

*А.А.Годовиков*

---

ВИСМУТОВЫЕ  
СУЛЬФОСОЛИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

*А. А. Годовиков*

---

# ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ

ОСОБЕННОСТИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА,  
СИНТЕЗ, КЛАССИФИКАЦИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА

1972

505

А. А. Годовиков. **Висмутовые сульфосоли.** М., изд-во «Наука», 1972 г.

В работе на основе большого фактического материала с использованием известных и новых экспериментальных данных рассматриваются особенности химического состава, принцип систематики и условия образования висмутовых сульфосолей. Обсуждаются общие вопросы систематики минералов, изо-морфизма, использования экспериментальных данных для интерпретации природных процессов.

Ответственный редактор  
академик В. С. СОБОЛЕВ



## ПРЕДИСЛОВИЕ

К классу сульфосолей в настоящее время относят до 120 минеральных видов, среди которых висмутовые сульфосоли составляют не менее четверти. Число известных сульфосолей непрерывно растет как за счет открытия новых минералов, так и в результате синтеза новых соединений. Многие из сульфосолей, несмотря на отсутствие крупных скоплений, широко распространены в природе. Поэтому знание их состава и условий образования необходимо для понимания форм нахождения отдельных элементов в природе и прежде всего висмута, приобретающего все большее значение для народного хозяйства. Некоторые из сульфосолей являются основными компонентами руд не только Bi, но также Ag, Tl, Hg, иногда Cu. Они же главные носители серебра, например, в галените и основные компоненты твердых растворов, в виде которых рассеиваются Ag, Bi, Tl (твердые растворы типа  $\text{AgBiS}_2\text{—PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{—PbS}$ ,  $\text{AgSbS}_2\text{—PbS}$ , часто являющиеся основными промышленными источниками Ag и Bi).

Наконец, сульфосоли обладают специфическими полупроводниковыми, оптическими и электрооптическими свойствами, дающими возможность использовать их в специальных устройствах в качестве полупроводников, для гетеродинного преобразования лазерного излучения, в новых элементах электронно-вычислительных машин и т. д. Все это определяет большое внимание к синтезу сульфосолей и выращиванию их монокристаллов, проявляемое в последнее время во многих странах.

Большое значение рассматриваемых вопросов для современной минералогии и геохимии нашло отражение в том, что в программе очередного XXIV Международного геологического конгресса в Канаде темы по геохимии висмута и синтезу сульфидов и сульфосолей вошли в число основных (Congress Geologique International, 1969).

В то же время до сих пор взгляды на химический состав сульфосолей, их число, номенклатуру и место среди других минералов, границы и условия проявления изоморфных замещений в них весьма противоречивы. Так, одни авторы склонны допускать существование практически неограниченного числа висмутовых сульфосолей, считая, что они связаны непрерывными переходами в своем составе, другие, наоборот, полагают, что основная масса их является смесями ограниченного числа минералов. Одни исследователи рассматривают сульфосоли в качестве сложных сульфидов, относя отдельных их представителей в системати-

ке минералов к тем или иным группам сульфидных минералов, например, в зависимости от отношения  $Me : S$ , где  $Me = Cu, Ag, Pb, As, Sb, Bi$  и т. д., другие, наоборот, выделяют сульфосоли в самостоятельный класс минералов, находя для этого не только химические, но и структурные обоснования. Слабо исследованы вопросы условий образования различных сульфосолей, особенно с применением экспериментальных методов, а имеющиеся данные разрозненны.

Плохая изученность сульфосолей и их возрастающее значение для минералогии и современных отраслей техники привлекли внимание автора около 12 лет назад, определив характер использованного для их изучения материала.

Первоначально изучение проводилось в ИМГРЭ АН СССР, где наряду с рассмотрением особенностей химического состава природных сульфосолей проводились систематические исследования по их синтезу. С этой целью изучались системы  $PbS - PbSe$ ,  $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ ,  $PbS - Bi_2S_3$ ,  $PbSe - Bi_2Se_3$  и были начаты работы по системе  $PbS - PbSe - Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ .

В более широких масштабах эти исследования были продолжены в Институте геологии и геофизики СО АН СССР. Здесь работы по пирометаллургии и физико-химическому изучению систем  $Bi - Se$ ,  $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ ,  $Bi - Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ ,  $PbSe - Bi_2Se_3$  и других стали сочетаться с изучением тех же систем в гидротермальных условиях. В последнее время в круг исследований включены системы:  $AgBiS_2 - PbS$ ,  $Cu_2S - Bi_2S_3$ ,  $Cu_2S - PbS - Bi_2S_3$ ,  $Ag_2S - PbS - Bi_2S_3$ ,  $PbS - Sb_2S_3$ ,  $PbS - Bi_2S_3 - Sb_2S_3$ ,  $AgSbS_2 - PbS$ ,  $Cu_2S - Sb_2S_3 - S$ ,  $Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3$ ,  $Cu_2S - As_2S_3 - S$ .

В настоящее время известно большое число работ других исследователей как по синтезу сульфосолей, так и по изучению природных минералов. Все это дает возможность по-новому подойти прежде всего к составу висмутовых сульфосолей, систематике, некоторым вопросам их образования в природе.

Предлагаемая вниманию читателей работа состоит из пяти частей и заключения.

В части I рассмотрены особенности состава висмутовых сульфосолей по данным их химических анализов. Для этого заново по единой системе на формулы пересчитано 268 известных химических анализов, что позволяет установить частоту встречаемости отдельных висмутовых сульфосолей в природе, выяснить наиболее обычные для них «радикалы», отношения между отдельными элементами и т. п. вопросы. Отмечено, что наряду с многократно повторяющимися формулами существуют варианты формул, относящиеся к недостаточно надежному по однородности материалу: бурсаит  $Pb_5Bi_4S_{11}$ , виттит  $Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$ , сульфосоль  $Pb_3Bi_4S_9$ , чивиаит  $Pb_2Bi_6S_{11}$ , клапротит  $Cu_6Bi_4S_9(?)$ , аргентоайкинит  $Ag_2Pb_2Bi_2S_6$ , аргентобисмутит  $Ag_6Bi_8S_{15}$ , сульфосоль  $Cu_5AgBi_8S_{15}$ , сульфосоль  $Cu_{14}Pb_{14}(Bi_6S_{16})_3$ , сульфосоль  $Cu_4Pb_4(Bi_2S_5)_3$ , сульфосоль  $Cu_2Pb_2Bi_{16}S_{27}$ , сульфосоль  $Cu_2Pb_2(Bi_8S_{13})_3$ , сульфосоль  $Cu_{16}Pb_{13}(Bi_6S_{16})_3$ , сульфосоль  $Cu_4Pb_3Bi_{14}S_{26}$ , сульфосоль  $Cu_6Pb_3(Bi_{10}S_{18})_2$ , сульфосоль  $Cu_2PbBi_{14}S_{23}$ , сульфосоль  $Cu_{18}Pb_5(Bi_6S_{16})_2$ , сульфосоль  $Ag_2Pb_{11}Bi_2S_{15}(?)$ , сульфосоль  $Ag_2Pb_5Bi_2S_9(?)$ , сульфосоль  $Ag_6Pb_{10}Bi_4S_{19}(?)$ , сульфосоль  $Ag_2Pb_2Bi_2S_6$

(?), сульфосоли  $\text{Ag}_6\text{PbBi}_6\text{S}_{13}$  (?), сульфосоли  $\text{Ag}_2\text{Pb}_3(\text{Bi}_2\text{S}_5)_2$  (?), сульфосоли  $\text{Ag}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$  (?), сульфосоли  $\text{Ag}_2\text{Pb}_8(\text{Bi}_2\text{S}_6)_3$  (?), сульфосоли  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{12}\text{Bi}_{12}\text{S}_{31}$ , сульфосоли  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{16}\text{Bi}_{16}\text{S}_{41}$ , сульфосоли  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{24}\text{Bi}_{16}\text{S}_{49}$ , сульфосоли  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_8(\text{Bi}_{10}\text{S}_{19})_3$  или  $\text{Cu}_6\text{Ag}_2\text{Pb}_8(\text{Bi}_{10}\text{S}_{19})_3$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_5\text{Bi}_{10}\text{S}_{23}$  или  $\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Bi}_{10}\text{S}_{23}$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{18}\text{Pb}_{15}(\text{Bi}_8\text{S}_{15})_8$ , бисмутадиафорит  $(\text{Ag}, \text{Cu})_6\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{S}_{16}$  или  $\text{Ag}_{14}\text{Cu}_4\text{Pb}_{12}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ , аляскаит  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Pb}_5(\text{Bi}_{14}\text{S}_{26})_2$  или  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_6\text{S}_{11}$  (?), сульфосоли  $(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{PbBi}_{10}\text{S}_{18}$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{14}\text{Pb}_3(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_5$ , сульфосоли  $(\text{Ag}, \text{Cu})_6\text{Pb}(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_2$ , сульфосоли  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4(\text{Bi}_6\text{Si}_{11})_3$ , сульфосоли  $\text{Cu}_{18}\text{Pb}_5(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_2$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag}_4+\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_5(\text{Bi}_2\text{S}_5)_4$ , сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_{10}(\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{14})_3$  сульфосоли  $\text{Fe}(\text{Cu}_{1,8}\text{Ag}_{0,2})_2\text{Pb}_{10}\text{Sb}_2\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{24}$  или  $(\text{Cu}_{1,5}\text{Ag}_{0,5})_2\text{Pb}_5\text{SbBi}_3(\text{S}, \text{Se})_{12}$ , сульфосоли  $\text{Fe}_2\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Pb}_{14}\text{Bi}_2[(\text{Sb}_{0,9}\cdot\text{Bi}_{1,1})_2\text{S}_6]_7\text{S}$  (?), гиссенит  $\text{Pb}_5(\text{Sb}_{0,80}\text{Bi}_{3,20})_4\text{S}_{11}$  (?), сульфосоли  $\text{Pb}_5(\text{Sb}_{1,80}\text{Bi}_{2,20})_4\text{S}_{11}$ .

В части 2 определяется место, занимаемое висмутовыми сульфосолями среди остальных минералов этого класса. Для этого использовано 799 химических анализов мышьяковых, сурьмяных и мышьяково-сурьмяных сульфосолов. Полученные данные сопоставлены с теми, которые были изложены в части 1, что дает возможность выяснить общие особенности химического состава висмутовых, сурьмяных и мышьяковых сульфосолов.

В части 3 на основе известных кристаллохимических и рентгеноструктурных данных обосновывается ряд сделанных ранее выводов о роли радикалов в сульфосолях и основных закономерностях изоморфизма.

Часть 4 представляет собой сводку всех имеющихся экспериментальных данных по висмутовым сульфосолям и смежным системам, многие из которых исследовались при участии или под руководством автора. Анализ этих данных позволил выяснить, какие сульфосоли и при каких условиях могут быть синтезированы, наметить общий подход к сопоставлению экспериментальных результатов друг с другом и с природным материалом. Приведенные данные по свойствам синтетических сульфосолов могут использоваться и при диагностике минералов.

В части 5 рассмотрены особенности химического состава природных висмутовых сульфосолов и некоторых близких к ним по составу и парагенезису минералов на основе имеющихся экспериментальных данных; намечены возможности использования отдельных минералов как геотермометров; обсуждается влияние давления на устойчивость висмутовых сульфосолов.

Все изложенные факты лежат в основе заключения, касающегося состава и классификации не только висмутовых сульфосолов, но и близких к ним сурьмяных и мышьяковых сульфосолов и некоторых общих вопросов состава сульфосолов, изоморфизма, условий их образования, подхода к дискредитации минералов.

Работа представляет первое монографическое обобщение подобного рода. Ее выполнение было бы невозможно без содействия коллектива сотрудников Отдела экспериментальной минералогии и петрографии Института геологии и геофизики СО АН СССР, участвовавших в поста-

новке и проведении многих экспериментов, изучении природного материала, в подготовке рукописи, ее обсуждении, за что автор им искренне благодарен. В этом отношении необходимо отметить помощь В. И. Богдановой, В. А. Бочкаревой, Л. А. Годовиковой, Н. А. Ильяшевой, В. А. Кляхина, Г. Р. Колонина, К. В. Кочетковой, Г. Н. Кузнецова, Г. И. Марьенкиной, С. Н. Ненашевой, А. Б. Птицына и Ж. Н. Федоровой. В процессе работы автор многократно обсуждал различные вопросы с М. С. Сахаровой. Работа обсуждалась также с Г. П. Барсановым, Д. П. Григорьевым, А. Ю. Малевским, Э. Ф. Минцером, И. Я. Некрасовым, Л. Н. Овчинниковым, Д. О. Онтоевым, А. С. Поваренных, Г. Л. Поспеловым, Т. Н. Шадлун, В. В. Щербиной; сделавшими ряд ценных критических замечаний. Всем этим товарищам автор глубоко признателен.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ И ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ С НИМИ МИНЕРАЛОВ

### ВВЕДЕНИЕ

О составе висмутовых сульфосолей и близких к ним минералов можно судить по известным химическим анализам, число которых достаточно велико. Так, только для висмутовых сульфосолей удалось обнаружить 268 химических анализов. К сожалению, многие из них выполнены давно, когда не имелось возможности подтвердить однородность использованного материала минераграфически или рентгенографически. В большинстве случаев материал опубликованных анализов не содержит и другие признаки, которые можно было бы положить в основу выделения групп анализов различной степени достоверности. Для этого можно использовать лишь сумму компонентов.

Следует иметь в виду, что содержания больших количеств (30—60 вес.%) основных элементов — Pb, Bi, Sb — обычно определяются с точностью до  $\pm 0,5$  вес.%. Подобная величина была получена В. И. Богдановой при сопоставлении результатов определения разными методами указанных компонентов в природных сульфосолях. Точность определения содержаний Sb до 10 вес.%, по ее же данным, составляет  $\pm 0,3$  вес.%, серы (15—17 вес.%) — до  $\pm 0,3$  вес.%, меди и серебра —  $\pm 0,1$  вес.%. Кроме того, висмутовые сульфосоли часто загрязнены вторичными продуктами или жильными минералами, которые невозможно окончательно отделить. Поэтому при отсутствии определений  $O_2$  и  $CO_2$ , как это обычно имеет место, сумма анализа также будет занижена.

В связи с этим были приняты следующие группы достоверности анализов по сумме:

A —	сумма находится в пределах	99—100, 75%;
B —	»       »       »	98—99 и 100,75—101,25%;
C —	»       »       »	97—98 и 101,25—101,50%;
D —	»       »       »	<97 или >101,50%.

Все рентгенохимические анализы, выполненные с применением микрозонда, отнесены к группе A.

Исследование сульфосолей Устарасайского (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1970), Кара-Обинского (Годовиков, Барановский, Сендерова, 1965) и Сохондинского (Годовиков, Кочеткова, 1972) месторождений показало, что в висмутовых сульфосолях не только часто развиваются различные вторичные продукты (окислы, основные карбонаты висмута), но и обычны чрезвычайно мелкозернистые включения самородного висмута, что неоднократно отмечалось и другими авторами (Шорт, 1934; Сахарова, 1955; Рамдор, 1962). Вторичные минералы и примеси самородного висмута являются основной причиной отклонения анализов висмутовых сульфосолей от стехиометрии (появления «избыт-

ка» катионов при пересчете). Поэтому во всех подобных случаях окончательный пересчет на формулу проводился после вычитания избыточного против стехиометрии количества висмута (в виде самородного) и отклонение от стехиометрии не учитывалось при отнесении анализа к той или иной группе по достоверности<sup>1</sup>.

Иной подход использовался к рентгенохимическим анализам. Учитывая, что этим путем анализируются очень небольшие образцы, однородность которых тщательно проверяется, и то, что точность рентгенохимического определения тяжелых элементов (Pb, Bi, Ag, Cu) значительно превышает точность определения серы, «избыток» висмута в этом случае не вычитался, даже если при расчете и выявлялся недостаток серы.

Анализы были пересчитаны на формулы по единой схеме после вычитания не только избыточного висмута, но и отмечавшихся при описании механических примесей. За основу пересчета брался «радикал»<sup>2</sup> сульфосоли при условии, что коэффициент при символе полуметалла всегда выражался четной цифрой. Это облегчает первоначальное сопоставление формул отдельных минералов.

Полученные после пересчета анализов формулы, с учетом данных по точности определения компонентов, по степени отклонения формульных коэффициентов от идеальных величин делятся на четыре категории:

a —	отклонение на 1 ф. е. любого элемента не превышает	0,05;
b —	»	»
v —	»	» 0,05—0,1;
z —	»	» 0,1—0,15;
		>0,15.

Сопоставление полученных результатов выявляет наиболее характерные формулы, повторяющиеся многократно, для большего числа анализированных образцов. Очевидно, именно они должны рассматриваться как наиболее типичные для висмутовых сульфосолей и использоваться для выделения минеральных видов. Наряду с этим появляются единичные варианты формул, относящиеся иногда к материалу, недостаточно надежному по своей однородности (выше подобные формулы перечислены). Они отвечают в большинстве редким и возможным минеральным видам, окончательное подтверждение которых требует дополнительного изучения. Однако игнорировать эти формулы нельзя, тем более, что, как показано ниже, некоторые из них уже получают признание в настоящее время (см. описание нафилдита, тинтинаита).

Сульфосоли висмута в природе не только генетически связаны друг с другом, но часто находятся в тесной ассоциации с некоторыми самородными элементами и сульфидами, особенно такими, как самородный висмут, галенит, висмутин. Определенный интерес, с рассматриваемой точки зрения, имеют сульфиды меди, серебра, селениды и субселениды висмута. Поэтому, говоря о химических особенностях природных сульфосолей, кратко приходится касаться и указанных минералов, тем более, что фазы, аналогичные им, появляются и при экспериментальном изучении соответствующих систем.

В связи с изложенным ниже сначала приведены краткие сведения по самородным элементам и простым сульфидам, тесно связанным с вис-

<sup>1</sup> Таким путем теряется информация о возможности существования в природе сульфосолей, отклоняющихся по составу от стехиометрии, например, типа субсоединений висмута — икунолита и лайтакариита. Однако подобный подход представляется оправданным, поскольку «избыток» катионов при пересчете наиболее характерен для висмутовых сульфосолей по сравнению с сурьмяными и мышьяковыми, что легче всего объяснить примесями самородного висмута или вторичных висмутовых минералов. Кроме того, субсоединения висмута в природе (за исключением теллуридов) очень редки, и в этом случае большой ошибки сделано не будет.

<sup>2</sup> Понятие «радикал» здесь и далее используется условно, скорее как синоним «сульфосольного остатка» без какого-либо кристаллохимического значения, которое уточняется лишь в части 3 данной работы.

мутовыми сульфосолями; затем идут однометалльные и многометалльные висмутовые сульфосоли. Последовательность их рассмотрения определяется распространенностью соответствующих сульфосолей в природе (в случае однометалльных) или этим признаком наряду с постепенным усложнением состава. Поэтому висмутовые сульфосоли меди, серебра и свинца завершают данный раздел, хотя распространены они шире, например, сульфосолей серебра и свинца.

### САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И СУЛЬФИДЫ

В ассоциации с сульфосолями висмута из самородных элементов наиболее обычен самородный висмут; редко встречается самородное серебро. Число химических анализов этих минералов, особенно из ассоциаций с висмутовыми сульфосолями, крайне мало. Судя по имеющимся данным (Минералы, 1960), они достаточно чисты и не представляют особого интереса в рассматриваемом отношении.

Среди сульфидов (и селенидов) элементов, входящих в состав висмутовых сульфосолей, в природе известны  $\text{Ag}_2\text{S}$  (аргентит и акантит),  $\text{AgCuS}$  (штрмейерит),  $\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{S}_5$  (макинстрит; см. Skinner et al., 1966),  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  (ялпаит),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (халькозин),  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$  (джурлеит),  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  (аналит; см. Morimoto et al., 1969),  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  (дигенит),  $\text{CuS}$  (ковеллин),  $\text{PbS}$  (галенит),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (висмутин),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (гуанахуатит),  $\text{Bi}_4\text{S}_3$  (икунолит),  $\text{Bi}_4\text{Se}_3$  (лайтакариит). Из них определеннй интерес, с точки зрения особенностей состава или генетической связи с висмутовыми сульфосолями, имеют  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Se}_3$ , которые и рассматриваются ниже в указанной последовательности.

$\text{Ag}_2\text{S}$  известен в природе в виде двух полиморфных модификаций: низкотемпературной моноклинной — акантита и высокотемпературной кубической — аргентита. В химическом отношении оба минерала, как правило, достаточно чисты, и нет необходимости в дополнительных комментариях.

$\text{Cu}_2\text{S}$  известен в качестве минерала халькозина. Его анализы не имеют особо интересных черт, и, в частности, в них не отмечается высокое содержание висмута. Это скорее всего связано с низкотемпературными условиями образования халькозина, главным образом в качестве вторичного продукта зон окисления рудных месторождений. Висмутистый халькозин встречается редко (Рамдор, 1962), причем химические анализы его отсутствуют.

$\text{PbS}$  (галенит) является одним из наиболее распространенных природных сульфидов и наиболее характерным минералом парагенетических ассоциаций, содержащих висмутовые сульфосоли. К настоящему времени известно большое число химических анализов галенита, устанавливающих примеси Ag, Bi, Sb, Cu, Fe, Zn и ряда других элементов. Все это заставляет уделить рассмотрению его химического состава значительно больше внимания (Годовиков, 1965<sub>1,2</sub>, 1966<sub>2</sub>; Godowikow, 1967). Не касаясь пока природы примесей в галените, укажем, что наиболее часто встречаются (в порядке уменьшения роли): Ag, Fe, Sb, Zn, Bi, Cu, остальные элементы — Au, As, Se, Te — обнаружены значительно меньшим числом анализов. Последнее не исключает того, что роль некоторых из них более значительна, так как во многих анализах большинство указанных элементов не определялось. Это, в первую очередь, может относиться, очевидно, к селену и теллуру (известны содержания селена<sup>1</sup>

<sup>1</sup> В работе П. Рамдора (1962) имеется указание, что известны случаи содержания до 18% селена в галените. Это вполне вероятно, если учесть работы Р. Колмена (Coleman, 1959) и К. Хайера (Heiger, 1953), доказавших для природных образований существование непрерывного перехода от  $\text{PbS}$  до  $\text{PbSe}$ . Более того, предельное содер-

до 1,23%, ан. [291]<sup>1</sup>; теллура — 0,45%, ан. [163]). Кроме того, в небольшом числе анализов установлены незначительные примеси кобальта, кадмия и вольфрама, которые не характерны для галенита.

Максимальных содержаний из примесей, если исключить из рассмотрения цинк, являющийся результатом загрязнения галенита сфалеритом, достигают висмут — до 12,14% и серебро — до 6,40% (ан. [150]).

С рассматриваемых позиций наиболее интересны примеси к галениту серебра, висмута и сурьмы. Характер примесей серебра и висмута к галениту обсуждался неоднократно. Так, многие исследователи (Chapman, Stevens, 1933; Ramdohr, 1938; Leutwein, Herrmann, 1954; Онтюев и др., 1960) считают, что эти элементы входят в состав галенита в виде  $\text{AgBiS}_2$  с образованием твердого раствора, который при низких температурах распадается с выделением матильдита (шапбахита).

Подобные представления подтверждаются линейной корреляцией между содержанием серебра и висмута в природном галените (в виде  $\text{AgBiS}_2$ ) и его параметрами решетки (Leutwein, Herrmann, 1954; Онтюев и др., 1960).

Некоторые исследователи, допуская возможность существования изоморфных смесей  $\text{AgBiS}_2$  в  $\text{PbS}$ , указывают на то, что в большинстве анализов галенита имеются отклонения от необходимых пропорций  $\text{Ag}$  и  $\text{Bi}$ . При этом особое внимание уделяется повышенному количеству висмута и появлению октаэдрической отдельности<sup>2</sup> в галените.

Так, например, Е. Вальстром (Wahlstrom, 1937), отмечая октаэдрическую отдельность в серебро-висмутовом галените, указывал, что соотношение примесей серебра и висмута в нем не соответствует соединению  $\text{AgBiS}_2$  (см. ан. [163], [165]). Поэтому он склонен был рассматривать появление октаэдрической отдельности как результат динамометаморфизма, тем более, что она исчезла при отжиге.

Преобладание серебра над висмутом против формулы  $\text{AgBiS}_2$  отмечал Тишендорф (Tischendorf, 1955). О. Ваасьоки (Vaasjoki, 1956) считал изоморфизм  $\text{AgBiS}_2$ — $\text{PbS}$  маловероятным. На связь октаэдрической отдельности с химической примесью в галените висмута указывали И. Офтедаль (Ofstedal, 1943), Ф. В. Чухров (1944), Л. Н. Хетчиков (1958) и другие исследователи, занимавшиеся изучением характера примеси серебра и висмута к галениту. Офтедаль показал, что октаэдрическая отдельность появляется только в галенитах, в которых содержание висмута превышает его количество, необходимое для образования соединения  $\text{AgBiS}_2$ . Он допускал при этом возможность непосредственного изоморфного замещения свинца на висмут.

Ф. В. Чухров, изучая галенит Акчагыльского месторождения, пришел к выводу, что октаэдрическая отдельность его связана с примесью висмута в виде мельчайших включений висмутитина по плоскостям (111). В приводимом им анализе содержание серебра не указано. Однако в опубликованных позднее химических анализах акчагыльского галенита (Нестерова, 1958) указываются серебро в количествах 0,37 и 0,21% (ан. [158], [166]) и висмут — 3,45 и 1,96% соответственно. Таким образом, серебро, очевидно, могло содержаться и в образце галенита, описанном Ф. В. Чухровым, но просто не было определено. Однако если такое предположение и справедливо, в образцах из Акчагыла содержание висмута значительно превышает то, которое необходимо для соединения  $\text{AgBiS}_2$ .

Все достоверные анализы галенита по примесям серебра и висмута

---

жание селена, по-видимому, в этом случае должно отвечать теоретическому содержанию его в  $\text{PbSe}$ , т. е. 27,7%.

<sup>1</sup> Здесь и далее нумерация в квадратных скобках отвечает нумерации анализов, принятой автором ранее (Годовиков, 1965).

<sup>2</sup> Октаэдрическая отдельность висмутсодержащего галенита была отмечена еще А. Брауном (Braun, 1881).

Таблица 1

Средние арифметические содержания основных элементов ( $\bar{x}$ ) и средние квадратичные отклонения ( $\sigma$ ) для галенитов, содержащих одновременно примеси висмута и серебра (в вес. %)

Группа	Число анализов*	Pb		Ag		Bi	
		$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
1. Высокие содержания висмута и серебра . . . . .	5	77,27	7,35	2,52	2,00	5,22	3,84
2. Высокое содержание висмута, значительное содержание серебра; висмут резко преобладает над серебром . . . . .	4	83,65	1,45	0,26	0,14	1,60	1,09
3. Низкие содержания висмута и серебра . . . . .	9	85,88	1,67	0,06	0,22	0,02	0,02

Включены лишь наиболее достоверные анализы (Годовиков, 1965).

можно разбить на несколько групп (табл. 1), имеющих генетическое значение.

К первой группе относятся анализы галенита с высоким содержанием одновременно серебра и висмута. Сюда попали образцы из высокотемпературных вольфрамовых месторождений (Букука, Баевка) и условно анализ образца из месторождения Ледвилл, для которого генезис иной, но содержание серебра и висмута максимальное. Таких анализов оказалось только пять. В них среднее арифметическое содержание серебра составляет 2,52% ( $\sigma=2,00\%$ ), а висмута—5,22% ( $\sigma=3,84\%$ ). Для анализов первой группы примеси серебра и висмута находятся в количествах, практически отвечающих соединению  $\text{AgBiS}_2$ . Если учесть оптическую однородность этих образцов (Онтоев и др., 1960), то, очевидно, придется согласиться с существованием здесь твердых растворов  $\text{AgBiS}_2$  в  $\text{PbS}$ , что подтверждено также и рентгенографически. Содержание висмута и серебра в галенитах этой группы может быть определено по уравнениям:  $\text{Ag}=0,51 \text{ Bi}-0,14$  и  $\text{Bi}=1,90\text{Ag}+0,43$ . В них символами Ag и Bi обозначены весовые проценты соответствующих элементов.

Из приведенных уравнений следует, что даже в галенитах этой группы в содержаниях Ag и Bi нет полного соответствия с формулой  $\text{AgBiS}_2$ . В них, как правило, висмута несколько больше.

Ко второй группе относятся анализы (ан. [158], [162], [163], [166], [167], [169], [170], [171]), отличающиеся высоким содержанием серебра и значительно более высоким содержанием висмута, чем это требуется формулой  $\text{AgBiS}_2$ . Если учесть, что в эту группу в основном попадают анализы галенитов с таких своеобразных месторождений, как Акчагыл, Восточный Коунрад, Кзыл-Эспе, Эукзека, Сновай Ренджь, Нордмаркен, то становится ясно, что эта группа также имеет определенное генетическое значение. Очень близок к ней и анализ так называемого тинита (ан. [151]).

Особенно четко различия между галенитами первой и второй групп проявляются при сопоставлении средних арифметических содержаний серебра и висмута, а также средних квадратичных отклонений содержаний этих элементов (см. табл. 1). Для последних наряду с изоморфизмом типа  $2\text{Pb} \rightleftharpoons \text{AgBi}$ , характерным для галенита первой группы, приходится допустить возможность изоморфного замещения  $3\text{Pb} \rightleftharpoons 2\text{Bi}$ . Последнее становится еще более убедительным, если учесть существование четырех анализов галенита месторождений того же типа, для

Таблица 2

Результаты химического анализа галенита, характеризующегося только примесями висмута

№ анализа	Содержание компонентов, мол. %		Месторождение	Литературный источник
	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
[153]				
Без вычитания изб. Pb	96,4	3,6	Кьеннер, Норвегия	Goldschmidt, 1911
После вычитания 3,90% Pb	96,2	3,8		
[154]	97,3	2,7	Ольгинский р-он, Приморье	Радкевич и др., 1960
[159]	98,3	1,7	Скьелдевик, Норвегия	Schetelig, 1918
[160]	98,8	1,2	Акчагыл, Казахстан	Чухров, 1944

которых вовсе не отмечаются содержания серебра, но устанавливаются значительные содержания висмута (табл. 2).

К третьей группе галенитов относятся галениты различных полиметаллических месторождений, характеризующиеся значительно более низкими содержаниями серебра и висмута. Судя по данным Р. О. Радкевича (1967), между этими элементами имеется достаточно сильная корреляционная зависимость, соответствующая формуле  $\text{AgBiS}_2$ , хотя часто содержания серебра превышают количества, требуемые указанной формулой. В этом случае приходится допустить ограниченную растворимость серебра непосредственно в галените по схеме  $\text{Pb} \rightleftharpoons 2\text{Ag}$ . Возможность прямого вхождения небольших количеств серебра в галенит без примесей висмута подтверждается и многочисленными анализами галенита полиметаллических месторождений. В то же время содержание серебра в подобных галенитах не превышает 0,1%, а часто гораздо ниже. Ограниченная растворимость серебра в галените подтверждена и рентгенографически (Saito, 1961).

Наконец, следует коснуться корреляционной связи серебра и сурьмы в некоторых галенитах. Это, правда, выходит несколько за рамки рассматриваемых вопросов, но представляется необходимым в связи с большим значением этих примесей в некоторых галенитах, без рассмотрения которых химическая характеристика галенита будет недостаточно полной.

Попытки выяснения характера примеси серебра и сурьмы к галениту предпринимались рядом исследователей, однако какие-либо определенные результаты получены не были. Чаще всего просто упоминается примесь к галениту сурьмосодержащих минералов и в первую очередь тетраэдрита (Рамдор, 1962; Leutwein, Herrmann, 1954; Tischendorf, 1955).

Из отобранных для количественных сопоставлений анализов галенита 26 содержат одновременно примеси серебра и сурьмы. Определение коэффициентов корреляции для всех них показывает практическое отсутствие связи между названными элементами. Однако более детальное рассмотрение содержаний этих элементов в галените и количественных взаимоотношений между ними позволяет выявить некоторые отличия и разделить все анализы на две группы (табл. 3).

Одна группа анализов (главным образом галениты Средней Азии и Алтая) не обнаруживает никаких значимых коэффициентов корреляции. Для всех галенитов этой группы характерны очень низкие содержания серебра ( $\bar{x}=0,06$ ,  $\sigma=0,05\%$ ) и сурьмы ( $\bar{x}=0,05$ ,  $\sigma=0,08\%$ ). Очевидно, в этом случае следует признать случайный характер рассматриваемых примесей, связанных скорее всего с различными механическими

Таблица 3

Средние арифметические содержания основных элементов ( $\bar{x}$ ) и средние квадратичные отклонения ( $\sigma$ ) для галенитов, содержащих одновременно примеси сурьмы и серебра (в вес. %)

Группа	Число анализов	Pb		Ag		Sb	
		$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\bar{x}$	$\sigma$
1. Низкие содержания сурьмы и серебра . . . . .	19	85,78	1,22	0,06	0,05	0,05	0,08
2. Высокие содержания сурьмы и серебра . . . . .	7	85,16	1,00	0,30	0,18	0,36	0,24

включениями непостоянного состава, или, как и в случае висмут- и серебро-содержащих галенитов аналогичных месторождений, можно допустить незначительный изоморфизм, например, типа  $Pb \rightleftharpoons 2Ag$  и  $3Pb \rightleftharpoons 2Sb$ .

Во вторую группу попали галениты главным образом из различных месторождений Забайкалья. Они отличаются прежде всего значительно более высоким содержанием серебра ( $\bar{x}=0,30$ ,  $\sigma=0,18\%$ ) и сурьмы ( $\bar{x}=0,36$ ,  $\sigma=0,24\%$ ). Кроме того, в этой группе устанавливается сильная положительная связь для пары серебро—сурьма. Содержания Ag и Sb в галенитах этой группы близки к тем, которые должны отвечать формуле  $AgSbS_2$ . Они могут быть найдены из уравнений:

$$Ag=0,71 Sb+0,04 \text{ и } Sb=1,26 Ag-0,02.$$

Таким образом, для галенитов этой группы скорее всего следует допустить изоморфное вхождение серебра и сурьмы по схеме  $2Pb \rightleftharpoons AgSb$ . Подобная возможность представляется тем более вероятной, что соединение  $AgSbS_2$  имеет высокотемпературную кубическую модификацию с параметром ячейки 5,642 кÅ (Graham, 1951), близким к параметру ячейки галенита. Однако для природного материала рентгенографически подобная возможность не подтверждена.

Изоморфное вхождение Ag в галенит по схеме:  $2Pb \rightleftharpoons AgSb$  отмечается и по спектрографическим данным для полиметаллических месторождений Румынии, богатых антимонитом и различными сурьмяными сульфосолями (Годовиков, 1965<sub>2</sub>, 1966<sub>2</sub>), приближающихся в этом отношении к забайкальским полиметаллическим месторождениям.

Тесная связь очень высоких содержаний серебра в галенитах полиметаллических месторождений с богатой сурьмяной минерализацией объясняет снижение содержания серебра в галенитах с глубиной, когда исчезают антимонит и сурьмяные сульфосоли. Обилие их в свою очередь можно использовать в качестве признака, позволяющего оценить перспективность галенита на содержание серебра.

Что касается примесей меди и железа, то они наиболее обычны к галениту типичных полиметаллических и скарновых месторождений Средней Азии и Алтая. Однако средние содержания их низки. Так, по 15 анализам получаем для меди  $\bar{x}=0,19\%$  ( $\sigma=0,31\%$ ), для железа  $\bar{x}=0,16\%$  ( $\sigma=0,16\%$ ). Для этой группы анализов устанавливается хотя и не очень сильная, но достаточно заметная положительная связь между железом и медью. Коэффициент корреляции  $r_{Cu:Fe}=0,60$  при  $t=2,40$ . Уравнения прямолинейной регрессии в этом случае будут иметь следующий вид:  $Fe=0,31Cu+0,10$  и  $Cu=0,16Fe+0,01$ .

Коэффициент прямолинейной регрессии  $R_{Cu:Fe}=1,16$  очень близок к отношению  $Cu:Fe$  в халькопирите (1,14). Эти величины незначимо отличаются друг от друга (доверительный интервал для  $R_{Fe:Cu}$  равен

$\pm 0,84$ ). В то же время коэффициент прямолинейной регрессии  $R_{\text{Fe}:\text{Cu}} = -0,31$  при доверительном интервале  $\pm 0,22$ , тогда как отношение Fe : Cu в халькопирите равно 0,88, т. е. в этом случае выявляется значимое отличие. Это свидетельствует о том, что основная масса железа и меди в рассмотренных образцах скорее всего связана в халькопирит при одновременном присутствии какого-то количества самостоятельных минералов железа (пирита, пирротина).

Связь в месторождениях этого типа между железом и сурьмой установить не удалось, хотя в ряде случаев она несомненна (например, в так называемом таргионите).

Остановимся теперь на рассмотрении примесей селена и теллура. Для количественных сопоставлений, к сожалению, данных недостаточно, поэтому придется ограничиться лишь качественными характеристиками.

Из имеющихся в нашем распоряжении анализов видно, что теллур наиболее характерен для высокотемпературных галенитов вольфрамовых (ан. [157], [164]) и скарновых (ан. [160], [163], [165]) месторождений. В то же время в галенитах типичных полиметаллических месторождений он содержится в виде следов или тысячных долей процента (ан. [183], [206], [208], [216], [242], [243]) либо вовсе отсутствует; редко содержание теллура в этом случае достигает сотых долей процента (ан. [213]).

Если учесть, что для анализов, характеризующихся более высокими содержаниями теллура, устанавливаются и более высокие, чем это необходимо для формулы  $\text{AgBiS}_2$ , содержания висмута, представляется наиболее вероятной связь теллура в этом случае с висмутом. Связь теллура с висмутом в галените отмечалась и И. Офтедалем (Ofstedal, 1959), изучавшим спектральным методом химический состав норвежских галенитов. Он также указал на тесную связь таллия с Fe и Bi в галените. Однако в нашем распоряжении не было подобного материала<sup>1</sup>.

Качественно тесную положительную связь между содержаниями теллура, селена, а также серебра, висмута и сурьмы (возможно, таллия) в галените Алтын-Топканской группы месторождений отметили Н. В. Нечелюстов, Н. Н. Попова и Э. Ф. Минцер (1962). Они высказали предположение, что теллур (и селен) может входить в решетку галенита одновременно с вхождением в нее Bi(Sb) и Ag(Tl), но для окончательного вывода по этому вопросу необходимы дополнительные и в первую очередь рентгеноструктурные исследования.

Тем не менее такая возможность представляется вполне вероятной, и не исключено, что именно с этим связано повышенное содержание теллура в некоторых галенитах, особенно из высокотемпературных вольфрамовых месторождений. Возможен и случай непосредственного образования теллуридов висмута, особенно при недостатке серебра, поскольку экспериментальные исследования показали чрезвычайно малую растворимость алтаита в галените (Yamamoto, 1956; Синдеева, Годовиков, 1959).

Максимальные содержания селена установлены для галенитов типичных полиметаллических месторождений, более того, в ряде случаев доказано широкое изоморфное замещение в природных образованиях серы в  $\text{PbS}$  селеном практически до  $\text{PbSe}$  (Heier, 1953; Coleman, 1959).

При рассмотрении результатов пересчета анализов галенита (Годовиков, 1965<sub>1</sub>) выясняется, что многие из них обнаруживают избыток серы или свинца против формулы  $\text{PbS}$ . Отношение  $\text{Pb}:\text{S}$  колеблется от

<sup>1</sup> Н. Р. Серебряная (1962) показала возможность вхождения таллия в кристаллическую решетку галенита, что было подтверждено и экспериментально при изучении твердых растворов  $\text{PbS}-\text{TlBiS}_2$  (Малевский, 1966).

0,945 до 1,065. При этом было показано, что для большинства галенитов отношение  $Pb : S$  близко к 1 : 1 и его отклонения в отдельных анализах связаны с нормальным распределением результатов определения свинца и серы.

В то же время на гистограмме частота анализов — отношение  $Pb : S$  был установлен небольшой максимум, отвечающий отношению  $Pb : S = 1,040$ , куда попали анализы галенита Садона (ан. [172], [177]), Верхнего Згида (ан. [215]), Алтая (ан. [214], [227], [243], [268]), Акчагыла (ан. [166]), Букуки (ан. [156]).

Таким образом, не исключено, что отклонения состава галенитов от стехиометрии являются генетической особенностью некоторых из них.

$Bi_2S_3$  (висмутин) является одним из наиболее обычных висмутовых минералов. Рассмотрение особенностей его химического состава (Годовиков, 1965<sub>1</sub>) показало, что наиболее характерными примесями в висмутине являются медь, железо и свинец. Сравнительно часто отмечаются также сурьма и теллур. Остальные примеси, в том числе и селен, встречаются редко. Мышьяк для висмутина не является характерной примесью, хотя иногда и отмечается в небольших количествах.

Рассмотрение анализов висмутина, содержащего одновременно примеси меди и железа, показало, что все они могут быть разделены на три группы.

1. Анализы (около половины имеющихся), в которых отношение  $Cu : Fe$  близко к 1 : 1, т. е. присутствие указанных элементов может связываться с примесью халькопирита.

2. Анализы с преобладанием, иногда резким,  $Cu$  над  $Fe$  (примерно половина всех анализов). В этих же анализах, как правило, отмечается повышенное содержание свинца. Сказанное позволяет предполагать, что высокое содержание меди в подобных висмутинах связано с образованием твердых растворов внедрения, например, типа  $Bi \rightarrow PbCu$ . Более подробно это явление рассматривается ниже в связи с описанием айкинита.

3. Единичные анализы с резким преобладанием  $Fe$  над  $Cu$ , в которых примесь железа скорее всего следует связывать с загрязнениями исходного материала сульфидами железа.

Учитывая, что к анализам первой группы относится около половины всех анализов висмутина, содержащих примеси  $Cu$  и  $Fe$ , а также частые указания на тесную ассоциацию висмутина с халькопиритом или примесь последнего, при пересчете анализов висмутина медь и железо прежде всего связывались в халькопирит.

Рассмотрение зависимости содержания оставшихся после этого меди и свинца показало, что пятнадцать из двадцати двух анализов имеют отношение  $Cu : Pb$ , близкое к 1 : 1. Это подтверждает возможность указанного выше изоморфизма по схеме  $Bi \rightleftharpoons PbCu$ .

В то же время в шести анализах атомное количество меди заметно превосходит количество свинца. Ниже этот случай рассмотрен подробнее при описании сульфосолей с отношением  $Cu : Pb > 1 : 1$ .

Известные анализы висмутина характеризуются отсутствием примесей серебра. Особняком в этом отношении стоят три анализа минералов с Северо-Коунрадского месторождения (Чухров и др., 1961). Однако для этих висмутинов установлены не только примеси  $Ag$  (0,11—1,08%), но и существенные примеси меди (4,76—6,53%) и свинца (9,56—13,73%), заставляющие относить их к висмутовым сульфосолям меди (серебра) и свинца.

Около трети анализов висмутина характеризуются примесями сурьмы. Ее содержания для большинства из них ниже 1% и доходят в некоторых анализах до 3,58%. В одном анализе (ан. [33]) оно составляет 8,12%. Выяснение зависимости между содержанием сурьмы и висмута

в висмутине (Годовиков, 1965<sub>1</sub>) показало, что она носит обратно пропорциональный характер, т. е. может быть объяснена изоморфным замещением Bi на Sb.

Селен отмечен всего в трех анализах висмутина (ан. [28], [32], [35]) при содержании в несколько сотых вес.%. Интересно, что все три анализа относятся к материалу Северо-Коунрадского месторождения. Не исключено поэтому, что примеси селена типоморфны для висмутина, причем наиболее простым объяснением их появления является изоморфное замещение селеном серы.

Теллур устанавливается в висмутине значительно чаще селена и в гораздо больших количествах (до 0,95 вес.% в ан. [14] и 6,03 вес.% в ан. [10]). В основном висмутин, содержащий примесь теллура, относится к образцам из скарных месторождений. В данном случае скорее всего следует предполагать наличие в висмутине мелких вростков теллуридов висмута, часто генетически тесно связанных с висмутином (Доломанова, 1959; Годовиков, Кочеткова, 1972; Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1971; Годовиков, Кочеткова, Лаврентьев, 1971).

Другие элементы в качестве примеси в висмутине встречаются в небольших количествах и редко, поэтому на них останавливаться нецелесообразно.

Особый интерес представляет отношение Bi : S в минералах, рассматривавшихся как висмутин.

Анализ этой величины для различных образцов показал (Годовиков, 1965<sub>1</sub>), что для большинства висмутинов отношение Bi : S равно 1 : 1,5 или близко к этому значению. В то же время в трех анализах (ан. [18], [27], [36]) оно близко к 1 : 1, а в двух анализах «висмутина» из Тасны (Боливия) это отношение близко к 4 : 3 (ан. [51], [52]). Последняя величина отвечает отношению Bi : S в икунолите, и эти анализы относятся к икунолиту, который ошибочно первоначально был назван висмутином.

Причину появления отношения Bi : S, равного 1 : 1, пока найти трудно. Скорее всего анализированный материал представлял в этом случае смесь висмутина с икунолитом (Bi<sub>4</sub>S<sub>3</sub>) или самородным висмутом.

### **Bi<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> при 0 ≤ x ≤ 2 (селенистый висмутин) и Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (гуанахуатит)**

Первые исследователи богатых селеном соединений ряда Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> относили их к селенистому висмутину, хотя вскоре появилось название «гуанахуатит» (Fernandez, 1873). Название «селенистый висмутин» еще некоторое время сохранялось как обозначающее селеновый аналог висмутина, но затем им стали обозначаться селенсодержащие представители ряда Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, более близкие к висмутину. Позже это название практически было забыто, а за соединением Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> утвердилось название «гуанахуатит». Так как хорошие кристаллы гуанахуатита обнаружены не были, исследователи приняли для него, по аналогии с висмутином ромбическую сингонию. При этом считалось, что между висмутином, с одной стороны, и гуанахуатитом, с другой, существует непрерывный ряд твердых растворов. Этой точки зрения исследователи во многих случаях придерживаются и сейчас (Минералы, 1960; Рамдор, 1962; Штрунц, 1962).

