569	9,26	9,12	53,10
Sb	28,03	27,91	0,2292	8,25	8,14	27,73
S	18,76	18,68	0,5826	21,00	20,68	19,17
Σ	100,43	100,00			38,00	100,00

Ideale Formel Pb<sub>9</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>21</sub>



**Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung von Freibergit**

	1	2	3	4	5	6
Zn	0,31	0,32	0,0048	0,08	0,09	
Fe	5,56	5,65	0,1012	1,78	1,89	
Cu	21,11	21,47	0,3378	5,94	6,30	
Ag	21,29	21,65	0,2007	3,53	3,75	
Sb	26,75	27,20	0,2234	3,93	4,17	
S	23,32	23,71	0,7396	13,00	13,80	
Σ	98,34	100,00			30,00	

Ideale Formel (Zn, Fe)<sub>2</sub> (Cu, Ag)<sub>10</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>

**Tabelle 5. Chemische Zusammensetzung von Sulfoantimonat (III) Ag-Pb M5**

	1	2	3	4	5	6
Fe	0,75	0,75	0,0134	0,21	0,20	7,09
Ag	6,63	6,63	0,0615	0,94	0,93	7,09
Pb	38,54	38,56	0,1861	2,84	2,82	40,86
Sb	33,06	33,08	0,2717	4,15	4,12	32,02
S	20,97	20,98	0,6543	10,00	9,92	20,03
Σ	99,95	100,00			18,00	100,00

Ideale Formel AbPb<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>10</sub>

Bedeutung der einzelnen Spalten in den Tabellen 3, 4, 5

1 – Masse %

2 – Masse % (Umrechnung auf 100%)

3 – Atomquotienten

4 – Atomzahl auf der Basis der Schwefelatomzahl

5 – Atomzahl auf der Basis der Gesamtatomzahl

6 – theoretische Zusammensetzung

**Tabelle 6. Ag-Pb Sulfoantimonates mit ähnlicher Zusammensetzung**

Mineral	Chemische Formel	Verhältnis		Gitterparameter (nm · 10 <sup>-1</sup> )		
		Ag/Sb	Pb/Sb	a	b	c
Ag-Pb Sulfoantimonat	AbPb <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	1:4	1:1,33	18,33	7,83	7,62
Fizelyit	Ag <sub>3</sub> Pb <sub>7</sub> Sb <sub>10</sub> 2 <sub>23,5</sub>	1:3,33	1:1,42	13,19	19,23	8,72*)
Ovycheit	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>15</sub>	1:3	1:1,2	22,82	27,20	8,19*)

\*) tabellierte Werte (STRUNZ 1982)