С 1948 г. вслед за П. Рамдором (Ramdohr, 1948) начали выделять тригональную разновидность Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>—парагуанахуатит, якобы образующий параморфозы по гуанахуатиту.

Синтетический селенид висмута—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> по своим свойствам сильно отличается от ромбического висмутита. Кроме тригональной сингонии

505

для него характерны пластинчатые (а не игольчатые или досковидные) формы выделения, очень низкая твердость и весьма совершенная спайность в одной плоскости. Благодаря этому параллельно (0001) он легко расщепляется на тончайшие листочки, гибкие, но не упругие. Пластинчатость и весьма совершенная спайность гуанахуатита отмечалась рядом исследователей при его описании, из чего следует, что этот материал должен быть не ромбическим, а тригональным селенидом висмута. К этому же заключению привело и исследование гуанахуатита из Гуанахуато, Мексика, хранящегося в коллекции Минералогического музея Ленинградского горного института (№ 30/1). Никаких доказательств существования в природе ромбического селенида состава  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  пока нет.

Поэтому нет оснований и в сохранении термина «парагуанахуатит», обозначающего параморфозу тригонального  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  по ромбическому. Пока известен лишь тригональный  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , который и следует называть гуанахуатитом (Годовиков, Кляхин, 1966).

В литературе приведено девять химических анализов минералов, относящихся к ряду  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . К сожалению, в большинстве случаев определялось содержание только главных компонентов. Поэтому говорить об элементах-примесях в этих минералах не представляется возможным.

### $\text{Bi}_4\text{S}_3$ (икунолит) и $\text{Bi}_4\text{Se}_3$ (лайтакариит)

Оба минерала выделены в качестве самостоятельных видов в 1959 г., икунолит — исследователем А. Като (Kato, 1959), а лайтакариит — А. Ворма (Vorma, 1959, 1960). Однако, судя по известным анализам, как тот, так и другой минерал были обнаружены много раньше (Годовиков, 1965<sub>1</sub>).

Составу икунолита отвечают химические анализы «висмутина» из Тасны, приведенные еще в 1879 г. И. Домейко (Domeyko, 1879). Один анализ (ан. [52]) точно соответствует икунолиту, другой довольно близок к нему (ан. [51]). Интересно, что Домейко отметил и некоторые особенности этого материала, отличающие его от висмутина, в частности, более темный, чем у висмутина, цвет, приближающийся к цвету железа.

Точно так же, до выделения в качестве самостоятельного минерального вида, лайтакариит (под названием гуанахуатит) был описан в 1949 г., а затем в 1958 г. на некоторых месторождениях Северо-Востока СССР (ан. [57], [58])<sup>1</sup>.

Судя по имеющимся литературным данным, как икунолит, так и лайтакариит обычно тесно срastaются с целым рядом других минералов, поэтому анализы их чаще всего выполнены из микронавесок и имеют ориентировочный характер.

Отличительной особенностью состава икунолита и лайтакариита следует признать постоянное наличие в них незначительных количеств соответственно селена или серы (исключение в этом отношении представляет только ан. [58]).

<sup>1</sup> Известно еще несколько химических анализов, относящихся к смеси лайтакариита с другими минералами (Годовиков, Ферьянчич, 1963), но рассмотрение их здесь представляется излишним.

Кроме того, в 1878 г. Х. Брунс и Ж. Малле (Bruns, Mallet, 1878) опубликовали результаты анализа нового селенида из Сиера де Санта Роза состава  $\text{Bi}_2\text{Se}$ , которому они дали название «силаонит». Они привели следующий анализ: Bi 87,6, Se 12,4, сумма 100,0% (ан. [59]). Позднее минерал этот был дискредитирован. Однако, судя по его составу, не исключено, что Ж. Малле анализировал материал, близкий к лайтакарииту, или смесь лайтакариита с другими минералами, хотя плотность его слишком низка — 6,45 г/см<sup>3</sup>.

Наличие в анализах других элементов-примесей в большинстве случаев (когда они устанавливались) легко объясняется примесью сопутствующих минералов.

Несмотря на кристаллохимическую близость обоих минералов, соединения, промежуточные между ними, пока еще не установлены, хотя в данном случае изоморфизм вполне вероятен (Kato, 1959).

### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ СВИНЦА (В ТОМ ЧИСЛЕ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ)

Из всех известных анализов, причисляемых к висмутовым сульфосолям свинца, на собственно сульфосоли свинца пересчитываются<sup>1</sup> всего  $35 : 30A + 3B + 1C + 1D$  (см. Приложения, табл. I), и то для части из них приходится вычитать примеси  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  и ряд других. Остальные анализы содержат столь значительные примеси, прежде всего  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ , что должны рассматриваться как относящиеся к многометалльным висмутовым сульфосолям, среди которых они и рассматриваются ниже.

Порядок описания отдельных минералов отвечает уменьшению отношения  $\text{MeS} : \text{Bi}_2\text{S}_3$ . При этом сначала приводятся более вероятные минералы, подтверждаемые рядом анализов или иными достаточно надежными методами. Затем идет описание сульфосолей сомнительных, недостаточно достоверных, существование которых можно допустить по одному-двум анализам. Этот же порядок принят и при описании других однометалльных сульфосолей. Многометалльные сульфосоли рассматриваются по мере усложнения состава от сульфосолей двух к сульфосолям трех и большего числа катионов.

**Беегерит  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$**  (5.6.34)<sup>2</sup> впервые был выделен в качестве самостоятельного минерала Г. Кенигом (Koenig, 1881). Анализ Кенига (табл. I, ан. 112) по своей сумме относится, к сожалению, к группе *D*, хотя после вычитания небольшого количества  $\text{Cu}_2\text{S}$  он превосходно пересчитывается на  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ . Возможность существования беегерита в природе подтверждается и анализом минерала с рудника Юлия, Алтай (табл. I, ан. 110). Этот анализ имеет хорошую сумму компонентов и пересчитывается на формулу по категории *a*. Остальные анализы, известные в литературе как принадлежащие беегериту из-за высоких примесей  $\text{Ag}$  и  $\text{Cu}$ , рассматриваются нами среди многометалльных висмутовых сульфосолей либо как относящиеся к твердым растворам типа  $\text{AgBiS}_2$ — $\text{PbS}$ .

**Гунгарит (вартаит)  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ (?)**. Название «гунгарит» впервые было предложено в 1924 г. Е. Симпсоном (Simpson, 1923—1924) для материала из Лейк Гунгарри, Австралия. Несколько позже появилась статья, где для минерала близкого состава предлагалось название «вартаит» (Loczka, 1926). Ш. Кох (Koch, 1930) настаивал на употреблении последнего термина, поскольку он был предложен Креннером на заседании Венгерской академии наук еще 9 января 1909 г., но публикация соответствующего материала по каким-то причинам задержалась на длительное время. Оба минерала описаны недостаточно подробно. Предположительно указывалось, что вортаит скорее ромбический, а гунгарит — моноклинный. Однако чтобы рассматривать оба названия как относящиеся к разным модификациям, данных недостаточно.

Химические анализы обоих природных образцов (см. табл. I) после вычитания примесей  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  и  $\text{ZnS}$  близки к формуле  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$  (20 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ).

<sup>1</sup> Буквами указан разряд достоверности анализа по сумме (см. стр. 7).

<sup>2</sup> Когда возможно, в скобках указывается классификационный номер по М. Хейю (Hey, 1962).

К анализу гунгаррита с формулой  $Pb_4Bi_2S_7$  близок анализ так называемого лиллианита с Ильинского месторождения (Еникеева, 1959), который в случае исключения 5,68 (!) FeS и 3,62% Bi пересчитывается на  $Pb_{4,00}Bi_{2,04}S_{7,08}$  (ан. [137]). В то же время автор отмечает, что ее «лиллианит» находится в сростании с пиритом, пирротинном, халькопиритом, сфалеритом и тремолитом. Если принять Fe в виде примеси пирита, оставшейся серы будет слишком мало, и появится еще более значительный избыток висмута. Поэтому наиболее вероятно, что указанный анализ относится либо к гунгарриту, либо к висмутовой сульфосоли железа и свинца. Из-за больших примесей Fe он рассматривается ниже среди анализов многометалльных сульфосолей с формулой, близкой к  $Fe_4Pb_4Bi_2S_{11}$ .

Так как качество двух первых анализов гунгаррита (вартаита) хорошее и они относятся к минералам разных месторождений, существование минерала такого состава не вызывает сомнений, хотя он встречается редко. Следует особо отметить, что в обоих анализах установлены заметные содержания меди и серебра. Если допустить, что они обусловлены не механическими примесями, а являются составной частью минерала, его состав может отличаться от  $Pb_4Bi_2S_7$  в сторону более высокой относительной роли катионов.

**Лиллианит  $Pb_3Bi_2S_6$**  (5.6.32) впервые был описан Х. Ф. и Х. А. Келлерами (Kellers, 1885) как новая разновидность кобеллита состава  $3(Pb, Ag_2)S \cdot Bi_2S_3$ . Позже этот минерал неоднократно дискредитировался и описывался снова.

Из 35 рассматриваемых анализов (табл. I) на формулу лиллианита рассчитывается шесть: пять по категории *a* и один — по *b*. Четыре анализа относятся к материалу из месторождений Швеции, один — из Букуинского месторождения и один из Караобы, Центральный Казахстан. При пересчете анализов вычитаемые количества примесей невелики, за исключением анализа «козалита» из Нордмаркен (табл. I, ан. 94). Остальные анализы, относимые к лиллианиту, имеют существенные примеси меди и серебра. Интересно, что среди них находится и анализ из Лиллиан, послуживший основанием для выделения лиллианита как самостоятельного минерала. Все они рассматриваются нами среди анализов многометалльных сульфосолей.

Таким образом, если опираться только на данные химических анализов, существование лиллианита не вызывает сомнений. При этом он должен рассматриваться как одна из обычных висмутовых сульфосолей свинца.

**Козалит  $Pb_2Bi_2S_5$**  (5.7.11) впервые выделен в качестве самостоятельного минерала Ф. Гентом (Genth, 1868), предложившим для него формулу  $2(Pb, Ag_2, Cu_2)S \cdot Bi_2S_3$ , учитывающую возможность примеси в минерале серебра и меди. При анализе материала, послужившего основанием для выделения козалита как нового минерала, Ф. Гент установил 2,81% Ag и 4,22% Cu (связывавшегося в  $CoAsS$ ). Позднее Ф. Гент (Genth, 1886) привел результаты еще двух анализов козалитов Колорадских месторождений, в которых было установлено 5,84 и 8,00% меди и 8,75 и 1,44% серебра.

В последнее время стала проявляться тенденция приписывать минералу формулу  $Pb_2Bi_2S_5$ . Именно такой вид она имеет в «Системе минералогии» (Дэна и др., 1950). При описании особенностей химического состава козалита в том же справочнике отмечается почти постоянное присутствие небольших количеств меди, серебра и железа, «...роль которых в формуле еще не ясна» (стр. 533). Очевидно, в связи со сказанным там же из таблицы химических анализов исключены те, в которых примеси меди, серебра и железа значительны. В то же время структурная формула козалита здесь же приводится в виде  $(Pb, Cu)_{16}Bi_{16}S_{40}$  (в расчете на элементарную ячейку) при отношении

$Pb : Cu = 7 : 1$ , т. е. учитывается содержание в минерале меди. По этой причине козалиит в систематике М. Хейя (Heу, 1962) попадает не в шестую группу сульфосолей свинца, а в седьмую группу сульфосолей свинца и других металлов с формулой  $CuPb_7Bi_8S_{22}$ .

А. Г. Бетехтин (1950), принимая формулу козалиита в виде  $Pb_2Bi_2S_5$ , вообще не отмечал в нем примесей.

В справочнике «Минералы» (1960) формула козалиита также дается в виде  $Pb_2Bi_2S_5$ , хотя в таблице химических анализов приводятся такие, в которых количество примесей весьма значительно: 7,38% меди, 2,61% железа, 3,82% мышьяка. Из таблицы без каких-либо объяснений исключены анализы с высоким содержанием серебра. Описание же особенностей химического состава козалиита сводится к следующему: «отмечается изоморфное замещение  $Pb$  небольшими (?! — А. Г.) количествами  $Cu$ ,  $Ag$  и  $Fe$ ;  $Bi$  замещается  $Sb$ ;  $Se$  и  $Te$  замещают  $S$ ; в козалиите из р-ка Карибу (Британская Колумбия) содержится 0,15—10,10%  $Au$ . Присутствие ряда элементов может быть объяснено механическими примесями других минералов» (стр. 392).

П. Рамдор (1962) приводит для козалиита формулу  $Pb_2Bi_2S_5$ . Он отмечает возможные небольшие содержания  $Cu$  и  $Ag$  и заметные количества селена, однако предела содержания этих примесей и их характера он не касается.

Таким образом, большинство справочников в настоящее время принимает для козалиита формулу  $Pb_2Bi_2S_5$ , т. е. из предложенной первоначально Ф. Гентом формулы  $2(Pb, Ag_2, Cu_2)S \cdot Bi_2S_3$  без каких-либо исключений исключаются серебро и медь.

Из 35 анализов висмутовых сульфосолей свинца (табл. I) на формулу  $Pb_2Bi_2S_5$  хорошо пересчитываются пять анализов, т. е., судя по этим данным, козалиит с составом, близким к формуле  $Pb_2Bi_2S_5$ , является одним из наиболее распространенных среди висмутовых сульфосолей. Кроме того, один из анализов, относившийся к козалиитам, пересчитывается на лиллианит (табл. I, ан. 94)<sup>1</sup>. Таким образом, термин «козалиит» в настоящее время употребляется слишком широко и требует конкретизации. Если за сульфосолью состава  $Pb_2Bi_2S_5$  сохранить название «козалиит», остальные анализы могут рассматриваться либо как анализы медь- и серебросодержащих козалиитов (например, см. табл. I, ан. 69), либо как анализы других минеральных видов, объединявшихся с козалиитом по отношению  $MeS : Bi_2S_3$ , равному 2 : 1.

Возможно, что козалиит вообще не сульфосоль свинца, а имеет более сложный состав, являясь сульфосолью свинца, меди и серебра. Об этом свидетельствует не только содержание существенных количеств серебра или меди в подавляющем числе минералов, причислявшихся к козалииту, но и присутствие подобных примесей в анализах, пересчитанных выше на  $Pb_2Bi_2S_5$ . Так, среди пяти подобных анализов небольшие примеси меди или серебра установлены в трех. Не исключено, что они имелись и в материале двух других анализов, но не определялись.

Галенобисмутит  $PbBi_2S_4$  (5.6.27) впервые был выделен в качестве самостоятельного минерального вида Я. Шегреном (Sjögren, 1878—1879) при изучении образцов из Нордмаркена (Швеция). Затем был подтвержден в Гладхаммаре (Johansson, 1924<sub>1</sub>) и Кварцбурге (Shannon, 1921).

<sup>1</sup> Известен еще анализ «козалиита» Сохондинского месторождения (Шадлун, 1940), который можно рассчитать на сульфосоль лишь после вычитания 27,46% (!) избыточного висмута. В этом случае он (ан. [103]) пересчитывается на формулу  $Pb_{4,80}Bi_{2,00}S_{7,96}$ , близкую к  $Pb_5Bi_2S_8$ , однако существование подобного соединения представляется маловероятным. Скорее всего следует признать этот анализ недостаточно высококачественным.

На формулу галенобисмутита пересчитываются четыре из 35 анализов висмутовых сульфосолей свинца (табл. I), причем все они отвечают материалу из Швеции. Три из них имеют хорошую сумму, тогда как четвертый по этой характеристике относится к группе В (сумма — 98,09%). В то же время результаты его пересчета очень близки к теоретической формуле галенобисмутита.

Таким образом, результаты имеющихся анализов свидетельствуют о существовании галенобисмутита в качестве самостоятельного минерала, довольно распространенного среди висмутовых сульфосолей свинца.

**Вейбуллит  $PbBi_2(S, Se)_4$  (5.6.29).** Селенсодержащий галенобисмутит — вейбуллит известен пока на единственном месторождении в мире — Фалун, Швеция. Впервые его описал А. Аттерберг (Atterberg, 1874), а затем М. Вейбулл (Weibull, 1885). Позже для этого же минерала было предложено название «вейбуллит» (Flink, 1910).

На формулу вейбуллита пересчитываются четыре из тридцати пяти анализов (табл. I). Все они по своей сумме относятся к наиболее достоверной группе А, и результаты пересчета достаточно близки к теоретической формуле. В этих анализах привлекает внимание преобладание серы над селеном, причем самое низкое отношение S : Se равно 5 : 3 (ан. 50).

При описании физических свойств вейбуллита особо подчеркиваются его пластичность и весьма совершенная спайность в одном направлении. Все это заставляет предполагать, что по структуре он должен быть близок к  $Bi_2Se_3$ , т. е. быть тригональным или псевдотригональным. Поэтому вейбуллит скорее всего должен рассматриваться как самостоятельный минеральный вид, а не как селенистая разновидность ромбического галенобисмутита.

**Канницарит  $PbBi_4S_7$  (5.6.30)** впервые был выделен В. Цамбонини, О. Де Фиоре и Г. Карробби (Zambonini et al., 1925) при исследовании материала из Вулкано (Липарские о-ва). Позднее К. Вольфе (Wolfe, 1938), изучая материал из того же месторождения, пришел к выводу об идентичности канницарита и бисмутоплагионита, так как результаты его анализа близки к формуле последнего (табл. I, ан. 32). Опираясь на результаты своего анализа, К. Вольфе предложил исключить из употребления термин «бисмутоплагионит», заменив его на «канницарит», считая, что последний должен иметь формулу  $Pb_5Bi_8S_{17}$ .

В исследовании К. Вольфе настораживает чрезвычайно низкая плотность изученного материала —  $4,8 \text{ г/см}^3$ , т. е. гораздо ниже остальных висмутовых сульфосолей свинца. В описании исходного материала не сказано, какой образец подвергался анализу: тот же, который изучали В. Цамбонини, О. Де Фиоре и Г. Карробби, или какой-то другой. В последнем случае вполне возможны и различия в составе, связанные с неодинаковыми условиями образования минералов в разных fumarолах. Неубедителен и довод К. Вольфе в пользу загрязнения материала В. Цамбонини и др. висмутином, на что указывает, по мнению К. Вольфе, более высокая плотность материала. В данном случае это свидетельствует о большей чистоте материала В. Цамбонини и др., а не наоборот. Учитывая все сказанное, скорее следует считать, что канницарит В. Цамбонини и др. не тот материал, который изучал К. Вольфе.

Дж. Дэна и др. (1950) при описании канницарита отождествили последний с галенобисмутитом на основании личного сообщения М. А. Пикока, указавшего на тождественность параметров решетки и физических свойств «канницарита» К. Вольфе с таковыми галенобисмутита. Но так как К. Вольфе скорее всего имел дело не с канницаритом, а с каким-то другим материалом, это сходство может свидетельствовать лишь об идентичности минерала К. Вольфе с галенобисмутином, и подобный вывод никак нельзя распространять на канницарит.

Из сказанного ясно, что пока еще никому не удалось закрыть канницарит, обнаруженный в fumarолах Вулкано, но вся отмеченная выше путаница, внесенная первоначально К. Вольфе и усугубленная Дж. Дэна и др., привела к самым противоречивым сведениям относительно канницарита в современной литературе.

Некоторое время канницарит больше нигде не устанавливался, и лишь в 1958 г. минерал с составом, близким к  $PbBi_4S_7$ , был обнаружен Ив. Костовым (Kostov, 1958) в Болгарии. Ив. Костов вместо того, чтобы как-то разрешить вопрос о названии «канницарит», еще больше усложнил его, введя новое наименование — «бончевит».

В настоящее время удалось обнаружить всего три анализа, пересчитывающихся на формулу  $PbBi_4S_7$  (табл. I, ан. 30, 31 и [29]). При этом в двух из них устанавливается довольно большой «избыток висмута» (4,56 и 5,37%), а третий пересчитывается на формулу по категории б.

Кроме того, формулу селенистого канницарита имеет анализ одного вейбуллита из Фалуна (ан. 53), причем при его пересчете приходится исключать 4,76% Bi.

Таким образом, на формулу первоначального канницарита и его селенистого аналога пересчитываются четыре из тридцати пяти анализов висмутовых сульфосолей свинца. Исходя из этого, можно было бы прийти к выводу, что канницарит является не менее обычным минералом, чем лиллианит или чисто свинцовый козалит. В то же время однородность бончевита оспаривается. Так, В. Купчик, Л. Франк и Э. Маковицкий (Kupčik, Frank, Makovický, 1969) пришли к выводу, что он представляет собой смесь галенобисмутита и сульфосоли состава  $Pb_3Bi_2S_6$ . При этом они забывают, что состав бончевита отвечает формуле  $PbBi_4S_7$ . Подобную формулу невозможно получить для смеси  $PbBi_2S_4$  и  $Pb_3Bi_2S_6$ . Очевидно, дело в том, что авторы либо пропустили еще какие-то компоненты смеси, например висмутин, либо они имели материал, отличающийся по составу от бончевита, хотя взятый из того же месторождения.

Наряду с рассмотренными выше минералами известен ряд сомнительных висмутовых сульфосолей свинца, о достоверности которых, как правило, нет единого мнения. Однако исключать их из рассмотрения было бы преждевременно. Поэтому они описываются ниже.

**Бурсаит  $Pb_5Bi_4S_{11}$** , судя по реферату М. Флейшера (Fleischer, 1956), впервые выделен П. Вайкерслоотом (Wijkerslooth, 1955). Этот минерал встречен в контактово-метаморфическом месторождении совместно со сфалеритом, халькопиритом, самородным висмутом, тремолитом, кальцитом, гранатом, кварцем, шеелитом. На формулу  $Pb_5Bi_4S_{11}$  его анализ пересчитывается лишь при вычитании 14,59 вес.% примесей: самородного висмута (5,62%), сфалерита (4,73% ZnS) и пирита (4,24%). Судя по микроскопическим данным, материал однороден. Однако всего один анализ, и то с большим количеством примесей, не дает оснований считать выделение этого минерала в виде самостоятельного вида достаточно надежным.

**Виттит  $Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$  (5.6.31)**. В 1924 г. К. Юханссон (Johansson, 1924<sub>2</sub>) предложил выделить новый минерал виттит, но описание, приводимое им, довольно кратко. Наиболее интересно, пожалуй, отметить, что при характеристике внешних признаков он указывает на сходство этого минерала по пластичности и хорошей спайности в одном направлении с молибденитом, «...хотя при ближайшем рассмотрении становятся заметны различия между ними» (стр. 2). Это должно свидетельствовать о том, что изучавшаяся им сульфосоле не ромбическая, а тригональная или псевдотригональная, по структуре близкая к  $Bi_2Se_3$ .

Химический анализ (табл. I, ан. 62), выполненный на тщательно отобранном материале, дает при пересчете формулу, близкую к

$Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$ . При описании виттита К. Юханссон подчеркивает, что «...ввиду различия внешнего вида, а также физических свойств обоих минералов (виттита и хаммарита.— А. Г.), всякая мысль об их идентичности исключается» (стр. 3). Тем не менее по непонятным причинам виттит рассматривается иногда как селенистая разновидность хаммарита (Минералы, 1960; Штрунц, 1962; Strunz, 1966). Учитывая, что и хаммарит и виттит изучались К. Юханссоном, его мнение по этому вопросу, по-видимому, следует считать наиболее авторитетным. Кроме того, состав хаммарита отличается от состава виттита не только отсутствием селена, но и достаточно высоким содержанием меди.

$Pb_3Bi_4S_9$ . На эту формулу пересчитывается один из анализов галенобисмутита (табл. I, ан. 47), хотя для этого приходится исключить из него довольно большое количество избыточного висмута (8%!) и 3,2%  $FeS_2$ .

**Бисмутоплагионит или бисмутотинтинаит  $Pb_5Bi_8S_{17}$ .** Е. Шеннон (Shannon, 1920<sub>1</sub>) предложил выделить новый минеральный вид — бисмутоплагионит по аналогии его состава с составом сурьмяной сульфосоли свинца — плагионитом. Согласно Дж. Дэна и др. (1950), М. А. Пикок рентгенографически установил идентичность «бисмутоплагионита» из Вулкано и галенобисмутита. Несмотря на то, что подобные данные явно недостаточны для дискредитации минерала, в настоящее время название «бисмутоплагионит» считается синонимом галенобисмутита (Ермилова, 1960; Штрунц, 1962) или не употребляется вовсе (Рамдор, 1962).

Исследования сульфосолей США и Канады позволили открыть минеральный вид состава  $Pb_5Sb_8S_{17}$ , отличный по параметрам ячейки от плагионита и названный тинтинаитом (Harris et al., 1968). Эти же авторы доказали существование висмутистых тинтинаитов состава  $Pb_5(Sb, Bi)_8S_{17}$ , к которым близки некоторые минералы Устарасайского месторождения, что подробнее разбирается ниже в связи с описанием сурьмяно-висмутовых сульфосолей. Поэтому сульфосоль состава  $Pb_5Bi_8S_{17}$  могла быть не только бисмутоплагионитом, но и бисмутотинтинаитом.

Среди анализов висмутовых сульфосолей свинца формуле  $Pb_5Bi_8S_{17}$  отвечают две — «канницарит» из Вулкано, описанный К. Вольфе (ан. 32), и один из «вейбуллитов» (ан. 51). Последний характеризуется высоким содержанием селена с отношением S:Se, близким к 2:1. Таким образом, в природе, возможно, существует не только бисмутотинтинаит (бисмутоплагионит), но и его селенсодержащая разновидность<sup>1</sup>.

**Чивиятит  $Pb_2Bi_6S_{11}$**  (5.6.26) впервые в качестве минерала с составом  $Pb_2Bi_6S_{11}$  был выделен К. Раммельсбергом (Rammelsberg, 1853). В современных справочниках чивиятит рассматривается или как смесь висмутита с различными медными (?) минералами (Uytendogaardt, 1949; Дэна и др., 1950; Минералы, 1960), или как смесь висмутита со свинцовыми минералами (Штрунц, 1962), или вовсе не упоминается (Рамдор, 1962; Поваренных, 1966)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> На формулу селенистого бисмутотинтинаита пересчитывается анализ (средний из двух) «вейбуллита» А. Аттерберга (Atterberg, 1874). Если из него вычтеть 37,06% Bi (!) и 3,26%  $CuFeS_2$  (табл. 1, ан. 54), получается формула  $Pb_{5,00}Bi_{8,10}(S, Se)_{16,45}$ , отвечающая  $Pb_5Bi_8(S, Se)_{17}$  по категории *a*. В то же время, если не вычитать избыток Bi, этот анализ пересчитывается на  $(Pb, Bi)_3(S, Se)_2$ . Учитывая, что для пересчета на сульфосоль необходимо вычитать слишком большой избыток висмута, этот анализ, очевидно, следует рассматривать как весьма ненадежный, относящийся, возможно, к субсоединению.

<sup>2</sup> В «Системе минералогии» (Дэна и др., 1950) для чивиятита почему-то дана формула  $3PbS \cdot 4Bi_2S_3$ , но никаких пояснений на этот счет нет. Она же повторена М. Хеेम (Heu, 1962).

Представление о том, что чивиятит является смесью висмутина с медными минералами, высказано в работе М. Н. Шорта (1934) и кажется малообоснованным. Дело не только в том, что в анализе чивиятита не так уж много меди, но и в том, что подобное представление противоречит более высокой плотности чивиятита ( $6,92 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с плотностью висмутина ( $6,78 \text{ г/см}^3$ ), так как примеси медных сульфидов, имеющих еще более низкую плотность, чем висмутин, могли бы только понизить плотность смеси, а никак не повысить ее. Не исключено, что в тексте М. Н. Шорта опечатка и вместо слова «медных» надо читать «свинцовых», но его фраза: «Образцы из Чивиаго (Перу), типовой местности, оказались смесью висмутина и различных медных минералов» (стр. 106), целиком переписана В. Уитенбогардтом (Uytenbogaardt, 1949). Возможно также, что М. Н. Шорт имел дело не с чивиятитом, а с какими-то другими сульфосолями из того же месторождения. Одним словом, замечание М. Н. Шорта нельзя принять безоговорочно.

Х. Штрунц (1962) трактует чивиятит как смесь висмутина с сульфосолями свинца (стр. 483). Это представление, может быть, ближе к истине, поскольку примесь сульфосолей свинца должна приводить к повышению плотности смеси по сравнению с плотностью висмутина. Однако никаких дополнительных доводов в пользу подобного заключения Х. Штрунц не приводит. Позже (Strunz, 1966) он о чивиятите пишет, что это, возможно, смесь, не касаясь ее характера.

В анализе, послужившем основой для выделения чивиятита в качестве самостоятельного минерального вида (ан. [64], Годовиков, 1965<sub>1</sub>), было установлено сравнительно много меди и железа. Если их полностью вычест в виде  $\text{CuFeS}_2$  (3,36%) и  $\text{Cu}_2\text{S}$  (1,57%), то остаток можно пересчитать на формулу  $\text{Pb}_{1,09}\text{Bi}_{3,93}\text{S}_{6,95}$ , т. е. очень близкую к  $\text{PbBi}_4\text{S}_7$ . Последняя отвечает составу канницарита. Поэтому не исключено, что исходный анализ относился к смеси канницарита с халькопиритом.

В то же время если в качестве примеси исключить лишь халькопирит, анализ пересчитывается на  $(\text{Pb}, \text{Cu})_{1,92}\text{Bi}_{6,18}\text{S}_{11,12}$ , что и послужило основанием для выделения чивиятита с формулой  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ .

Если пересчитать анализ с учетом всей меди и всего железа, можно прийти к формуле  $\text{Cu}_2\text{FePb}_4(\text{Bi}_8\text{S}_{15})_2$  (по категории б).

Значительно ближе к теоретическому составу чивиятита анализ селенистого чивиятита из Швеции (табл. I, ан. 34), пересчитывающийся на формулу  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{11}$  по категории а.

Таким образом, если принять для анализа К. Раммельсберга формулу  $(\text{Pb}, \text{Cu})_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ , а для селенистого чивиятита  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{11}$ , чивиятит можно рассматривать как минерал состава  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{S}, \text{Se})_{11}$ , в котором S может частично замещаться на Se.

Известен ряд других минералов, рассматриваемых в качестве сульфосолей свинца, например, устарасит, кобеллит, рецбаниит, аляскаит и т. д., отличающихся повышенным содержанием либо сурьмы (устарасит, кобеллит и др.), либо меди и серебра (рецбаниит, аляскаит и др.). Анализы этих сульфосолей детально обсуждаются ниже среди сурьяно-висмутовых, либо среди многометалльных висмутовых сульфосолей соответственно.

Таким образом, наиболее обычными среди висмутовых сульфосолей свинца являются лиллианит  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ , козалиит  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  (?), галенобисмутит  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ , канницарит  $\text{PbBi}_4\text{S}_7$ . Из селенсодержащих сульфосолей прежде всего следует выделить тригональный (?) вейбуллит  $\text{PbBi}_2(\text{S}, \text{Se})_4$  и селенистый канницарит  $\text{PbBi}_4(\text{S}, \text{Se})_7$ . Реже встречаются гунгаррит  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ , беегерит  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ . Единственные или мало-надежные анализы отвечают бурсаиту  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ , сульфосоли состава

$Pb_3Bi_4S_9$ , виттиту  $Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$ , бисмутоплагиониту (или бисмутотинитиниту)  $Pb_5Bi_8S_{17}$ , в том числе и селеносодержащей его разновидности, чивиатиту  $Pb_2Bi_6S_{11}$  и селенистому чивиатиту  $Pb_2Bi_6(S, Se)_{11}$ . Таким образом, по химическим анализам среди висмутовых сульфосолей свинца выделяются всего 14 минеральных видов, из которых лишь пять являются наиболее твердо установленными (лиллианит, козалит, галенобисмутит, канницарит, вейбуллит). Менее уверенно можно выделить еще три минеральных вида — гунгаррит, беегерит и селенистый канницарит. Остальные шесть минеральных видов выделяются лишь по одному и иногда недостаточно надежному анализу.

В то же время приведенные данные свидетельствуют об ошибочности первоначальных названий ряда висмутовых сульфосолей свинца. Так, козалитом был назван материал, анализ которого пересчитывается на лиллианит (табл. I, ан. 94), галенобисмутитом — пересчитывающийся на  $Pb_3Bi_4S_9$  (ан. 47), вейбуллитом — пересчитывающийся на  $Pb_5Bi_8(S, Se)_{17}$  (ан. 51) и на  $PbBi_4(S, Se)_7$  (ан. 53). Кроме того, к висмутовым сульфосолям свинца относили многие анализы многометалльных висмутовых или сурьмяно-висмутовых минералов, которые должны рассматриваться отдельно. Наиболее ярким примером этого могут служить анализы, относящиеся к козалиту.

### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ МЕДИ

Всего из различных источников удалось собрать 38 анализов (табл. II), относящихся к висмутовым сульфосолям меди ( $30A+4B++3C+1D$ ).

**Виттихенит**<sup>1</sup>  $Cu_6Bi_2S_6$  (5.1.8). Название «виттихенит» впервые предложил А. Кеннготт (Kenngott, 1853) для минералов состава  $Cu_6Bi_2S_6$  из Виттихена. Позже однородность этого виттихенита неоднократно подтверждалась М. Н. Шортом (1934), Е. В. Нафилдом (Nuffield, 1947), П. Рамдором (1962).

На формулу виттихенита пересчитываются 11 из 38 анализов (табл. II). Все они, за исключением одного, относятся к рудопоявлениям Шварцвальда (ФРГ). При этом из примесей, исключаемых при пересчете, особо следует отметить элементарный висмут, содержание которого в четырех из 11 анализов весьма существенно (14—20%). Приведенные анализы, несмотря на то, что большинство из них выполнено давно (1853—1881 гг.), пересчитываются на формулу виттихенита в основном достаточно удовлетворительно и даже превосходно (например, анализы, выполненные в 1856 г. Р. Шнайдером). На виттихенит пересчитывается и один из «клапротитов» (табл. II, ан. 808-B), хотя формула виттихенита в этом случае получается при округлении по категории б и после вычитания 18,21% Bi и 1,94%  $CuFeS_2$ . Важно подчеркнуть, что однородность и состав виттихенита подтверждаются анализами с помощью рентгеновского микроанализатора.

Вследствие этого самостоятельность виттихенита как минерала не вызывает никаких сомнений.

**Эмплектит**  $Cu_2Bi_2S_4$  (5.1.6). Название «эмплектит» было впервые предложено А. Кеннготтом (Kenngott, 1853) для материала из Виттихена с составом  $Cu_2Bi_2S_4$ . Позже эмплектит был установлен на нескольких других месторождениях и подтвержден рядом химических и рентге-

<sup>1</sup> Здесь и далее формулы сульфосолей с одновалентными катионами приводятся удвоенными, например в виде  $Cu_6Bi_2S_6$ , а не  $Cu_3BiS_3$ , так как четный коэффициент при полуметалле облегчает их сопоставление с сульфосолями двухвалентных металлов и многометалльными сульфосолями.

нохимических анализов. На формулу  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$  пересчитываются 13 химических анализов из 38 (табл. II). Следует отметить, что для этого не приходится вычитать не только «избыток висмута», характерный для многих анализов виттихенита и клапротита, но в большинстве случаев и какие-либо другие механические примеси. Касаясь особенностей состава эмплектита, необходимо упомянуть о присутствии в некоторых из образцов примесей серебра, хотя, как правило, и не очень больших.

Таким образом, химико-аналитические данные не вызывают сомнений в существовании эмплектита в качестве самостоятельного минерального вида. Это подтверждается и нашими исследованиями эмплектита из Шварценберга, ГДР (табл. II, ан. б/н). Он оказался оптически однородным, с дебаеграммой, типичной для эмплектита, и с составом, отвечающим формуле  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$  (Годовиков, Федорова, 1969).

На формулу  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$  очень хорошо пересчитывается один из анализов, выполненных с помощью рентгеновского микроанализатора образца, относившегося по оптическим свойствам к клапротиту (табл. II, ан. 3). Его отражательная способность существенно ниже таковой эмплектита, что послужило основанием для рассмотрения клапротита в качестве полиморфной модификации эмплектита, идентичной купробисмутиту (Springer, Demirsoy, 1969).

**Клапротит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ .** Относительно самостоятельности клапротита как минерального вида нет единого мнения, что связано, в первую очередь, с исследованиями Е. В. Нафилда (Nuffield, 1947). Изучив пять образцов из классических месторождений Шварцвальда, относящихся по этикеткам к «клапротиту» или «смеси клапротита с виттихенитом», Е. В. Нафилд ни в одном из них не нашел самостоятельной висмутовой сульфосоли меди, которую можно было бы назвать клапротитом. В исследованных образцах им были установлены виттихенит, эмплектит, самородный висмут, халькопирит, тетраэдрит, кварц, барит и вторичные продукты в виде ковеллина, малахита. Он получил также отрицательные результаты по синтезу клапротита путем сплавления стехиометрических количеств простых веществ.

В связи с этим термин «клапротит» стал фигурировать среди синонимов виттихенита (Минералы, 1960; Ней, 1962) или как ошибочный (Штрунц, 1962; Strunz, 1966).

Особого внимания в данном случае заслуживает точка зрения П. Рамдора (1962), который описывает клапротит наряду с другими сульфосолями меди в качестве самостоятельного минерального вида, несмотря на то, что он был знаком с работой Е. В. Нафилда. Более того, касаясь клапротита, П. Рамдор пишет: «Нафилд при исследовании виттихенита установил, что большая часть так называемого клапротита из Виттихена рентгенометрически идентична эмплектиту или смеси других известных минералов. Однако в пробах из этого месторождения автор наряду с виттихенитом, эмплектитом, висмутовой блеклой рудой и самородным висмутом, несомненно, обнаружил еще один минерал, характеризующийся приведенными свойствами, который *вполне отвечает собственно клапротиту* (курсив наш.— А. Г.). Автор, однако, не исключает возможность, что клапротит связан рядом твердых растворов с менее анизотропным эмплектитом» (стр. 696—697). Говоря о клапротите, П. Рамдор характеризует его как минерал с более высокой отражательной способностью и значительно более сильной анизотропией по сравнению с эмплектитом и виттихенитом.

Таким образом, считать клапротит окончательно дискредитированным пока преждевременно. Тем более, что возможность путаницы при этикетировании подтверждается и данными химических анализов — выше было показано, что анализ одного из «клапротитов» рассчитывается на формулу виттихенита (табл. II, ан. 808-B).

Пересчеты остальных семи анализов «кларотитов» на формулы приводят к неожиданным результатам. Так, три из них довольно хорошо укладываются в формулу  $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$ . Это два анализа образцов из ФРГ (табл. II, ан. 805 и 806) и один анализ образца из Японии (табл. II, ан. 807). Остальные четыре анализа хорошо пересчитываются на формулу, обычно принимаемую для кларотита, —  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$  (табл. II, ан. 801—804). Три из них относятся к материалу из Виттихена, анализируемому Т. Петерсенем, и один — к образцу из Имоока, Японии.

Таким образом, не исключено, что к «кларотиту» относились две сульфосоли — с составом  $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$  (кларотит I) и  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$  (кларотит II). Первая из них оказалась в образцах Р. Шнайдера, вторая — в образцах Т. Петерсена. Интересно, что каждая из них подтверждается анализами материала из Японии.

К сожалению, не внесли пока ясности в рассматриваемый вопрос и исследования одного из кларотитов, выполненные с помощью рентгенохимического анализа (Springer, Demirsoy, 1969). С одной стороны, этот материал имеет состав, аналогичный составу эмплектита, с другой стороны, его отражательная способность ниже, чем у эмплектита, что противоречит данным П. Рамдора для кларотита. Поэтому для окончательного решения вопроса о кларотите нужны дополнительные сведения.

**Купробисмутит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$  (5.1.6a).** Относительно применения и значения термина «купробисмутит» в настоящее время имеются большие разногласия. Первоначально (Hillebrand, 1883—1884) этот термин был предложен для сульфосоли  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , установленной В. Гиллебрандом на руднике Миссури, Колорадо, США. Однако на эту формулу пересчитываются лишь два из трех анализов, приводимых В. Гиллебрандом (табл. II, ан. 159 и 161), тогда как третий анализ пересчитывается на  $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  или, точнее, на  $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  (табл. II, ан. 162), т. е. отвечает, возможно, самостоятельной сульфосоли.

Опираясь на минераграфическое исследование купробисмутита, М. Н. Шорт (1934) дискредитировал его как смесь минералов. Позже «купробисмутит» В. Гиллебранда был дополнительно минераграфически исследован Ч. Пэлачем (Palache, 1940), пришедшим к выводу, что он является смесью эмплектита и висмутина. В образце оба минерала были столь грубокристаллическими, что оказалось возможным даже их гониометрическое изучение.

Однако Е. В. Нафилд (Nuffield, 1952) воскресил купробисмутит, дискредитированный М. Н. Шортом и Ч. Пэлачем, найдя новую, пропущенную указанными авторами, висмутовую сульфосоль меди в образце, изучавшемся В. Гиллебрандом. Е. В. Нафилд на основании рентгенографических исследований пришел к выводу, что эта сульфосоль, которую он отождествил с купробисмутитом, должна иметь состав  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ . Одним из решающих доводов в пользу этого были синтетические образцы, наиболее однородные по составу, использованные для определения плотности. Последняя, в свою очередь, легла в основу расчета содержимого элементарной ячейки.

Однако безоговорочно такой подход принять нельзя, тем более, что ни один из синтезированных Е. В. Нафилдом образцов не был гомогенным. Тем не менее Е. В. Нафилд решил, что купробисмутит имеет состав  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$  и является полиморфной модификацией по отношению к эмплектиту.

Как уже отмечалось выше, два анализа «купробисмутита» пересчитываются хорошо на формулу  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ . Указанной формуле отвечает и догнайка из Баицы Бихор, СРР (табл. II, ан. 33), хотя для этого из исходного анализа приходится вычесть довольно большой избыток висмута (25,16%).

В заключение необходимо отметить, что, описывая купробисмутит, П. Рамдор (1962) говорит: «Наряду с купробисмутитом основного месторождения автор располагает материалом из Арнсберга, Вестфалия (старая коллекция), весьма отличным по внешнему виду. Материал из Арнсберга характеризуется изометричными выделениями, дебаеграмма его сходна с дебаеграммой бурнонита, но, судя по достоверному анализу Мурека, он, вероятно, весьма близок к классическому составу купробисмутита. Материал взят из баритовой жилы, где он встречается в относительно больших количествах совместно с висмутовой блеклой рудой, халькопиритом, сфалеритом, а также небольшим количеством кварца и пирита» (стр. 691).

Таким образом, П. Рамдор подтверждает, что состав купробисмутита отвечает формуле  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , хотя вопрос о его рентгенограмме становится еще менее ясным.

**Догначкаит  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  (5.1.9).** Впервые этот минерал был описан И. Креннером (Krenner, 1884) из месторождения Баица Бихор, СРР. Однако лишь один из анализов И. Креннера хорошо пересчитывается на приведенную формулу (табл. II, ан. 34), тогда как второй пересчитывается на формулу купробисмутита —  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , о чем говорилось выше.

Из-за недостаточной изученности материала из Баица Бихор и отличий его состава от состава других висмутовых сульфосолей меди догначкаит рассматривается в настоящее время как сомнительный минерал, требующий дополнительного изучения (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960; Неу, 1962; Поваренных, 1966; Strunz, 1966).

**$\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$ .** На указанную формулу пересчитывается анализ одного из «виттихенитов» (табл. II, ан. 36-D), и других доказательств в пользу существования такой сульфосоли нет. Тем не менее подобные результаты пересчета интересны, так как дают основания предполагать, что в каких-то специфических условиях могут возникать висмутовые сульфосоли не одно-, а двухвалентной меди.

Таким образом, химические анализы висмутовых сульфосолей меди показывают, что по своему разнообразию они уступают висмутовым сульфосолям свинца. Твердо установленными, по этим данным, следует считать лишь виттихенит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_2\text{S}_6$  и эмплектит  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ ; достаточно вероятными — клапротиты  $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$  (клапротит I) и  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$  (клапротит II) и купробисмутит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ . Кроме того, единичными анализами установлены  $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  или, точнее,  $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  (догначкаит) и  $\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$ .

## ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ СЕРЕБРА

Анализ висмутовых сульфосолей серебра очень мало — всего лишь одиннадцать ( $7A+1B+1C+2D$ ), среди которых имеется и несколько анализов с заметным и даже высоким содержанием свинца (табл. III).

**Матильдит  $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$  (5.2.16).** Минерал этого состава был известен еще в конце XVIII в. и первоначально назывался висмутовым серебром, а затем шапбахитом по месту находки. В настоящее время одни исследователи называют его матильдитом (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960; Неу, 1962), другие предпочитают пользоваться названием «шапбахит», считая его синонимом матильдита (Штрунц, 1962; Рамдор, 1962; Strunz, 1966), хотя имеется мнение, что название «шапбахит» относится к сульфосоли предполагаемого состава  $\text{Ag}_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$  (Дэна и др., 1950). Кроме того, были известны другие синонимы, например пленаргирит, перувит, морокочит, серебряно-висмутовый блеск, которые в настоящее время практически вышли из употребления.

Среди одиннадцати анализов висмутовых сульфосолей серебра восемь ( $5A+1B+1C+1D$ ) пересчитываются на  $Ag_2Bi_2S_4$  (табл. III), причем из трех необходимо исключить заметное количество  $PbS$  (2,98—5,30%). Примеси  $PbS$  являются скорее всего результатом образования твердых растворов типа  $AgBiS_2—PbS$ , природные представители которых более подробно рассматриваются ниже. Из восьми анализов матильдита лишь четыре пересчитываются на его формулу по категории *a*, тогда как четыре имеют значительно большие отклонения от идеальной формулы. Вероятно, это является следствием недостаточно высокого качества анализов.

Особо следует сказать о матильдите из О'Брайн, Канада (табл. III, ан. 145-Д). Он пересчитывается на формулу  $Ag_2Bi_2S_4$  только после исключения 35,39% (!)  $PbS$ . Если  $PbS$  сохранить в формуле, то она примет вид  $Ag_2Pb_2Bi_2S_6$ , т. е. рассматриваемый материал окажется серебряным аналогом айкинита или средним членом ряда кубических твердых растворов  $AgBiS_2—PbS$ . Сказанное кажется более вероятным, чем отнесение образца к матильдиту, поскольку столь большое количество  $PbS$  вряд ли могло остаться незамеченным. Поэтому рассматриваемый анализ следует относить к висмутовым сульфосолям серебра и свинца.

**Павонит  $Ag_2Bi_6S_{10}$**  (5.2.17a) в качестве самостоятельного минерала был выделен Е. В. Нафилдом (Nuffield, 1954). Его анализ (табл. III, ан. 172) пересчитывается на формулу  $Ag_2Bi_6S_{10}$  после исключения большого числа примесей, в том числе айкинита и висмутина. Е. В. Нафилд провел подобный пересчет, учитывая то, что исходный материал представлял собой тесное срастание минерала, названного им павонитом, с айкинитом, висмутином и халькопиритом. Он, к сожалению, не описывает взаимоотношений компонентов подобной смеси. В то же время нельзя исключить возможности, что она является продуктом распада самостоятельной сульфосоли или твердого раствора серии айкинит—павонит с отношением  $Cu_2Pb_2Bi_2S_6 : Ag_2Bi_6S_{10} = 1 : 3$  или более сложной изоморфной смеси, включающей и висмутин.

Наиболее убедительным доводом Е. В. Нафилда в пользу существования павонита явился полученный им синтетический аналог с рентгенограммой, аналогичной рентгенограмме природного минерала. Это обстоятельство привело к тому, что самостоятельность павонита не вызывает сомнений, несмотря на то, что он подтвержден лишь одним не очень достоверным (из-за примесей) анализом. В то же время остается неясно, не явился ли он продуктом распада более сложной сульфосоли, перешедшей со временем в смесь павонита, айкинита и висмутина.

Выше говорилось, что один из «матильдитов» пересчитывается на  $Ag_2Pb_2Bi_2S_6$ , т. е. аргентоайкинит. Кроме него, можно допустить возможность существования в природе серебряного купробисмутита—аргентобисмутита с формулой  $Ag_6Bi_8S_{15}$  (табл. III, ан. 144). Его особенностью является и заметное содержание селена. Разница между ним и матильдитом в содержании серебра (6,47 вес.%) и висмута (3,66 вес.%) столь велика, что он не может рассматриваться как матильдит.

Таким образом, судя по химическим анализам висмутовых сульфосолей серебра, уверенно среди них можно выделить лишь матильдит  $Ag_2Bi_2S_4$  и павонит  $Ag_2Bi_6S_{10}$ . Кроме того, намечается существование еще двух минеральных видов с составом  $Ag_6Bi_8S_{15}$  (аргентобисмутит) и  $Ag_2Pb_2Bi_2S_6$  (аргентоайкинит), подтверждаемых пока единичными анализами.

Интересно отметить присутствие во многих анализах свинца, определяющего при более строгом подходе отнесение их к висмутовым сульфосолям серебра и свинца.

Обработка имеющихся в литературе анализов минералов ряда  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$  (Годовиков, 1965<sub>1</sub>) показала, что содержание меди и серебра в них часто нельзя связать полностью с механическими примесями простых медь- и серебросодержащих минералов, таких, например, как халькопирит или сульфиды  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ . Вместе с тем была показана малая вероятность прямого изоморфного замещения  $\text{Pb}$  на  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2$ , принимавшегося ранее многими авторами и служившего часто причиной объединения под одним названием минералов с весьма значительными колебаниями  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ . Особенно отчетливо это видно из Приложений к указанной работе, в которых для всех анализов приводится пересчет на формулу типа  $(\text{Pb}, \text{Cu}_2, \text{Ag}_2)_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ .

Дальнейшим шагом в выяснении основных закономерностей минералов явилось использование для этой цели треугольников состава  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (Годовиков, 1970<sub>2</sub>). Было установлено, что среди висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца можно выделить некоторые соединения, являющиеся узловыми для понимания общих особенностей состава этих минералов. К числу подобных веществ были отнесены айкинит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ , минерал состава  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ , хаммарит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$  и линдстремит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{12}$ . При этом было показано, что основная масса многометалльных висмутовых сульфосолей характеризуется не только определенными «радикалами», но и принадлежностью к определенным рядам типа висмутин — айкинит, висмутин —  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$  и постоянными отношениями  $\text{Cu}(\text{Ag}) : \text{Pb}$ . Эти выводы нашли кристаллохимическое обоснование в работах Е. Велина (Welin, 1966) и П. Б. Мура (Moore, 1967).

К настоящему времени удалось получить дополнительный фактический материал, позволяющий полнее вскрыть основные закономерности химического состава этих минералов. Они рассмотрены ниже в последовательности, отвечающей постепенному усложнению их состава.

#### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ МЕДИ И СЕРЕБРА

Висмутовые сульфосолы меди и висмутовые сульфосолы серебра известны давно, и в настоящее время имеется, как было показано выше, 49 их химических анализов. При этом примеси серебра для сульфосолей меди (табл. II, ан. 154, 155-B, 159) и примеси меди для сульфосолей серебра (табл. II, ан. 1) отмечаются редко и в небольшом количестве.

Среди рассмотренных ранее анализов лишь два можно отнести к висмутовым сульфосолям меди и серебра. Оба они этикетированы как «купробисмутит» из Миссури, Колорадо, США, анализированный В. Гиллебрандом (Hillebrand, 1883—1884). Один из них (табл. II, ан. 161) по категории  $\alpha$  рассчитывается на  $\text{Cu}_5\text{AgBi}_8\text{S}_{15}$ , другой (табл. II, ан. 162) — очень хорошо на  $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ .

Сведения о природных висмутовых сульфосолях меди и серебра значительно расширились после того, как они были открыты с помощью рентгеновского микроанализатора сначала в Джиде (Шадлун и др., 1969), а затем на ряде месторождений Средней Азии (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971). Таким образом, вместе с двумя указанными анализами, рассматривавшимися среди висмутовых сульфосолей меди, общее число анализов этих минералов составляет к настоящему времени 12 (табл. IV).

Учитывая, что большинство из них исследовано новейшими методами, в том числе и рентгенографически, выделение отдельных минераль-

ных видов можно сделать достаточно надежно. Исключение составляют лишь анализы «купробисмутита», не имеющие других характеристик, кроме своего состава. При этом отдельные минералы удобно объединять по «радикалам» с дальнейшим подразделением по отношению  $\text{Cu}:\text{Ag}$ . Последняя величина отличается в имеющихся анализах целочисленностью и может быть положена в основу выделения минеральных видов. Рассматривая минералы, как и ранее, по мере увеличения в них относительной роли  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , получим следующую картину.

**Сульфосоли  $\text{Cu}_5\text{AgBi}_8\text{S}_{15}$**  подтверждена лишь одним старым анализом (табл. IV, ан. 161), и ее самостоятельность требует более надежных доказательств.

**Сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ .** Подобную формулу имеют две сульфосоли — фаза I IV (табл. IV, ан. 10), пересчитывающаяся на  $\text{Cu}_3\text{AgBi}_6\text{S}_{11}$ , и «купробисмутит» (табл. IV, ан. 162), пересчитывающийся на  $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ . Важно отметить индивидуальность фазы IV, отличающую ее от остальных рассматриваемых минералов, на что обращали внимание Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова, О. Л. Свешникова (1971). Таким образом, фаза IV не только свидетельствует о существовании в природе сульфосоли  $\text{Cu}_3\text{AgBi}_6\text{S}_{11}$ , но и делает более вероятной сульфосоли  $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ , отличающуюся от фазы IV по отношению  $\text{Cu}:\text{Ag}$ .

**Сульфосоли  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ , или  $\text{Ag}_7\text{Cu}_3(\text{Bi}_4\text{S}_7)_5$ ,** установлена под названием фазы I на Адрасманском месторождении, Узб. ССР (табл. IV, ан. 2). К сожалению, Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова и О. Л. Свешникова (1971) не приводят дебаграмму этого минерала, которую можно было бы сравнить с дебаграммами других представителей «фазы I» (табл. IV, ан. 3—5). Не исключено, что эти минералы близки по физическим и прежде всего оптическим свойствам, поскольку характеризуются существенной или преобладающей ролью серебра (табл. IV, ан. 3, 4), по сравнению с медью (табл. IV, ан. 2, 5). В то же время различия в их составе, на наш взгляд, достаточно существенны, чтобы рассматривать эти минералы отдельно.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о существовании в природе серебряносодержащих догначкаитов  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  с преобладающим относительно меди количеством серебра.

**Сульфосоли с общей формулой  $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{17}$**  подтверждаются семью анализами из 12, т. е. являются наиболее обычными среди рассматриваемых минералов. По величине отношения  $\text{Cu}:\text{Ag}$  они могут быть разбиты на три группы: 1) отношение  $\text{Cu}:\text{Ag} > 1:1$ , 2) отношение  $\text{Cu}:\text{Ag} = 1:1$ , 3) отношение  $\text{Cu}:\text{Ag} < 1:1$ .

Первая группа подтверждается тремя анализами (табл. IV, ан. 11, 9, 8) — два из них из Средней Азии и один из Джиды. Интересно, что оба среднеазиатских образца обозначены Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971) как фаза III, отличающаяся как от рассмотренных выше минералов, так и от остальных описываемых далее. Скорее всего и сульфовисмутид из Джиды аналогичен фазе III. В то же время все три анализа, относящиеся к этой группе, отличаются друг от друга по отношению  $\text{Cu}:\text{Ag}$ , по которому можно выделить  $\text{Cu}_3\text{AgBi}_{10}\text{S}_{17}$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Ag}_8(\text{Bi}_{10}\text{S}_{17})_5$  и  $\text{Cu}_{14}\text{Ag}_{10}\text{Pb}_2(\text{Bi}_{10}\text{S}_{17})_7$ .

Следует отметить, что в двух из трех анализов установлены заметные количества свинца. Для последнего из рассматриваемых анализов они столь существенны, что свинец приходится отражать в формуле минерала.

<sup>1</sup> Применение термина «фаза» для минералов, как это делают Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова и О. Л. Свешникова (1971), следует признать неудачным и рассматривать как временную меру, используемую до принятия для каждой из «фаз» определенного названия.

Вторая группа подтверждена двумя анализами. Примечательно, что один из них относится к материалу из Адрасмана (табл. IV, ан. 6), а другой — из Северного Коунрада (табл. IV, ан. 7). Оба анализа хорошо пересчитываются на  $Cu_2Ag_2Bi_{10}S_{17}$ . Индивидуальность этого минерала обосновывается Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971), давших ему название «фаза II». Оба анализа характеризуются также небольшими примесями свинца.

Наконец, третья группа минералов подтверждается двумя анализами, каждый из которых по отношению  $Cu:Ag$  самостоятелен: один из них пересчитывается на  $Ag_3Cu_4(Bi_{10}S_{17})_3$  (табл. IV, ан. 4), другой — на  $Ag_3CuBi_{10}S_{17}$  (табл. IV, ан. 3). Отличие этих минералов от остальных Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова и О. Л. Свешникова (1971) выразили в том, что отнесли оба анализа к «фазе I». В обоих анализах отмечены примеси свинца.

**Сульфосоля**  $(Ag, Cu)_2Bi_6S_{10}$ , или  $Ag_7Cu_3(Bi_6S_{10})_5$ , обнаружена на Северо-Коунрадском месторождении и подтверждена одним анализом (табл. IV, ан. 5), пересчитывающимся на указанную формулу по категории *a*. Этот минерал по составу может рассматриваться как медьсодержащий павонит. Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова и О. Л. Свешникова (1971) называют его «фазой I», очевидно, по той же причине, по которой к «фазе I» отнесен серебросодержащий догначкаит (табл. IV, ан. 2), т. е. из-за преобладающей роли серебра над медью, о чем говорилось выше. Следует отметить, что и в этом образце устанавливается примесь  $Pb$  (1,2 вес. %).

Таким образом, среди висмутовых сульфосолей меди и серебра можно выделить следующие минералы:

$Cu_5AgBi_8S_{15}$	$(Cu, Ag)_6Bi_8S_{15}$	Серебросодержащий купробисмутит
$Cu_3AgBi_6S_{11}$	}	?
$Cu_2Ag_2Bi_6S_{11}$		
$Ag_7Cu_3(Bi_4S_7)_5$	$(Ag, Cu)_2Bi_4S_7$	Серебросодержащий догначкаит
$Cu_3AgBi_{10}S_{17}$	}	Фаза III**
$Cu_{12}Ag_8(Bi_{10}S_{17})_5$		
$Cu_{14}Ag_{10}Pb_2(Bi_{10}S_{17})_7$		
$Cu_2Ag_2Bi_{10}S_{17}$	$(Cu, Ag)_4Bi_{10}S_{17}^*$	Фаза II
$Ag_8Cu_4(Bi_{10}S_{17})_3$	}	Фаза I
$Ag_3CuBi_{10}S_{17}$		
$Ag_7Cu_3(Bi_6S_{10})_5$	$(Ag, Cu)_2Bi_6S_{10}^*$	Медьсодержащий павонит

\* В состав сульфосоли может входить некоторое количество свинца, очевидно, замещающего медь и серебро.

\*\* Здесь сохранены названия, принятые Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971), хотя они и неудачны.

В заключение необходимо согласиться с мнением Ю. С. Бородаева, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971) о том, что рассматриваемые сульфосоли не являются представителями непрерывных твердых растворов с переменным содержанием  $Ag$  и  $Cu$  от одного крайнего члена до другого, а представляют собой индивидуализированные соединения. Эта индивидуализация, очевидно, даже более глубокая, чем имели в виду указанные авторы. В связи с этим интересно отметить, что несколько более обычны отношения  $Cu:Ag=1:1$  (3 из 12) и  $3:7$  (2 из 12), а также то, что проявляются обратные отношения, например  $3:1$  и  $1:3$ . В целом же отношения  $Cu:Ag$ , установленные для описанных минералов, следующие:  $5:1$ ;  $4:1$ ;  $3:1$ ;  $3:2$ ;  $4:3$ ;  $1:1$  (3 из 12);  $3:7$  (2 раза);  $1:2$ ;  $1:3$ .

Отличительной чертой состава большинства перечисленных минералов является содержание небольших примесей свинца.

Говоря о «радикалах» рассматриваемых сульфосолей, следует подчеркнуть, что большинство из них (7 из 12) пересчитывается на формулы с «радикалом»  $\text{Vi}_{10}\text{S}_{17}^{4-}$ , который можно получить суммированием «радикалов» догначкаита ( $\text{Vi}_4\text{S}_7^{2-}$ ) и павонита ( $\text{Vi}_6\text{S}_{10}^{2-}$ ):  $\text{Vi}_4\text{S}_7^{2-} + \text{Vi}_6\text{S}_{10}^{2-} = \text{Vi}_{10}\text{S}_{17}^{4-}$ .

Именно с этим, очевидно, и связана большая близость дебаеграмм рассмотренных минералов (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971).

## ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ МЕДИ И СВИНЦА

Из различных источников удалось собрать 70 анализов (65A+4B+1D) сульфосолей, в которых наряду с содержанием свинца устанавливаются различные содержания меди, включая анализы висмутита и минералов, относящихся к собственно висмутовым сульфосолям свинца, характеризующимся небольшими примесями меди (табл. V).

Поскольку для рассматриваемых минералов большое значение имеет отношение  $\text{Cu}:\text{Pb}$ , ниже они приводятся в зависимости от величины этого отношения, определяющего ряды минералов, важнейшим из которых является ряд айкинит — висмутин.

### Ряд айкинит — висмутин (отношение $\text{Cu}:\text{Pb} = 1:1$ )

Сопоставление формул отдельных минералов этого ряда и величин их плотности привело К. Падеру (Padéga, 1956) к выводу о непрерывном характере изоморфизма от  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  до  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Рентгеноструктурное исследование (Welin, 1966) выявило, однако, надструктуры, которые были объяснены путем постепенного ступенчатого замещения висмута в висмутине на свинец с появлением дополнительных атомов меди в тетраэдрических пустотах. Весь ряд в этом случае можно представить себе как набор соединений со структурами, производными от структуры айкинита. Последняя является предельным случаем, когда все возможные тетраэдрические позиции заняты атомами меди. Развивая этот подход, П. Б. Мур (Moore, 1967) предложил общую формулу минералов ряда айкинит — висмутин, отражающую содержимое ячейки, писать в виде  $\text{Cu}_x\text{Pb}_x\text{Vi}_{8z-x}\text{S}_{12z}$ , где  $z$  отвечает сумме трансляций структуры айкинита вдоль оси  $a$  надструктуры, при этом  $4z \gg x$ . Номенклатуру отдельных представителей ряда айкинит — висмутин П. Б. Мур предлагает основывать на двух величинах:  $z$  и  $n$ , где  $n = x/4$ , вводя показатель  $z^n$ , помещаемый перед названием соответствующего минерала (табл. 4). Следует, однако, согласиться с Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и Л. Н. Вяльсовым (1970), что номенклатура, предлагаемая П. Б. Муром для ряда айкинит — висмутин, малоудобна из-за недостаточной изученности структур этих минералов и затушевывания изменения свойств в зависимости от состава и что «в основу классификации данного ряда более целесообразно брать химический состав» (стр. 33). Упрощенное использование подобной номенклатуры, когда промежуточные члены ряда айкинит — висмутин называются просто айкинитами (Kurčik, Schneider, Varčeke, 1969), может привести к еще большим недоразумениям. Сохранение названий за отдельными промежуточными членами ряда целесообразно в любом случае, даже если будет доказана непрерывность изоморфизма. Тогда названия промежуточных членов могут оказаться столь же полезны, как, например, названия плагиокла-

Таблица 4

Номенклатура промежуточных членов ряда айкинит — висмутин, по П. Б. Мурр (Mooge, 1967)

$z^n$	Содержимое элементарной ячейки	Упрощенная формула *	Название
2 <sup>1</sup>	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>12</sub> S <sub>24</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2 <sup>1</sup> -айкинит** (линдстремит)
3 <sup>1</sup>	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>20</sub> S <sub>36</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>18</sub>	3 <sup>1</sup> -айкинит** (гладит)
3 <sup>2</sup>	Cu <sub>8</sub> Pb <sub>8</sub> Bi <sub>16</sub> S <sub>36</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	3 <sup>2</sup> -айкинит** (хаммарит)
4 <sup>1</sup>	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>28</sub> S <sub>48</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>14</sub> S <sub>24</sub>	4 <sup>1</sup> -айкинит
4 <sup>2</sup> =2 <sup>1</sup>			
4 <sup>3</sup>	Cu <sub>12</sub> Pb <sub>12</sub> Bi <sub>20</sub> S <sub>48</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>24</sub>	4 <sup>3</sup> -айкинит**
5 <sup>1</sup>	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>36</sub> S <sub>60</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>6</sub> S <sub>10</sub> ) <sub>3</sub>	5 <sup>1</sup> -айкинит
5 <sup>2</sup>	Cu <sub>8</sub> Pb <sub>8</sub> Bi <sub>32</sub> S <sub>60</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub>	5 <sup>2</sup> -айкинит**
5 <sup>3</sup>	Cu <sub>12</sub> Pb <sub>12</sub> Bi <sub>28</sub> S <sub>60</sub>	Cu <sub>6</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>14</sub> S <sub>30</sub>	5 <sup>3</sup> -айкинит**
5 <sup>4</sup>	Cu <sub>16</sub> Pb <sub>16</sub> Bi <sub>24</sub> S <sub>60</sub>	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>15</sub>	5 <sup>4</sup> -айкинит**
6 <sup>1</sup>	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>44</sub> S <sub>72</sub>	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>22</sub> S <sub>36</sub>	6 <sup>1</sup> -айкинит
6 <sup>2</sup> =3 <sup>1</sup>			
6 <sup>3</sup> =2 <sup>1</sup>			
6 <sup>4</sup> =3 <sup>2</sup>			
6 <sup>5</sup>	Cu <sub>20</sub> Pb <sub>20</sub> Bi <sub>28</sub> S <sub>72</sub>	Cu <sub>10</sub> Pb <sub>10</sub> Bi <sub>14</sub> S <sub>36</sub>	6 <sup>5</sup> -айкинит

\* Формула упрощается до четного значения коэффициента при Bi, чтобы облегчить сопоставление с другими сульфосолями, особенно содержащими лишь двухвалентные катионы.

\*\* Соединения, обнаруженные в природе (см. табл. V).

зов, не говоря о том, что их сохранение не нарушит имеющуюся минералогическую номенклатуру.

Минералы ряда айкинит — висмутин наиболее обстоятельно исследовались Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой, Л. Н. Вьяльсовым (1970). Ими были определены различные физические свойства отдельных представителей рассматриваемого ряда, состав которых контролировался с помощью рентгеновского микроанализатора. При этом было установлено, что по мере увеличения относительного содержания свинца, т. е. при движении от висмутина к айкиниту, происходят следующие изменения свойств: незначительно, но заметно возрастают межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки (без учета надструктур), увеличивается твердость, уменьшаются сила анизотропии, степень проявления спайности (у айкинита ее практически нет), отражательная способность, двутражение, степень прозрачности. В этой работе авторы приходят к выводу, что «ряд по химическому составу практически может рассматриваться почти как непрерывный» (стр. 31), несмотря на то, что число анализов, имевшихся в их распоряжении, было ограничено и они не подтверждали подобного вывода. Несколько позже Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова и О. Л. Свешникова (1971) пишут, ссылаясь на цитированную работу, о прерывистом изоморфизме в ряду айкинит — висмутин.

Самостоятельность отдельных промежуточных членов ряда как минеральных видов подчеркивалась и при описании хаммарита (Повилайтис, Мозгова, Бородаев и др., 1969).

Данные химического состава минералов ряда айкинит — висмутин показывают, что в настоящее время в природе, кроме гладита, линдстремита и хаммарита, обнаружены минералы по крайней мере с четырьмя надструктурами, предсказанными П. Б. Мурром (см. табл. 4), и те, для которых показатели  $z^n$  равны 7<sup>1</sup>, 7<sup>4</sup>, 8<sup>7</sup>, 11<sup>4</sup> (табл. V).

**Айкинит**  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  (5.7.13). Первые анализы айкинита, выполненные более 100 лет назад (Frick, 1834; Негманн, 1858), относятся к материалу из Березовского месторождения. Примерно в то же время было предложено и название «айкинит» (Минералы, 1960).

На формулу  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  превосходно (*a*!) и хорошо (*a*) пересчитываются восемь из 14 анализов, относимых к айкиниту. Остальные шесть анализов можно пересчитать на указанную формулу лишь по категории *a* — *b* (табл. V, ан. 10), *b* (табл. V, ан. 8-В, 9, 10, 25) и даже *c* (табл. V, ан. 8), что связано с относительным избытком в них висмута (табл. V, ан. 9, 10, 25), недостатком висмута (табл. V, ан. 10, 8-В) или избытком меди (ан. 9, 8/1 м). Это обстоятельство либо является результатом разброса в аналитических данных, либо отражает переменный состав айкинита. В последнем случае следует допустить возможность колебания в его составе содержания  $\text{Cu}_2\text{S}$  в пределах 23,9—27,4 мол.% (табл. V, ан. 10 и 8),  $\text{PbS}$  — в пределах 47,0—50,8 мол.% (табл. V, ан. 8, 1),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  — в пределах 23,2—26,9 мол.% (табл. V, ан. 10, 10)<sup>1</sup>.

Из примесей других элементов в некоторых анализах айкинита отмечаются небольшие количества Fe (до 0,48%), легко пересчитывающиеся на пирит, и золота (до 0,09%), примеси которого легко связать с включениями самородного золота, для которого иногда отмечается тесная генетическая связь с айкинитом. В одном из анализов установлено присутствие Ni (0,36%, табл. V, ан. 1), которое трудно объяснить с минералогических позиций; вероятно, это какое-то недоразумение. Кроме того, в некоторых айкинитах отмечаются небольшие содержания Te (0,07—0,1%), сурьмы (0,08%) и серебра (Минералы, 1960).

Айкинит к настоящему времени подтвержден анализами на Березовском, Акчагыльском, Джидинском, Адрасманском, Булуктайском и Тары-Эканском месторождениях СССР, а также в Гладхаммере, Швеция. Таким образом, существование айкинита не вызывает сомнений.

Известны еще четыре анализа, причисляемые к айкиниту (табл. V, ан. 11, 12, 8, 37), которые могут быть пересчитаны на  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  с очень большой натяжкой. Если принять во внимание, что при их пересчете получаются хорошие (по категории *a*) формулы с «радикалом»  $\text{Bi}_6\text{S}_{16}^{14-} : \text{Cu}_{14}\text{Pb}_{14}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$  (табл. V, ан. 11 и 12) и  $\text{Cu}_{16}\text{Pb}_{13}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$  (табл. V, ан. 8 и 37), то, очевидно, эти анализы следует считать ошибочно отнесенными к айкиниту. Об этом свидетельствуют и различия свойств указанных минералов и айкинита, на что указывали Е. К. Васильев (1962) и Ю. С. Бородаев, Н. Н. Мозгова, Л. Н. Вяльсов (1970), отмечавшие индивидуальность минерала с Булуктайского месторождения (табл. V, ан. 12) и неправильность отнесения его к айкиниту. Поэтому перечисленные анализы можно рассматривать как относящиеся к более редким, чем айкинит, сульфосолям.

**Сульфосоль**  $\text{Cu}_{14}\text{Pb}_{14}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$  заслуживает внимания прежде всего потому, что она подтверждена разными аналитиками, в разное время и на разных месторождениях (табл. V, ан. 11, 12). Это позволяет считать существование ее в природе вполне вероятным.

**Сульфосоль**  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4(\text{Bi}_2\text{S}_5)_3$ . На приведенную формулу хорошо пересчитывается один из «айкинитов» Спешско-Гемерского Рудногорья (табл. V, ан. 12а). Если принять во внимание, что он исследован новейшими методами (Kurčik, Schneider, Vargček, 1969) и по своему «радикалу» сходен с широко распространенным козалитом  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , существование подобной сульфосоли представляется вполне возможным.

<sup>1</sup> При определении возможных колебаний состава айкинита не учитывался анализ айкинита Адрасманского месторождения (табл. V, ан. 25), являющийся скорее всего недостаточно точным.

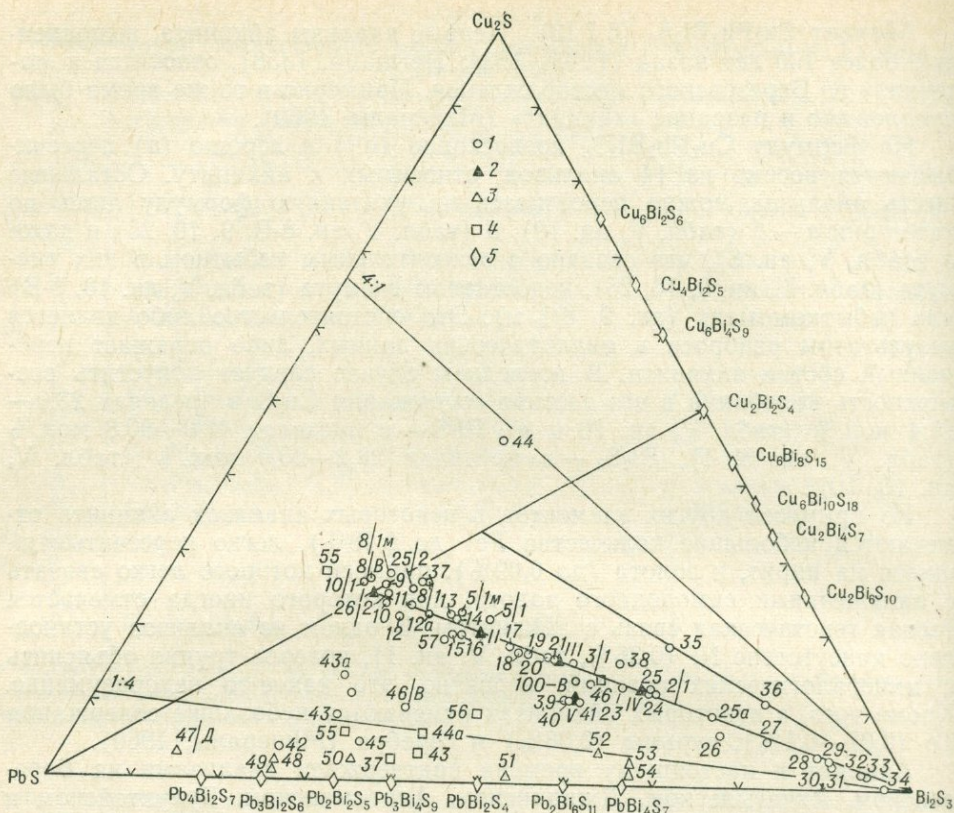


Рис. 1. Распределение анализов висмутовых сульфосолей меди и свинца в треугольнике  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$

I — айкинита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ ;

II — хаммарита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ ;

III — линдстремита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$ ;

IV — гладита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$ ;

V — рецбаниита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$ ;

1 — точки анализов висмутовых сульфосолей меди и свинца;

2 — точки теоретического состава;

3 — точки анализов, рассмотренных ранее среди висмутовых сульфосолей свинца, но содержащих примеси меди;

4 — анализы, в которых содержание серы столь высоко, что приходится принимать часть или всю медь двухвалентной;

5 — точки теоретического состава минералов.

Номера анализов соответствуют номерам в числителе первой колонки табл. V

**Хаммарит (3<sup>2</sup>-айкинит)  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$  (5.7.12)** впервые был выделен как самостоятельный минерал К. Юханссоном (Johansson, 1924<sub>1</sub>). В настоящее время известно пять анализов, относившихся авторами к хаммариту (табл. V, ан. 13, 15, 16, 5/1M, 5/1). Однако на формулу, приписываемую хаммариту, рассчитывается один из них, и то по категории *a*—*b* (табл. V, ан. 5/1). Остальные четыре анализа характеризуются относительным недостатком висмута и могут быть пересчитаны на указанную формулу лишь по категории *b* или *b*—*v*. Сказанное относится и к анализу «минерала X» К. Юханссона (Johansson, 1924<sub>1</sub>), при пересчете которого приходится исключать 8,67 вес. % *Bi*, очевидно, за счет вторичных продуктов, присутствие которых отмечал К. Юханссон (табл. V, ан. 14). Интересно подчеркнуть, что все эти анализы хорошо пересчитываются на формулу  $\text{Cu}_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$  (4<sup>3</sup>-айкинит) и на диаграмме  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (рис. 1) находятся вокруг точки с теоретическим составом  $\text{Cu}_8\text{Pb}_8\text{Bi}_{14}\text{S}_{33}$  (11<sup>8</sup>-айкинит).

Учитывая сказанное, следует признать, что либо состав хаммарита отвечает формуле  $\text{Cu}_8\text{Pb}_8\text{Bi}_{14}\text{S}_{33}$  (возможно,  $\text{Cu}_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ ), либо хамма-

рит представляет собой твердый раствор в интервале от  $\text{Cu}_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$  до  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ , что более вероятно. В последнем случае колебания в содержании  $\text{Cu}_2\text{S}$  в нем будут в пределах 21,4—20 мол.%,  $\text{PbS}$  — в пределах 42,8—40 мол.% и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  — в пределах 35,7—40 мол.%.

Индивидуальность хаммарита как самостоятельного минерального вида подтверждается не только сгущением точек, относящихся к его анализам, на диаграмме  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 1), но и типичными для него физическими свойствами (Повилайтис, Мозгова, Бородаев и др., 1969; Бородаев, Мозгова, Вяльсов, 1970; Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971).

**Линдстремит ( $2^1$ -айкинит)  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$  (5.7.10)** впервые был выделен в качестве нового минерала (табл. V, ан. 20) К. Юханссоном (Johansson, 1924<sub>1</sub>), причем самостоятельность минерала позже была подтверждена анализом материала из Джиды (Смолянинов, 1940; табл. V, ан. 21), хорошо пересчитываемым на ту же формулу. На  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$  можно пересчитать, но по категории б, и анализ линдстремита Северо-Коунрадского месторождения (табл. V, ан. 3), отличающийся от двух предыдущих относительно повышенным содержанием висмута. Этот анализ превосходно пересчитывается на  $\text{Cu}_8\text{Pb}_8\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$ . Однако, учитывая точность определений содержания элементов рентгеновским микрозондом, скорее следует считать, что его отклонения от теоретического состава — результат погрешности в определении последнего. Менее вероятно, что это результат отклонения состава линдстремита от стехиометрии в сторону повышенных содержаний висмута.

Таким образом, надежность выделения линдстремита подтверждается двумя анализами, выполненными разными аналитиками и на разном материале, и подкрепляется рентгеновским микрозондовым анализом материала из Северо-Коунрадского месторождения (табл. V, ан. 3/1).

Помимо рассмотренных удалось обнаружить еще два анализа «линдстремита» из Гладхаммера (см. табл. V, ан. 17, 19) и один — лежащего между ними по составу «рецбаниита» из Добшины (табл. V, ан. 18). Все три находятся на прямой айкинит — висмутин значительно ближе к айкиниту, чем анализы собственно линдстремита (см. рис. 1). Их составы хорошо (см. табл. V, ан. 17, 19) и превосходно (табл. V, ан. 18) пересчитываются на  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{21}$ , тогда как на формулу линдстремита они пересчитываются с большой натяжкой. Описываемые анализы практически попадают на прямую айкинит — висмутин и относятся к материалу разных месторождений, анализируемому разными авторами, поэтому существование промежуточного члена ряда айкинит — висмутин с составом  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{21}$  представляется вполне вероятным. В то же время не исключено, что они относятся к области твердых растворов на базе линдстремита, простирающейся в пределах от  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{21}$  до  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$  или даже  $\text{Cu}_8\text{Pb}_8\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$  (?) (табл. V, ан. 3/1).

Наконец, известен еще один анализ «линдстремита» (табл. V, ан. 22), отвечающий промежуточному представителю ряда айкинит — висмутин по составу, значительно более богатому висмутом, чем линдстремит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$ . Этот анализ хорошо пересчитывается на  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_8\text{S}_{15}$  и на диаграмме  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  находится между точками теоретического состава линдстремита и гладита (см. рис. 1). Поэтому его нельзя относить к линдстремиту и скорее можно использовать как доказательство существования сульфосоли  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ .

**Гладит ( $3^1$ -айкинит)  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$  (5.7.9)** впервые выделен К. Юханссоном (Johansson, 1924<sub>1</sub>) на материале из Гладхаммера, Швеция (табл. V, ан. 24) и подтвержден позже на том же месторождении рентгенохимически (табл. V, ан. 25). Оба анализа хорошо пересчитываются на  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$  и свидетельствуют, таким образом, в пользу существования гладита в качестве самостоятельного минерала. На формулу

$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$  по категории *б* пересчитывается и анализ гладита Северо-Коунрадского месторождения (см. табл. V, ан. 2/1). Таким образом, существование гладита подтверждается тремя анализами, и для него установлены характерные физические свойства, отличающие гладит от остальных минералов рассматриваемого ряда (Бородаев, Мозгова, Вяльсов, 1970). Его самостоятельность подтверждается и кристаллохимическими данными (Welin, 1966; Moore, 1967).

К составу гладита довольно близок «рецбаниит» из Гладхаммера (табл. V, ан. 23), содержащий, однако, несколько меньше висмута. Этот анализ пересчитывается на  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_3$  и может рассматриваться либо как доказательство существования подобной сульфосоли, либо как возможность существования области твердых растворов на базе гладита (см. рис. 1).

**Сульфосоли  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{16}\text{S}_{27}$**  была описана как «айкинит» из Спишско-Гемерского Рудногорья (табл. V, ан. 25а). На приведенную формулу анализ пересчитывается по категории *а*. Как и у айкинита, отношение  $\text{Cu} : \text{Pb} = 1 : 1$ . Учитывая, что описываемая сульфосоли исследована новейшими методами (Kurčik, Schneider, Varček, 1969), ее существование в природе вполне допустимо.

На диаграмме  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 1) недалеко от точки, отвечающей описанной сульфосоли, располагается анализ «висмутин» Северо-Коунрадского месторождения (табл. V, ан. 26). Однако он характеризуется тем, что отношение  $\text{Cu} : \text{Pb}$  равно не  $1 : 1$ , а  $3 : 4$ . Поэтому анализ отнесен к сульфосолям с отношением  $\text{Cu} : \text{Pb} < 1 : 1$ .

**Сульфосоли  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_8\text{S}_{13})_3$**  описана как «висмутин» (ан. 27, табл. I), несмотря на то, что в анализе установлено 6,03% Pb и 1,67% Cu. Учитывая, что приведенная формула получается при пересчете анализа по категории *а* и что от висмутин этот анализ существенно отличается по составу, очевидно, правильнее считать, что он относится к редкой висмутовой сульфосоли меди и свинца.

**Твердые растворы айкинита в висмутине** подтверждены семью анализами висмутин (табл. V, ан. 28—34) из различных месторождений (Кьеннер, Норвегия; Гладхаммер, Швеция; Караоба, Каз. ССР; Окна де Фер, СРР; Белуха, РСФСР; Джонкьер, Канада). Судя по этим данным, содержание примесей Pb и Cu в подобных висмутинах может достигать до 3,7 и 1,4 вес. % соответственно, что отвечает 13 мол. %  $\text{CuPbBiS}_3$ , и общая формула описываемых твердых растворов имеет вид  $\text{Cu}_x\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{S}_3$ . Из других особенностей этих минералов следует отметить повышенное содержание в некоторых из них висмута (до 1,90 вес. % избыточного висмута), а также присутствие механических загрязнений халькопиритом, пиритом, сфалеритом, арсенопиритом, содержание которых редко превышает десятые доли процента и достигает максимума для халькопирита (1,4%).

В заключение необходимо отметить, что для ряда айкинит — висмутин намечается прерывистость состава, и впечатление о непрерывном характере изоморфизма (Padéra, 1956) может явиться лишь результатом большого сходства свойств рассматриваемых минералов (как рентгенографических, так и минераграфических). В связи с этим следует признать неудачным термин «рецбаниит» для обозначения любого промежуточного члена от айкинита до висмутин (Padéra, 1956). Правильнее в настоящее время пользоваться названиями: хаммарит, линдстремит, гладит, имея в виду, что число минералов в этом ряду, возможно, больше. Так, к их числу могут относиться и сульфосоли состава:  $\text{Cu}_{14}\text{Pb}_{14}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4(\text{Bi}_2\text{S}_5)_3$ ,  $\text{Cu}_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{21}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2 \cdot \text{Bi}_8\text{S}_{15}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{16}\text{S}_{27}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_8\text{S}_{13})_3$ , требующие подтверждения своей индивидуальности. Что же касается названия «рецбаниит», предлагавшегося для обозначения промежуточных членов ряда

айкинит — висмутин, оно неудобно еще и потому, что первоначально предлагалось для висмутовой сульфосоли с отношением  $Cu:Pb=2:3$ , т. е. существенно отличной от рассматриваемых сульфосолей, имеющих это отношение, равное  $1:1$ .

### Висмутовые сульфосоли меди и свинца с отношением $Cu:Pb > 1:1$

Отношение  $Cu:Pb > 1:1$  имеют всего шесть анализов. При этом в трех из них оно близко к  $4:3$  (табл. V, ан. 37, 8, 38), в двух — равно  $2:1$  (табл. V, ан. 35, 36) и в одном —  $3,77:1$  или  $18:5$  (табл. V, ан. 44).

Отношение  $Cu:Pb \approx 4:3$  (16:13)

Сульфосоль  $Cu_{16}Pb_{13}(Bi_6S_{16})_3$  дважды подтверждена в разное время и разными аналитиками на Джидинском месторождении (табл. V, ан. 37, 8) — один раз химическим анализом, второй — рентгеновским микрозондом. Поэтому существование подобной сульфосоли вполне вероятно, тем более что оба анализа пересчитываются на указанную формулу по категории *a* и сульфосоль имеет «радикал», повторяющийся, как уже отмечалось выше, еще у ряда сульфосолей (сравни, например, табл. V, ан. 11, 12, 43, 44).

Сульфосоль  $Cu_4Pb_3Bi_{14}S_{26}$ . На формулу  $Cu_4Pb_3Bi_{14}S_{26}$  по категории *a* пересчитывается лишь анализ «линдстремита» из Гладхаммера (табл. V, ан. 38). На диаграмме  $Cu_2S - PbS - Bi_2S_3$  (см. рис. 1) этот анализ находится на достаточном удалении от линии айкинит — висмутин, чтобы принять отношение  $Cu:Pb$  в нем равным  $1:1$ , как это делает Э. Велин. Учитывая сказанное, скорее всего следует признать, что в природе может существовать недостаточно изученная пока сульфосоль состава  $Cu_4Pb_3Bi_{14}S_{26}$  с  $Cu:Pb=4:3$ .

Отношение  $Cu:Pb=2:1$

Ряд минералов с  $Cu:Pb=2:1$  у висмутовых сульфосолей меди и свинца намечается лишь двумя анализами (ан. 35 и 36 на рис. 1). Тем не менее он заслуживает особого внимания потому, что оба анализа имеют отношение  $Cu:Pb$  точно равное  $2:1$  и относятся к материалу, проанализированному сравнительно недавно и детально исследованному минералогически (Чухров и др., 1961).

Сульфосоль  $Cu_6Pb_3(Bi_{10}S_{18})_2$ . На указанную формулу хорошо пересчитывается один из «висмутинов» Северо-Коунрадского месторождения (табл. V, ан. 35). По своему «радикалу» эта сульфосоль сопоставима с гладитом  $Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{18}$ , что делает ее существование более правдоподобным.

Сульфосоль  $Cu_2PbBi_{14}S_{23}$  установлена Ф. В. Чухровым и др. (1961) на том же месторождении, что и предыдущая, причем первоначально она также была названа висмутином. Однако вряд ли с этим можно согласиться, поскольку этот анализ (табл. V, ан. 36) не только хорошо (по категории *a*) пересчитывается на приведенную формулу, но и не содержит заметных количеств элементов-примесей (при его пересчете приходится вычесть всего 2,07 вес. % избыточного висмута). В то же время от висмутин он отличается высоким содержанием  $Pb$  (5,02 вес. %) и  $Cu$  (3,18 вес. %), которые, судя по минералогическим исследованиям указанных авторов, нельзя объяснить примесями посторонних минералов.

Этот анализ отстоит достаточно далеко и от  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -угла диаграммы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 1), чтобы предположить изоморфное замещение  $\text{Bi}$  в висмутине на  $\text{Pb} + \text{Cu}$  с  $\text{Cu} : \text{Pb} = 2 : 1$ , тем более что между этим анализом и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -углом треугольника больше нет ни одной точки.

Определенные отличия между двумя рассмотренными минералами и висмутином выявляются и при сопоставлении их дебаграмм (Годовиков, Федорова, Колонин, 1967).

Отношение  $\text{Cu} : \text{Pb} \approx 4 : 1$  (3,77 : 1)

Отношение  $\text{Cu} : \text{Pb} = 3,77 : 1$  установлено пока лишь для одной сульфосоли, анализ которой пересчитывается по категории *a* на формулу  $\text{Cu}_{18}\text{Pb}_5(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_2$  (табл. V, ан. 44). Первоначально этот минерал был описан как лиллианит с небольшой примесью самородного висмута и магнетита (Lindström, 1887). В анализе железо отмечено, однако, лишь в виде следов, а «избыток» висмута составляет всего 1 вес.%. Других примесей нет, и сумма у этого анализа достаточно хорошая. Если же учесть, что он пересчитывается на висмутовую сульфосоль с «радикалом»  $\text{Bi}_6\text{S}_{16}^{14-}$ , установленным еще в ряде висмутовых сульфосолей меди и свинца (табл. V), возможность существования подобного соединения представляется вполне вероятной.

#### Висмутовые сульфосоли меди и свинца с отношением $\text{Cu} : \text{Pb} < 1 : 1$

На формулы висмутовых сульфосолей меди и свинца с отношением  $\text{Cu} : \text{Pb} < 1 : 1$  пересчитываются 11 химических анализов. Кроме того, резкое преобладание свинца над медью характерно для висмутовых сульфосолей свинца с небольшими примесями меди. Таких анализов восемь, и они рассматриваются ниже (стр. 61).

Наиболее твердо установленными среди рассматриваемых минералов следует считать всего два.—рецбаниит и нафилдит.

**Рецбаниит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$  (5.7.8).** В настоящее время относительно применения названия «рецбаниит» нет единой точки зрения. А. Френцель (Frenzel, 1874) предложил его для обозначения минерала из Рецбаны (Баицы Бихор, СРР), которому он на основании своих химических анализов приписал формулу  $4(\text{Pb}, \text{Cu})\text{S} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$ , имея при этом в виду, что часть свинца может замещаться на медь. Позже Уэрри и Фошаг (Wherry, Foshag, 1921), пересчитав анализы А. Френцеля, дали в своей систематике формулу для рецбаниита  $2\text{PbS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3$ , полностью исключив из его состава медь. К. Юханссон (Johansson, 1924<sub>1</sub>), исследуя ряд висмутовых сульфосолей Швеции, для рецбаниита получил формулу  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{PbS} \cdot 5\text{Bi}_2\text{S}_3$ , близкую к предложенной Г. Френцелем. Позднее эта формула была подтверждена Ш. Кохом (Koch, 1930) и вошла во многие из современных руководств (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960).

Сопоставляя линдстремит, хаммарит и гладит с висмутином и айкинитом, К. Юханссон впервые высказал мысль об изоморфном замещении висмута в висмутине на  $\text{PbCu}$  с образованием ряда промежуточных соединений — гладита, линдстремита, хаммарита. Позже эта точка зрения была поддержана Ф. Е. Викманом (Wickman, 1953).

К. Падера (Padéra, 1956), увлекшись этой идеей, не обратил внимания на различия между рецбаниитом и минералами ряда висмутинов — айкинит, отмечавшиеся К. Юханссоном, в частности, и по величине  $\text{Cu} : \text{Pb}$ , и предложил промежуточные члены этого изоморфного ряда впрямь именовать рецбаниитом.

Подобная точка зрения, без должных оснований, получила вскоре широкое распространение, и в настоящее время термин «рецбаниит» как относящийся к одному из членов ряда висмутин — айкинит или как собирательный, определяющий промежуточные члены этого ряда, употребляется большинством исследователей (Чухров и др., 1961; Штрунц, 1962; Рамдор, 1962; Strunz, 1966; Бородаев, Мозгова, Вяльсов, 1970). Правда, П. Рамдор более осторожно подошел к рассматриваемому вопросу и предположил, что под названием, «рецбаниит» в настоящее время описываются два минерала с возможным составом  $Pb_2Bi_6S_{11}$  и  $Cu_2Pb_3Bi_{10}S_{19}$ . При этом для рецбаниита он считал более правильным принять формулу  $Cu_3Pb_3Bi_{10}S_{19.5}$ , относя его к ряду айкинит — висмутин. П. Рамдор, к сожалению, не рассматривает более подробно этого вопроса.

Здесь же необходимо отметить, что, очевидно, в результате описки Дж. А. Харкуртом (Harcourt, 1942) для рецбаниита приведена формула  $2PbS \cdot 3Sb_2S_3$ , повторенная и В. И. Михеевым (1957). Эта ошибка, возможно, происходит от небрежного использования данных Уэрри и Фощага, относивших рецбаниит с формулой  $2PbS \cdot 3Bi_2S_3$  к ряду фюллепита  $2PbS \cdot 3Sb_2S_3$ .

Среди имеющихся анализов висмутовых сульфосолей меди и свинца три анализа (табл. V, ан. 39—41) превосходно пересчитываются на формулу  $Cu_2Pb_3Bi_{10}S_{19}$ . При этом интересно отметить, что два из них относятся к материалу из Окна де Фер, СРР, проанализированному Ш. Кохом (Koch, 1930), а один — к материалу из Гладхаммера, Швеция, проанализированному К. Юханссоном (Johansson, 1924<sub>1</sub>). Все три образца отнесены авторами к рецбаниитам, имеют очень близкое отношение  $Cu : Pb$ , и на диаграмме состава они лежат заметно ниже прямой айкинит — висмутин (см. рис. 1). Учитывая все сказанное, объединение их с минералами ряда висмутин — айкинит представляется в настоящее время недостаточно обоснованным, и пока эти анализы следует рассматривать как относящиеся к самостоятельной сульфосоли — рецбанииту с составом  $Cu_2Pb_3Bi_{10}S_{19}$ .

Рецбаниитом назван и материал из Караобы (табл. V, ан. 100-B), анализ которого опубликован Н. Г. Нечелостовым, Э. Ф. Минцером и Н. Н. Поповой (1969). На формулу  $Cu_2Pb_3Bi_{10}S_{19}$ , отвечающую рецбанииту, он пересчитывается плохо (по категории  $\delta$ ). Так же плохо он пересчитывается на формулу, приводимую упомянутыми авторами, —  $Cu_3Pb_3Bi_{10}S_{19.5}$ , рассматривающими его в качестве представителя ряда айкинит — висмутин. Этот анализ хорошо ( $a-b$ ) пересчитывается на  $Cu_4Pb_5Bi_{16}S_{31}$  и, возможно, относится к редкой, неизвестной до сих пор сульфосоли. Однако вывод этот требует дополнительных подтверждений, тем более, что в приводимом анализе большой избыток серы. В то же время отнести этот материал к рецбанииту или ряду айкинит — висмутин представляется неправильным.

Судя по имеющимся анализам, исследованные рецбанииты достаточно чисты. При их пересчете исключались лишь небольшие количества халькопирита (0,36—1,51 вес.%, что отвечает максимальной содержанию Fe — 0,46%).

**Нафилдит  $Cu_2Pb_4Bi_4S_{11}$ .** Нафилдитом названа новая висмутовая сульфосоль меди и свинца из месторождения Лайм Крик, Британская Колумбия (Kingston, 1968). Ее анализ (табл. V, ан. 43а) по категории  $a$  пересчитывается на формулу  $Cu_2Pb_4Bi_4S_{11}$  с отношением  $Cu : Pb = 1 : 2$ . В то же время П. В. Кингстон, описавший нафилдит, приводил для него формулу  $Cu_4Pb_{10}Bi_{10}S_{27}$ , на которую можно пересчитать исходный анализ только по категории  $c$ , так как приходится принять значительно меньшее количество меди (табл. 5). Формула  $Cu_4Pb_{10}Bi_{10}S_{27}$  была избрана как наиболее близко удовлетворяющая измеренной плотности ( $7,01 \pm 0,07$ ). Рассчитанная плотность в этом случае оказывается равной 7,04 при  $z = 1$ .

Таблица 5

Химический состав нафилдита и теоретический его состав на основе разных формул (в вес. %)

Компо- ненты	Результаты анализа	По формулам	
		$\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$	$\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$
Cu	6,88	5,92	4,81
Pb	40,27	38,58	39,23
Bi	37,55	39,05	39,57
S	16,30	16,45	16,39
	100,00	100,00	100,00

Однако если принять формулу  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ , следует допустить, что объем элементарной ячейки должен быть в 4 раза больше того, который получается, исходя из параметров П. В. Кингстона ( $z=10$ ), а расчетная плотность будет 7,15. В этом случае один или несколько параметров, определенных П. В. Кингстоном, должны быть увеличены, т. е. реальная структура нафилдита может быть сверхструктурой по отношению к той, которая определена П. В. Кингстоном.

Подобный вывод представляется более вероятным, чем тот, к которому приходит П. В. Кингстон. Дело в том, что состав  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$  можно представить себе как  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  (айкинит) +  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  (козалит). В этом случае, как и промежуточные члены ряда айкинит — висмутин, нафилдит должен обладать сверхструктурой по отношению к айкиниту и козалиту, т. е. один или несколько его параметров должны существенно отличаться (на целую величину) от средней величины сумм параметров козалита и айкинита. Судя по имеющимся данным (табл. 6), таким пара-

Таблица 6

Сопоставление параметров ячейки (в А) козалита, нафилдита и айкинита

Параметры	Козалит	Нафилдит	Среднее из параметров козалита и айкинита	Айкинит
$a$	19,09	14,61	15,20	11,32
$b$	23,87	$21,38 \times 4 = 85,52$	$17,765 \times 5 = 88,825$	11,66
$c$	4,05	4,03	4,03	4,01
$z$	8	$1 \times 10 = 10$	—	2

метром является параметр  $b$ , учетверенная величина которого, приводимая для нафилдита, близка к упятеренной полусумме соответствующих параметров козалита и айкинита. В то же время параметр  $a$  очень близок полусумме аналогичных параметров козалита и айкинита, а параметр  $c$  точно равен этой полусумме. Различия же между теоретической плотностью, равной 7,15 в случае принятия формулы  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ , и экспериментальной величиной (7,01) хотя и больше, чем в случае формулы  $\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$ , но вполне допустимы, тем более что экспериментальная плотность определена из микроанализа с невысокой точностью.

Из сказанного следует, что формула нафилдита должна быть принята в виде  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ .

Единичные анализы пересчитываются на  $\text{Cu}_6\text{Pb}_8(\text{Bi}_6\text{S}_{10})_{11}$  (табл. V, ан. 26),  $\text{Cu}_6\text{Pb}_{15}(\text{Bi}_{10}\text{S}_{24})_2$  (табл. V, ан. 46) и  $\text{Cu}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_6\text{S}_{16}$  (табл. V, ан. 43). При этом два последних минерала назывались авторами козалитом.

Анализы висмутовых сульфосолей свинца с примесями меди в большинстве укладываются в формулы, установленные для сульфосолей свинца. Так получаются медьсодержащие лиллианиты  $(Pb, Cu)_2Bi_2S_6$ , вернее  $(Pb_{3-x}Cu_x)_3Cu_xBi_2S_6$  (табл. V, ан. 48, 49), с содержанием Cu до 1,12 вес. %; медь- и серебросодержащий козалиит  $(Pb, Ag_2, Cu)_2Bi_2S_5$ , или  $(Pb_{2-x}Ag_xCu_x)_2Ag_xCu_xBi_2S_5$  (табл. V, ан. 50), с содержанием 0,65 вес. % Cu и 0,82 вес. % Ag; медьсодержащий вейбуллит  $(Pb, Cu)_2Bi_2(S, Se)_4$ , или  $(Pb_{1-x}Cu_x)Cu_xBi_2(S, Se)_4$  (табл. V, ан. 51), содержащий лишь около 0,2 вес. % Cu; медьсодержащий чивиятит  $(Pb, Cu)_2Bi_6S_{11}$ , или  $Pb_{2-x}Cu_x)_2Cu_xBi_6S_{11}$  (табл. V, ан. 52); медьсодержащий «канницарит»  $(Pb, Cu)_2Bi_4S_7$ , или  $(Pb_{1-x}Cu_x)Cu_xBi_4S_7$  (табл. V, ан. 53), содержащий 0,85 вес. % Cu, и медьсодержащий селенканницарит  $(Pb, Cu)_2Bi_4(S, Se)_7$ , или  $(Pb_{1-x}Cu_x)Cu_xBi_4(S, Se)_7$  (табл. V, ан. 54), содержащий около 0,4 вес. % Cu и 12,54 вес. % Se. Таким образом, перечисленные анализы, с одной стороны, подтверждают находки таких сульфосолей, как лиллианит, козалиит, вейбуллит, чивиятит, канницарит и селенканницарит, с другой стороны, свидетельствуют о возможных небольших примесях в их составе меди.

В связи с этим интересно упомянуть и об анализе «бегерита» из Болтик Лоуд, Колорадо, США (табл. V, ан. 47-Д). Он, к сожалению, из-за плохой суммы относится по достоверности лишь к группе D. В то же время он хорошо пересчитывается на  $Cu_2S \cdot 4Pb_6Bi_2S_9$  при содержании 1,7 вес. % Cu. Поэтому не исключено, что он принадлежит к медьсодержащему бегериту.

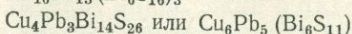
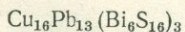
Приведенные данные показывают, таким образом, что среди висмутовых сульфосолей меди и свинца можно выделить следующие минералы.

#### I. Cu : Pb = 1 : 1 (ряд айкинит — висмутин)

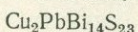
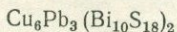
$Cu_2Pb_2Bi_2S_6$ — айкинит	}	Возможны небольшие отклонения от стехиометрии по содержанию Cu, Pb, Bi
$Cu_{14}Pb_{14}(Bi_6S_{16})_3$ $Cu_4Pb_4(Bi_2S_5)_3$ $Cu_6Pb_6Bi_{10}S_{24}$ $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$ — хаммарит		
$Cu_4Pb_4Bi_{10}S_{21}$ $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$ — линдстремит $Cu_8Pb_8Bi_{26}S_{51}(?)$	}	Возможен твердый раствор от $Cu_6Pb_6Bi_{10}S_{24}$ до $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$ Возможны твердые растворы на базе $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$ от $Cu_4Pb_4Bi_{10}S_{21}$ до $Cu_8Pb_8Bi_{26}S_{51}(?)$
$Cu_2Pb_2Bi_6S_{15}(?)$ $Cu_4Pb_4(Bi_6S_{11})_3$ $Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{18}$ — гладит		
$Cu_2Pb_2Bi_{16}S_{27}$ $Cu_2Pb_2(Bi_8S_{13})_3(?)$ $Cu_xPb_xBi_{2-x}S_3$ — твердые растворы айкинита в висмутине.	}	Возможен твердый раствор на базе гладита

#### II. Cu : Pb > 1 : 1

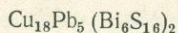
Cu : Pb  $\approx$  4 : 3



Cu : Pb = 2 : 1



Cu : Pb  $\approx$  4:1 (3,77 : 1)



III. Cu : Pb < 1 : 1

Cu : Pb = 4 : 5	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>5</sub> Bi <sub>1,6</sub> S <sub>31</sub> (?)	Cu : Pb = 2 : 5	Cu <sub>6</sub> Pb <sub>15</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>24</sub> ) <sub>2</sub>
Cu : Pb = 3 : 4	Cu <sub>6</sub> Pb <sub>8</sub> (Bi <sub>9</sub> S <sub>10</sub> ) <sub>11</sub> (?)	Cu : Pb = 1 : 3	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub>
Cu : Pb = 2 : 3	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>19</sub> — рецбаниит	Cu : Pb = 2 : 11	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>11</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>
Cu : Pb = 1 : 2	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> — нафилдит	Cu : Pb = 2 : 17	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>17</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>6</sub>

Наконец, следует отметить, что три из 68 анализов висмутовых сульфосолей меди и свинца отличаются столь высоким избытком серы (1—3 вес. %), что их можно пересчитать на формулу, лишь допустив, что вся медь или часть ее находится в двухвалентном состоянии.

Один из них относится к анализу «айкинита» из Березовского месторождения (табл. V, ан. 55) и был выполнен давно (Charman, 1847). Этот анализ очень хорошо по категории *a* пересчитывается на  $Cu_6^{2+}Pb_6 \cdot (Bi_2S_9)_2 = Cu_6^{2+}Bi_2S_9 \cdot Pb_6Bi_2S_9$ .

Изложенные данные настораживают относительно возможности существования в природе редкой висмутовой сульфосоли двухвалентной меди и свинца, тем более что «радикал» этой сульфосоли сходен с «радикалом» беегерита.

Два других анализа относятся к «козалитам» Румынии и опубликованы не так давно. Один из этих анализов (из Окна де Фер) по категории *b* пересчитывается на  $Cu^{2+}Pb_4Bi_4S_{11}$ , причем в качестве примесей из него исключено лишь 0,54%  $FeS_2$  (табл. V, ан. 56). Легко видеть, что эта формула может быть представлена в виде  $CuS \cdot 2Pb_2Bi_2S_5$ . Однако имеем ли мы здесь дело с козалитом, загрязненным механическими включениями ковеллина, или с самостоятельной висмутовой сульфосолю меди и свинца состава  $Cu^{2+}Pb_4Bi_4S_{11}$ , сказать трудно.

Другой анализ из Догнечи (табл. V, ан. 57) после исключения 3,24%  $FeS_2$  очень хорошо пересчитывается на  $Cu_4 + Cu_2^{2+}Pb_8Bi_{10}S_{27}$ . При этом привлекают внимание отношения  $Cu^+ : Me^{2+} = 2 : 5$  и  $Cu^{2+} : Pb = 1 : 4$ . Первое установлено еще в одной висмутовой сульфосоли меди и свинца (табл. V), а второе интересно своей простотой.

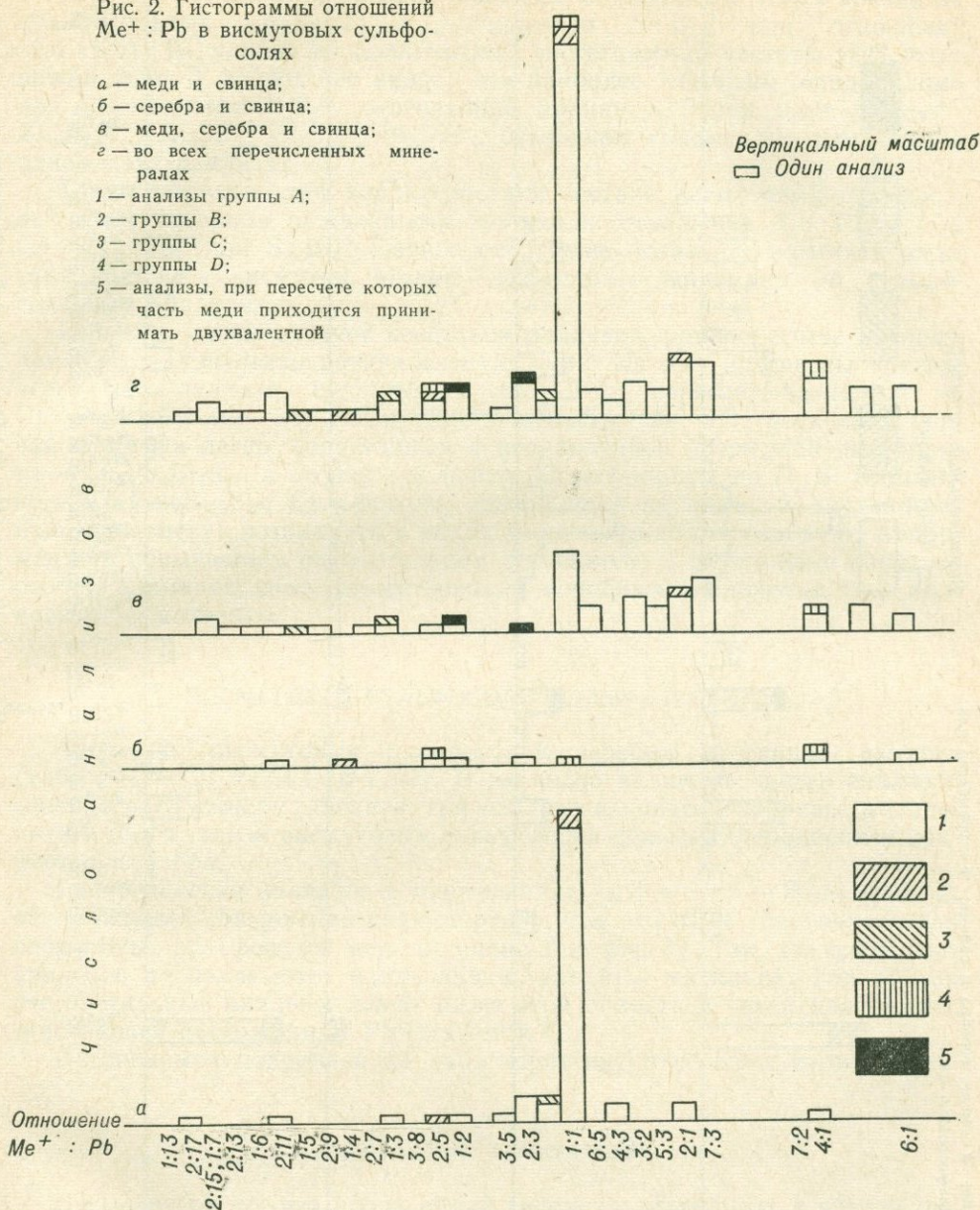
Распределение анализов висмутовых сульфосолей меди и свинца на треугольной диаграмме  $Cu_2S - PbS - Bi_2S_3$  (см. рис. 1) позволяет обнаружить целый ряд их особенностей. Так, основная масса анализов (44 из 68) располагается на линии айкинит — висмутин, характеризующейся отношением  $Cu : Pb = 1 : 1$ , или вблизи нее. Существенно выше этой линии лежат два анализа (ан. 35, 36), находящиеся на линии, отвечающей отношению  $Cu : Pb = 2 : 1$ . Выше этой линии лежит только один (ан. 44).

Распределение анализов, с другой стороны, ограничивается прямой галенит — эмплектит, на которой отмечается концентрация анализов лишь вблизи точки, отвечающей составу айкинита. На других участках этой прямой анализов нет.

Остальные анализы находятся ниже линий галенит — айкинит и айкинит — висмутин. Приведенные данные свидетельствуют о возможном разрыве в смесимости даже в ряду айкинит — висмутин, где намечаются сгущения анализов вблизи составов айкинита, хаммарита, линдстремита, гладита и висмутина, намечающих ограниченные области переменного состава, между которыми анализов нет.

Рис. 2. Гистограммы отношений  $Me^+ : Pb$  в висмутовых сульфосолях

- а — меди и свинца;
- б — серебра и свинца;
- в — меди, серебра и свинца;
- г — во всех перечисленных минералах
- 1 — анализы группы А;
- 2 — группы В;
- 3 — группы С;
- 4 — группы D;
- 5 — анализы, при пересчете которых часть меди приходится принимать двухвалентной



Точно так же намечаются области переменного состава на основе лиллианита и козалита. Интересно, что в этом случае пересчет анализов приводит, с одной стороны, к формулам типа  $aCu_2S \cdot bPb_2Bi_2S_5$ , намечающим растворимость  $Cu_2S$ , например, в козалите, с другой — к формулам типа  $Cu_{2x}Pb_{2-x}Bi_2S_5$ , делающим вероятным небольшое изоморфное замещение типа  $Pb \rightarrow 2Cu$ .

Преобладание среди рассматриваемых минералов определенных отношений  $Cu : Pb$  четко показано на гистограмме (рис. 2, а), из которой хорошо видно, что доминирующую роль играют минералы с отношением  $Cu : Pb = 1 : 1$ , затем идут минералы с  $Cu : Pb = 2 : 3$ ,  $5 : 6$  (и  $4 : 5$ ),  $2 : 1$  и  $4 : 3$ . Остальные величины подтверждены лишь единичными анализами<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Для построения гистограмм использованы отношения  $Me^+ : Pb$  согласно формулам, полученным после пересчета каждого из анализов (табл. V).

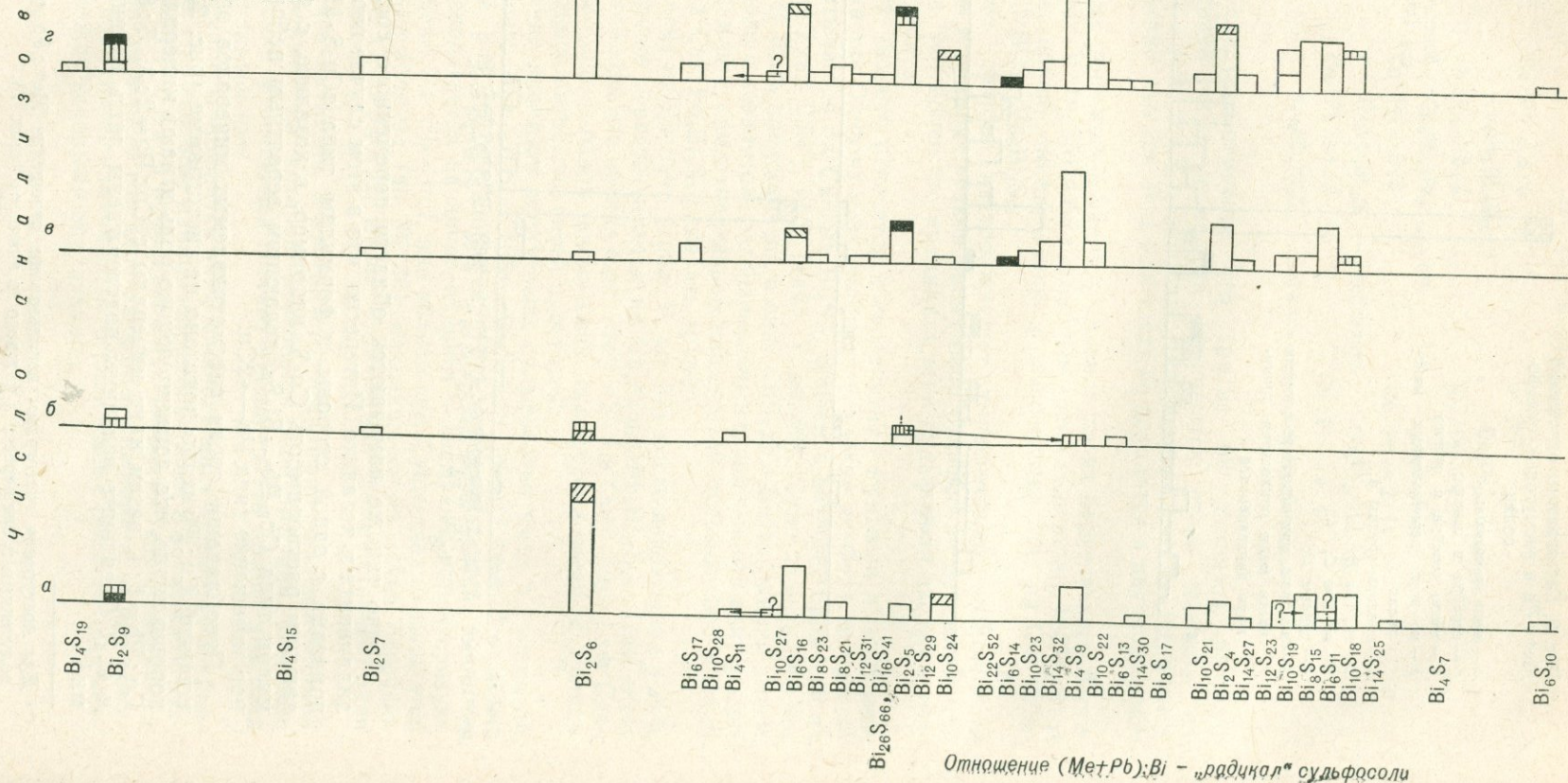
Рис. 3. Гистограммы частоты встречаемости отношений  $(\frac{1}{2}Me+Pb) : Bi$  или  $S : Bi = \varphi$  (отдельных сульфосольных «радикалов») в висмутовых сульфосолях

*a* — меди и свинца; *б* — серебра и свинца; *в* — меди, серебра и свинца; *г* — совместно для сульфосолей *a* — *в*

- 1 — анализы группы А;  
 2 — группы В;  
 3 — группы С;  
 4 — группы D;  
 5 — анализы, при пересчете которых часть меди приходится принимать двухвалентной

Вертикальный масштаб

□ Один анализ



Для характеристики рассматриваемых минералов, с точки зрения их сульфосольных «радикалов» (отношения S:Bi) или отношений (Cu+Pb):Bi, удобно воспользоваться гистограммой частоты этих отношений (рис. 3, а). Из нее видно, что наиболее обычным «радикалом» для них является  $\text{Bi}_2\text{S}_6^{6-}$ , отвечающий айкиниту. Затем идут  $\text{Bi}_6\text{S}_{16}^{14-}$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}^{18-}$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_9^{6-}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{Bi}_8\text{S}_{15}^{6-}$ , остальные «радикалы» отмечены в одном-двух анализах.

Таким образом, для характеристики состава висмутовых сульфосолей меди и свинца важнейшими являются отношения Cu:Pb и  $(1/2 \text{ Cu} + \text{Pb}) : \text{Bi}$  (или S:Bi). Первое отношение позволяет наметить ряды типа айкинит — висмутин, второе — объединить минералы по сульфосольному «радикалу».

Наконец, особо следует коснуться анализов, при пересчете которых приходится допустить двухвалентную медь. Из них интересны прежде всего два анализа сульфосолей из СРР, пересчитывающиеся на  $\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$  (ан. 56) и  $\text{Cu}_4^{+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Pb}_8\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$  (ан. 57), поскольку первая формула легко сопоставима с исправленной формулой нафилдита —  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ , а вторая — с формулой нафилдита, по П. В. Кингстону, —  $\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$ . Сульфосоли, содержащие не одно-, а двухвалентную медь, могут возникнуть в каких-то специфических условиях, например при повышенном окислительном потенциале, и на это надо обратить особое внимание, хотя существование подобных соединений еще полностью не доказано.

#### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ СЕРЕБРА И СВИНЦА

Анализ висмутовых сульфосолей серебра и свинца немного (табл. VI) — 21 ( $17A + 1B + 3D$ ). В их число включены шесть анализов серебросодержащего галенита, три анализа свинецсодержащего матильдита и два анализа висмутовых сульфосолей свинца с небольшими примесями серебра.

Распределение анализов в треугольнике  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (рис. 4) обнаруживает совершенно иную картину, чем это было установлено для висмутовых сульфосолей меди и свинца (см. рис. 1). Так, две трети всех анализов располагаются вдоль линии галенит — матильдит или вблизи нее. Остальные анализы лежат ниже этой области в части диаграммы, отвечающей содержаниям  $\text{PbS} > 50$  мол. %.

Остановимся подробнее на характеристике отдельных сульфосолей.

#### Ряд галенит — матильдит

Несмотря на то, что вдоль линии галенит — матильдит и вблизи нее находятся две трети всех собранных анализов, распределены они неравномерно (см. рис. 4). Это может быть либо следствием существования определенных промежуточных соединений, являющихся самостоятельными висмутовыми сульфосолями серебра и свинца, либо результатом недостатка данных.

**Твердые растворы матильдита в галените.** К ним, очевидно, можно отнести первые пять анализов, располагающихся кучно в  $\text{PbS}$ -углу диаграммы. Учитывая, что содержания серебра и висмута в этих галенитах близки к эквимолярным количествам, отвечающим формуле матильдита ( $\text{AgBiS}_2$ ), подобные твердые растворы удобно называть матильдогаленитами. К их числу следует причислить и так называемый тинит, отличающийся от остальных матильдогаленитов несколько более высоким содержанием висмута (ан. 4, см. рис. 4). Однако содержание

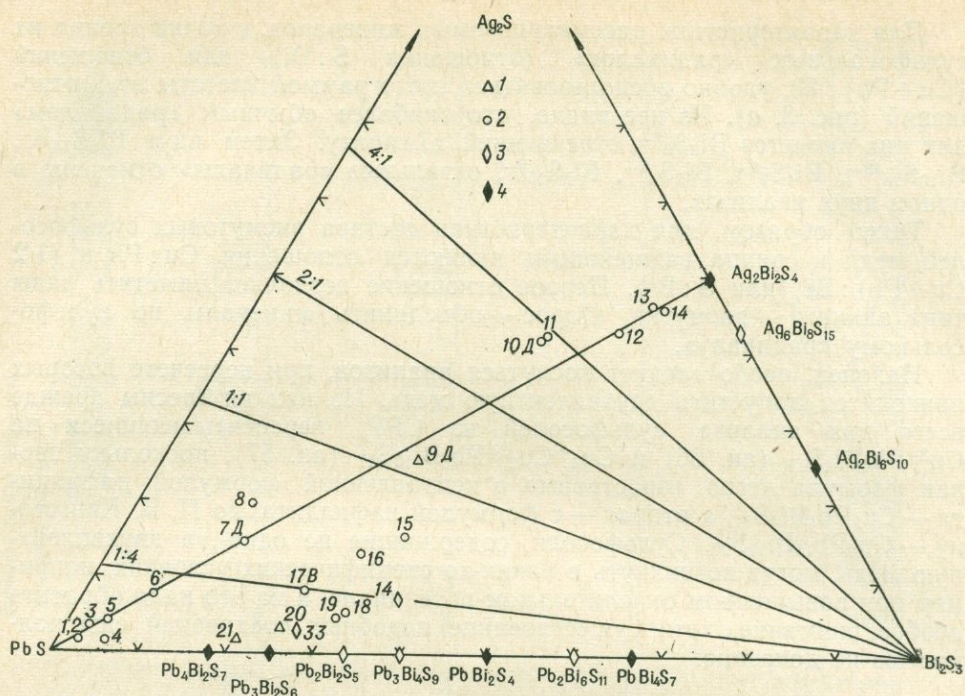


Рис. 4. Распределение анализов висмутовых сульфосолей серебра и свинца (2) и близких к ним минералов на диаграмме  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$   
 1 — висмутовые сульфосоли свинца с небольшими примесями серебра; 2 — точки теоретического состава минералов; 3 — те из них, которые удалось синтезировать. Номера анализов те же, что и в табл. VI

висмута в нем не настолько высоко, чтобы его рассматривать в качестве нового минерального вида. Учитывая сказанное, границы устойчивых в природе матильдит-галенитовых твердых растворов можно определить в 10 мол. % матильдита.

Далее вдоль линии галенит — матильдит находятся отдельные точки анализов, каждый из которых может быть пересчитан на самостоятельную висмутовую сульфосоль серебра и свинца. Исходные материалы этих анализов могли быть либо самостоятельными сульфосолями, либо продуктами распада высокотемпературных кубических галенит-матильдитов твердых растворов. Несмотря на это, ниже они пока описываются как самостоятельные висмутовые сульфосоли.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_{11}\text{Bi}_2\text{S}_{15} (?)$ . На эту формулу пересчитывается по категории *a* анализ так называемого галенита из месторождения Ледвилл, Колорадо (Charman, Stevens, 1933) после исключения 2,53%  $\text{FeS}_2$ , 0,67%  $\text{FeAsS}$ , 0,83%  $\text{ZnS}$  и 0,23%  $\text{CuFeS}_2$  (табл. VI, ан. 6). В связи с тем, что этот анализ был опубликован сравнительно недавно и исходный материал исследовался достаточно подробно минералогически существование подобной сульфосоли представляется весьма вероятным.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{S}_9 (?)$ . Эта формула, отвечающая беегериту, в котором один атом  $\text{Pb}$  замещен на  $2\text{Ag}$ , получается при пересчете анализа беегерита из другого Колорадского месторождения (табл. VI, ан. 7). К сожалению, этот анализ относится к группе *D*, и при его пересчете приходится исключать довольно много примесей.

$\text{Ag}_6\text{Pb}_{10}\text{Bi}_4\text{S}_{19} (?)$ . На эту формулу превосходно пересчитывается анализ «беегерита» из Трежери, Колорадо (табл. VI, ан. 8). Этот анализ был выполнен из навески всего 0,0318 г. Поэтому элементы-примеси в нем не указаны. Кроме того, сера определялась по разности. Тем не ме-

нее при пересчете поражают почти целочисленные отношения компонентов. Интересно, что формулу  $Ag_6Pb_{10}Bi_4S_{19}$  можно представить в виде  $Ag_2S \cdot 2Ag_2Pb_5Bi_2S_9$ . В этом случае четко выявляется сходство этого анализа с предыдущим ( $Ag_2Pb_5Bi_2S_9$ ), на основании чего можно предположить, что  $Ag_6Pb_{10}Bi_4S_{19}$  является либо самостоятельным минералом, либо одним из примеров отклонений галенит-матильдитовых твердых растворов от стехиометрии.

**$Ag_2Pb_2Bi_2S_6(?)$ .** К этой формуле близок анализ «матильдита» из О'Брайен, Канада (табл. VI, ан. 9-Д). Для пересчета на  $Ag_2Pb_2Bi_2S_6$  из исходного анализа приходится вычесть 6,08% «избыточного» висмута и 1,61%  $CuFeS_2$ . В то же время вряд ли этот материал можно назвать матильдитом (Walker, 1921), поскольку для пересчета на формулу матильдита следовало бы исключить 35,39% PbS. Анализ по достоверности относится лишь к группе D. Однако по соотношению компонентов и его положению на диаграмме  $Ag_2S - PbS - Bi_2S_3$  можно предположить, что подобное соединение может существовать. С химической точки зрения, оно может быть либо серебряным аналогом айкинита, либо аналогом лиллианита, в котором один из атомов свинца замещен на два атома серебра. Судя по минераграфическим наблюдениям П. Рамдора (1962), этот материал неоднороден и представляет собой структуру распада галенит — матильдит.

**Ширмерит  $Ag_8Pb_2(Bi_2S_5)_3$ , или  $Ag_4PbBi_4S_9$  (5.7.22),** был описан Ф. Гентом (Genth, 1874) из месторождения Трежери, Колорадо. Последующее изучение этого материала подтвердило его однородность (Рамдор, 1962). Ширмерит анизотропен, что позволяет рассматривать его как самостоятельную сульфосоле. Известны всего два анализа ширмерита: один из них по сумме относится лишь к группе D, в другом же содержание висмута определено по разности, т. е. и этот анализ должен рассматриваться как ориентировочный. Пересчет обоих анализов (табл. VI, ан. 10-Д и 11) выявляет большой избыток висмута (7,80 и 7,02%). Если исключить этот висмут, то формулы обеих сульфосолей по категории б пересчитываются на  $Ag_8Pb_2(Bi_2S_5)_3$ . При включении же всего висмута в формулу и пренебрежении недостатком серы она приобретает вид  $Ag_4PbBi_4S_9$ , принятый в настоящее время во всех справочниках (Минералы, 1960; Рамдор, 1962; Поваренных, 1966; Strunz, 1966). Поэтому последнюю формулу нельзя считать окончательной.

**$Ag_6PbBi_6S_{13}(?)$ .** На эту формулу пересчитывается один из анализов «матильдита» из Матильды, Перу (табл. VI, ан. 12). В связи с тем, что для пересчета на чистый матильдит следовало бы исключить 9,24% PbS, вряд ли этот материал можно назвать матильдитом. Скорее всего, судя по минераграфическим данным П. Рамдора (1962), он должен представлять собой продукт распада высокотемпературных твердых растворов. Однако по простоте и целочисленности коэффициентов этот анализ может относиться и к самостоятельной сульфосоли.

Два последних анализа, лежащих на прямой галенит — матильдит (см. рис. 4), можно пересчитать на  $PbS \cdot 10AgBiS_2$  (табл. VI, ан. 13) и  $PbS \cdot 13AgBiS_2$  (табл. VI, ан. 14), и, судя по всему, они должны относиться к твердым растворам галенита в матильдите или продуктам их распада.

Привлекает внимание, что формулы, получающиеся в результате пересчета анализов ряда галенит — матильдит, характеризуются целочисленными отношениями  $Ag : Pb$ , возрастающими по мере перехода от богатых PbS минералов к  $AgBiS_2$  (конечный член этой серии): 2 : 11; 2 : 5; 3 : 5; 1 : 1; 4 : 1; 6 : 1.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_3(\text{Bi}_2\text{S}_5)_2(?)$ . На эту формулу по категории *б* пересчитывается один из анализов (табл. VI, ан. 15) «серебросодержащего козалинта» из Янки Герл, Колорадо. Каких-либо данных о его однородности нет. В то же время его можно рассматривать как козалинт, в котором один из четырех атомов свинца замещен на два атома серебра.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11} (?)$ . На эту формулу по категории *б* пересчитывается анализ взаимопрорастаний висмутита, галенита и аргентита из Беллорд (табл. VI, ан. 16). Учитывая, что смесь представляет собой очень тесные сростания указанных минералов, можно предположить, что она является продуктом распада неустойчивой висмутовой сульфосоли серебра и свинца, имеющей в химическом отношении тесную связь с козалинтом, так как  $\text{Ag}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11} = \text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . Интересно отметить, что по формуле описываемый материал является серебряным аналогом нафиллита.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_8(\text{Bi}_2\text{S}_6)_3 (?)$ . Один из анализов так называемого лиллианита (табл. VI, ан. 17-В), из месторождения Лиллиан, Колорадо, послуживший для выделения лиллианита в качестве самостоятельного минерального вида (Н. Ф., Н. А. Keller, 1885), пересчитывается очень хорошо на  $\text{Ag}_2\text{Pb}_8(\text{Bi}_2\text{S}_6)_3$ , т. е. отличается от лиллианита тем, что в нем  $\frac{1}{9}$  часть атомов свинца замещена на Ag.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_{12}\text{Bi}_{12}\text{S}_{31}$ . На указанную формулу по категории *а* пересчитывается один из анализов «козалинта» (табл. VI, ан. 18), из Козала, Мексика. Его связь с козалинтом легко понять, если формулу  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{12}\text{Bi}_{12}\text{S}_{31}$  выразить в виде  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 6\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . Таким образом, он может быть либо козалинтом с небольшими изоморфными примесями  $\text{Ag}_2\text{S}$ , либо козалинтом с механическими включениями сульфида серебра.

$\text{Ag}_2\text{Pb}_{16}\text{Bi}_{16}\text{S}_{41}$ . Эта формула получается при пересчете еще одного анализа «козалинта» из Козала, Мексика (табл. VI, ан. 19). Ее связь с козалинтом легко видеть, поскольку  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{16}\text{Bi}_{16}\text{S}_{41} = \text{Ag}_2\text{S} \cdot 8\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . Таким образом, этот анализ еще ближе к чистому свинцовому козалинту, чем предыдущий. Форма вхождения серебра в этом случае такая же, как и для предыдущего анализа.

Необходимо отметить, что в обоих анализах при пересчетах исключается довольно много кобальтина (6,77 и 11,88%) и избыточного висмута (3,99 и 4,16%), т. е. исходный материал был неоднороден. Если допустить, что и  $\text{Ag}_2\text{S}$  входил в состав анализировавшихся образцов в виде механической примеси, то его количества для рассматриваемых образцов составят 3,64 и 3,22 вес. % соответственно.

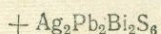
$\text{Ag}_2\text{Pb}_{24}\text{Bi}_{16}\text{S}_{49}$ . Указанная формула по категории *а* получается при пересчете анализа лиллианита из Букуки (табл. VI, ан. 20). Ее связь с лиллианитом видна из следующего:  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{24}\text{Bi}_{16}\text{S}_{49} = \text{Ag}_2\text{S} \cdot 8\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ . Относительно примесей  $\text{Ag}_2\text{S}$  в этом случае, очевидно, можно сказать то же, что и для предыдущего анализа.

Наконец, один анализ (табл. VI, ан. 21) отвечает серебросодержащему гунгарриту с формулой  $(\text{Pb}, \text{Cu}_2)_4\text{Bi}_2\text{S}_7$  при содержании 1,05 вес. % Ag.

Рассмотрение имеющихся анализов висмутовых сульфосолей серебра и свинца показывает, что выделение самостоятельных минералов среди них значительно менее надежно, чем в случае висмутовых сульфосолей меди и свинца. По существу твердо установленной из них является лишь одна — ширмерит. В то же время эти анализы выявляют не только существование ряда галенит — матильдит, но намечают область твердых растворов с  $\text{Ag}_2\text{S}$  на основе лиллианита и козалинта, возможно, несколько большую, чем в случае висмутовых сульфосолей меди и свинца.

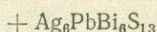
Если допустить, однако, что приведенные анализы относятся к собственно висмутовым сульфосолям серебра и свинца, то их можно представить в зависимости от отношения  $Ag : Pb$  и сульфосолевого «радикала» в следующем виде:

$$I. Ag : Pb = 1 : 1$$

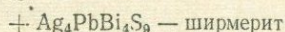


$$II. Ag : Pb > 1 : 1$$

$$Ag : Pb = 6 : 1$$

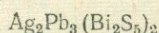


$$Ag : Pb = 4 : 1$$

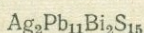


$$III. Ag : Pb < 1 : 1$$

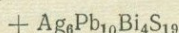
$$Ag : Pb = 2 : 3$$



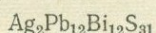
$$Ag : Pb = 2 : 11$$



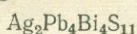
$$Ag : Pb = 3 : 5$$



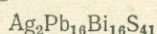
$$Ag : Pb = 1 : 6$$



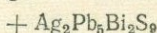
$$Ag : Pb = 1 : 2$$



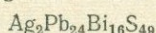
$$Ag : Pb = 1 : 8$$



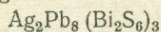
$$Ag : Pb = 2 : 5$$



$$Ag : Pb = 1 : 12$$



$$Ag : Pb = 1 : 4$$



Знаком + перед формулой отмечена принадлежность анализа к ряду галенит — матильдит.

Малое число анализов и неопределенность существования самостоятельных висмутовых сульфосолей серебра и свинца не позволяют наметить наиболее обычные для них отношения  $Ag : Pb$  и «радикалы», поскольку каждая из величин встречается лишь один-два раза. Тем не менее для обеих характеристик построены гистограммы (см. рис. 2, б и 3, б), главным образом иллюстрирующие положение рассматриваемых минералов среди других близких к ним по составу сульфосолей.

#### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ МЕДИ, СЕРЕБРА И СВИНЦА

Всего удалось обнаружить 47 анализов ( $40A + 4A + 1B + 1C + 1D$ ) минералов, которые можно рассматривать как висмутовые сульфосоли меди, серебра и свинца и близкие к ним минералы (табл. VII). Их распределение на диаграмме  $(Cu, Ag)_2S - PbS - Bi_2S_3$  (рис. 5) позволяет выявить целый ряд любопытных особенностей.

Рассматривая висмутовые сульфосоли меди, серебра и свинца, как это делалось выше, в зависимости от отношения  $Me^+ : Pb$ , получим следующую картину.

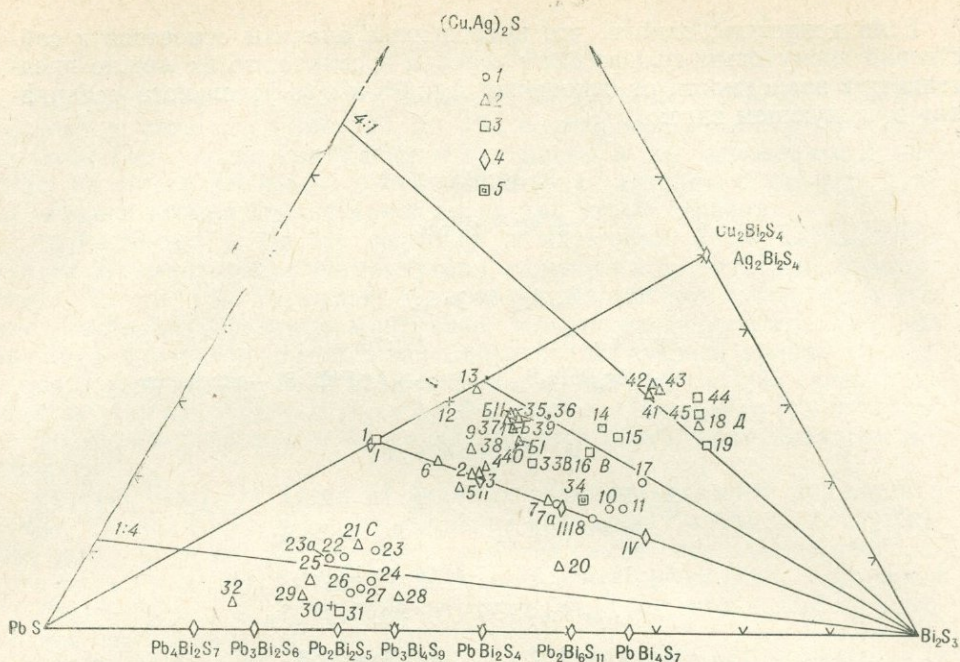


Рис. 5. Распределение анализов висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца на диаграмме  $(\text{Cu, Ag})_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  с различным содержанием  $\text{Cu}$  ( $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Ag}}$  ат.%)

1 — от 100 до 75;

2 — от 75 до 50;

3 — от 50 до 25;

4 — от 25 до 0;

5 — анализы, при пересчете которых приходится допускать  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ромбики — теоретические составы минералов.

В поле треугольника римскими цифрами обозначены точки теоретического состава:

I — айкинита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ ;

II — хаммарита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ ;

III — линдстремита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$ ;

IV — гладыта  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$ . Номера анализов те же, что и в табл. VII

### Ряд с отношением $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 1 : 1$

На прямой айкинит — висмутин диаграммы  $(\text{Cu, Ag})_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) и вблизи от нее лежат девять из 47 анализов, которые пересчитываются на следующие формулы.

**Сульфосо́ль  $(\text{Ag, Cu})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ .** На указанную формулу превосходно пересчитывается анализ «козалита» из Янки Герл, Колорадо (табл. VII, ан. 1), хотя при его пересчете приходится исключать большое количество пирита (9,62%) и избыточного висмута (6,33%). Анализ выполнен сравнительно давно, и сера в нем определена по разности. Тем не менее, учитывая надежность выделения айкинита —  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ , существование минерала состава  $(\text{Ag, Cu})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  представляется весьма вероятным. В случае его подтверждения ему можно дать название «аргентоайкинит». Отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}$ , согласно анализу, равно  $1:1,37 \approx 3:4$ , т. е. более правильно его формулу следовало бы писать в виде  $\text{Ag}_3\text{Cu}_6\text{Pb}_{14}(\text{Bi}_2\text{S}_6)_7$ .

**Сульфосо́ль  $(\text{Cu, Ag})_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ .** На эту формулу или, точнее,  $(\text{Cu}_{5,4}\text{Ag}_{0,6})_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ , по категории *a* пересчитывается «козалит» из рудника Аляска, Колорадо (табл. VII, ан. 6), при пересчете которого исключается небольшое количество висмута (2,04%) и сфалерита (0,36%). Судя по результатам пересчета и положению точки, отвечающей этому анализу на диаграмме  $(\text{Cu, Ag})_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5),

в качестве козалинта был описан самостоятельный минерал, медно-свинцовые аналоги которого были рассмотрены выше. Не исключено, что он, как в случае с хаммаритом, является крайним членом твердых растворов, имеющих состав от  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$  до бенжаминита. Отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}$  в рассматриваемой сульфосоли близко к 9:1. Поэтому ее формулу с учетом целочисленности отношения  $\text{Cu}:\text{Ag}$  следует писать в виде  $\text{Cu}_{27}\text{Ag}_3\text{Pb}_{30}(\text{Bi}_{10}\text{S}_{24})_5$ .

**Бенжаминиты  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$  (5.7.24).** Бенжаминит впервые был выделен Е. Шенноном (Shannon, 1924), изучавшим сульфосоль месторождения Най, Невада, США. Этот анализ (табл. VII, ан. 5) пересчитывается на формулу  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$  по категории б, причем приходится исключать 6,31% избыточного висмута. Поскольку для рассматриваемого анализа отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}$  равно 2,27:1 ( $\approx 7:3$ ), формулу этого минерала правильнее писать в виде  $\text{Cu}_7\text{Ag}_3\text{Pb}_{10}(\text{Bi}_4\text{S}_9)_5$ .

Бенжаминит был затем дискредитирован Е. В. Нафилдом (Nuffield, 1953), установившим при исследовании образца Е. Шеннона, что он состоит из двух сульфосолей, одна из которых является айкинитом, а другая нуждается в дополнительном исследовании. Этого Е. В. Нафилд не мог сделать из-за недостатка материала и ограничился лишь изучением дебаеграммы. Таким образом, бенжаминит был дискредитирован, хотя носитель серебра в образце Е. Шеннона остался неизвестным. Более того, поскольку Е. В. Нафилд не анализировал исследованную им сульфосоль, его дебаеграмма может не иметь никакого отношения к бенжаминиту. Последнее было подтверждено Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971).

Совсем недавно бенжаминит был описан вновь на Адрасманском месторождении Э. Ф. Минцером (1967), и состав его был подтвержден с помощью рентгеновского микрозонда. Эти анализы (см. табл. VII, ан. 2—4) пересчитываются на формулу  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$  лучше, чем анализ бенжаминита Е. Шеннона.

Отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}$  в двух анализах бенжаминита из Адрасмана равно 3:1, и в этом случае его формула должна иметь вид  $\text{Cu}_3\text{AgPb}_4(\text{Bi}_4\text{S}_9)_2$ . В третьем анализе  $\text{Cu}:\text{Ag}=2,33:1=7:3$ , и формула последнего бенжаминита должна иметь вид  $\text{Cu}_7\text{Ag}_3\text{Pb}_{10}(\text{Bi}_4\text{S}_9)_5$ , т. е. он полностью аналогичен бенжаминиту Е. Шеннона. Имеют ли медь и серебро в бенжаминитах только целочисленные отношения или могут в каких-то пределах замещать друг друга — неясно. Во всяком случае пока целесообразнее выделять отдельные разновидности, различающиеся по отношению  $\text{Cu}:\text{Ag}$ .

Образцы Э. Ф. Минцера были дополнительно изучены Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой, О. Л. Свешниковой (1971), пришедшими к выводу, что «зерна, считавшиеся им (Минцером — А. Г.) однородными, представляют собою сростки берриита с незначительным количеством матильдита и линдстремита. Это хорошо согласуется с берритовым типом дебаеграммы, и, таким образом, бенжаминит Шеннона — Минцера должен быть снова дискредитирован». С этим выводом, однако, нельзя согласиться безоговорочно. Дело в том, что бенжаминит —  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$  по составу и особенно «радикалу» близок к беррииту —  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$ , от которого отличается отношением  $(\text{Cu} + \text{Ag}):\text{Pb}$ . Учитывая сказанное и большое сходство дебаеграмм висмутовых сульфосолей (Курšик, 1965<sub>1</sub>; Годовиков, Федорова, Колонин, 1967; Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971), сходство дебаеграмм бенжаминита и берриита, естественно, не следует считать основой для дискредитации бенжаминита. Более существенно то, что «бенжаминит» Адрасмана оказался смесью нескольких минералов. Но подобная смесь может явиться результатом распада бенжаминита, образовавшегося первоначально в иных физико-химических условиях, и этот факт также

не может однозначно свидетельствовать в пользу дискредитации бенжаминита.

Существование бенжаминита представляется вполне вероятным еще и потому, что его формула аналогична формуле хаммарита —  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ , существование которого ни у кого не вызывает сомнения. От хаммарита бенжаминит отличается лишь содержанием серебра. Кроме того, бенжаминит имеет «радикал», часто повторяющийся среди висмутовых сульфосолей, особенно многометалльных, что также свидетельствует о возможности его существования как самостоятельного соединения. Примечательна и полная идентичность составов бенжаминита Е. Шеннона и одного из бенжаминитов Э. Ф. Минцера.

**Сульфосо́ль  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$ .** На эту формулу превосходно пересчитывается один из анализов<sup>1</sup> «аляскаита» Г. А. Кенига (табл. VII, ан. 7), при пересчете которого дополнительно приходится исключить лишь 0,33%  $\text{ZnS}$  (Г. А. Кенигом исключено 4,71%  $\text{CuFeS}_2$  и 2,83%  $\text{BaSO}_4$ ). По положению на диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) и составу эта сульфосо́ль отвечает серебросодержащему линдстремиту (2<sup>1</sup>-айкиниту) с отношением  $\text{Cu} : \text{Ag} = 2 : 1$ , т. е. более точно ее формула должна быть записана в виде  $\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Pb}_6(\text{Bi}_2\text{S}_4)_9$ .

Существование сульфосоли  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$  подтверждается одним из анализов сульфосоли из месторождения Каптар-Хана (см. табл. VII, ан. 7а), пересчитываемым на формулу  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$  по категории *a*. Самостоятельность этого минерала, названного «фазой VII», достаточно убедительно обосновывается Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971). Следует отметить, что в отличие от минерала Г. А. Кенига (табл. VII, ан. 7) в образце из Каптар-Хана преобладает серебро. Отношение  $\text{Cu} : \text{Ag}$  для него равно 1 : 10.

Термин «аляскаит», использованный Г. А. Кенигом, неудачен, так как под этим названием понимают сульфосоли разного состава, что подробнее рассматривается ниже. Правильнее описываемый минерал по аналогии с линдстремитом называть серебро-линдстремитом.

**Сульфосо́ль  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_8(\text{Bi}_{10}\text{S}_{19})_3$ , или  $\text{Cu}_6\text{Ag}_2\text{Pb}_8(\text{Bi}_{10}\text{S}_{19})_3$ .** На указанную формулу пересчитывается один из анализов «рецбаниита» из Баица Бихор, СРР (табл. VII, ан. 8), при пересчете которого приходится исключать избыток висмута (6,10%), «кальцит» (4,72%) и сфалерит (0,19%). Отношение  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$  в этом анализе точно равно 1 : 1, и описываемый минерал может рассматриваться как один из серебросодержащих представителей ряда айкинит — висмутин ( $\text{Cu} : \text{Ag} = 3,26 : 1$ ). В то же время по своему «радикалу» он аналогичен рецбанииту. Именно последнее обстоятельство является, очевидно, причиной близости их свойств, вследствие чего рассматриваемая сульфосо́ль была ошибочно названа рецбаниитом, хотя в последнем нет серебра и отношение  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$ , как было показано выше, равно 2 : 3, а не 1 : 1.

### Минералы с отношением $\text{Me}^+ : \text{Pb} > 1 : 1$

#### Отношение $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 6 : 5$

**Сульфосо́ль  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_5\text{Bi}_{10}\text{S}_{23}$ , или  $\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Bi}_{10}\text{S}_{23}$ .** Формула  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_5\text{Bi}_{10}\text{S}_{23}$  по категории *a* получается при пересчете анализа одного из «козалитов» из рудника Гладиатор, Колорадо (табл. VII, ан. 9). Этот анализ приводится как средний из двух определений после вычи-

<sup>1</sup> Этот анализ представляет собой среднее из трех анализов одного минерала.

тания небольших примесей пирита (0,67 и 0,66%). Дополнительно при пересчете исключается лишь 0,86% ZnS. Отношение Cu:Ag = 1,72:1, т. е. близко к 2:1, с учетом чего формулу сульфосоли можно написать в виде  $Cu_4Ag_2Pb_5Bi_{10}S_{23}$ , причем отношение  $Me^+ : Pb$  в ней равно 6:5 (1:0,82).

**Сульфосоли ( $Cu, Ag$ ) $_{18}Pb_{15}(Bi_8S_{15})_8$ .** На эту формулу очень хорошо пересчитывается один из анализов «рецбаниита» из Баица Бихор, СРР (табл. VII, ан. 10). При пересчете приходится исключать 4,70% висмута и 0,19% ZnS. Отношение  $Me^+ : Pb$  по анализу равно 1,20:1, а  $Cu : Ag = 2,52 : 1 \approx 5 : 2$ . Таким образом, точнее формулу этой сульфосоли следовало бы написать в виде  $Cu_{13}Ag_5Pb_{15}(Bi_8S_{15})_8$ .

Еще лучше на формулу  $(Cu, Ag)_{18}Pb_{15}(Bi_8S_{15})_8$  пересчитывается анализ «висмутинна» Северо-Коунрадского месторождения (табл. VII, ан. 11). От рассмотренного минерала он отличается отношением  $Cu : Ag$ , близким к 9:1. Учитывая целочисленность отношения  $Cu : Ag$ , его формулу следует писать в виде  $Cu_{81}Ag_9Pb_{15 \times 5}(Bi_8S_{15})_{8 \times 5}$ .

Описываемый «висмутин» исследован недавно (Чухров и др., 1961) и достаточно хорошо изучен минераграфически. При его пересчете приходится исключать лишь 0,21% висмута и 0,04% пирита. Поэтому представляется, что В. Ф. Чухров, В. М. Сендерова и М. Т. Янченко исследовали редкую сульфосоли, отличающуюся от «рецбаниита» А. Френцеля лишь отношением  $Cu : Ag$ , подтвердив, таким образом, существование минерала с формулой  $(Cu, Ag)_{18}Pb_{15}(Bi_8S_{15})_8$ .

Отношение  $Me^+ : Pb = 3 : 2$

**Бисмудиафорит ( $Ag, Cu$ ) $_6Pb_4Bi_6S_{16}$ , или  $Ag_{14}Cu_4Pb_{12}(Bi_6S_{16})_3$ .** В конце прошлого века с рудника Лорето, Мексика, был описан «свинцово-серебряный сульфобисмутит» (Le Neve Foster, 1883—1884). Пересчет его анализа (табл. VII, ан. 12) после исключения 1,87% пирита и 0,89% сфалерита приводит к формуле  $(Ag, Cu)_{6,04}Pb_{3,90}Bi_{6,20}S_{17,86}$ , отличающейся от  $(Ag, Cu)_6Pb_4Bi_6S_{16}$  лишь избытком серы (1,41 вес. %). Положение точки, отвечающей этому составу на диаграмме  $(Cu, Ag)_2S - PbS - Bi_2S_3$  (см. рис. 5), и соотношения  $(Cu + Ag) : Pb : Bi = 1,55 : 1,00 : 1,59$ , т. е. почти точно соответствующие отношению  $Ag : Pb : Sb$  в диафорите ( $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ ), несмотря на избыток серы, заставляют допустить возможность существования висмутового аналога диафорита. Учитывая, что отношение  $Ag : Cu$  по анализу равно 3,42:1, т. е. близко к 7:2, его формулу следовало бы писать как  $Ag_{14}Cu_4Pb_{12}(Bi_6S_{16})_3$ .

Отношение  $Me^+ : Pb = 8 : 5$

**Берриит ( $Cu, Ag$ ) $_8Pb_5(Bi_4S_9)_3$ .** Берриит был обнаружен и описан как самостоятельный минерал совсем недавно (Nuffield, Harris, 1966; Kagur-Møller, 1966) и сразу на двух месторождениях. Однако между образцами обоих месторождений полного химического сходства не оказалось. Для одного из них анализ пересчитывался на  $(Cu, Ag)_{16}Pb_4 \cdot Bi_{10}S_{22}$  (табл. VII, ан. Б I), для другого — на  $Cu_7Ag_3Pb_6Bi_{14}S_{32}$  (табл. VII, ан. Б II).

Первая из этих формул появилась в результате локального рентгеноспектрального анализа минерала из Нордмаркена, Швеция (табл. VII, ан. Б I). По трем анализам для него были получены отношения  $(Cu, Ag) : Pb : Bi = (6 \pm 1) : 4 : 10$ . Сопоставляя эти данные с рентгеноструктурными характеристиками, полученными на мелких монокристалликах из рудника Миссури, Колорадо, имевших ту же порошкограмму,

авторы приходят к выводу, что наиболее вероятная формула их минерала должна иметь вид  $(\text{Cu, Ag})_6\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{22}$ . Приведенный анализ пересчитывается на указанную формулу по категории *a*. С учетом же отношения  $\text{Cu} : \text{Ag}$ , различных для каждого из трех анализов, получим формулы  $\text{Cu}_7\text{Ag}_5\text{Pb}_8(\text{Bi}_{10}\text{S}_{22})_2$ ,  $\text{Cu}_{18}\text{Ag}_{12}\text{Pb}_{20}(\text{Bi}_{10}\text{S}_{22})_5$  и  $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_5\text{Pb}_{12}(\text{Bi}_{10}\text{S}_{22})_3$ .

К сожалению, рентгеноструктурные и химико-аналитические определения выполнены Е. В. Нафилдом и Д. К. Харрисом на разном материале. Для первых служил образец из рудника Миссури, для вторых — из Нордмаркена. Поэтому окончательно быть уверенным, что все константы относятся к одному соединению, нельзя, даже несмотря на сходство дебаеграммов обоих образцов.

Таблица 7

Сопоставление свойств берриитов

Свойство	Nuffield, Harris (1966)	Кагур-МФНер (1966)
Формула	$(\text{Cu, Ag})_6\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{22}$	$\text{Ag}_3\text{Cu}_7\text{Pb}_6\text{Bi}_{14}\text{S}_{32}$
Соотношение компонентов (в мол. %)		
$(\text{Cu, Ag})_2\text{S}$	25,0	27,8
$\text{PbS}$	33,3	33,3
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	41,7	38,9
$\text{Me}^+:\text{Pb}$	3:2	5:3
$\text{Cu}:\text{Ag}$	1,4; 1,5; 2,4	7:3; 2:3
Сингония	Моноклинная	Моноклинная; псевдоромбический
Пространственная группа	$P2_1/m$	$P2_1$ или $P2_1/m$
<i>a</i>	12,72	12,707
<i>b</i>	4,02	4,021
<i>c</i>	58,07 ( $c/2=29,04$ )	28,92
$\beta$	$102^\circ 30'$	$102^\circ 36'$
<i>Z</i>	3	1
<i>d</i> (выч.)	7,11	6,87
<i>R</i> ( $\lambda=546$ )	—	41,8—43,0
Микротвердость	—	131—171 (100 $\epsilon$ )

Вторая формула берриита была установлена при локальном рентгеноспектральном исследовании новой сульфосоли из Ивигтута, Гренландия (табл. VII, ан. Б II). Спайные осколки этого же минерала были использованы для рентгеноструктурных исследований. Таким образом, берриит из Гренландии охарактеризован более полно.

Вместе с тем сопоставление основных свойств обоих описанных берриитов (табл. 7) показывает, что несмотря на их большое сходство между ними есть и определенное различие. Это прежде всего касается плотности и параметра *c*. Согласно последней величине, структура берриита Е. В. Нафилда и Д. К. Харриса может являться надструктурой по отношению к структуре берриита из Гренландии.

Учитывая все сказанное, представляется более правильным в настоящее время выделять два разных берриита: берриит I с формулой  $(\text{Cu, Ag})_6\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{22}$  и берриит II с формулой  $\text{Ag}_3\text{Cu}_7\text{Pb}_6\text{Bi}_{14}\text{S}_{32}$ . Они различаются прежде всего отношением  $(\text{Cu} + \text{Ag}) : \text{Pb}$ , равным 3:2 у берриита I и 5:3 у берриита II, сульфосольными «радикалами» и, возможно, отношением  $\text{Cu} : \text{Ag}$ , которое в анализах берриита I равно 1,4:1 (7:5), 1,5:1 (3:2), 2,4:1 (12:5), а у берриита II — около 2,3:1 (7:3).

Соотношение молекулярных количеств основных компонентов (см. табл. 7) показывает, что в обоих берриитах одинаково содержание

PbS (33,3%), тогда как содержания  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  колеблются в небольших пределах.

Если принять во внимание близость многих, прежде всего рентгеноструктурных характеристик, приведшую к объединению обоих минералов в один вид, можно допустить, что они являются представителями единого изоморфного ряда, причем беррит I и II могут рассматриваться как известные в настоящее время предельные представители твердых растворов на основе беррита. В этом случае особый интерес представляет то, что состав, лежащий между составами беррита I и II, точно отвечает формуле  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$  с «радикалом», характерным для бенжаминита. Учитывая это обстоятельство, беррит можно рассматривать как бенжаминит, относительно более богатый медью и серебром по сравнению со свинцом. С этой точки зрения, становится понятным замечание Е. В. Нафилда и Д. К. Харриса (Nuffield, Harris, 1966) о сходстве дебаеграмм берритов и образцов бенжаминита из Невады. Сходство дебаеграмм этих минералов отмечается также Ю. С. Бородаевым, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971).

Существование беррита было подтверждено исследованием состава висмутовых сульфосей нескольких месторождений Советского Союза (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971). При этом один из анализов (табл. VII, ан. 40) превосходно пересчитывается на предлагаемую выше формулу беррита —  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$  с отношением  $\text{Cu}:\text{Ag}$ , близким к 5:3. С учетом последнего эта формула примет вид  $\text{Cu}_5\text{Ag}_3\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$ . На эту же формулу по категории *a* пересчитываются три анализа беррита с Адрасмана (табл. VII, ан. 37—39) и беррита из Тары-Экана (табл. VII, ан. 35). Еще один беррит из Адрасмана (табл. VII, ан. 36) пересчитывается на указанную формулу по категории *b*.

На диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) анализы беррита располагаются кучно, в основном на отрезке от теоретического состава беррита —  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$  до беррита из Нордмаркена.

Таким образом, новые шесть анализов подтверждают не только существование беррита с формулой  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$ , но и возможность образования твердых растворов на его основе вплоть до  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_4\text{Bi}_{10}\text{S}_{22}$ . Следует отметить, что, согласно Ю. С. Бородаеву, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой (1971), беррит достаточно четко отличается по физическим свойствам от остальных висмутовых сульфосей меди, серебра и свинца.

Отношение  $\text{Me}^+:\text{Pb} = 2:1$

**Сульфосоль  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ .** На эту формулу пересчитывается по категории *b* анализ «козалига» из Комстока, Колорадо (табл. VII, ан. 13), причем при пересчете приходится исключать лишь 1,50%  $\text{FeS}_2$ . Судя по близкому к теоретическому отношению  $\text{Me}^+:\text{Pb}(1,81:1 \approx 2:1)$ , положению точки, отвечающей этому анализу на диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5), и по тому, что этот анализ выполнялся В. Гиллебрандом, возможность существования подобной сульфосоли представляется весьма реальной. Об этом свидетельствует также целочисленное отношение  $\text{Cu}:\text{Ag} = 3:2(1,51:1)$ , с учетом которого формулу этой сульфосоли следует писать в виде  $\text{Cu}_6\text{Ag}_4\text{Pb}_5(\text{Bi}_2\text{S}_5)_5$ .

По своему «радикалу» —  $\text{Bi}_2\text{S}_5^{4-}$  эта сульфосоль аналогична козалигу —  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , что и могло явиться причиной терминологической путаницы. В случае подтверждения описываемая сульфосоль должна, очевидно, получить новое, самостоятельное название.

**Аляскаит** ( $\text{Ag, Cu}_2\text{Pb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2$ ) (5.7.21). Аляскаит в качестве нового минерала был описан на материале из рудника Аляска, Колорадо (Koenig, 1881). Затем он был описан из месторождения Серре Бонет, Боливия (Ahlfeld, 1926) и дополнительно подтвержден М. Н. Шортом (1934) на материале из рудника Сильвертон, Колорадо. М. Н. Шорт, изучавший этот материал минераграфически, описал его свойства, но не отметил неоднородность, как он это делал для некоторых других минералов, например для чивиагита.

Исследуя минераграфически и рентгенографически образцы аляскаита типичных колорадских месторождений и два образца аляскаита из Боливии, Р. Томпсон (Thompson, 1950) пришел к выводу, что они представляют собой неоднородный материал: аляскаит из Колорадо — в основном прорастания матильдита и айкинита, а из Боливии — содержит, судя по дебаеграмме, бенжаминит. На этом основании он предложил дискредитировать аляскаит. В связи с этим в справочнике «Минералы» (1960) аляскаит упоминается при описании матильдита как смесь различных минералов, среди которых основную роль играет матильдит.

Необходимо подчеркнуть, что, хотя Р. Томпсон и имел несколько образцов из типичных месторождений, в его распоряжении не было образцов, проанализированных Г. А. Кенигом. Поэтому достаточных оснований для дискредитации аляскаита Р. Томпсон не имел, тем более, что однородность аляскаита много позже Г. А. Кенига была подтверждена минераграфическими исследованиями такого придиричивого ученого, как М. Н. Шорт.

Е. В. Нафилд (Nuffield, 1954), полностью воспринявший взгляды Р. Томпсона, исследуя «аляскаит» из Серре Бонет, Боливия, пришел к выводу, что его образец содержит новый минерал состава  $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ , для которого он предложил название «павонит». Однако и в этом случае нельзя быть полностью уверенным в том, что Е. В. Нафилд имел дело именно с тем материалом, который описывал Ф. Альфельд. Наоборот, учитывая своеобразие минеральных ассоциаций Боливии (Ahlfeld, Mupos, Reyes, 1938), можно скорее допустить, что изученный Е. В. Нафилдом материал не имел ничего общего с аляскаитом Ф. Альфельда. Это подтверждается и сопоставлением химического состава образца Е. В. Нафилда, в котором был обнаружен павонит (табл. VII, ан. 19), с данными, приведенными для аляскаита из Боливии Ф. Альфельдом. В анализе Ф. Альфельда указано значительно более высокое содержание свинца (14,41 вместо 5,1% по Е. В. Нафилду) и более высокое содержание серебра (9,07 вместо 7,8%).

Поэтому нельзя использовать данные Е. В. Нафилда для опровержения возможности существования колорадского аляскаита, так как химические анализы, приводимые Г. А. Кенигом и М. Н. Шортом, заметно отличаются от таковых материалов из Боливии. В связи с этим нельзя согласиться и с Х. Штрунцем, рассматривающим аляскаит сначала частично как смесь матильдита, айкинита, тетраэдрита и халькопирита, частично как синоним бенжаминита (Штрунц, 1962), а затем назвавшего аляскаитом павонит (Strunz, 1966).

Г. А. Кенигом при описании аляскаита приведено всего три анализа, один из которых, как уже отмечалось выше, превосходно пересчитывается на серебро-линдстремит с формулой  $(\text{Cu, Ag})_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$  или  $\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Pb}_6(\text{Bi}_2\text{S}_4)_9$ , и, таким образом, к аляскаиту этот материал был отнесен ошибочно.

Два других анализа (табл. VII, ан. 14, 15) пересчитываются на  $(\text{Ag, Cu})_2\text{Pb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2$  по категории б, причем из них приходится исключать довольно много примесей, считая и ранее исключенные Г. А. Кенигом примеси барита и халькопирита. По отношению  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$  оба анализа несколько отличаются от теоретического (2,37:1 вместо 2:1), чем и

объясняется их положение на диаграмме состава  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) выше линии с отношением  $\text{Me}^+:\text{Pb}=2:1$ . Отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}$  в этих анализах различно (1:1 и 2:3), и поэтому правильно для каждого из них писать свою формулу:  $\text{AgCuPb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2$  (ан. 14) и  $\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Pb}_5(\text{Bi}_2\text{S}_4)_{10}$  (ан. 15).

Значительно лучше на теоретическую формулу аляскаита (по категории *a*) пересчитывается анализ минерала из Серре Бонет, Боливия (табл. VII, ан. 16-B). В нем отношение  $\text{Me}^+:\text{Pb}=1,82:1$ , т. е. ниже теоретического, а отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}=1:2$ . Учитывая последнее, для этого минерала правильное, очевидно, писать формулу в виде  $\text{Ag}_4\text{Cu}_2\text{Pb}_3(\text{Bi}_2\text{S}_4)_6$ .

Таким образом, возможность существования аляскаита как минерала с формулой  $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2$  подтверждается тремя анализами. Правда, два из них пересчитываются на эту формулу лишь по категории *b*. Тем не менее существование аляскаита в природе, на наш взгляд, вполне возможно еще и потому, что он характеризуется радикалом  $\text{Bi}_2\text{S}_4^{2-}$ , являющимся, как будет показано ниже, одним из наиболее обычных для висмутовых сульфосолей.

**Сульфосолеь  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Pb}_5(\text{Bi}_{14}\text{S}_{26})_2$ , или  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_6\text{S}_{11}(?)$ .** Один из анализов «висмутин» из Северо-Коунрадского месторождения (табл. VII, ан. 17) по категории *a* пересчитывается на формулу  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Pb}_5(\text{Bi}_{14}\text{S}_{26})_2$  и по категории *b* — на  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_6\text{S}_{11}$ . При пересчете приходится исключать лишь 0,33%  $\text{CuFeS}_2$ . Учитывая сказанное и хорошую минераграфическую изученность образца, представляется, что и в этом случае мог анализироваться не висмутин, а какая-то новая висмутовая сульфосолеь меди, серебра и свинца с отношением  $\text{Cu}:\text{Ag}$ , близким к 10:1.

#### Отношение $\text{Me}^+:\text{Pb} = 4:1$

**Сульфосолеь  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_2\text{Bi}_{14}\text{S}_{27}$ .** На указанную формулу хорошо пересчитывается один из анализов «фазы VI» Ю. С. Бородаева, Н. Н. Мозговой и О. Л. Свешниковой из Северо-Коунрадского месторождения (табл. VII, ан. 41). В этом анализе привлекает внимание отношение  $\text{Me}^+:\text{Pb}=4,1:1$ , т. е. близкое к 4:1. Отношение  $\text{Cu}:\text{Ag}=1,88:1$ , с учетом чего формула будет близка к  $\text{Cu}_5\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Bi}_{14}\text{S}_{27}$ .

Вблизи точки, отвечающей рассматриваемому анализу на диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5), лежат еще две точки (табл. VII, ан. 42 и 43), относящиеся также к «фазе VI». Одна из них принадлежит материалу из Северо-Коунрадского месторождения (ан. 43), а другая — из Адрасмана (ан. 42). В этих анализах отношение  $\text{Me}^+:\text{Pb}=4,66:1$ , т. е. ближе к 5:1. Поэтому их формула по категории *a* имеет вид  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Pb}_2\text{Bi}_{16}\text{S}_{31}$ . С учетом отношения  $\text{Cu}:\text{Ag}$ , равного 1,84:1 (ан. 42) и 1,9:1 (ан. 43), т. е. близкого к 2:1, формулу этих образцов можно представить в виде  $(\text{Cu}_{6,66}\text{Ag}_{3,33})_{10}\text{Bi}_{16}\text{S}_{31}$ .

Учитывая, что все три образца имеют очень близкие физические свойства и дебаграммы (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971), скорее следует их рассматривать как относящиеся к одной висмутовой сульфосоли меди, серебра и свинца, характеризующейся нестехиометрическим составом в пределах по крайней мере от  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_2\text{Bi}_{14}\text{S}_{27}$  до  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Pb}_2\text{Bi}_{16}\text{S}_{31}$ .

**Сульфосолеь  $(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{PbBi}_{10}\text{S}_{18}$ .** Выше при описании павонита отмечалось, что образец, исследованный Е. В. Нафилдом и послуживший основой для выделения новой сульфосоли — павонита, возможно, является продуктом распада более сложной по составу сульфосоли. Если придерживаться подобной точки зрения и провести валовой пересчет

анализа (табл. VII, ан. 19), исключив из него лишь 3,13%  $\text{CuFeS}_2$ , 0,45%  $\text{ZnS}$  и 0,44%  $\text{FeAsS}$ , легко получить формулу  $(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{PbBi}_{10}\text{S}_{18}$  с соотношением  $(\text{Ag} + \text{Cu}) : \text{Pb} : \text{Bi} = 4,04 : 1 : 10,46$ , т. е. очень близким к теоретическому. В анализе из Серре Бонет отношение  $\text{Cu} : \text{Ag} = 1 : 2,67$ , с учетом чего его формула будет близка к  $\text{Ag}_3\text{CuPbBi}_{10}\text{S}_{18}$ . Подобные результаты делают вполне вероятным предположение, что павонит был установлен Е. В. Нафилдом в качестве одного из продуктов распада сульфосоли более сложного состава.

На диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) ан. 41—43 и 19 намечают линию с отношением  $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 4 : 1$ . Два из них практически лежат на этой линии (ан. 41 и 19), а два находятся вблизи нее (ан. 42, 43), будучи связанными с лежащей на ней точкой ан. 41 переходом в составе. Выше этой линии в рассматриваемом треугольнике находятся лишь три точки — ан. 44, 45 и 18-Д. Две из них отвечают анализам с отношением  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$ , близким к 6 : 1, а третья имеет отношение  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$ , промежуточное между 5 : 1 и 6 : 1, близкое к 14 : 3.

#### Отношение $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 14 : 3$

**Сульфосоль  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{14}\text{Pb}_3(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_5$ .** На указанную формулу пересчитывается по категории *a* анализ (табл. VII, ан. 18-Д) исследованной нами висмутовой сульфосоли Джидинского месторождения (аналитик О. А. Карпушина). Исходный материал под микроскопом был однороден и имел дебаэграмму догначкаитового типа. Материала для анализа было мало, и он может использоваться лишь как ориентировочный. Из-за малой навески, очевидно, и сумма анализа слишком низкая (96,78%) :  $\text{Cu} - 6,5$ ;  $\text{Ag} - 3,5$ ;  $\text{Fe} - 0,16$ ;  $\text{Pb} - 5,94$ ;  $\text{Bi} - 63,23$ ;  $\text{S} - 17,35$ ; н. о. — 0,10;  $\text{Se}, \text{Te}$  — не обнаружены. Тем не менее полученные результаты весьма любопытны, свидетельствуя о существовании висмутовой сульфосоли меди, серебра и свинца с резким преобладанием меди и серебра над свинцом. По положению на диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) точка, отвечающая этому анализу, лежит недалеко от точки предыдущего анализа (ан. 19) и делает более вероятным заключение о возможности подобной сульфосоли в природе.

#### Отношение $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 6 : 1$

**Сульфосоль  $(\text{Ag}, \text{Cu})_6\text{Pb}(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_2$ .** На эту формулу очень хорошо пересчитывается один из анализов «фазы V» из Каптар-Ханы (табл. VII, ан. 44). Другой анализ подобной сульфосоли (ан. 45) пересчитывается на ту же формулу по категории *b*. Оба анализа характеризуются несколько разными, но близкими величинами отношения  $\text{Ag} : \text{Cu}$ , равными 1 : 2,79 (ан. 44) и 1 : 2,47 (ан. 45). Средняя величина его будет около 1 : 2,63. Учитывая это, формулу рассматриваемой сульфосоли правильнее писать в виде  $\text{Ag}_{13}\text{Cu}_5\text{Pb}_3(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_6$ .

Описываемая сульфосоль индивидуальна по физическим свойствам (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971), и ее существование не вызывает сомнений.

#### Минералы с отношением $\text{Me}^+ : \text{Pb} < 1 : 1$

Всего известно 14 анализов висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца с отношением  $\text{Me}^+ : \text{Pb} < 1 : 1$ . В их расположении на диаграмме  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) намечаются любопытные законо-

мерности. В основном анализы (11 из 14) располагаются кучно, выше теоретического состава лиллианита и козалита. Еще два анализа (ан. 29, 32) лежат сравнительно недалеко от указанных, и лишь один анализ (ан. 20) находится на значительном удалении от рассматриваемой области. Поэтому описывать их удобно в иной, нежели принятая до сих пор, последовательности. Сначала рассматривается стоящий особняком ан. 20, затем область над лиллианитом — козалитом и лишь после этого два оставшихся анализа.

Отношение  $Me^+ : Pb \approx 1 : 2$

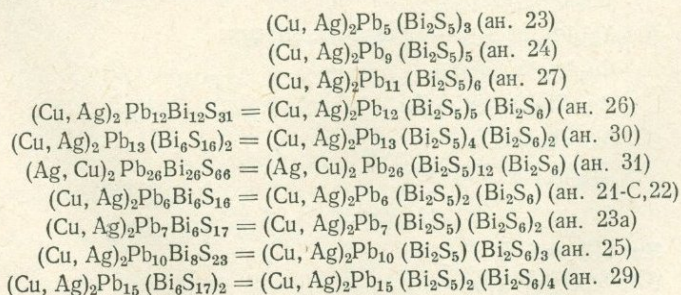
**Сульфосоли  $(Cu, Ag)_6Pb_{13}(Bi_{10}S_{19})_4$ .** На эту формулу очень хорошо пересчитывается один из анализов «рецбаниита» из Байца Бихор, СРР (табл. VII, ан. 20). По «радикалу» эта сульфосоли аналогична рецбанииту —  $Cu_2Pb_3Bi_{10}S_{19}$  и сульфосоли состава  $(Cu, Ag)_8Pb_8(Bi_{10}S_{19})_3$  (см. рис. 5, ан. 8), отличаясь от обеих сульфосолой более низким отношением  $Me^+ : Pb$ , равным 1:2,18 (по анализу) и 1:2,17 (по формуле). Отношение в ней  $Cu : Ag = 1,52 : 1 = 3 : 2$ , с учетом чего ее формулу следует писать в виде  $Cu_{18}Ag_{12}Pb_{13 \times 5}(Bi_{10}S_{19})_{4 \times 5}$ .

Таким образом, не исключено, что рецбанииты представляют собой сульфосоли с «радикалом»  $Bi_{10}S_{19}^{8-}$  с переменным отношением  $Me^+ : Pb$  и содержат в некоторых случаях наряду с медью серебро.

Сульфосоли, анализы которых лежат  
в треугольнике  $(Cu, Ag)_2S - PbS - Bi_2S_3$   
выше лиллианита и козалита

Основная масса анализов, располагающихся в указанном участке диаграммы  $(Cu, Ag)_2S - PbS - Bi_2S_3$  (см. рис. 5), пересчитывается на единичные формулы. Они повторяются лишь у двух минералов: «козалита» из Гоцделчевско, Болгария (табл. VII, ан. 21-С) и «козалита» из Окна де Фер, СРР (табл. VII, ан. 22), которые пересчитываются на  $(Cu, Ag)_2Pb_6Bi_6S_{16}$ , первый по категории б, второй — по а. Поэтому все рассматриваемые формулы являются единичными, и их следует считать нуждающимися в подтверждении. Исключение составляет лишь формула нейта —  $(Cu, Ag)_2Pb_7Bi_6S_{17}$  (табл. VII, ан. 23а), минерала, тщательно изученного новейшими методами (Drummond et al., 1969).

Связь состава этих минералов с составом козалита —  $Pb_2Bi_2S_5$  и лиллианита —  $Pb_3Bi_2S_6$  легко выявляется, если «радикалы» описываемых сульфосолой представить «радикалами» козалита и лиллианита. В этом случае получаем:



Из приведенных данных видно, что первые три анализа (ан. 23, 24, 27) отвечают козалитам, в которых Pb в разной степени замещен на  $Cu+Ag$ . Следующие три анализа (ан. 26, 30, 31) можно рассматривать

как отклоняющиеся от состава козалита не только по замещению части Pb на Cu+Ag, но и по относительно меньшей роли висмута, благодаря чему появляется лиллианитовый «радикал», роль которого в составе минералов, однако, невелика.

Четыре последние формулы (ан. 21-С, 22, 23а, 25, 29) отвечают минералам, в которых наряду с козалитовым «радикалом» существенна роль лиллианитового «радикала». Интересно, что среди этих минералов находится и нейит, формула которого хорошо вписывается в приведенный ряд.

Если принять во внимание, что нейит по физическим свойствам, в том числе и рентгеноструктурным характеристикам, отличается как от козалита, так и от лиллианита (Drummond et al., 1969), то представляется, что каждая из приведенных выше формул должна отвечать самостоятельной сульфосоли. Поэтому первоначально примененное к большинству из них название «козалит» следует считать неудачным. К этим минералам, возможно, относятся пока недиагностированные сульфосоли, упоминаемые А. Д. Драммондом и др. (Drummond et al., 1969). В то же время часть из них, возможно, является твердыми растворами на основе козалита и лиллианита. Последнее прежде всего относится к ан. 31 и, возможно, к ан. 26, 29, 30. Этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

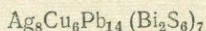
Необходимо отметить, что отношение Cu:Ag в большинстве рассмотренных сульфосолей близко к целочисленным величинам: 1:1 (ан. 29, 30), 3:1 (ан. 21-С, 23а), 4:1 (ан. 23, 27), 5:1 (ан. 26), 5:6 (ан. 25), 1:2 (ан. 31); в некоторых из них медь резко преобладает над серебром (ан. 22 с Cu:Ag=18:1; ан. 24 с Cu:Ag=15:1).

Наконец, известен анализ «козалита» (табл. VII, ан. 28) пересчитывающийся по категории *a* на формулу  $(Cu, Ag)_2Pb_{15}(Bi_{10}S_{23})_2$ , которую трудно сопоставлять с рассмотренными выше. Скорее всего она отвечает какой-то иной сульфосоли. Один анализ (табл. VII, ан. 32) относится к гунгарриту, содержащему небольшие примеси меди и серебра.

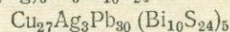
Приведенные данные показывают, таким образом, что среди висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца можно выделить с разной степенью достоверности большое число самостоятельных минералов:

#### I. Me<sup>+</sup>:Pb = 1:1

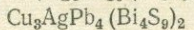
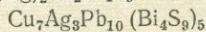
$(Ag, Cu)_2Pb_2Bi_2S_6$  — серебро-айкинит (?)



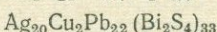
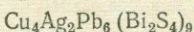
$(Cu, Ag)_6Pb_6Bi_{10}S_{24}$



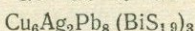
$(Cu, Ag)_2Pb_2Bi_4S_9$  — бенжаминит (?)



$(Cu, Ag)_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$  — серебро-линдстремит



$(Cu, Ag)_8Pb_8(Bi_{10}S_{19})_3$

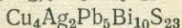


} Возможен твердый раствор на основе бенжаминита (?) (сравни с хаммаритом)

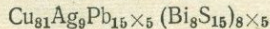
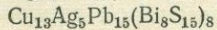
#### II. Me<sup>+</sup>:Pb > 1:1

Me<sup>+</sup>:Pb = 6:5

$(Cu, Ag)_6Pb_5Bi_{10}S_{23}$

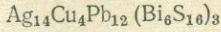


$(Cu, Ag)_{18}Pb_{15}(Bi_8S_{15})_8$



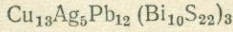
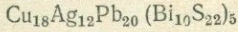
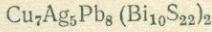
$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 3:2$$

(Ag, Cu)<sub>6</sub>Pb<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>16</sub> — бисмутодиафорит (?)

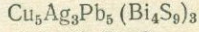


$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 8:5$$

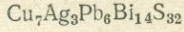
(Cu, Ag)<sub>6</sub>Pb<sub>4</sub>Bi<sub>10</sub>S<sub>22</sub> — берриит I



(Cu, Ag)<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>(Bi<sub>4</sub>S<sub>9</sub>)<sub>3</sub>

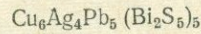


(Cu, Ag)<sub>10</sub>Pb<sub>6</sub>Bi<sub>14</sub>S<sub>32</sub> — берриит II

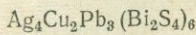
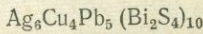
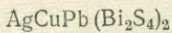


$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 2:1$$

(Cu, Ag)<sub>2</sub>PbBi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>



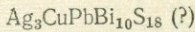
(Ag, Cu)<sub>2</sub>Pb(Bi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — аляскаит



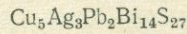
(Cu, Ag)<sub>2</sub>PbBi<sub>6</sub>S<sub>11</sub> или (Cu, Ag)<sub>10</sub>Pb<sub>5</sub>(Bi<sub>14</sub>S<sub>26</sub>)<sub>2</sub> (?)

$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 4:1$$

(Cu, Ag)<sub>4</sub>PbBi<sub>10</sub>S<sub>18</sub> (?)



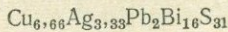
(Cu, Ag)<sub>8</sub>Pb<sub>2</sub>Bi<sub>14</sub>S<sub>27</sub>



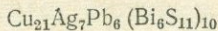
$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 5:1; 14:3$$

Твердый раствор (?)

(Cu, Ag)<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub>Bi<sub>16</sub>S<sub>31</sub>

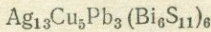


(Cu, Ag)<sub>14</sub>Pb<sub>3</sub>(Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub>)<sub>5</sub>



$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 6:1$$

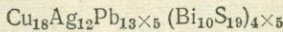
(Ag, Cu)<sub>6</sub>Pb(Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub>)<sub>2</sub>



### III. Me<sup>+</sup>:Pb < 1:1

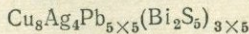
$$\text{Me}^+:\text{Pb} \approx 1:2$$

(Cu, Ag)<sub>6</sub>Pb<sub>13</sub>(Bi<sub>10</sub>S<sub>19</sub>)<sub>4</sub>



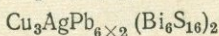
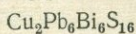
$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 2:5$$

(Cu, Ag)<sub>2</sub>Pb<sub>5</sub>(Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

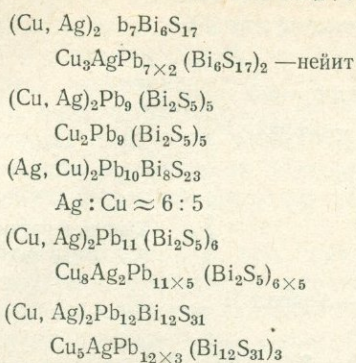


$$\text{Me}^+:\text{Pb} = 1:3$$

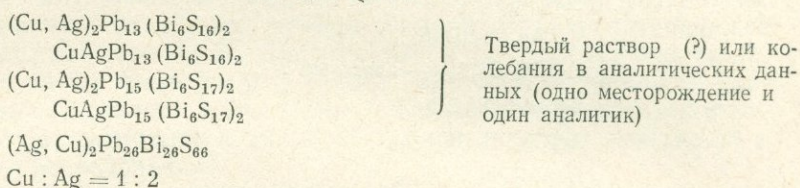
(Cu, Ag)<sub>2</sub>Pb<sub>6</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>16</sub>



Me<sup>+</sup>:Pb от 2:7 до 1:6



Me<sup>+</sup>:Pb < 1:6



Наконец, два анализа (табл. VII, ан. 33-В, 34) пересчитываются на формулу только в том случае, если допустить, что часть меди в них двухвалентна.

**Сульфосо́ль**  $(\text{Cu, Ag})_4 + \text{Cu}^{2+} + \text{Pb}_5 (\text{Bi}_2\text{S}_5)_4$ . На подобную формулу очень хорошо пересчитывается один из анализов «козалита» из рудника Аляска, Колорадо (ан. 33-В). При его пересчете приходится исключать лишь 1,50%  $\text{CuFeS}_2$ . При описании исходного материала Г. А. Кениг (Koenig, 1885) отмечает, что исследованный «козалит» находится в сростании не только с халькопиритом, но и с аляскаитом. Поэтому пока нельзя быть достаточно уверенным, что подобная сульфосо́ль существует.

**Сульфосо́ль**  $(\text{Cu, Ag})_6 \text{Cu}_2^{2+} + \text{Pb}_{10} (\text{Bi}_6(\text{S,Se})_{14})_3$ . На подобную формулу превосходно пересчитывается анализ «селенистого козалита» из Баица Бихор, СРР (ан. 34), хотя при его пересчете приходится исключать 3,75%  $\text{FeS}_2$ . В этом анализе отношение  $\text{Cu}^+ : \text{Ag} = 4 : 3$ . Так как этот анализ был выполнен сравнительно недавно (Grasselly, 1948) и имеет хорошую сумму, существование подобной сульфосо́ли представляется вполне возможным. Однако, судя по результатам пересчета, называть ее козалитом нет никаких оснований, и в случае подтверждения для нее должно быть предложено новое наименование.

Распределение анализов висмутовых сульфосо́лей меди, серебра и свинца на треугольной диаграмме  $(\text{Cu, Ag})_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 5) позволяет установить некоторые интересные закономерности. Так, в этом случае, как и для висмутовых сульфосо́лей меди и свинца, выявляется ряд с отношением  $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 1 : 1$ , отвечающий сереброросодержащим представителям ряда айкинит—висмутин. Большинство точек, относящихся к рассматриваемому ряду, лежат вблизи узловых точек, выявившихся ранее. Так, один анализ отвечает сереброайкиниту, четыре анализа—серебро-хаммариту (бенжаминиту), два анализа—серебро-линдстремиту. На описываемом треугольнике четче, чем ранее, выделяется ряд с отношением  $\text{Me}^+ : \text{Pb} = 2 : 1$ . Вблизи этой линии лежат пять анализов, также намечающих узловые составы:  $(\text{Ag, Cu})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5$ ,  $(\text{Ag, Cu})_2\text{Pb} \cdot (\text{Bi}_2\text{S}_4)_2$ .

Между рядами с  $Me^+ : Pb$ , равными 1:1 и 2:1, располагаются несколько анализов, восемь из которых тесно группируются вокруг точки, отвечающей теоретическому составу берриита.

Среди висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца отмечаются минералы с отношением  $Me^+ : Pb$ , равным 4:1, 5:1 и даже 6:1, тогда как для висмутовых сульфосолей меди и свинца отношение, равное 4:1, фиксировалось только один раз (см. рис. 1, ан. 44), а более высокие отношения не установлены.

Интересно, что анализы, лежащие ниже линии с отношением  $Me^+ : Pb = 1 : 1$ , кучно располагаются в одном месте диаграммы (см. рис. 5), тогда как у висмутовых сульфосолей меди и свинца отмечалось большое разнообразие (см. рис. 1).

Таким образом, эти данные подтверждают возможность, с одной стороны, разрыва смесимости в ряду айкинит — висмутин, с другой — изоморфного вхождения  $Cu$  и  $Ag$  в минералы типа козалита и лиллианита.

Преобладание среди рассматриваемых минералов соединений с определенными отношениями  $Me^+ : Pb$  хорошо выявляется на гистограмме (см. рис. 2, в). Из них следует отметить отношения 1:1, 8:5, 2:1.

Точно так же намечается и неравномерность распределения отдельных «радикалов» по частоте их встречаемости (см. рис. 3, в). Так, резко выделяются сульфосоли с «радикалами»  $Bi_4S_9^{6-}$ , менее резко —  $Bi_2S_4^{2-}$ ,  $Bi_6S_{11}^{4-}$ . Интересно, что «радикал»  $Bi_2S_6^{6-}$ , характерный для висмутовых сульфосолей свинца и висмутовых сульфосолей меди и свинца, для рассматриваемых минералов редок.

Таким образом, и в этом случае важнейшими характеристиками состава описываемых сульфосолей следует признать отношение  $Me^+ : Pb$  и тип «радикала», т. е. отношение  $(\frac{1}{2}Cu + Pb) : Bi$  (или  $S : Bi$ ). В то же время большое значение приобретает и отношение  $Cu : Ag$ , близкое в большинстве рассмотренных минералов к простым целым числам.

### СУРЬМЯНО-ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ

Долгое время единственной сурьмяно-висмутовой сульфосолю считался кобеллит, во взглядах на химизм которого существовали расхождения (табл. 8).

Кобеллит был описан в последнее время на нескольких новых месторождениях (Нечелюстов, Мымрин, 1968; Háber, Streško, 1969; Kurčik, Schneider, Vařček, 1969). Наряду с этим обнаружены другие сурьмяно-висмутовые сульфосоли; большинство из них рассматривались как висмутовые сульфосоли свинца, и роль сурьмы в них не подчеркивалась. Среди них следует отметить селен-козалит и селен-лиллианит (Borgström, 1910; Ödman, 1941), устарасит, «минерал типа рецбаниита» (Сахарова, 1955). Известны сульфосоли, для которых отмечалось значение сурьмы: «висмутовый джемсонит» (Сахарова, 1955; Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1969; Годовиков, Кочеткова, 1972), висмутсодержащий тинтинаит, рассматриваемый Д. К. Харрисом и др. (Harris et al., 1968) в качестве сурьмяного аналога кобеллита. К этим минералам следует причислить гиссенит (Graeser, 1963) и висмутсодержащий буланжерит (Чвилева, Новороссова, 1965). Были обнаружены и сурьмяно-висмутовые сульфосоли с существенным содержанием меди, серебра, железа (Kurčik, Schneider, Vařček, 1969).

Всего в настоящее время известно 45 ( $39A + 3B + 2C + 1D$ ) химических анализов сурьмяно-висмутовых сульфосолей, 19 ( $18A + 1B$ ) из которых отличаются повышенным содержанием  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ , учитываемым в формуле (табл. VIII).

Таблица 8

Формулы кобеллита и других сурьмяно-висмутовых сульфосолей свинца по литературным данным

Название	Формула	Литературный источник
Кобеллит	$Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$	Sätterberg (1839), H. F. Keller, H. A. Keller (1885); эта же формула принята Дэна и др. (1950) и Сахаровой (1955)
	$Pb_3(Sb, Bi)_2S_6$	Rammelsberg (1875), Flink (1914), Nuffield (1948); формула Нафилда принята с оговорками Рамдором (1962) и Бонштедт-Куплетской (1960)
Селен-козалиит	$Pb_2BiSbS_5$ $6PbS \cdot 2Bi_2S_3 \cdot Sb_2S_3 =$ $= Pb_6Bi_4Sb_2S_{15}$	Костов (1957) Штрунц (1962), Strunz (1966)
	$(Pb, Ag)_2(Bi, Sb)_2(S, Se)_5$ $(Pb + \frac{1}{2}Ag) : (Bi + Sb) :$ $(S + Se) = \text{от } 2:2, 1:5, 2 \text{ до } 2:2, 7:6, 3$	Ödman (1941)
Висмутовый джемсонит	$PbS \cdot (Bi, Sb)_2S_3$	Сахарова (1955)
Сахароваит	$2PbS \cdot Bi_2S_3 \cdot Sb_2S_3$	Костов (1959)
Минерал типа рецбаниита	$4PbS \cdot 5(Bi, Sb)_2S_3$	Сахарова (1955)
Устарасит	$PbS \cdot 3(Bi, Sb)_2S_3$	Там же
Висмутовый тинтинаит	$Pb_5(Bi, Sb)_8S_{17}$	Harris et al. (1968)
Гиссенит и висмутовый буланжерит	$Pb_5(Bi, Sb)_4S_{11}$	Graeser (1963), Чвилева, Новороссова (1965)

Рассмотрение особенностей химизма части этих минералов позволило автору (Годовиков, 1970<sub>1</sub>) установить, что кобеллитом до сих пор называли разные по составу минералы. Были предложены наиболее вероятные формулы различных сурьмяно-висмутовых сульфосолей и показано, что для характеристики их состава важны, с одной стороны, отношения Pb (или  $\frac{1}{2}Me^+ + Pb$ ): Bi, т. е. тип сульфосолевого «радикала», с другой стороны — отношение Sb:Bi. Последнему уделялось особое внимание, поскольку это отношение оказалось в рассматриваемых минералах близким к целочисленным величинам и прерывистым, т. е. в этом случае нет оснований говорить о непрерывном изоморфизме, а скорее следует допускать ступенчатый его характер с образованием ряда промежуточных соединений.

Поэтому сурьмяно-висмутовые сульфосоли удобно рассматривать в иной, по сравнению с принятой ранее, последовательности, объединяя их прежде всего по сходству «радикала». Описание их начинается с собственно кобеллитов, характеризующихся «радикалом»  $X_2S_6^{6-}$ , и кончается устараситом с «радикалом»  $X_2S_{10}^{2-}$ , т. е. они расположены в порядке постепенного увеличения относительной роли полуметаллов в составе сульфосолей.

**Собственно кобеллиты (сурьмяные лиллианиты) —  $Me_3X_2S_6$ ,**  
 где  $Me = Pb, Fe, Cu_2, Ag_2, Bi$ ;  $X = Sb, Bi(As)$ ;  
 $S = S, Se (S : X = 3)$

Ранее было показано (Годовиков, 1971<sub>1</sub>), что кобеллитами, в узком смысле слова, следует называть сурьмяные лиллианиты, среди которых можно выделить несколько минеральных видов с разной степенью достоверности их существования в природе. Общим для всех них является «радикал»  $X_2S_6^{6-}$ . В качестве катионов можно допустить, кроме свинца, иногда железо, медь и, возможно, некоторое количество висмута, занимающего место атомов свинца.

**Сульфосоля  $Pb_3SbBiS_6$  (кобеллит).** На эту формулу превосходно пересчитываются два химических анализа кобеллита, относящиеся к группе А по своей достоверности (табл. VIII, ан. 6, 7). Один из анализов выполнен на материале из Хвены (ан. 7), а второй — из неизвестного месторождения. Следует отметить, что при пересчетах каждого из анализов приходится исключить заметные количества халькопирита и пирротина.

**Сульфосоля  $(Pb, Ag)_3(Sb_{0,4}Bi_{1,6})_2S_6$ .** А. А. Малаховым, Р. Назировой и И. И. Лихойдовой (1968) описан «лиллианит» Чаватского месторождения Узб. ССР, отличающийся от лиллианита  $Pb_3Bi_2S_6$  существенными примесями Sb (4 вес. %) и серебра. Этот анализ пересчитывается на  $(Pb_{2,75}Ag_{0,22})_{2,97}(Sb_{0,44}Bi_{1,56})_{2,00}S_{6,11}$ , что отвечает формуле  $(Pb, Ag)_3 \cdot (Sb_{0,4}Bi_{1,6})_2S_6$  по категории а (табл. VIII, ан. 33). Интересно, что отношение  $Sb : Bi$  в описываемой сульфосоли близко к 1 : 4, тогда как  $Ag : Pb \sim 1 : 12$ . Все эти особенности, в первую очередь высокое содержание сурьмы, заставляют рассматривать описываемый минерал не как лиллианит, а как кобеллит, содержащий небольшие примеси серебра.

**$Fe(Cu_{1,8}Ag_{0,2})_2Pb_{10}Sb_2Bi_6(S, Se)_{24}$  или  $(Cu_{1,5}Ag_{0,5})_2Pb_5SbBi_3(S, Se)_{12}$  (?)**. На первую формулу хорошо (по категории а) пересчитывается анализ «селен-лиллианита» из Иллиарви (табл. VIII, ан. 1). Вторая формула получается, если при его пересчете исключить 1,93% FeS. Общим для обеих формул является то, что сульфосоляный «радикал» для них можно написать в виде  $X_2S_6^{6-}$  при  $Sb : Bi = 1 : 3$ . Именно это обстоятельство и привело к первоначальному названию минерала — «селен-лиллианит», когда А. Боргстрем (Borgström, 1910), отмечая содержание в нем селена, не обратил внимание на содержание сурьмы. В то же время представляется неправильным полное исключение при пересчете Cu, Ag или объединение их с Pb. Более того, возможно, в состав этой сульфосоли, наряду с Pb, Cu и Ag, входит и Fe при отношениях  $Cu : Ag = 1 : 3$ ,  $(Cu + Ag) : Pb = 2 : 5$  и  $(Cu + Ag) : Fe = 2 : 1$ .

**$Fe_2Cu_4Ag_2Pb_{14}Bi_2[(Sb_{0,9}Bi_{1,1})_2S_6]_7S(?)$ .** На эту формулу хорошо (по категории а) пересчитываются четыре близких анализа «кобеллита» из Урей, Колорадо (табл. VIII, ан. 2—5), если принять, что они являются кобеллитами, содержащими 55 атомов металла в элементарном объеме, и что часть висмута может в кристаллохимическом отношении играть роль, аналогичную роли свинца (Годовиков, 1971<sub>1</sub>). При этом отношения между катионами будут близки к целым числам<sup>1</sup>:  $Cu : Ag = 2 : 1$ ,  $(Cu + Ag) : Fe = 3 : 1$ ,  $(Cu + Ag) : (Pb + Fe + Bi^*) = 1 : 3$ ,  $Pb : Bi^* = 7 : 1$ . Близко к целочисленному и отношение полуметаллов ( $Sb : Bi \approx 1 : 1$ ). Поэтому существование в природе описываемой сульфосоли представляется вполне вероятным.

В то же время если все железо, установленное анализом, вычтеть в виде халькопирита (5,42%), можно прийти к формуле

<sup>1</sup> Звездочкой отмечен висмут, входящий не в «радикал», а играющий роль катиона, т. е. замещающий Pb.

(Ag, Cu)<sub>4</sub>Pb<sub>16</sub>[Sb<sub>0,67</sub>Bi<sub>1,33</sub>]<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]<sub>9</sub>, отвечающей серебро-, медь, и сурьмосодержащему козалиту. Именно подобное обстоятельство и явилось, очевидно, причиной номенклатурной путаницы, когда одни исследователи кобеллитом называли сурьмянистый козалит, а другие — сурьмянистый лиллианит (см. табл. 8).

**FePb<sub>5</sub>[(Sb<sub>0,9</sub>Bi<sub>1,1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sub>2</sub>**. На эту формулу превосходно пересчитывается один из анализов «кобеллита» из Хвены (табл. VIII, ан. 8-B), после исключения 5,90% (Co, Fe)AsS и 3,67% CuFeS<sub>2</sub>. Легко видеть, что если исключить также и Fe в виде FeS (1,98%), получится формула Pb<sub>5</sub>(Sb<sub>1,8</sub>Bi<sub>2,2</sub>)<sub>4</sub>S<sub>11</sub>, отвечающая одному из висмутовых буланжеритов. Таким образом, возможно, что этот анализ соответствует не собственно кобеллиту, а висмутовому буланжериту. Последнее кажется тем более вероятным, что на висмутовый буланжерит, кроме рассматриваемого, пересчитываются еще четыре анализа сурьмяно-висмутовых сульфосолей (см. ниже). Описываемый анализ имеет к тому же довольно низкую сумму компонентов (98,85%) и низкую плотность (6,145 г/см<sup>3</sup>), что не позволяет рассматривать его как достаточно надежный.

**FePb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>[(Sb<sub>0,9</sub>Bi<sub>1,1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sub>2</sub>S** или **Pb<sub>2</sub>(Sb<sub>0,67</sub>Bi<sub>1,33</sub>)<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(?)**. На первую формулу хорошо пересчитывается анализ кобеллита из Хвены, выполненный Сеттербергом (табл. VIII, ан. 9), если из него не исключать примеси Cu и Fe. Если же провести пересчет после исключения всей меди в виде CuFeS<sub>2</sub> (2,54%) и оставшегося Fe в виде FeS<sub>2</sub> (2,69%), получим формулу (по категории *a*) сурьмяного козалита — Pb<sub>2</sub>(Bi, Sb)<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, отличающегося от сурьмяного козалита из Урей, Колорадо, отсутствием Cu и Ag.

В заключение хочется обратить внимание на то, что общим для формул трех последних сульфосолей: Fe<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Pb<sub>14</sub>Bi<sub>2</sub>[(Sb<sub>0,9</sub>Bi<sub>1,1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sub>7</sub>S, FePb<sub>5</sub>[(Sb<sub>0,9</sub>Bi<sub>1,1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, FePb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>[(Sb<sub>0,9</sub>Bi<sub>1,1</sub>)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sub>2</sub>S является постоянное отношение Sb : Bi в «радикале», даже когда из него часть висмута выносится за радикал, т. е. висмут начинает играть роль типичного катиона (вместо Pb). Подобные отношения Sb : Bi интересны, поскольку первая формула получена на колорадском материале, а две другие — на шведском и делают более вероятным существование перечисленных сульфосолей в природе.

#### Висмутовые буланжериты — Pb<sub>5</sub>X<sub>4</sub>S<sub>11</sub>, где X = Bi, Sb(As); S = S, Se (S : X = 2,75)

Формулы висмутовых буланжеритов получаются при пересчете четырех анализов сурьмяно-висмутовых сульфосолей, отличающихся значительными различиями в отношении Sb : Bi — от 1 : 6 до 8 : 1. К ним же можно отнести, после исключения примесей FeS, и анализ одного из кобеллитов из Хвены (табл. VIII, ан. 8-B), о чем уже говорилось выше. В результате в зависимости от отношения Sb : Bi можно выделить следующие висмутовые буланжериты.

**Pb<sub>5</sub>(Sb<sub>0,57</sub>Bi<sub>3,43</sub>)<sub>4</sub>(S, Se, Te)<sub>11</sub>** (Sb : Bi = 1 : 6). На указанную формулу пересчитывается всего один анализ «селенистого козалита» из Болиден, Швеция (табл. VIII, ан. 10). Так как этот анализ отличается полной определением компонентов, хорошей суммой и выполнен сравнительно недавно (Ödman, 1941), его достоверность не вызывает сомнений. Поэтому и существование висмутового буланжерита с отношением Sb : Bi = 1 : 6 представляется вполне реальным.

**Pb<sub>5</sub>(Sb<sub>0,80</sub>Bi<sub>3,20</sub>)<sub>4</sub>S<sub>11</sub>(?)** — **гиссенит** (Sb : Bi = 1 : 4). На эту формулу по категории *a* пересчитывается анализ «гиссенита» (табл. VIII, ан. 11), если из его состава исключить 1,63% Cu<sub>2</sub>S.

**Pb<sub>5</sub>(Sb<sub>1,80</sub>Bi<sub>2,20</sub>)<sub>4</sub>S<sub>11</sub>** (Sb : Bi = 6 : 7) (?). Вопрос о существовании подобной сульфосоли недостаточно ясен и рассматривался при описании

сульфосоли  $\text{FePb}_5[(\text{Sb}_{0,9}\text{Bi}_{1,1})_2\text{S}_6]_2$  среди собственно кобеллитов (табл. VIII, ан. 8-В).

$\text{Pb}_5(\text{Sb}_{3,56}\text{Bi}_{0,44})_4\text{S}_{11}$  ( $\text{Sb} : \text{Bi} = 8 : 1$ ). На эту формулу превосходно пересчитываются два химического анализа «буланжерита» бассейна р. Сох (табл. VIII, ан. 12, 13). Оба анализа имеют хорошую сумму, очень мало посторонних примесей (0,30—0,83%  $\text{ZnS}$  и 0,43%  $\text{FeS}_2$ ) и выполнены недавно (Чвилева, Новороссова, 1965). С этой точки зрения, они заслуживают доверия, и сомневаться в существовании описываемой сульфосоли нет никаких оснований. Интересно отметить, что в обоих анализах отношение  $\text{Sb} : \text{Bi}$  очень близко к 8 : 1.

### Сульфосоли состава $\text{Me}_7\text{X}_6\text{S}_{16}$ ( $\text{S} : \text{X} = 2, (6)$ )

**Сульфосоль  $\text{FePb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_4\text{S}_{16}$ .** На приведенную формулу хорошо (*a*) пересчитывается анализ «кобеллита» из месторождения Корунка, ЧССР (табл. VIII, ан. 34). В исходном анализе установлено 2,47%  $\text{Cu}$  и 0,45%  $\text{Ag}$ , которые М. Хабер, В. Стрешко (Haber, Streško, 1969) связывают в тетраэдрит. Интересно, что в этой сульфосоли отношение  $\text{Fe} : \text{Pb} \approx 1 : 6$ , а  $\text{Pb} : \text{Bi}$  точно равно 1 : 2. В связи с изложенным существование подобной сульфосоли представляется вполне вероятным.

### Сурьмяные козалиты — $\text{Me}_2\text{X}_2\text{S}_5$

На сурьмяный козалит хорошо пересчитывается анализ «кобеллита» из Приморья (табл. VIII, ан. 36). Кроме того, на указанную формулу можно пересчитать четыре анализа «кобеллита» из Колорадо (табл. VIII, ан. 2—5) после исключения из их состава железа в виде халькопирита, когда их формула примет вид  $(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{Pb}_{16}[\text{Sb}_{0,67}\text{Bi}_{1,33}]_2\text{S}_5$ , и один из «кобеллитов» Хвены (табл. VIII, ан. 9), который после исключения  $\text{Fe}$  в виде  $\text{FeS}_2$  (2,69%) пересчитывается на  $\text{Pb}_2(\text{Sb}_{0,67}\text{Bi}_{1,33})_2\text{S}_5$ . Поскольку последние две формулы уже рассматривались, остановимся на результатах пересчетов первых двух анализов.

На сульфосоль  $\text{Pb}_2(\text{Sb}_{0,86}\text{Bi}_{1,14})_2\text{S}_5$  пересчитывается очень хорошо (*a*!) анализ «кобеллита» из месторождения Восток-2 (Нечелюстов, Мыррин, 1968). Авторы, правда, приводят для него формулу<sup>1</sup>  $\text{Pb}_{13}\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{S}_{32}$ , отмечая, что в случае формулы  $\text{Pb}_{12}\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{S}_{30}$  (сурьмяного козалита) или  $\text{Pb}_{14}\text{Bi}_8\text{Sb}_6\text{S}_{35}$  расчетная плотность сильно отличается от экспериментальной. Для первой формулы они указывают величину 5,89, а для второй — 6,85, тогда как экспериментальная плотность — 6,32.

Расчет плотности, выполненный исходя из формулы сурьмяного козалита с учетом реально отражаемого анализом отношения  $\text{Sb} : \text{Bi} = \text{Pb}_2(\text{Bi}_{1,14}\text{Sb}_{0,86})_2\text{S}_5$ , приводит к величине 6,35. В то же время при формуле  $\text{Pb}_{13}\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{S}_{32}$  плотность равна 6,34.

Из сказанного видно, что обе цифры несущественно различаются и близки к экспериментальной величине — 6,32. В связи с тем что формула  $\text{Pb}_2(\text{Bi}_{1,14}\text{Sb}_{0,86})_2\text{S}_5$  гораздо ближе к данным анализа, очевидно, именно ее и следует признать как формулу рассматриваемого минерала.

Применение к нему названия «кобеллит» следует признать неудачным, поскольку кобеллитами лучше называть сурьмяные лиллианиты, применяя для сурьмяных козалитов, во избежание путаницы, иное название.

<sup>1</sup> Соотношение элементов в этой формуле не отвечает требованиям электронейтральности. Учитывая их, формулу следовало бы писать в виде  $\text{Pb}_{13}\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{S}_{32,5}$ .

## Сульфосоли с формулой $Me_9X_{10}S_{24}$ ( $S : X = 2,4$ )

Сульфосоли  $Pb_9SbBi_9S_{24}$  подтверждается одним химическим анализом «козалита» Караобы (табл. VIII, ан. 35), почти точно отвечающим приведенной формуле (его пересчет приводит к  $Pb_{9,06}Sb_{0,96}Bi_{9,04}S_{24,46}$ ). По физическим свойствам этот минерал очень близок к козалиту. Его анализ довольно хорошо пересчитывается и на формулу сурьмяного козалита —  $Pb_{1,92}(Bi, Sb)_{2,04}S_{5,07}$ . Различие между составом описываемой сульфосоли и козалита особенно четко проявляется на диаграмме  $MeS - Sb_2S_3 - Bi_2S_3$  (рис. 6), где точка, отвечающая ей, попадает точно на горизонталь «радикал»  $X_{10}S_{24}^{18-}$ , тогда как горизонталь  $X_2S_5^{4-}$  лежит заметно выше. К сожалению, Г. Н. Нечелюстов, Э. Ф. Минцер и Н. Н. Попова (1969) не приводят физические константы, в том числе и дебаеграмму, по которым эту сульфосоль можно было бы сравнить с козалитом. Не исключено, что козалит имеет переменный состав по отношению  $PbS : X_2S_3$ , и в этом случае рассматриваемая сульфосоль может быть одним из представителей или конечным членом единого ряда твердых растворов.

Сульфосоли  $Ag_2Pb_8(Sb_{1,67}Bi_{8,33})_{10}S_{24}$  является пока единственным представителем рассматриваемых минералов, отличающимся относительно высоким содержанием серебра. Она описана под названием «минерал Y» среди висмутовых минералов месторождения Сохондо (Годовиков, Кочеткова, 1972). Ее анализ (табл. VIII, ан. 14) характеризуется хорошей суммой. Минераграфические исследования показали, что ее можно отличить от других, близких по составу сульфосолей, хотя дебае-

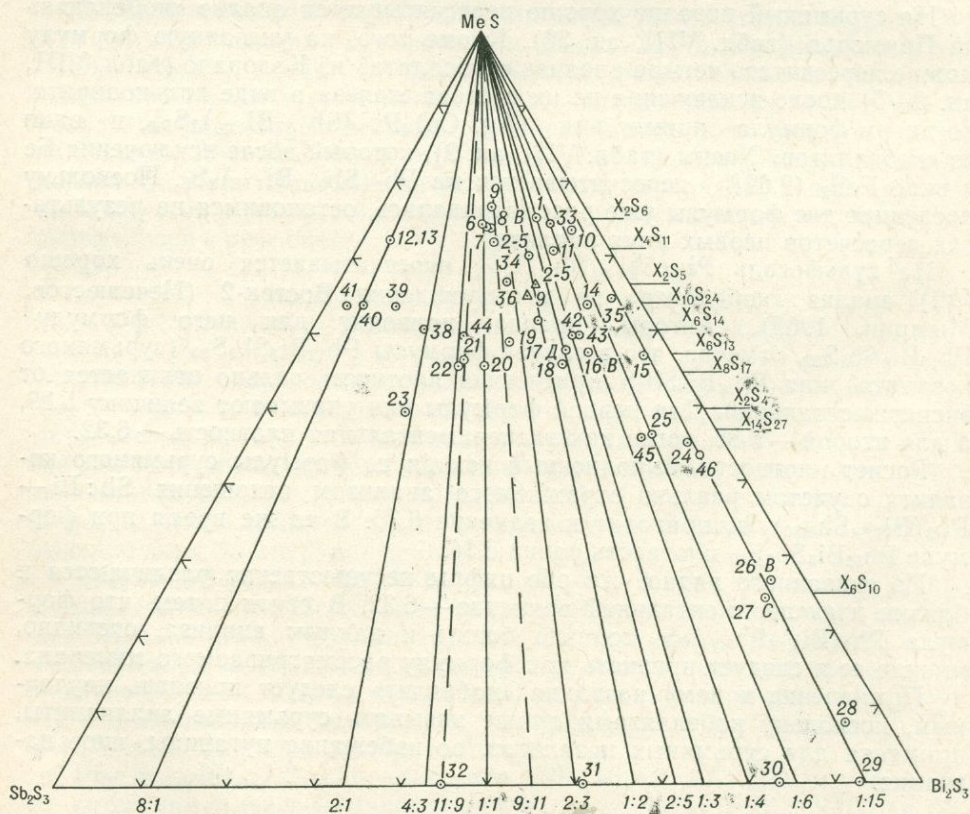


Рис. 6. Распределение анализов сурьмяно-висмутовых сульфосолей (в том числе Fe-, Ag-, Cu-содержащих) на диаграмме  $MeS - Sb_2S_3 - Bi_2S_3$ . Номера анализов те же, что и в табл. VIII ( $Me = Pb, Cu_2, Ag_2, Fe, Bi$ )

грамма описываемой сульфосоли практически аналогична дебаеграмме козалита. Привлекает внимание, что отношение  $Me^+ : Pb$  по анализу точно отвечает 1 : 4, а отношение  $Sb : Bi$  близко к 1 : 5 (1 : 4,86).

### Висмутовые джемсониты — $Me_5X_6S_{14}$ ( $S : X = 2, (3)$ )

Висмутовые джемсониты, хорошо пересчитывающиеся на формулу типа  $Me_5X_6S_{14}$ , были описаны среди минералов Спишско-Гемерского Рудногорья, ЧССР (Kupčik, Schneider, Vargček, 1969). Всего этими авторами приводится пять анализов, относящихся к хорошо изученному материалу, состав которого определялся рентгеновским микронзондом. В качестве катионов в них выступают Fe и Pb с отношением  $Fe : Pb$ , близким к 1 : 1; в одном из анализов отмечаются также Cu (0,99%) и Ag (0,2%), которые, очевидно, необходимо учитывать в формуле. В результате были получены следующие формулы, перечисляемые по мере увеличения отношения  $Sb : Bi$ :

$Pb_5Sb_2Bi_4S_{14}$ , точнее  $(Pb, Fe, Cu)_5Sb_2Bi_4S_{14}$  (табл. VIII, ан. 37);

$FePb_4Sb_4Bi_2S_{14}$  (ан. 38);

$FePb_4(Sb_{4,67}Bi_{1,33})_6S_{14}$ ;  $Sb : Bi = 7 : 2$  (ан. 39);

$FePb_4(Sb_{5,33}Bi_{0,67})_6S_{14}$ ;  $Sb : Bi = 8 : 1$  (ан. 40);

$FePb_4(Sb, Bi)_6S_{14}$ ;  $Sb : Bi = 14 : 1$  (ан. 41).

### Сульфосоли с формулой $Me_3X_4S_9$ ( $S : X = 2,25$ )

На формулы с «радикалом»  $X_4S_9^{6-}$  пересчитываются три анализа, два из них характеризуются присутствием меди, а один пересчитывается на сурьмяно-висмутовую сульфосоль свинца.

**Сульфосоль  $Pb_3SbBi_3S_9$ .** На приведенную формулу очень хорошо (а!!) пересчитывается анализ «козалита» Устарасайского месторождения Узб.ССР (табл. VIII, ан. 42) после вычитания  $CuFeS_2$  (2,40%),  $Bi$  (2,36%),  $FeS_2$  (1,31%). Интересно, что этот «козалит» характеризуется дебаеграммой, имеющей определенные отличия от дебаеграммы козалита из Букуки (Назирова, 1968). Так, в дебаеграмме описываемого минерала имеется сильная линия 2,79 ( $I = 7$ ), отсутствующая в дебаеграмме козалита из Букуки и, наоборот, отсутствует линия 2,09 ( $I = 5$ ), характерная для последнего: линия 1,905 на дебаеграмме рассматриваемого минерала значительно интенсивнее ( $I = 9$ ), чем на дебаеграмме козалита ( $I = 4$ ). Учитывая сказанное, скорее следует считать, что Р. Назирова имела дело с новой сульфосолью и отнесла ее к козалиту ошибочно.

**Сульфосоль  $Cu_2Pb_8(X_4S_9)_3$**  подтверждается двумя анализами «рецабанига» Спишско-Гемерского Рудногорья, ЧССР (табл. VIII, ан. 43, 44). Состав этих минералов подтвержден рентгеновским микроанализатором и в этом отношении заслуживает большого внимания. В обоих анализах отношение  $Sb : Bi$  в минералах равно 1 : 3 и близко к 4 : 3. С учетом этих различий следует выделять две сульфосоли:  $Cu_2Pb_8(SbBi_3S_9)_3$  и  $Cu_2Pb_8[(Sb_{2,28}Bi_{1,72})_4S_9]_3$ .

### Висмутовые тинтинаиты — $Pb_5X_8S_{17}$

Тинтинаит был описан как сурьмяный аналог «кобеллита» —  $Pb_5Sb_8S_{17}$  Д. К. Харрисом и др. (Harris et al., 1968). К этому выводу авторы пришли на основании рентгеновского микроанализа нескольких образцов сульфосолей из разных месторождений, в том числе и «кобеллитов»,

среди которых был один образец из Хвены. Однако рассмотрение тинтинаита как сурьмяного аналога кобеллита представляется неправильным. Как уже отмечалось, кобеллитами до сих пор назывались минералы, весьма существенно различающиеся по составу. Поэтому если сохранить это название за сурьмяным лиллианитом (Годовиков, 1971<sub>1</sub>), как это сделано выше (стр. 67), то тинтинаит должен рассматриваться как самостоятельная сурьмяная сульфосоли, имеющая висмутсодержащие разновидности, среди которых находится и один из «кобеллитов» Хвены.

Таблица 9

Сопоставление дебаграмм тинтинаитов и «висмутового джемсонита»

Harris, Jambor, Lachance, Thorpe (1968)				Устарасай, обр. 14 (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1970)		Harris, Jambor, Lachance, Thorpe (1968)				Устарасай, обр. 14 (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1970)	
Тинтина		Хвена		I	d/n	Тинтина		Хвена		I	d/n
I	d/n	I	d/n			I	d/n	I	d/n		
1/2	10,63	—	—	—	—	4	3,27	4	3,27	4	3,26
1/2	10,03	—	—	—	—	3	3,11	1	3,12	2	3,10
1/2	9,33	—	—	—	—	1	3,06	—	—	—	—
1/2	8,57	—	—	—	—	2	3,00	1	2,93	5	2,99
1/2	8,06	1 2	8,03	—	—	1 2	2,96	—	—	—	—
1/2	7,24	—	—	—	—	3	2,89	1/2	2,90	—	—
1/2	6,83	1/2	6,95	—	—	5	2,87	—	2,85	4	2,86
1/2	6,53	—	—	—	—	4	2,83	2	—	—	—
1/2	6,22	1/2	6,26	—	—	7	2,71	5	2,72	6	2,72
1/2	5,70	1	5,70	—	—	1/2	2,65	1/2	2,60	1	2,62
1/2	4,50	1/2	5,07	—	—	2	2,60	—	—	2	2,60
—	—	1/2	4,76	—	—	1/2	2,526	1/2	2,57	4	2,51
—	—	1/2	4,54	—	—	1/2	2,481	1	2,523	—	—
1	4,32	1/2	4,34	2	4,37	1	2,341	1/2	2,353	—	—
1	4,26	1/2	4,27	—	—	1	2,294	1	2,305	7	2,29
1/2	4,14	—	—	—	—	1/2	2,231	1/2	2,253	3	2,25
4	3,96	4	3,93	4	3,95	—	—	1/2	2,185	—	—
1/2	3,87	—	—	—	—	1	2,156	2	2,150	—	—
1/2	3,76	1/2	3,75	1	3,75	3	2,114	2	2,129	5	2,13
3	3,72	—	—	—	—	1/2	2,081	1/2	2,092	—	—
2	3,60	1	3,57	—	—	6	2,022	1	2,039	5	2,02
8	3,51	10	3,54	8	3,55	—	—	1	2,011	—	—
—	—	1	3,44	5	3,44	1/2	1,976	1/2	1,976	3	1,936
10	3,40	9	3,41	10	3,33	—	—	—	—	—	—

Имеющиеся в нашем распоряжении анализы сурьмяно-висмутовых сульфосолей показывают, что в качестве висмутовых тинтинаитов могут рассматриваться и все минералы, называвшиеся ранее висмутовыми джемсонитами, с формулой  $Pb_4X_6S_{13}$ . Практически все их анализы хорошо пересчитываются на формулу  $Pb_5(Bi, Sb)_8S_{17}$  и на диаграмме  $MeS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$  (см. рис. 6) находятся на горизонтали «радикала»  $X_8S_{17}^{10-}$ , т. е. на заметном удалении от горизонтали  $X_6S_{14}^{10-}$ , отвечающей собственно висмутовым джемсонитам с формулой  $FePb_4X_6S_{14}$ . Формула  $Pb_4X_6S_{13}$ , приписывавшаяся ранее висмутовым джемсонитам, не отвечает и рентгенографическим данным. Об идентичности «висмутовых джемсонитов» с формулой  $Pb_4X_6S_{13}$  и висмутовых тинтинаитов свидетельствует и аналогия их дебаграмм (табл. 9).

Таким образом, имеющиеся данные указывают на существование в природе висмутовых джемсонитов —  $\text{FePb}_4\text{X}_6\text{S}_{14}$  и висмутовых тинтинитов —  $\text{Pb}_5\text{X}_8\text{S}_{17}$ .

Д. К. Харрис и др. (Harris et al., 1968) показали, что параметр ячейки  $a$  и плотность висмутосодержащих тинтинитов линейно связаны с отношением  $\text{Sb} : \text{Bi}$ , что позволило им говорить о непрерывном характере изоморфизма между указанными полуметаллами. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что отношение  $\text{Bi} : \text{Sb}$  в большинстве висмутовых тинтинитов отвечает простым целочисленным величинам. Таким образом, не исключено, что отдельные минералы представляют собой фазы упорядоченной структуры. Для выяснения этого, однако, требуются дополнительные детальные исследования.

Говоря о висмутовых тинтинитах, необходимо напомнить, что три рассмотренных ранее анализа висмутовых сульфосолей свинца (табл. I, ан. 32, 51, 54) также хорошо пересчитываются на формулу  $\text{Pb}_5\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{17}$ , т. е. отвечают чисто висмутовым тинтинитам. Таким образом, обнаружение тинтинита делает более правдоподобной возможность существования в природе подобных сульфосолей, которые следует скорее называть бисмутотинтинитами, чем бисмутоплагионитами. Остановимся несколько подробнее на характеристике отдельных представителей.

$\text{Pb}_5(\text{Sb}_{0,5}\text{Bi}_{7,5})_8\text{S}_{17}$ . На приведенную формулу пересчитывается анализ так называемого бисмутоплагионита из Нее, Монтана (табл. VIII, ан. 15), который должен рассматриваться как наиболее богатый висмутом из известных в настоящее время висмутовых тинтинитов. К сожалению, химический анализ этого минерала был выполнен на образце, содержащем 18,88% нерастворимого остатка и 1,25%  $\text{FeS}_2$ . Если пересчитать плотность образца, исключив из него эти примеси, то она окажется вместо 5,35 равной 6,63. Эта плотность значительно ближе к величине, которую можно было бы ожидать, исходя из зависимости плотности от состава, установленной Д. К. Харрисом и др. (6, 81), хотя и достаточно сильно отличается от последней. Скорее всего это связано не столько с ошибкой в определении плотности, сколько с неизвестным характером нерастворимого остатка, который при пересчете условно принимается за кварц ( $d = 2,65 \text{ г/см}^3$ ).

$\text{Pb}_5(\text{Sb}_{1,6}\text{Bi}_{6,4})_8\text{S}_{17}$ . На эту формулу превосходно пересчитывается один из анализов «висмутового джемсонита» из Устарасая (табл. VIII, ан. 16-B) после исключения 3,34%  $\text{Bi}$ , 2,46%  $\text{CuFeS}_2$ , 0,53%  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}$  и 0,10%  $\text{ZnS}$ . Так как этот анализ выполнен в последнее время и на материале, тщательно изученном под микроскопом (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1971), существование подобной сульфосоли не вызывает сомнений. Отметим, что в ней отношение  $\text{Sb} : \text{Bi} = 1 : 3,47 \approx 2 : 7$  (1 : 3).

$\text{Pb}_5(\text{Sb}_{2,2}\text{Bi}_{5,8})_8\text{S}_{17}$ . Эта сульфосоль подтверждена одним анализом (табл. VIII, ан. 17-Д) тщательно изученного материала из Устарасайского месторождения, пересчитывающимся на указанную формулу по категории  $a$ . Для этого минерала отношение  $\text{Sb} : \text{Bi} = 1 : 2,61 \approx 2 : 5$ .

На эту же формулу по категории  $a$  пересчитывается и анализ одного из висмутовых тинтинитов (табл. VIII, ан. 18) из Хвены, Швеция, приведенный Д. К. Харрисом и др. У этого минерала отношение  $\text{Sb} : \text{Bi} = 1 : 2,29 \approx 2 : 5$ .

Важно отметить, что плотность минерала из Хвены ( $6,48 \text{ г/см}^3$ ) очень близка к плотности устарасайского образца ( $6,50 \text{ г/см}^3$ ). Плотность последнего определена микрометодом на тщательно отобранном материале, и она очень близка к теоретической величине, ожидаемой из зависимости, установленной Д. К. Харрисом и др. ( $6,54 \text{ г/см}^3$ ). Это обстоятельство также свидетельствует о том, что «висмутовые джемсониты»

ты» с формулой  $Pb_4X_6S_{13}$  являются не чем иным, как висмутовыми тинтинитами.

$Pb_5(Sb_{3,6}Bi_{4,4})_8S_{17}$ . На приведенную формулу по категории *a* пересчитывается анализ (табл. VIII, ан. 19) «висмутового джемсонита» из месторождения Сохондо (Годовиков, Кочеткова, 1972). Этот анализ выполнен на тщательно изученном материале и отличается очень хорошей суммой компонентов. Поэтому существование подобной сульфосоли не вызывает сомнений. В ней отношение  $Sb : Bi = 1 : 1,35 \approx 9 : 11$ .

$Pb_5Sb_4Bi_4S_{17}$ . Сульфосоль с анализом, пересчитываемым на указанную формулу по категории *b* (табл. VIII, ан. 20), описана как один из «кобеллитов» Д. К. Харрисом и др. из месторождения Релей, США. Правильнее ее рассматривать не как кобеллит, а как висмутовый тинтинит. Если же учесть, что И. Костов (1959) для «висмутового джемсонита» из Устарасайского месторождения, имеющего отношение  $Sb : Bi$ , близкое к  $1 : 1$ , предложил название «сахароваит», то последнее, в случае его сохранения, целесообразно использовать именно для рассматриваемой сульфосоли, тем более, что сульфосоль с составом  $PbSbBiS_4$ , предлагаемым И. Костовым для сахароваита, пока неизвестна.

Сульфосоль состава  $Pb_5(Sb_{4,4}Bi_{3,6})_8S_{17}$  была впервые открыта М. С. Сахаровой (1955) на Устарасайском месторождении и описана как висмутовый джемсонит (табл. VIII, ан. 21). На эту же формулу, но по категории *г* пересчитывается и анализ одного из «кобеллитов» из месторождения Россланд, Канада (табл. VIII, ан. 22).

#### Сурьмяные галенобисмутиты — $Pb(Sb, Bi)_2S_4$

На формулу сурьмяных галенобисмутитов пересчитывается всего один анализ «кобеллита» из Перу (табл. VIII, ан. 23). Несмотря на то, что он пересчитывается по категории *a* на  $Pb(Sb_{1,33}Bi_{0,67})_2S_4$  при  $Sb : Bi = 2 : 1$ , его следует принимать лишь как недостаточно надежное доказательство возможности существования подобной сульфосоли, так как при пересчете приходится исключать 56,82% «примесей», в том числе 6,18% серы.

В то же время, учитывая сравнительно широкую распространенность галенобисмутита, обнаружение его сурьмусодержащей разновидности представляется вполне возможным.

#### Висмутовые цинкеныты — $Pb_6X_{14}S_{27}$ ( $S : X = 1,93$ )

Ранее (Годовиков, 1971) было показано, что на формулы висмутовых цинкенытов с «радикалом»  $X_{14}S_{27}^{12-}$  очень хорошо пересчитываются два анализа сурьмяно-висмутовых сульфосолей, различающиеся отношением  $Sb : Bi$ . Один из них соответствует сульфосоли из Кварцбурга, США (табл. VIII, ан. 24) и характеризуется отношением  $Sb : Bi$ , близким к  $1 : 12$ . В то же время на рис. 6 этот анализ оказывается вблизи линии с отношением  $Sb : Bi = 1 : 15$ . В связи с тем, что около этой линии лежат еще пять анализов, его состав правильнее изображать формулой  $Pb_6(Sb_{0,87}Bi_{13,13})_{14}S_{27}$ .

Другой анализ относится к так называемому «минералу типа рецбаинита» из Устарасайского месторождения (табл. VIII, ан. 25). Хотя при его пересчете приходится исключать 9,05% висмута, рассматриваемый анализ отличается хорошей суммой компонентов и выполнен на хорошо минераграфически изученном материале (Сахарова, 1955). Для него характерно отношение  $Sb : Bi = 1 : 5,93$ , т. е. практически точно отвечающее  $1 : 6$ . Этот анализ очень хорошо пересчитывается на формулу

$\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_{12}\text{S}_{27}$ . Все сказанное заставляет считать описываемую сульфосоль вполне реальным минералом.

Существование висмутового цинкениита на Устарасайском месторождении подтверждено Р. Назировой (1968), описавшей этот минерал как «галенобисмутит» (табл. VIII, ан. 45). Его состав после исключения 7,3% Bi и 2,1%  $\text{CuFeS}_2$  можно пересчитать на формулу сурьмяного галенобисмутита, получив следующие коэффициенты:  $(\text{Pb}_{0,88}\text{Ag}_{0,02})_{0,90} \cdot \text{X}_{2,08}\text{S}_{4,01}$ , т. е. он отвечает формуле галенобисмутита по категории  $a-b$ . В то же время он превосходно ( $a!!$ ) пересчитывается на формулу типа  $\text{Me}_6\text{X}_{14}\text{S}_{27}$ , а именно:  $(\text{Pb}_{5,95}\text{Ag}_{1,14})_{6,09}(\text{As}_{0,14}\text{Sb}_{2,24}\text{Bi}_{11,62})_{14,00}\text{S}_{27,02}$ . Смещение его состава от галенобисмутита в сторону более высоких содержаний висмута хорошо видно и по диаграмме  $\text{MeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 6). На ней этот анализ, как и два предыдущих, лежит вблизи горизонталей, отвечающей «радикалу»  $\text{X}_{14}\text{S}_{27}^{12-}$ , будучи достаточно удаленным от горизонталей  $\text{X}_2\text{S}_4^{2-}$ , отвечающей «радикалу» галенобисмутита.

В связи с этим интересно отметить и определенные различия, выявляемые в дебаграммах висмутового цинкениита Устарасая и галенобисмутита, которые можно обнаружить у Р. Назировой (1968), хотя она не обращает на них внимания. Так, висмутовый цинкениит имеет по крайней мере две лишние линии: 2,87 ( $I=5$ ) и 2,30 ( $I=4$ ). Однако в его дебаграмме нет линии 1,872—1,882 ( $I=5-6$ ); линии 2,72—2,79 и 2,13—2,19 имеют более высокие интенсивности, чем у галенобисмутита (8 против 1—4); наоборот, линия 1,96 имеет интенсивность 4 против 7—10 у галенобисмутита. Отмеченные различия не столь велики, и общий тип их дебаграмм близок, что и должно иметь место у сульфосолей со сравнительно небольшими различиями состава.

Таким образом, существование висмутовых цинкениитов не вызывает сомнений, и в первую очередь потому, что они были подтверждены на Устарасе дважды разными методами, в разное время, на материале, изученном минераграфически и рентгенографически.

В то же время каждый из известных в настоящее время висмутовых цинкениитов, различающихся по отношению  $\text{Sb}:\text{Bi}$ , следует рассматривать как самостоятельную разновидность, а может быть, и как самостоятельный минеральный вид, заслуживающий, как сахароваит и гиссенит, особого названия.

### Сульфосоли с формулой $\text{Me}_3\text{X}_8\text{S}_{15}$ ( $\text{S}:\text{X} = 1,875$ )

К этим минералам пока можно отнести лишь одну сульфосоль с формулой  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Sb}_{0,57}\text{Bi}_{7,43})_8\text{S}_{15}$ , на которую по категории  $a$  пересчитывается лишь один анализ (табл. VIII, ан. 46), относившийся к «айкиниту» Спешско-Гемерского Рудногорья, ЧССР (Kupčik, Schneider, Vargček, 1969). Для этого анализа отношение  $\text{Me}^+:\text{Pb}=1:1$ , а  $\text{Sb}:\text{Bi} \approx 1:13$ . Так как пересчет дает хорошие результаты и химический состав минерала определялся с помощью рентгеновского микрозонда, существование сульфосоли с указанным составом не вызывает сомнений. Одновременно следует отметить, что она является первым сурьмусодержащим представителем ряда айкинит — висмутин, число которых со временем, очевидно, значительно возрастет.

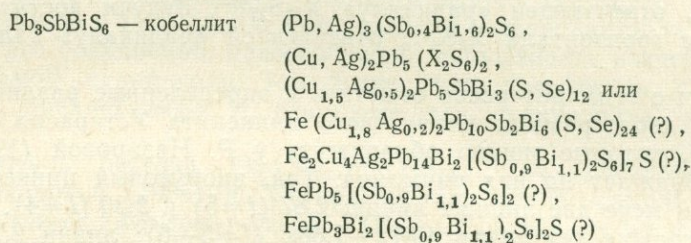
### Устараситы — $\text{PbX}_6\text{S}_{10}$ ( $\text{S}:\text{X} = 1, (6)$ )

Устарасит с формулой  $\text{PbBi}_6\text{S}_{10}$  впервые был описан М. С. Сахаровой среди сульфосолей Устарасайского месторождения. Однако в обоих анализах, приводимых М. С. Сахаровой для этого минерала, отмечается

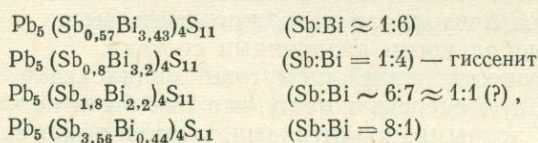
содержание сурьмы. Отношение Sb : Bi в одном из них близко к 1 : 18 (табл. VIII, ан. 26/B), в другом практически точно отвечает 1 : 12 (табл. VIII, ан. 27/C). Учитывая, что оба анализа лежат на диаграмме MeS — Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> по обе стороны от линии с Sb : Bi = 1 : 15 (см. рис. 6), представляется правильным приписать этому материалу общую формулу Pb(Sb<sub>0,37</sub>Bi<sub>5,63</sub>)<sub>6</sub>S<sub>10</sub>.

Таким образом, среди сурьмяно-висмутовых сульфоселей можно выделить следующие минеральные виды и их семейства.

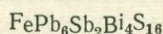
**Собственно кобеллиты — Me<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (S : X ≥ 3)\***



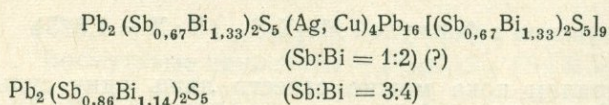
**Висмутовые буланжериты — Pb<sub>5</sub>X<sub>4</sub>S<sub>11</sub> (S : X = 2,75)**



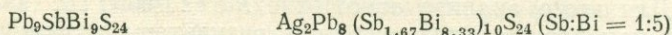
**Сульфосоли состава Me<sub>7</sub>X<sub>6</sub>S<sub>16</sub> (S:X = 2,(6))**



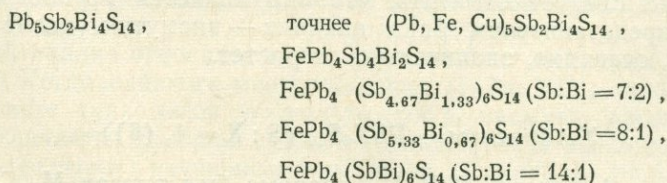
**Сурьмяные козалиты — Me<sub>2</sub>X<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (S:X = 2,5)**



**Сульфосоли с формулой Me<sub>9</sub>X<sub>10</sub>S<sub>24</sub> (S:X = 2,4)**

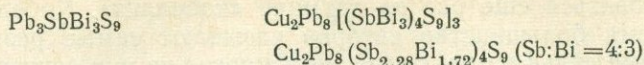


**Висмутовые джемсониты — Me<sub>5</sub>X<sub>6</sub>S<sub>14</sub> (S:X = 2, (3))**

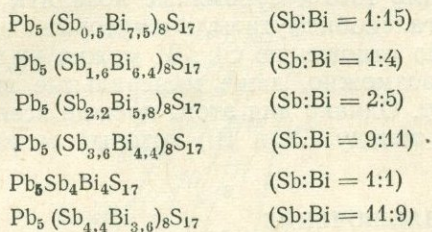


\* Me = Pb, Fe, Cu<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>, Bi; X = Sb, Bi, (As); S = S, Se, (Te).

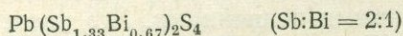
Сульфосоли с формулой  $Me_3X_4S_9$  (S:X = 2,25)



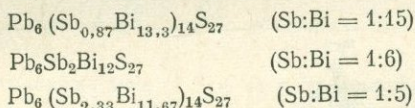
Висмутовые тинтинанты —  $Pb_5X_8S_{17}$  (S:X = 2,125)



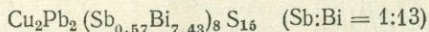
Сурьмяные галенобисмутиты —  $PbX_2S_4$  (S:X = 2)



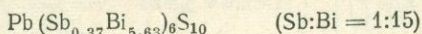
Висмутовые цинкенины —  $Pb_6X_{14}S_{27}$  (S:X = 1,93)



Сульфосоли с формулой  $Me_3X_8S_{15}$  (S:X = 1,875)



Устараситы —  $PbX_6S_{10}$  (S:X = 1,(6))



Приведенные данные показывают, что пока рано говорить о непрерывности изоморфного замещения между Sb и Bi. Скорее они свидетельствуют о существовании каких-то преимущественных целочисленных значений отношений Sb : Bi. Сказанное хорошо иллюстрируется распределением анализов сурьмяно-висмутовых сульфосолой, хоробетсуита и сурьмянистых висмутинов на диаграмме  $MeS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$  (см. рис. 6). Так, ряд анализов располагается вдоль линий с постоянным отношением Sb : Bi, равным 1 : 15 (7 анализов), 9 : 11 (8 анализов), 1 : 4 (4 анализа), 1 : 2, 1 : 1, 8 : 1 (3 анализа), 1 : 4, 11 : 9, 2 : 5, 9 : 1 (по 2 анализа). Изложенное подтверждается и отношениями Sb : Bi в сурьмянистых висмутинах и хоробетсуитах, равными 1 : 15, 1 : 6 и 11 : 9.

Целочисленные значения характерны и для отношений между катионами в многометалльных сурьмяно-висмутовых сульфосолях, что неоднократно отмечалось выше.

На диаграмме  $MeS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$  хорошо видна приуроченность анализов сурьмяно-висмутовых сульфосолой к горизонтальным линиям, отвечающим определенным отношениям  $MeS : X_2S_3$ , т. е. определенным сульфосольным «радикалам». Из них прежде всего надо отметить  $X_2S_6^{6-}$ ,  $X_4S_{11}^{10-}$ ,  $X_2S_5^{4-}$ ,  $X_6S_{14}^{10-}$  и  $X_8S_{17}^{10-}$ .

Таким образом, главными характеристиками, определяющими особенности состава сурьмяно-висмутовых сульфосолой, являются отношения типа  $Me^+ : Pb$ ,  $Me^{2+} : Pb$ , S : X (тип «радикала»), Sb : Bi.

В заключение, говоря о сурьмяно-висмутовых сульфосолях, целесообразно остановиться еще раз на термине «кобеллит». Кобеллитами в настоящее время большинство авторов называют самые разные сурьмяно-висмутовые сульфосоли. Более того, многие из них считают термин «кобеллит» идентичным более длинному термину «сурьмяно-висмутовая сульфосоли». Однако необходимо выделять собственно кобеллиты, т. е. сурьмяные лиллианиты, а кроме того — сурьмяные козалиты, висмутовые тинтиниты, сурьмяные галеновисмутиты, висмутовые цинкенины, угарситы. В свою очередь по отношению  $Sb : Bi$  можно выделять отдельные разновидности или, возможно, даже минеральные виды — такие, как гиссенит и сахароваит. Однако для этого прежде всего следует установить тип изоморфизма между  $Sb$  и  $Bi$ , который может носить ступенчатый характер.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше данные позволили установить, что в многометалльных сульфосолях отношения между катионами, как правило, характеризуются простыми целочисленными величинами. Это касается таких отношений, как  $Cu : Pb, Ag : Pb, (Cu + Ag) : Pb, Fe : Pb, Pb : Bi$  (при замещении висмутом свинца, например, в кобеллитах). В то же время было показано, что и отношение  $Cu : Ag$  в висмутовых сульфосолях

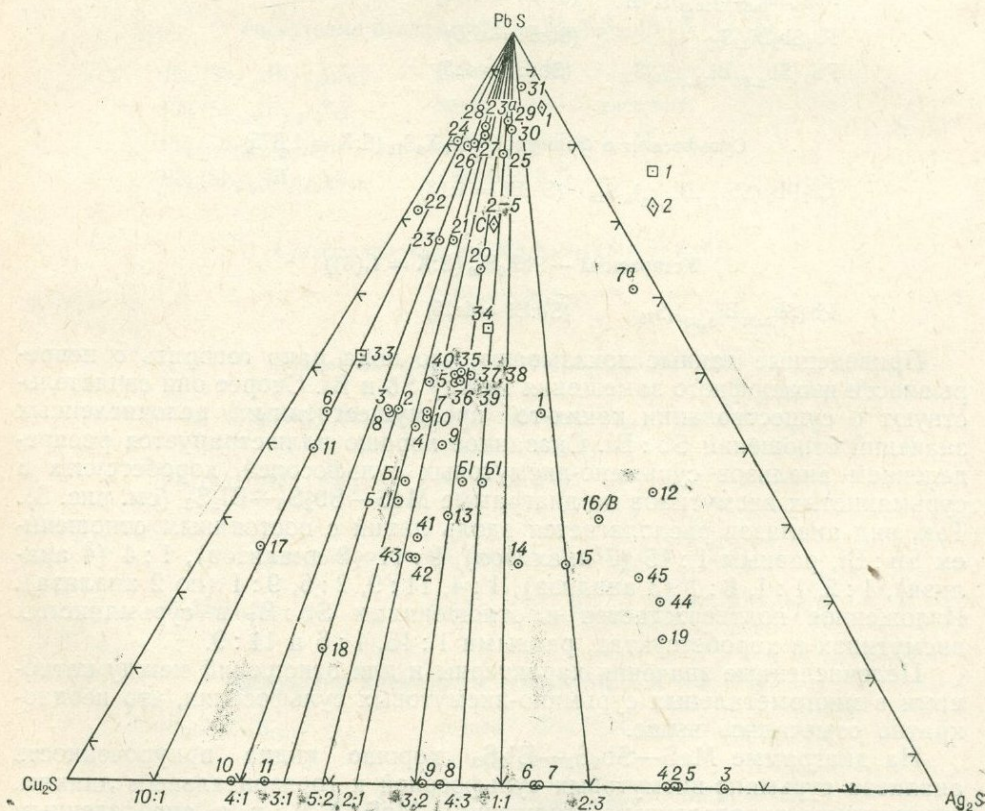


Рис. 7. Распределение анализов сульфосолей, содержащих одновременно медь и серебро, на диаграмме  $PbS-Cu_2S-Ag_2S$  (кружки)

1 — точки, отвечающие анализам, при пересчете которых приходится допускать  $Cu^{2+}$ ;  
2 — анализы сурьмяно-висмутовых сульфосолей.

Цифры у линий отвечают соотношениям  $Cu : Ag$ .  
Номера анализов те же, что и в табл. VI—VIII.

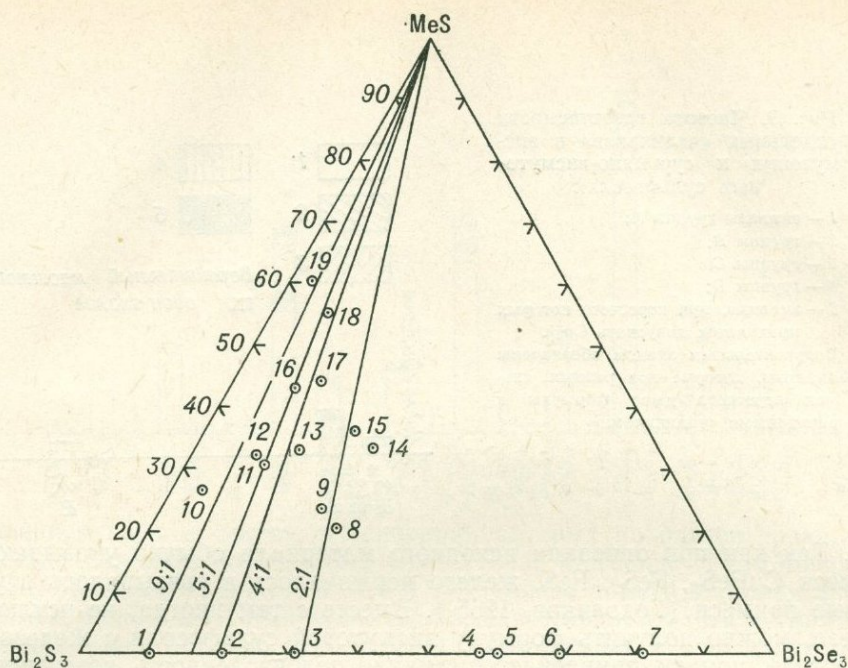


Рис. 8. Соотношения между S и Se в Se-содержащих сульфосолях и Se-висмутине

- |                                                                                                                                               |                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1—7 — селенистый висмутин:                                                                                                                    | 11—15 — вейбуллит, Фалун, Швеция: 11—13 — Wickman, 1948, 14 — Weibull, 1885, 15 — Genth, 1886; |
| 1 — Северо-Восток СССР, анал. Ф. А. Ферьянич;                                                                                                 | 16 — селенистый козалит, Банца Бихор, СРР (Grasselly, 1948);                                   |
| 2—7 — Гуанхуато, Мексика: 2 — Genth, 1891, 3 — Castillo, 1874, 4 — Rammelsberg, 1886, 5 — Frenzel, 1874, 6 — Genth, 1891, 7 — Дьячкова, 1961; | 17 — виттит, Фалун, Швеция (Johansson, 1924);                                                  |
| 8 — вейбуллит, Фалун, Швеция (Walker, Thomson, 1921);                                                                                         | 18 — селенистый козалит, Болиден, Швеция (Odman, 1941);                                        |
| 9 — селенистый чивнатит, Фалун, Швеция (Johansson, 1924);                                                                                     | 19 — селенистый лиллианит, Иллиярви (Borgström, 1910)                                          |
| 10 — матильдит, Нишизава, Япония (Wada, 1904);                                                                                                |                                                                                                |

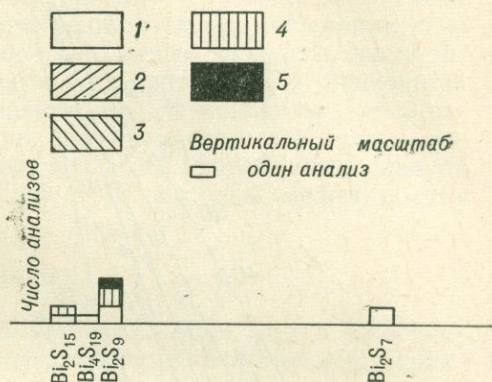
меди и серебра, меди, серебра и свинца, сурьяно-висмутовых сульфосолях близки к простым целочисленным величинам. Особенно наглядно это видно на диаграмме  $PbS-Cu_2S-Ag_2S$  (рис. 7). Так, 43 точки из 57, нанесенных на график, лежат на линиях с простыми отношениями  $Cu:Ag$ , а именно 3:1 (7 точек), 10:1 и 3:2 (по 6 точек), 5:3 (5 точек), 5:2, 4:3, 4:1 (по 4 точки), 2:3 (3 точки), 2:1 и 1:1 (по 2 точки) или вблизи этих линий. Это должно свидетельствовать о прерывистом изоморфизме между  $Cu$  и  $Ag$  и образовании сульфосолей с определенными целочисленными отношениями атомов рассматриваемых элементов. Имея в виду сказанное, очевидно, необходимо в каждом из анализов указывать соотношения  $Cu:Ag$ , отмечая это в формулах минералов.

Из этой же диаграммы видно, что основная масса описанных сульфосолей содержит меди больше, чем серебра (в левой половине треугольной диаграммы лежат 37 точек, в правой — 16), свинца больше, чем серебра (в левой верхней половине — 41 анализ вместо 18 в правой нижней) и меди (в правой верхней половине — 39 анализов вместо 20 анализов в левой нижней половине треугольной диаграммы).

Особо следует остановиться на роли железа в висмутовых сульфосолях. Среди имевшихся в нашем распоряжении анализов во многих отмечалось содержание железа, но, как правило, не в большом количе-

Рис. 9. Частота встречаемости отдельных «радикалов» в висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолях

1 — анализы группы А;  
 2 — группы В;  
 3 — группы С;  
 4 — группы D;  
 5 — анализы, при пересчете которых приходится допускать  $\text{Cu}^{2+}$ .  
 Вопросительным знаком обозначены анализы, которые при разных схемах пересчета дают формулы с различными «радикалами»



стве. Так как при описании исходного материала обычно указываются примеси  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ , железо исключалось и связывалось в указанные примеси (Годовиков, 1965<sub>1</sub>). Вместе с тем иногда, не исключая железо, можно получить формулу висмутовой сульфосоли с железом в ее составе, причем привлекает внимание целочисленность коэффициентов при железе по отношению к остальным элементам.

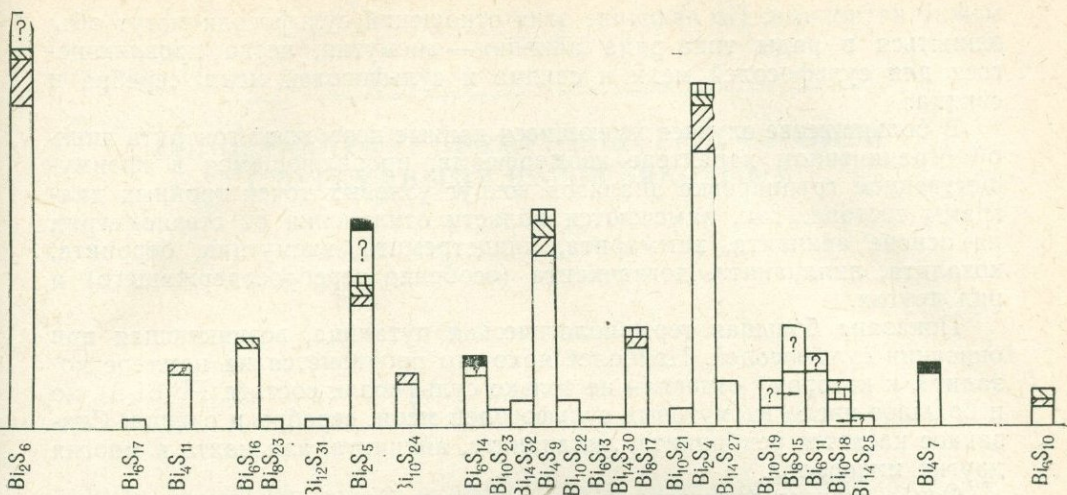
В качестве примера можно привести результаты пересчета нескольких подобных анализов (табл. IX). При этом легко убедиться не только в целочисленности коэффициентов при катионах, но и в обычном, встречавшемся уже не раз среди висмутовых сульфосолей характере некоторых из сульфосольных «радикалов», отвечающих «радикалу» канницарита и лиллианита.

Если исключить из анализов Fe и Cu как примеси, ан. 28 и 2 пересчитываются на висмутин, ан. 73 — на козалит, а ан. 107 — на гунгаррит. При этом количество примесей, подлежащих исключению, весьма существенно. В ан. 28 это 10,72%  $\text{CuFeS}_2$  и 1,21%  $\text{FeS}_2$ , в ан. 2 — 5,60%  $\text{CuFeS}_2$  и 4,08  $\text{FeS}_2$ , в ан. 73 — 8,07%  $\text{FeS}$ , в ан. 107 — 5,68%  $\text{FeS}$ .

Анализы 28 и 73 выполнены давно, а ан. 2 и 107 — сравнительно недавно. Кроме того, в трех из четырех анализов компоненты даны в пересчитанном на 100% виде. Поэтому основной критерий достоверности — сумму анализа — в этом случае использовать нельзя. Таким образом, скорее следует обратить внимание на возможность вхождения Fe в висмутовые сульфосоли, чем считать это доказанным на весьма ограниченном материале. Появление железа в составе некоторых висмутовых сульфосолей представляется вполне возможным еще и потому, что оно выступает определенно в качестве катиона в сурьмяно-висмутовых сульфосолях — висмутовом джемсоните, кобеллите (?).

Среди имеющихся анализов висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолей в 15 установлены примеси селена. Кроме того, селен установлен в 9 анализах висмутин и селенистого висмутин. Из всех указанных анализов лишь в 19 примеси селена достаточно ощутимы ( $\text{S} : \text{Se} < 20 : 1$ ), поэтому выводы, касающиеся взаимоотношений между серой и селеном в сульфосолях, могут носить скорее предварительный характер.

Нанесение имеющихся данных на треугольную диаграмму  $\text{MeS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 8) позволяет видеть, что во всех известных к настоящему моменту сульфосолях отношение  $\text{S} : \text{Se}$  практически не ниже 2 : 1. Даже несмотря на ограниченное число анализов выявляется тенденция группировки их вдоль нескольких прямых с постоянным от-



ношением серы к селену, в основании которых находятся точки, отвечающие анализам селенистого висмутита, а именно с отношениями S : Se, равными 9 : 1, 5 : 1, 4 : 1 и 2 : 1. Заметно вправо от линии 2 : 1 находится лишь одна точка сульфосоли. Для селенистого висмутита обнаружены более высокие относительные содержания селена, хотя подобные сульфосоли пока не установлены. Следует иметь в виду также, что ан. 7 (см. рис. 8) селенистого висмутита относится к неоднородному материалу, представляющему смесь ромбического селенистого висмутита и тригонального гуанахуатита.

Таким образом, имеющиеся ограниченные данные свидетельствуют скорее об отсутствии непрерывного изоморфизма между серой и селеном.

Изложенный материал показывает, насколько сложен состав висмутовых сульфосолей. Для выяснения особенностей, характерных для рассматриваемых сульфосолей в целом, и сопоставления их друг с другом особый интерес представляет повторяемость тех или иных признаков. Из них важнейшими, очевидно, следует признать тип «радикала» и отношения между катионами.

По частоте встречаемости в висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолях отдельные «радикалы» (рис. 9) можно разделить на несколько групп.

1. Главные, наиболее вероятные:  $\text{Bi}_2\text{S}_6^{6-}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_9^{6-}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_5^{4-}$ .
2. Достаточно обычные, вероятные:  $\text{Bi}_4\text{S}_{11}^{10-}$ ,  $\text{Bi}_6\text{S}_{16}^{14-}$ ,  $\text{Bi}_6\text{S}_{14}^{10-}$ ,  $\text{Bi}_8\text{S}_{17}^{10-}$ ,  $\text{Bi}_8\text{S}_{15}^{6-}$ ,  $\text{Bi}_4\text{S}_7^{2-}$ .
3. Редкие, достаточно вероятные:  $\text{Bi}_2\text{S}_9^{12-}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_7^{8-}$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}^{18-}$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{S}_{27}^{12-}$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}^{6-}$ ,  $\text{Bi}_6\text{S}_{10}^{2-}$ .
4. Редкие и маловероятные: все остальные.

Примерами минералов с «радикалами» первой группы являются: лиллинит  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ , айкинит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ , виттихенит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_2\text{S}_6$ , галенобисмутит  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ , линдстремит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$ , эмплектит  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ , матильдит  $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ , козалит  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , беррит  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$ , клапротит I  $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$ , клапротит II  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ ; второй группы: висмутовые тинтинанты  $\text{Pb}_5(\text{Bi}, \text{Sb})_8\text{S}_{17}$ , нафилдит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ , купробисмутит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , канницарит  $\text{PbBi}_4\text{S}_7$ . В качестве примера минералов с «радикалами» третьей группы можно назвать: бегерит  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ , гунгаррит  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ , устарасит  $\text{Pb}(\text{Sb}, \text{Bi})_6\text{S}_{10}$ , павонит  $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ .

Сопоставление отношений катионов друг с другом в многометалльных сульфосолях показывает, что наиболее обычны величины, равные 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 4 : 1. Реже встречаются сульфосоли с другими отношениями

между катионами. По величине этих отношений сульфосоли могут объединяться в ряды типа ряда айкинит — висмутин, четко проявляющегося для сульфосолей меди и свинца и сульфосолей меди, серебра и свинца.

В большинстве случаев имеющиеся данные позволяют говорить лишь об ограниченном характере изоморфизма, проявляющемся в преимущественной группировке анализов вокруг узловых точек тройных диаграмм состава. Так, намечаются области отклонения от стехиометрии на основе айкинита, хаммарита, линдстремита, висмутина, берриита, козалита, лиллианита, догначкаита (особенно серебросодержащего) и ряд других.

Показана большая терминологическая путаница, возникающая при описании сульфосолей. Наиболее ярко это проявляется на примере козалита, к которому относили не только сульфосоли состава  $Pb_2Bi_2S_5$ , но и большое число висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца. Сказанное касается рецбаниита, лиллианита, айкинита, аляскаита и многих других минералов.

Особо следует отметить, что при пересчете некоторых анализов приходится допускать двухвалентное состояние всей меди или ее части. Это может быть интересно в связи со специфическими условиями образования подобных минералов, которые могут быть индикаторами, например, повышенного окислительного потенциала.

Наконец, следует обратить внимание на возможность вхождения железа в состав некоторых редких висмутовых сульфосолей, что до сих пор не учитывалось.

Рассмотрение отношений между висмутом и сурьмой в сурьяно-висмутовых сульфосолях, отношений между медью и серебром в висмутовых и сурьяно-висмутовых сульфосолях, а также отношений между серой и селеном показывает, что имеющиеся данные не позволяют пока говорить о непрерывном характере изоморфизма между этими элементами. Скорее, наоборот, каждая из пар характеризуется ступенчатым замещением с образованием промежуточных соединений с близкими к целочисленным величинами атомных отношений. В настоящее время лучше считать замещение ступенчатым, чем непрерывным, так как в последнем случае можно упустить ряд важных деталей состава сульфосолей.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ С СУРЬМЯНЫМИ И МЫШЬЯКОВЫМИ

Висмутовые сульфосоли в химическом и кристаллохимическом отношении теснейшим образом связаны с сурьмяными и мышьяковыми сульфосолями. Поэтому для выяснения специфических особенностей висмутовых сульфосолей необходимо сравнение основных черт их состава с химическим составом остальных сульфосолей. Для этого было дополнительно собрано 799 анализов<sup>1</sup> сурьмяных, сурьмяно-мышьяковых и мышьяковых сульфосолей. Эти анализы пересчитывались на формулы так же, как и рассмотренные выше анализы висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолей. Их пересчет вместе с анализами висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолей позволяет выявить целый ряд специфических особенностей этих минералов, на которых следует остановиться подробнее.

### РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ В ПРИРОДЕ

Для выяснения распространенности отдельных сульфосолей в природе было использовано 596 анализов группы А, для удобства сопоставления сгруппированных по металлам-катионам и полуметаллам. При этом при пересчете тот или иной элемент условно относился к разряду элементов-примесей и не принимался во внимание, если его относительная роль в рассматриваемом минерале по сравнению с другими элементами ниже  $\frac{1}{20}$  (соответственно в катионной и анионной частях). Так, например, анализ с отношением As : Sb, равным 20 : 1 и более, относился к чисто мышьяковым сульфосолям; анализ с отношением Si : Pb меньше 1 : 20 относился к чисто свинцовым сульфосолям и т. д.

Для каждой из полученных таким образом групп сульфосолей была выявлена ее роль (в %) относительно всех сульфосолей данного металла, всех сульфосолей данного полуметалла и всех сульфосолей вообще (табл. 10, рис. 10).

Проведенное сравнение показало, что среди рассматриваемых сульфосолей наиболее распространены сурьмяные сульфосоли (43,3% всех анализов), затем идут висмутовые сульфосоли (23,8) и мышьяковые (17,8%). Смешанные мышьяково-сурьмяные и сурьмяно-висмутовые сульфосоли играют подчиненную роль (12,1 и 3,0% соответственно). Интересно, что смешанных сульфосолей, содержащих сразу все три полуметалла в значительных количествах (более  $\frac{1}{20}$ ), практически нет.

<sup>1</sup> В число анализов входят 17 анализов, относившихся к блеклым рудам, но пересчитывающихся на различные сульфосоли, отличающиеся от блеклых руд (табл. X).

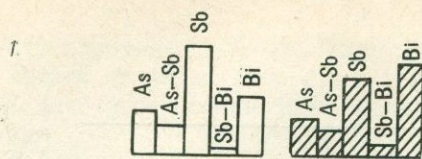
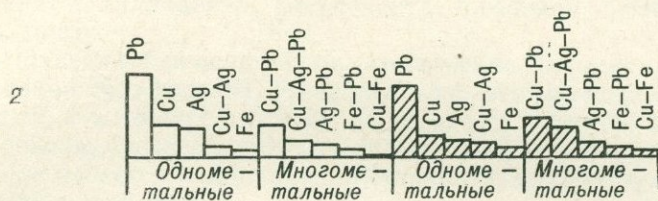


Рис. 10. Роль главнейших элементов в сульфосолях в % от числа соответствующих анализов (незаштриховано) и в % от числа минеральных видов и разновидностей (заштриховано)



1-2 — для всех сульфосолей;

3-9 — для сульфосолей:

3 — свинца,

4 — меди,

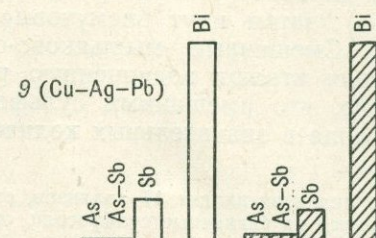
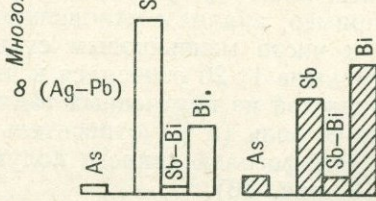
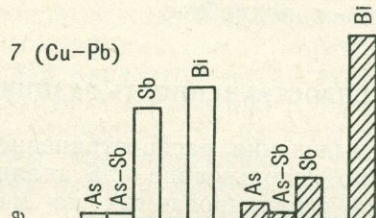
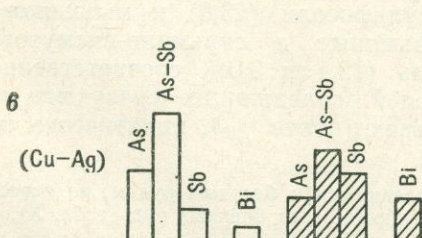
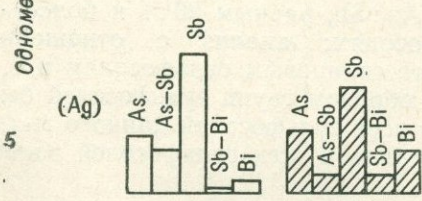
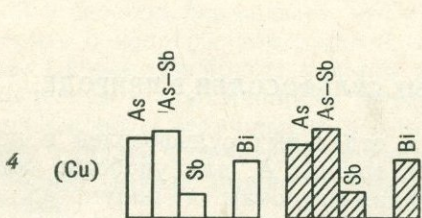
5 — серебра,

6 — меди и серебра,

7 — меди и свинца,

8 — серебра и свинца,

9 — меди, серебра и свинца



Однометалльные

Многометалльные

Картина несколько меняется, если сопоставление проводить, используя число минеральных видов и разновидностей (см. табл. 10). В этом случае висмутовые сульфосоли оказываются на первом месте, тогда как общее число их анализов значительно уступает числу анализов сурьмяных сульфосолей. Это является, очевидно, следствием более редких находок висмутовых сульфосолей в природе. Действительно, среди последних сравнительно часты только «козалиты» и айкинит.

Небольшое число анализов смешанных мышьяково-сурьмяных и сурьяно-висмутовых сульфосолей, так же как и практическое отсутствие сульфосолей сразу с тремя полуметаллами, может свидетельствовать о кристаллохимической неэквивалентности мышьяка, сурьмы и висмута, особенно As и Bi, затрудняющей изоморфные замещения между ними. В то же время такое положение может явиться результатом концентрационного фактора, когда в ходе процесса минералообразования не создаются условия для изоморфных замещений из-за отсутствия необходимых концентраций элементов.

Среди описываемых сульфосолей преобладают однометалльные (67,5% общего числа анализов); они являются и наиболее распространенными минеральными видами (53,2%).

Из катионов среди однометалльных сульфосолей на первом месте по распространенности стоит свинец, затем идут медь, серебро, медь с серебром<sup>1</sup>, железо. Единичными анализами обнаружены ртуть и таллий (см. табл. 10). Та же последовательность элементов характеризует и многометалльные сульфосоли. Среди них на первом месте стоят сульфосоли меди и свинца, затем идут сульфосоли меди, серебра и свинца, железа и свинца и, наконец, меди и железа. Сульфосоли ртути среди них не установлены.

Особо следует остановиться на роли марганца в многометалльных сульфосолях. Обычно он не упоминается среди элементов, характерных для сульфосолей. Однако марганец в значительных количествах установлен в ряде бертьеритов, в «малодостоверных» дюрфельдите и самсоните, в одном анализе бурнонита (табл. XI). Все эти анализы относятся к сурьмяным сульфосолям, в которых марганец, судя по бертьеритам, может играть роль, кристаллохимически близкую к железу. Сделать окончательный вывод в этом отношении из-за недостаточного количества данных не представляется возможным, тем не менее вероятность присутствия в природе существенно марганцевых сульфосолей вполне допустима, тем более, что все приведенные в табл. XI анализы пересчитываются на формулы с наиболее типичными «радикалами» и относятся исключительно к анализам сурьмяных минералов. Последнее подчеркивает определенную закономерность появления в них марганца и близость его к железу, для которого наиболее характерны также сурьмяные сульфосоли.

Суммируя все изложенное, можно расположить отдельные катионы по их значимости в следующий ряд: свинец (64,2/60%), медь (41,0/48,4%), серебро (30,1/33,9%), железо (9,2/13,3%), таллий (1,3/3,0%), марганец (0,9/2,0%), ртуть (0,5/0,5%).

Интересные закономерности выявляются и при рассмотрении связи между отдельными катионами и тем или иным полуметаллом. Так, среди сульфосолей свинца на первом месте по числу анализов находятся сурьмяные сульфосоли, затем идут мышьяковые и висмутовые. Смешанные сульфосоли и в этом случае играют подчиненную роль. Для них также обнаруживается установленное ранее явление повышения относительной роли висмутовых и сурьяно-висмутовых сульфосолей, когда сопоставление ведется по числу минеральных видов и разновид-

<sup>1</sup> Среди однометалльных сульфосолей условно рассматриваются сульфосоли меди и серебра.

Таблица 10

Распространенность сульфосолей отдельных металлов по анализам группы А  
(в %: I — от сульфосолей данного металла, II — от сульфосолей данного полуметалла,  
III — от всех сульфосолей)

Полуметалл Металл (катион)	As			As — Sb		
	I	II	III	I	II	III
Однометалльные						
Pb	7,2/4,1*	40,6/26,7	21,7/14,8	4,1/2,7	22,2/38,1	8,1/14,8
Cu	4,2/2,6	23,6/16,7	32,0/29,4	4,5/3,1	37,5/28,6	34,6/35,3
Ag	2,7/1,5	15,1/10,0	22,2/25,0	2,0/0,5	16,7/4,8	16,7/8,3
Cu—Ag**	1,3/1,0	7,5/6,7	28,6/18,2	2,3/2,1	19,4/19,0	50,0/36,4
Fe						
Hg						
Tl	0,5/0,5	2,8/3,3	+			
Многометалльные						
Cu—Pb	0,3/1,0	1,9/6,7	2,5/6,9	0,3/0,5	2,8/4,8	2,5/3,4
Ag—Cu—Pb	0,2/0,5	0,9/3,3	2,5/4,5	0,2/0,5	1,4/4,8	2,5/4,5
Ag—Pb	0,2/0,5	0,9/3,3	3,3/7,1			
Tl—Pb	0,3/1,0	1,9/6,7	+			
Cu—Ag—Tl—Pb	0,3/1,0	1,9/6,7	+			
Cu—Tl	0,2/0,5	0,9/3,3	+			
—Pb						
Cu—Fe—Pb						
Cu—Ag—Fe—Pb						
Cu—Ag—Mn—Fe—Pb						
Cu—Mn—Pb						
Mn—Fe						
Cu—Fe	0,3/1,0	1,9/6,7	40,0/40,0			
Cu—Ag—Fe						
Ag—Mn						
% от всех сульфосолей		17,8/15,5			12,1/10,8	

\* В числителе — % от числа анализов, в знаменателе — % от числа «минеральных видов и разновидностей».

\*\* Среди однометалльных условно рассматриваются сульфосоли меди и серебра, что облегчает их сопоставление с чисто медными и чисто серебряными.

Примечание. Знак + означает случаи небольшого числа анализов или минеральных видов, ограничивающихся лишь сульфосолями одного типа.

ностей. Так как сульфосоли свинца в природе наиболее распространены, представляется, что именно они определили установленные нами ранее закономерности, тем более, что сульфосоли других катионов отличаются в этом отношении от сульфосолей свинца.

Наибольшее число сульфосолей меди характерно для мышьяковых и мышьяково-сурьмяных минералов. Последнее особенно интересно, так как роль смешанных мышьяково-сурьмяных сульфосолей невелика. Затем идут висмутовые сульфосоли меди и, наконец, сурьмяные. При этом между величинами, полученными по числу минеральных видов, сохраняются одинаковые соотношения. Аналогичные закономерности в распределении между полуметаллами отмечаются и для сульфосолей меди и серебра, в составе которых медь обычно преобладает. Среди сульфосолей серебра на первом месте находятся сурьмяные, затем идут мышьяковые, мышьяково-сурьмяные, висмутовые и сурьяно-висмутовые.

Sb			Sb — Bi			Bi			От всех сульфо- солей
I	II	III	I	II	III	I	II	III	
16,1/9,8	37,2/31,1	48,5/35,2	2,2/3,1	72,2/60,0	6,1/11,2	5,2/6,7	21,8/18,0	15,6/24,0	33,4/27,9
1,3/1,0	3,1/3,3	10,2/11,8				3,0/2,1	12,7/5,5	23,1/23,5	13,1/8,8
6,5/2,6	15,1/8,2	54,1/41,6	0,2/0,5	5,6/10,0	1,4/8,3	0,7/1,0	2,8/2,8	5,5/16,7	12,1/6,2
0,7/1,5	1,6/4,9	14,3/27,3				0,3/1,0	1,4/2,8	7,1/18,2	1,7/5,7
3,2/3,6	7,4/11,5	+							3,2/3,6
0,5/0,5	1,2/1,6	+							0,5/0,5
									0,5/0,5
5,9/2,6	13,5/8,2	43,2/17,2				7,0/10,8	29,6/29,2	51,8/72,5	13,6/15,0
1,2/1,5	2,7/4,9	17,5/13,6				5,2/8,8	21,8/23,6	77,5/77,4	6,7/11,3
3,4/2,6	7,8/8,2	66,7/35,7	0,2/0,5	5,6/10,0	3,3/7,1	1,3/3,6	5,6/9,7	26,7/50,0	5,0/7,2
									0,3/1,0
									0,3/1,0
									0,2/0,5
3,0/2,1	7,0/6,6	85,6/57,1	0,2/0,5	5,6/10,0	4,8/14,3	0,3/1,0	1,4/2,8	9,5/28,6	3,5/3,6
0,2/0,5	0,4/1,6	50,0/50,0				0,2/0,5	0,7/1,4	50,0/50,0	0,3/1,0
0,3/0,5	0,8/1,6	50,0/50,0	0,3/0,5	11,1/10,0	50,0/50,0				0,7/1,0
0,2/0,5	0,4/1,6	+							0,2/0,5
0,2/0,5	0,8/1,6	+							0,3/0,5
0,3/0,5						0,5/1,5	2,1/4,2	60,0/60,0	0,8/2,6
	0,4/1,6	+							0,2/0,5
0,2/0,5	0,4/1,6	+							0,2/0,5
0,2/0,5									0,2/0,5
	43,3/31,4			3,0/5,2			23,8/37,1		

Основную роль среди двойных сульфосолей меди и свинца, меди и серебра играют сурьмяные и висмутовые минералы. Менее распространены мышьяковые и мышьяково-сурьмяные сульфосоли этих катионов. Здесь также проявляется тенденция к повышению роли сурьмяных сульфосолей для минералов серебра и свинца по сравнению с сульфосолями меди, среди которых главную роль играют висмутовые сульфосоли.

Еще резче эта закономерность проявляется при сравнении числа минеральных видов и разновидностей, на которые анализы этих сульфосолей пересчитываются.

Все изложенное свидетельствует о химической и, очевидно, кристаллохимической неэквивалентности меди и серебра. Для меди более характерны мышьяковые и висмутовые сульфосоли, а для серебра — сурьмяные. Сульфосоли меди и серебра, содержащие обычно меди значительно больше, чем серебра, приближаются в этом отношении к чисто медным. Эта тенденция сохраняется и для двойных сульфосолей меди и свинца, серебра и свинца, хотя для них совершенно не характерны мышьяковые и мышьяково-сурьмяные сульфосоли. Аналогичная тенденция проявляется и в сульфосолях меди, серебра и свинца, которые в подавляющей массе являются висмутовыми.

Определенная специализация отмечается и для катионов, сульфосоли которых редки. Так, железо наиболее обычно в качестве катиона для сурьмяных сульфосолей. То же можно сказать и о марганце, появление которого чаще связано с присутствием в сульфосоли железа. Напротив, таллий является типичным катионом мышьяковых сульфосолей.

### «РАДИКАЛЫ» СУЛЬФОСОЛЕЙ

При рассмотрении висмутовых и сурьяно-висмутовых сульфосолей было показано, какое большое значение для характеристики их состава имеют сульфосольные «радикалы». Поэтому особый интерес представляет сопоставление данных, полученных ранее, с результатами пересчета анализов сурьмяных, мышьяково-сурьмяных и мышьяковых сульфосолей.

С этой целью были построены гистограммы: частота встречаемости анализов — отношение  $Me^{2+} : X$ , где  $Me^{2+} = Pb, Fe, Mn, 2Cu, 2Ag, 2Ti$  и т. д., а  $X$  — сумма атомов полуметаллов. Отношение  $Me^{2+} : X$  на гистограмме (рис. 11) выражено через сульфосольный «радикал», причем коэффициенты при  $X$ , как и ранее, всегда принимались четными.

При сопоставлении «радикалов» сульфосолей привлекает внимание то, что некоторые из них по частоте встречаемости резко преобладают над всеми остальными. Такими «радикалами» являются  $X_2S_4^{2-}$ ,  $X_2S_5^{4-}$ ,  $X_2S_6^{6-}$ , причем эта картина повторяется при переходе от висмутовых сульфосолей к сурьмяным и мышьяковым. Кроме того, у мышьяковых сульфосолей большую роль играет «радикал»  $X_2S_8^{10-}$ .

В целом для рассматриваемых сульфосолей выявляется следующая значимость отдельных «радикалов». Между сульфосолями с «радикалом»  $X_2S_4^{2-}$  и простыми сульфидами типа  $X_2S_3$  находится небольшой максимум, отвечающий «радикалу»  $X_4S_7^{2-}$  ( $X_2S_4^{2-} + X_2S_3 = X_4S_7^{2-}$ ). Этот «радикал» наиболее характерен для висмутовых сульфосолей, реже встречается у сурьмяных сульфосолей, и вовсе отсутствует у мышьяковых.

Следующий небольшой максимум находится между  $X_2S_4^{2-}$  и  $X_4S_7^{2-}$  и отвечает минералам с «радикалом»  $X_6S_{11}^{4-} = X_4S_7^{2-} + X_2S_4^{2-}$ . За ним идут также небольшие максимумы, отвечающие минералам с «радикалом»  $X_8S_{15}^{6-} = X_6S_{11}^{4-} + X_2S_4^{2-}$  и  $X_{10}S_{19}^{8-} = X_6S_{11}^{4-} + 2X_2S_4^{2-}$ . Значение этих «радикалов» убывает при переходе от висмутовых сульфосолей к сурьмяным и мышьяковым.

Между максимумами, отвечающими «радикалам»  $X_2S_4^{2-}$  и  $X_2S_5^{4-}$ , находится несколько достаточно заметных максимумов, отвечающих «радикалам»:  $X_8S_{17}^{10-} = 3X_2S_4^{2-} + X_2S_5^{4-}$ ,  $X_4S_9^{6-} = X_2S_4^{2-} + X_2S_5^{4-}$ ,  $X_6S_{13}^{8-} = 2X_2S_4^{2-} + X_2S_5^{4-}$ ,  $X_6S_{14}^{10-} = X_4S_9^{6-} + X_2S_5^{4-}$ . Они также более характерны для висмутовых сульфосолей.

В промежутке между крупными максимумами, отвечающими «радикалам»  $X_2S_5^{4-}$  и  $X_2S_6^{6-}$ , находится четкий максимум, отвечающий «радикалу»  $X_4S_{11}^{10-} = X_2S_5^{4-} + X_2S_6^{6-}$ , наиболее характерный для сурьмяных сульфосолей и играющий незначительную роль среди мышьяковых. В этом же интервале имеются еще два меньших максимума, проявляющихся более четко опять-таки у сурьмяных сульфосолей:  $X_6S_{16}^{14-} = X_4S_{11}^{10-} + X_2S_5^{4-}$  и  $X_6S_{17}^{16-} = X_4S_{11}^{10-} + X_2S_6^{6-}$ .

Следующий отчетливый максимум, находящийся правее максимума, отвечающего «радикалу»  $X_2S_6^{6-}$ , соответствует минералам с «радикалом»  $X_2S_7^{8-} = X_2S_6^{6-} + S^{2-}$  (от  $MeS$ ). Более характерен он для сурьмяных и мышьяковых сульфосолей и редок для висмутовых.

Между максимумами  $X_2S_6^{6-}$  и  $X_2S_7^{8-}$  анализы приходятся лишь на участок прямой, отвечающий «радикалам»  $X_6S_{19}^{20-} = 2X_2S_6^{6-} + X_2S_7^{8-}$ ,

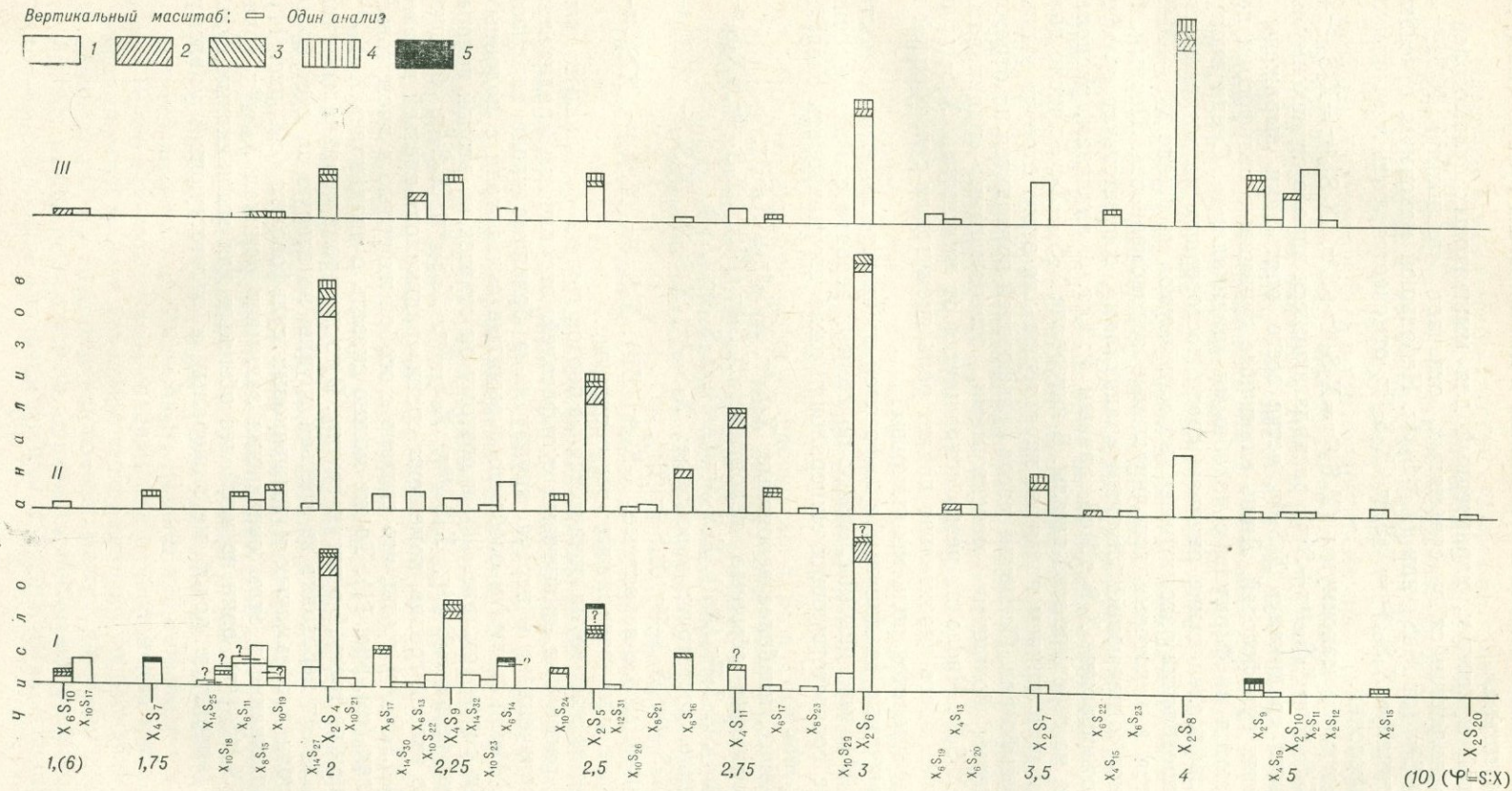


Рис. 11. Гистограмма частоты встречаемости различных сульфосолевых «радикалов» в висмутовых и сурьмяно-висмутовых (I), сурьмяных (II) и мышьяковых и мышьяково-сурьмяных (III) сульфосолях

1 — анализы группы А; 2 — группы В; 3 — группы С; 4 — группы D; 5 — анализы, при пересчете которых приходится допускать  $Si^{2+}$ . Вопросительным знаком обозначены анализы, положение которых может быть двойственным

$X_4S_{13}^{14-} = X_2S_6^{6-} + X_2S_7^{8-}$ ,  $X_6S_{20}^{22-} = X_4S_{13}^{14-} + X_2S_7^{8-}$ . При этом указанные анализы относятся только к сурьмяным и мышьяковым сульфосолям, но не к висмутовым.

Большой максимум, характерный для мышьяковых сульфосолей и четко проявляющийся у сурьмяных, отвечает «радикалу»  $X_2S_8^{10-} = X_2S_7^{8-} + S^{2-}$  (от MeS) или  $(X_2^{5+}S_8)^{6-}$ . Небольшой максимум, отвечающий «радикалу»  $X_4S_{15}^{18-} = X_2S_7^{8-} + X_2S_8^{10-}$ , отмечается лишь у мышьяковых сульфосолей.

Последующие максимумы ( $X_2S_9^{12-} = X_2S_8^{10-} + S^{2-}$ ,  $X_2S_{10}^{14-} = X_2S_9^{12-} + S^{2-}$  и  $X_2S_{11}^{16-} = X_2S_{10}^{14-} + S^{2-}$ ), располагающиеся вправо от максимума, отвечающего «радикалу»  $X_2S_8^{10-}$ , четче всего опять-таки выражены у мышьяковых сульфосолей. Лишь единичные сурьмяные сульфосоли пересчитываются на формулы с подобными «радикалами». Среди висмутовых сульфосолей такие анализы среди достоверных не встречаются.

В распределении рассматриваемых максимумов на шкале  $X_2S_3$ —MeS выявляются и некоторые дополнительные закономерности. Первый из максимумов, отвечающий главным «радикалам», соответствует сульфосолям с отношением  $X_2S_3$  : MeS, равным 1 : 1, т. е. анализам, располагающимся на середине этой шкалы. В интервале  $X_2S_3$ — $X_2S_4^{2-}$  число анализов невелико, причем наименее характерны для этого отрезка мышьяковые сульфосоли. Основная масса сульфосолей приходится на отрезок между двумя большими максимумами, отвечающими «радикалам»  $X_2S_4^{2-}$  и  $X_2S_6^{6-}$ . Число их резко сокращается от максимума  $X_2S_6^{6-}$  до MeS, причем здесь значительно падает роль висмутовых сульфосолей и резко увеличивается роль мышьяковых.

Все известные «радикалы» сульфосолей по частоте их встречаемости (см. рис. 11), или, иными словами, по степени вероятности нахождения в природе соответствующих минералов, можно сгруппировать следующим образом.

1. Главные, наиболее вероятные:  $X_2S_4^{2-}$ ,  $X_2S_6^{6-}$  и  $X_2S_5^{4-}$ .
2. Достаточно обычные, вероятные:  $X_4S_9^{6-}$  (Bi!),  $X_4S_{11}^{10-}$ ,  $X_2S_7^{8-}$ ,  $X_2S_8^{10-}$  (As!),  $X_2S_9^{12-}$  (As!),  $X_2S_{10}^{14-}$  (As!),  $X_2S_{11}^{16-}$  (As!).
3. Редкие, достаточно вероятные:  $X_6S_{10}^{2-}$ ,  $X_8S_{17}^{10-}$ ,  $X_6S_{11}^{4-}$ ,  $X_6S_{13}^{8-}$ ,  $X_6S_{14}^{10-}$ ,  $X_6S_{16}^{14-}$ ,  $X_6S_{17}^{16-}$ ,  $X_4S_7^{2-}$  (Bi).
4. Редкие, менее вероятные:  $X_8S_{15}^{6-}$  (Bi!),  $X_6S_{20}^{22-}$ ,  $X_4S_{13}^{14-}$ ,  $X_4S_{15}^{18-}$ .
5. Редкие и маловероятные: все остальные.

Первая из этих групп отличается от первой группы «радикалов», выделенных ранее для висмутовых сульфосолей, отсутствием «радикала»  $X_4S_9^{6-}$ , включенного в первую группу из-за большого числа анализов берриита. Мышьяковые и особенно сурьмяные сульфосоли с подобным радикалом редки (см. рис. 11), и поэтому он отнесен ко второй группе. «Радикалы» типа  $X_6S_{16}^{14-}$ ,  $X_6S_{14}^{10-}$ ,  $X_8S_{17}^{10-}$ ,  $X_8S_{15}^{6-}$ ,  $X_4S_7^{2-}$ , бывшие раньше во второй группе, помещены среди «радикалов» третьей и даже четвертой ( $X_8S_{15}^{6-}$ ) групп, что связано с особой их ролью в висмутовых сульфосолях (см. рис. 11). То же можно сказать о «радикале»  $X_{10}S_{18}^{6-}$ , перешедшем из третьей в пятую группу. В то же время «радикалы» типа  $X_2S_9^{12-}$  и  $X_2S_7^{8-}$  переходят из третьей группы во вторую за счет большой их роли в сурьмяных и мышьяковых сульфосолях (см. рис. 11). Особое положение в этом отношении занимает радикал  $X_2S_8^{10-}$  (правильнее  $[X_2^{5+}S_8]^{6-}$ ), один из наиболее обычных для мышьяковых сульфосолей (энаргит и подобные минералы) и отсутствующий у висмутовых.

## ОТНОШЕНИЕ В СУЛЬФОСОЛЯХ МЕЖДУ АТОМАМИ ПОЛУМЕТАЛЛОВ

Различия в химическом составе сульфосолей, поведение их в щелочных сульфидных растворах, используемое химиками-аналитиками для отделения As и Sb от Bi, меньшая устойчивость висмутовых сульфосолей по сравнению с мышьяковыми и сурьмяными, целочисленность отношений Bi:Sb в сурьяно-висмутовых сульфосолях не позволяют принять господствующие в настоящее время представления о непрерывном изоморфизме между полуметаллами в смешанных сульфосолях.

Сомнения в возможности такого изоморфизма возникали и ранее, причем наиболее четко они высказаны И. Костовым (1959), который утверждал, что замещение, в частности между Sb и Bi, должно иметь не непрерывный, а ступенчатый характер. При рассмотрении минералов семейства кобеллита (Годовиков, 1971) было также показано, что в них проявляется ступенчатый характер замещений Bi и Sb. Кроме того, в этих сульфосолях практически отсутствует As.

Литературные данные относительно взаимоотношений As и Sb в смешанных сульфосолях, основанные не на общих соображениях, а на фактах, отсутствуют. Исключение представляет лишь работа И. Н. Пенькова и И. А. Сафина (1964<sub>2</sub>), показавших, что даже в ряду прустит — пираргирит, согласно исследованиям спектров ядерного квадрупольного резонанса, замещение As на Sb и наоборот носит ограниченный характер. Ограниченный изоморфизм в этом случае доказан и экспериментально (Toulmin, 1963).

При сопоставлении анализов смешанных сульфосолей для всех них были определены атомные отношения полуметаллов. Значения этих отношений от 1:20 до 20:1 использовались в качестве исходных для всех графических построений.

Общие закономерности поведения Sb и Bi в смешанных сурьяно-висмутовых сульфосолях были рассмотрены выше (см. рис. 6). Как было показано, в этом случае нет достаточных оснований для вывода о непрерывности изоморфизма: намечаются определенные линии постоянного отношения между рассматриваемыми полуметаллами (1:15, 9:11, 1:4, 1:2, 1:1, 8:1). Интересно, что смешанными сульфосолями оказываются минералы, отличающиеся в большинстве относительно высокой ролью MeS (как правило, выше 50%).

Распределение анализов мышьяково-сурьяных сульфосолей на диаграмме MeS—As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 12) показывает, что большинство анализов относится также к минералам, богатым катионами (MeS более 70 мол. %): энаргит-фаматинитам (люционитам), прустит-пираргиритам, геокронитам и полибазитам, причем отдельные анализы концентрируются вдоль линий, выходящих из MeS-вершины треугольника и отвечающих постоянным отношениям As : Sb.

В то же время на горизонтальных прямых треугольника, отвечающих определенным минеральным видам с постоянным отношением MeS : X<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, для каждого из минералов намечаются характерные поля повышенной концентрации точек анализов. Так, на горизонтальной линии, отвечающей полибазитам, намечаются два таких поля: одно из них находится между линиями с отношениями As : Sb, равными 3 : 2 и 1 : 1 (пять анализов), другое — между линией с отношением As : Sb = 1 : 3 и MeS-стороной треугольника. Лишь один анализ полибазита (ан. 53) находится недалеко от MeS—As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-стороны треугольника.

Почти все геокрониты, содержащие одновременно мышьяк и сурьму, оказываются вблизи середины геокронитовой горизонтали. Восемь из одиннадцати их анализов заключены между прямыми с отношениями As : Sb, равными 5 : 4 и 4 : 5, причем на последней расположены четыре точки, отвечающие анализам группы A, и одна точка — анализу группы D

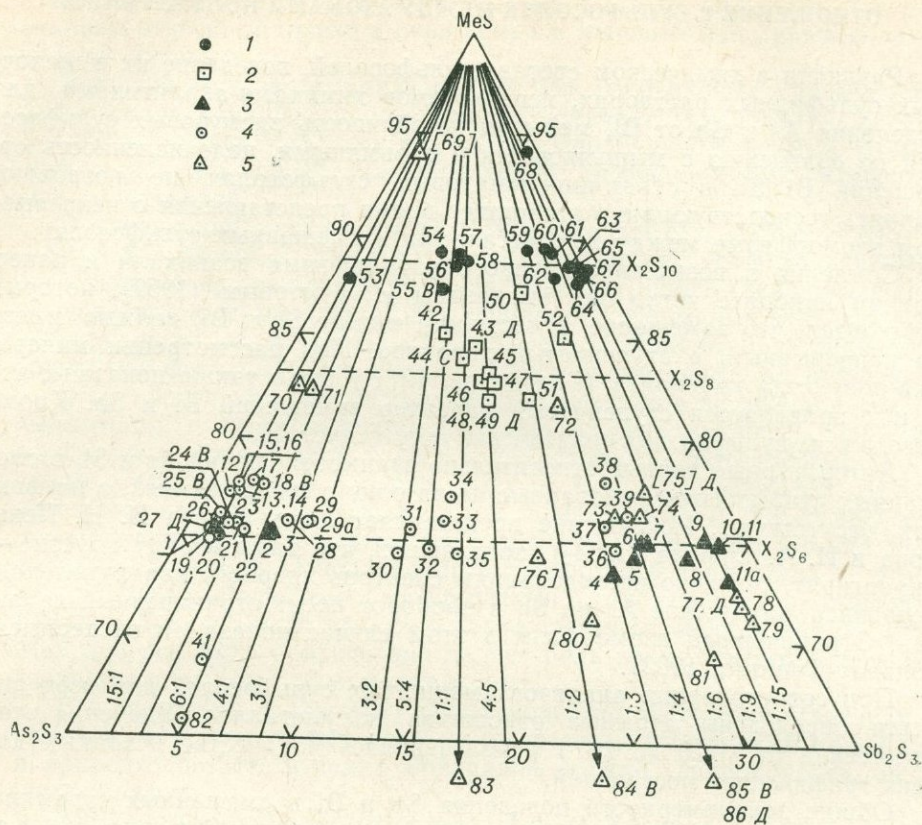


Рис. 12. Соотношения As : Sb в мышьяково-сурьмяных сульфосолях

- 1 — полибазиты;
- 2 — геокрониты;
- 3 — пруститы, пираргириты;
- 4 — энаргиты, фаматиниты, люониты;
- 5 — прочие сульфосоли

Номера анализов.

**Пруститы, пираргириты:**

- 1—2 — прустит, Чаньярсильо, Чили; анал. Прайор, 1888:
- 1 — (D. L., № 8, стр. 250; здесь и далее в скобках указаны № анализа и страница по Doelter, Leitmeier, 1926),
- 2 — (D. L., № 9, стр. 250);
- 3 — прустит, Саксония ГДР; анал. Миерс (Miers, 1888; D. L., № 13, стр. 250);
- 4—11a — пираргирит:
- 4 — Чаньярсильо, Чили; анал. Стренг, 1878 (D. L., № 6, стр. 242),
- 5 — Андреасберг, ГДР; анал. Ретвиш, 1886 (D. L., № 16, стр. 243),
- 6 — Андреасберг, ГДР; анал. Миерс (Miers, 1888; D. L., № 17, стр. 243),
- 7 — Фрейберг, ГДР; анал. Ретвиш, 1886 (D. L., № 10, стр. 242),
- 8 — Британская Колумбия, Канада; анал. Вильямс, 1946 (Staples, Warren, 1946),
- 9 — Гарц, ГДР; анал. Миерс (Miers, 1888; D. L., № 18, стр. 243).
- 10 — Зибенбюрген, ГДР; анал. Траубе, 1890 (D. L., № 23, стр. 243),
- 11 — Чаньярсильо, Чили; анал. Миерс (Miers, 1888; D. L., № 20, стр. 243),

11a — Андреасберг, ГДР; анал. Петерсен (Petersen, 1869; D. L., № 1, стр. 242).

**Энаргиты, фаматиниты, люониты:**

- 12—23 — энаргит:
- 12 — Морокоча, Перу; анал. Джилмен, 1898 (D. L., № 3, стр. 124),
- 13 — Сан Хуан, Колорадо, США; анал. Джилмен, 1898 (Guillemain, 1900; D. L., № 25, стр. 124),
- 14 — Бор, Югославия; анал. Стефанович 1908 (D. L., № 35, стр. 124),
- 15—17 — Сан Хуан, Колорадо, США; анал. Джилмен, 1898:
- 15 — (D. L., № 27, стр. 124),
- 16 — (D. L., № 24, стр. 124),
- 17 — (D. L., № 26, стр. 124),
- 18 B — Морокоча, Перу; анал. Домейко, 1845 (D. L., № 1, стр. 122),
- 19 — Морокоча, Перу; анал. Платтнер, 1850 (D. L., № 2, стр. 122),
- 20 — Бьютт, Монтана, США; анал. Гиллебранд, 1899 (D. L., № 32, стр. 124),
- 21 — Лахогаберг, ВНР; анал. Зивны (Zivny, 1925; Дэна и др., 1950, стр. 466),
- 22 — Дастакерт, Арм. ССР; анал. Дехтрикян (Исаенко, 1960),
- 23 — Мехикана, Аргентина; анал. Сиверт, 1873 (D. L., № 15, стр. 123);
- 24 B — люонит, Челопеч, НРБ; анал. Павлова (Терзиев, 1966);
- 25 B — энаргит, Санта Анна, Колумбия; анал. Тейлор, 1858 (D. L., № 3, стр. 122);

- 26 — люционит, Манкаян; анал. Гейнес (Gaines, 1957);
- 27—29a — энаргит: 27 — Мехикана, Аргентина; анал. Штелцнер (Stelzner, 1873; D. L., № 16, стр. 123).
- 28 — Калабона, Италия; анал. Манассе (Mannasse, 1919; Дэна и др., 1950, стр. 466),
- 29 — Альпы, Калифорния, США; анал. Силлимен, 1868 (D. L., № 13, стр. 123),
- 29a — Парад, ВНР; анал. Петро, 1867 (D. L., № 10, стр. 120);
- 30 — люционит, Тэйн, Япония (Minato, Такапо, Мугаока, 1954; Минералы, 1960, стр. 363);
- 31—40 — фаматинит:
- 31 — Голдфилд, Невада, США; анал. Шеллер, 1909 (D. L., № 7, стр. 130),
- 32 — Лаурани, Боливия; анал. Альфельд (Ahlfeld, Reyes, 1938),
- 33 — Каудалоса, Перу; анал. Стефанович, 1903 (D. L., № 2, стр. 130),
- 34 — Сьерро-де-Паско, Перу; анал. Френцель, 1875 (D. L., № 5, стр. 130),
- 35 — Голдфилд, Невада, США; анал. Гейнес (Gaines, 1957);
- 36—39 — Сьерра де Фаматина, Аргентина; анал. Сиверт (D. L., № 1—4, стр. 130),
- 40 — Сьерра де Фаматина, Аргентина; анал. Гейнес (Gaines, 1957);
- 41 — энаргит, Кулгарди, Австралия; анал. Круш, 1901 (D. L., № 34, стр. 124).
- Геокрониты:**
- 42 — Потрасанта, Тоскана, Италия; анал. Д'Ачарди, 1902 (Дэна и др., 1950, стр. 472);
- 43 D — Фалун, Швеция; анал. Сванберг, 1848 (D. L., № 5, стр. 455);
- 44 D — Нижняя Слая, ЧССР; анал. Стрешко (Vargsek, 1965);
- 45 — Сала, Швеция; анал. Джилмен (Guillemain, 1900; Дэна и др., 1950, стр. 472);
- 46 — Килбрикен, Ирландия; анал. Прайор, 1902 (Дэна и др., 1950, стр. 472);
- 47 — Сала, Швеция; анал. Джилмен (Guillemain, 1900; D. L., № 8, стр. 455);
- 48 — Сала, Швеция; анал. Сванберг, 1839 (D. L., № 1, стр. 455);
- 49 D — Кастелло, Тоскана, Италия, анал. Кернд, 1845 (D. L., № 4, стр. 435);
- 50 — Восточное Забайкалье, РСФСР; анал. Талдыкин (1959);
- 51 — Силвер Кинг, Австралия; анал. Дуглас, Марфин, Пабст, 1954 (Минералы, 1960, стр. 386);
- 52 — Смирновское месторождение, Восточное Забайкалье, РСФСР; анал. Нестерова, 1957 (Полякова, 1957).
- Полибазиты:**
- 53 — Фрейберг, ГДР; анал. Ито (FrondeI, 1963);
- 54 — Тре-Пунтас, Чили; анал. Домейко, 1879 (D. L., № 6, стр. 270);
- 55 B — Силвер Кинг, Австралия; анал. Вайт (Card, 1920; Дэна и др., 1950, стр. 418);
- 56 — Кесписиса, Чили; анал. Бэдландер, 1895 (D. L., № 10, стр. 270);
- 57 — Дуранго, Мексика; анал. Розе, 1829 (D. L., № 1, стр. 270);
- 58 — Корнуолл, Англия; анал. Джат, 1853 (D. L., № 3, стр. 270);
- 59 — Лас-Чианпас, Сонора, Мексика; анал. Унгемах, 1910 (D. L., № 11, стр. 271);
- 60 — Фрейберг, ГДР; анал. Розе, 1833 (D. L., № 2, стр. 270);
- 61 — Лас-Чианпас, Сонора, Мексика; анал. Унгемах, 1910 (D. L., № 12, стр. 271);
- 62 — Лас-Чианпас, Сонора, Мексика; анал. Ито (FrondeI, 1963);
- 63 — Клиэлп Крик, Колорадо, США; анал. Гент (Genth, 1886; D. L., № 8, стр. 270);
- 64—66 — Хайленд Бел, Британская Колумбия, Канада; анал. Вильямс, 1946 (Staples, Warren, 1946);
- 67 — Санта Лючия, Гуанахуато, Мексика; анал. Прайор, 1890 (D. L., № 9, стр. 270);
- 68 — Алтын-Топкан, Каз. ССР; анал. Сквалецкая, 1960 (Еникеев, Сквалецкая, 1958).
- Разные:**
- [69] — штейнманит, Пршибрам, ЧССР; анал. Реусс (Reuss, 1857; D. L., № 31, стр. 405);
- 70 — норданит, Болмэт, США; анал. Браун (Brown, 1959);
- 71 — норданит, Андреевский р-н, Южный Урал; анал. Карпов, 1940 (Бетехтин, 1940);
- 72 — сульфоантимонит свинца, Северный Кантау, Каз. ССР; анал. Дуброва (Дуброва, Филлимонова, 1962);
- 73 — бурнонит, Секерымб, СРР; анал. Сипош, 1886 (D. L., № 32, стр. 471);
- 74 — бурнонит, Боггс, Аризона, США; анал. Шеллер, 1905 (D. L., № 42, стр. 472);
- [75] D — фалькенхайнит, Яхимов, ЧССР; анал. Шарицер, 1890 (D. L., стр. 221);
- [76] — стилопитит, Каудалоса, Перу; анал. Стефанович, 1903 (D. L., стр. 219);
- 77 D — джемсонит, Кочкарский р-н, Южный Урал; анал. Штеер-Абельс (Покровский, 1941<sub>3</sub>);
- 78 — буланжерит, Норт Стар, Айдахо, США; анал. Шеннон (Shannon, 1920; Дэна и др., 1950, стр. 503);
- 79 — буланжерит, Тамдыкол, Алтай; анал. Новороссова (Чвилева, Новороссова, 1965);
- [80] — стилопитит, Каудалоса, Перу; анал. Стефанович, 1903 (D. L., стр. 219);
- 81 — свихит, Усть-Теремки, Восточное Забайкалье, РСФСР; анал. Полторихина (Тимофеевский, 1967);
- 82 — ратит, Бинненваль, Швейцария; анал. Баумхауэр, 1896 (D. L., № 10, стр. 430).
- Содержание MeS меньше 65 мол. %:**
- 83 — гетчелит, Гетчел, Невада, США; анал. Вейсберг (Weissberg, 1965);
- 84 B — вбраит, Аллхар, анал. Кржелик (Křehlik, 1913; D. L., стр. 376);
- 85 B — цинкениит, Ред Маунтен, Колорадо, США; анал. Гиллебранд (Hillebrand, 1883—1884; D. L., № 6, стр. 450);
- 86 D — герслит, Бейкер, Калифорния, США; анал. Морган (FrondeI, Morgan, 1956). Буквами при номерах отмечены группы анализов по их достоверности, если они относятся не к группе А; последние обозначены номерами без букв.
- В квадратных скобках — номера «сомнительных» или «малодостоверных» минеральных видов

(ан. 49). Два геокронитовых анализа (ан. 50, 51) оказываются на прямой, для которой отношение  $As : Sb = 1 : 2$ , и только один анализ расположен правее.

Основная масса анализов минералов прустит-пираргиритового состава (9 из 13) находится вправо от прямой с отношением  $As : Sb = 1 : 3$ , намекая, возможно, область существования твердых растворов от чистого пираргирита до крайнего, наиболее богатого мышьяком представителя с отношением  $As : Sb = 1 : 3$ . В эту область попадают также не нанесенные на диаграмму шесть анализов минералов, у которых отношение  $As : Sb < 1 : 20$ . Затем точки анализов на прустит-пираргиритовой горизонтали появляются лишь левее прямой с отношением  $As : Sb = 6 : 1$ . Однако по имеющимся здесь только трем точкам трудно сказать, намечается ли и с этой стороны область твердых растворов на основе прустита или она уже и ограничена прямой с отношением  $As : Sb = 1 : 1$ , на которую попадает ан. 1. О существовании какой-то области смесимости на основе прустита свидетельствуют и шесть анализов минералов с отношением  $As : Sb > 1 : 20$ , не нанесенные на рис. 12.

Энарпиты, люциониты, фаматиниты ( $39 \text{ анализов} - 33A + 4B + 2D$ ) также не образуют непрерывной серии от чисто мышьяковых минералов до чисто сурьмяных, концентрируясь в рассматриваемом треугольнике в виде небольших по площади полей. Самое большое поле простирается от чисто мышьяковых энарцитов до минералов с отношением  $As : Sb = 9 : 1$  (15 анализов только с отношением  $As : Sb = 20 : 1$ ). Возможно, что смесимость между  $As$  и  $Sb$  имеет более широкий характер, достигая линии с отношением  $As : Sb = 4 : 1$  (около этой линии находятся точки 28, 29, 29a), хотя в указанном промежутке анализы и отсутствуют. Следующее поле образуют пять точек вблизи центральной части энарцитовой горизонтали. Оно заключено между прямыми с отношениями  $As : Sb$ , равными  $1 : 3$  и  $1 : 1$ . Еще более узкое поле образуют следующие пять точек, лежащие между прямыми с отношениями  $As : Sb$ , равными  $1 : 3$  и  $1 : 4$ . Чисто мышьяковые аналоги среди этих минералов не установлены. Некоторые из полей смесимости имеют близкие по отношению  $As : Sb$  границы. Учитывая это, в рассматриваемом треугольнике можно наметить секторы смесимости, в которые попадает наибольшее число анализов. Один из них находится между  $MeS-As_2S_3$ -стороной треугольника и линией с отношением  $As : Sb = 6 : 1$ . Следующий центральный сектор заключен в основном между прямыми с отношениями  $As : Sb$ , равными  $3 : 2$  и  $1 : 1$ , хотя для «геокронитов» это поле расширяется до линии с отношением  $4 : 5$ . Третий сектор располагается правее линии с отношением полуметаллов, равным  $1 : 3$ .

Таким образом, имеющиеся данные выявляют тенденцию преобладания определенных целочисленных отношений между атомами полуметаллов в смешанных сульфосолях, т. е. ступенчато-изоморфного замещения их друг другом, допускающего появление ограниченных полей смесимости.

### ВОЗМОЖНОСТЬ РАЗНЫХ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ В ВИСМУТОВЫХ, СУРЬМЯНЫХ И МЫШЬЯКОВЫХ СУЛЬФОСОЛЯХ

Большинство анализов сульфосолей пересчитывается удовлетворительно, если исходить из следующей постоянной валентности катионов:  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^+$  и трехвалентного состояния полуметаллов. Однако в ряде случаев для соблюдения электронейтральности приходится допускать более высокую валентность не только полуметаллов, но и катионов.

Особое значение разновалентного состояния катионов и полуметаллов выявилось для однометалльных сульфосолей меди. Из 119 анализов<sup>1</sup> ( $107A + 7B + 5D$ ) на формулы с одновалентной медью и трехвалентным полуметаллом пересчитывается только 59 (табл. XII). Во всех остальных случаях необходимо допустить либо двухвалентную медь, либо пятивалентный полуметалл, либо то и другое одновременно.

При пересчете анализов однометалльных сульфосолей меди было получено (табл. XII) 30 формул (считая формулы, отличающиеся только валентностями элементов, за одну), из которых 15 отвечает только одновалентному катиону и трехвалентному полуметаллу ( $3As, 5As-Sb, 4Sb, 3Bi$ ); три — двухвалентному металлу и трехвалентному полуметаллу ( $2As(?) , 1Bi$ ); одна — двухвалентному катиону и пятивалентному полуметаллу ( $As$ ); остальные допускают в основном двойственное написание.

Из той же таблицы видно, что высшая валентность полуметалла может проявиться только в сульфосолях с высокой относительной ролью катиона по сравнению с полуметаллом. Возможность двойственной валентности полуметалла начинает проявляться только у сульфосолей с отношением  $MeS : X_2S_3$ , равным или выше 3 : 1.

Приведенные данные (табл. XII) показывают, что имеются анализы сульфосолей, в которых избыток серы в случае  $X^{3+}$  и  $Cu^+$  столь высок, что при их пересчете при полностью пятивалентном полуметалле приходится допускать часть или всю медь двухвалентной. Это относится к «регнолиту» —  $Cu_4^{2+}As_2^{5+}S_9$ , «энаргиту» —  $Cu_6 + Cu_2^{2+}As_2^{5+}S_{10}$ ,  $Cu_{10} + Cu_4^{2+} \cdot As_4^{5+}S_{19}$ ,  $Cu_{10} + Cu_4^{2+}(As, Sb)_4^{5+}S_{19}$ ,  $Cu_6 + Cu_2^{2+}As_2^{5+}S_9$ ,  $Cu_6 + Cu_2^{2+}(As, Sb)_2^{5+}S_9$ ,  $Cu_4 + Cu_2^{2+}As_2^{5+}S_8$ , «регнолиту» —  $Cu_4 + Cu_2^{2+}As_2^{5+}S_8$  (табл. XII). Двухвалентное состояние меди допускалось при пересчете анализов ряда «блеклых руд» (табл. X) и небольшого числа многометалльных сульфосолей (табл. XIII).

Были выявлены также анализы сульфосолей  $Pb, Hg$  и  $Ag$ , относительная роль серы в которых настолько велика, что ее нельзя сбалансировать, не допустив пятивалентности полуметалла. Рассмотрение таких анализов (табл. XIV), ранее из-за «избытка серы» относившихся к недостоверным, несмотря на их малочисленность ( $6A + 3B$ ) приводит к заключению, что в этих сульфосолях возможно пятивалентное состояние полуметаллов. Следует отметить преобладающую роль в них мышьяка и сурьмы. При этом мышьяковые минералы являются представителями очень богатых катионами сульфосолей. Сурьмяные сульфосоли свинца также тяготеют к относительно богатому катионами отрезку ряда  $MeS - X_2S_3$ . Исключение в этом отношении представляют сульфосоли ртути, но для них электронейтральность формул достигается, когда только часть полуметалла, в данном случае сурьмы, принимается пятивалентной. При этом доля пятивалентной сурьмы по сравнению с трехвалентной уменьшается при переходе к минералу, относительно более богатому полуметаллом (последняя формула в табл. XIV).

Пятивалентное состояние мышьяка частично приходится допускать при пересчете некоторых анализов сульфосолей таллия. Большинство анализов этих сульфосолей хорошо пересчитывается на формулы с  $Tl^+$  и  $X^{3+}$ . Это зинерит —  $(Cu, Ag) + Tl + PbAs_2^{3+}S_5$  при  $Cu : Ag \approx 5 : 1$  (Nowacki, 1965), лорандит —  $Tl_2 + As_2S_4$  (Loczka, 1904), «хатчинсониты»:  $Ag_4Tl_6 + Pb_3(As_{10}S_{19})_2$  (Smith, Prior, 1907),  $Tl_2 + Pb_2As_{10}S_{18}$  (Takéuchi et al., 1965),  $(Cu, Ag, Tl)_6 + Pb_3(As_8S_{15})_2$  при  $Cu : Ag : Tl \approx 5 : 2 : 10$  (Smith, Prior, 1907), врбаит —  $Tl_2 + (As, Sb)_6S_{10}$  при  $As : Sb \approx 2 : 1$  (Křehlik, 1913). Одновалентное состояние таллия в них полностью согласуется с извест-

<sup>1</sup> Среди них рассмотрены и близкие по химизму сульфосоли меди и серебра, привлечение которых представлялось целесообразным.

ными данными по химии таллия, поскольку соединения одновалентного таллия гораздо устойчивее, чем трехвалентного (Реми, 1963). В то же время известны два анализа сульфосолей таллия, в которых при  $Tl^+$  и  $X^{3+}$  оказывается большой избыток серы. В этом случае приходится допускать, как и для сульфосолей ртути, частично пятивалентное состояние полуметалла. Сказанное относится к имхофиту —  $(Tl, Cu)_2As_3^{3+}As^{5+}S_8$  при  $Tl : Cu \approx 6 : 1$  (Burri et al., 1965), одному из «хатчинсонитов» —  $Tl_4^+Pb_3(As_6^{3+}S_{10})_2(As_2^{5+}S_8)$  (Takéuchi et al., 1965).

В свете изложенного становится понятным и тот факт, что у мышьяковых и мышьяково-сурьмяных сульфосолей на гистограмме частоты отдельных «радикалов» (см. рис. 11) проявляется максимум, соответствующий «радикалу»  $X_2S_8^{10-}$ , которому нет аналогов среди висмутовых сульфосолей. Этот максимум в большинстве случаев отвечает сульфосолям с пятивалентным полуметаллом, и тогда их «радикал» должен иметь вид  $X_2S_8^{6-}$ . То же относится и к менее распространенным «радикалам», находящимся в этой части гистограммы, которые в случае пятивалентного полуметалла претерпят следующую трансформацию:  $X_2S_{10}^{14-} \rightarrow X_2S_{10}^{10-}$ ;  $X_4S_{19}^{26-} \rightarrow X_4S_{19}^{18-}$ ;  $X_2S_9^{12-} \rightarrow X_2S_9^{8-}$ ;  $X_2S_7^{8-} \rightarrow X_2S_7^{4-}$ . Однако для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные данные, тем более, что потенциалы ионизации мышьяка и сурьмы до пятивалентного состояния значительно выше, чем меди до двухвалентного.

Таким образом, в большинстве сульфосолей полуметаллы трехвалентны. Значительно реже они пятивалентны, причем пятивалентное состояние возможно для мышьяка и в меньшей степени для сурьмы. Пятивалентный висмут для сульфосолей не установлен. Пятивалентные полуметаллы проявляются чаще всего в сульфосолях меди или богатых медью. Значительно реже они возможны для сульфосолей свинца, ртути, серебра и таллия. Сульфосоли с пятивалентным полуметаллом отличаются относительно высокой ролью катионов по сравнению с полуметаллом.

В сульфосолях всегда в виде двухвалентных катионов выступают свинец, железо, марганец, ртуть. Серебро и, очевидно, таллий всегда одновалентны. Медь чаще одновалентна, но может быть и двухвалентной. Двухвалентная медь характерна для собственно сульфосолей меди, меди и серебра, для которых допускается возможность пятивалентного состояния полуметалла. Значительно реже ее можно допустить в многометалльных сульфосолях, содержащих, кроме меди, свинец и железо.

#### СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КАТИОНАМИ В МНОГОМЕТАЛЛЬНЫХ СУЛЬФОСОЛЯХ

В литературе до настоящего времени господствует представление о широком изоморфизме между катионами в сульфосолях, в связи с чем многие сложные сульфосоли описываются как однометалльные сульфосоли с примесями изоморфного характера. Чаще всего это относится к висмутовым сульфосолям, для которых допускается широкий изоморфизм типа  $Pb^{2+} \rightarrow 2(Cu, Ag)^+$ . Формулы сульфосолей в этом случае имеют общий вид:  $mMe_2 + S \cdot nMe^{2+} + S \cdot pX_2S_3$ .

Рассмотрение анализов висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолей, содержащих в качестве катионов, помимо свинца, медь, серебро, иногда железо, показало, что отношения между этими элементами в них равны простым целым числам, т. е. эти минералы следует относить к многометалльным сульфосолям.

Учитывая сказанное, все анализы, обнаружившие в результате пересчета отношения катионов от 20 : 1 до 1 : 20, были отнесены к анализам

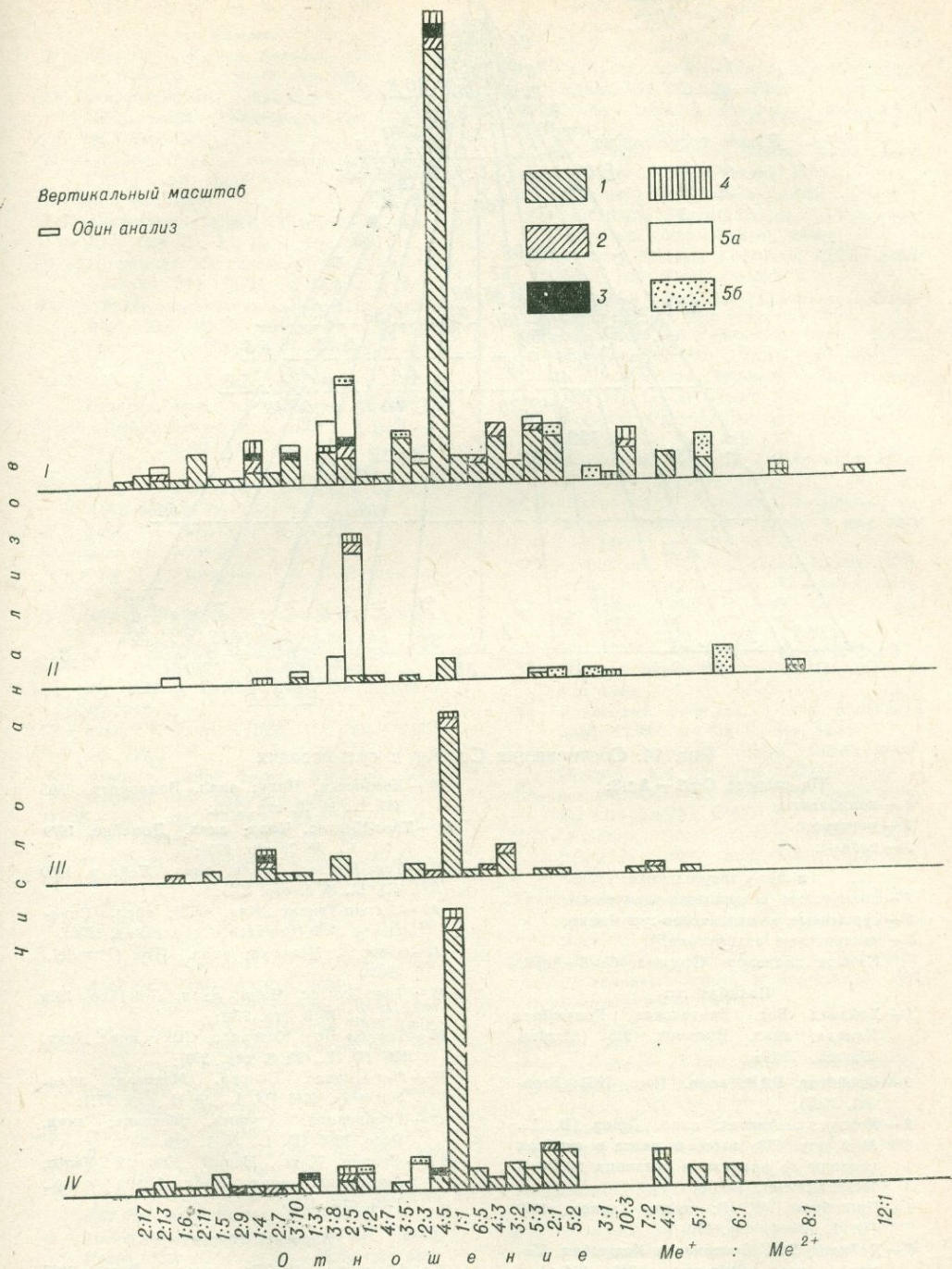


Рис. 13. Частота встречаемости различных отношений  $Me^+ : Me^{2+}$  в многометалльных сульфосолях

I — все сульфосоли;  
 II — мышьяковые и мышьяково-сурьмяные;  
 III — сурьмяные;  
 IV — висмутовые и сурьяно-висмутовые.  
 Анализы:

1 — группы A,  
 2 — группы B,  
 3 — группы C,  
 4 — группы D,  
 5 — сульфосоли, в которых можно допустить  $X^{5+}$  либо  $Cu^{2+}$ : а — в случае  $X^{5+}$ , б — в случае  $X^{3+}$  и  $Cu^{2+}$

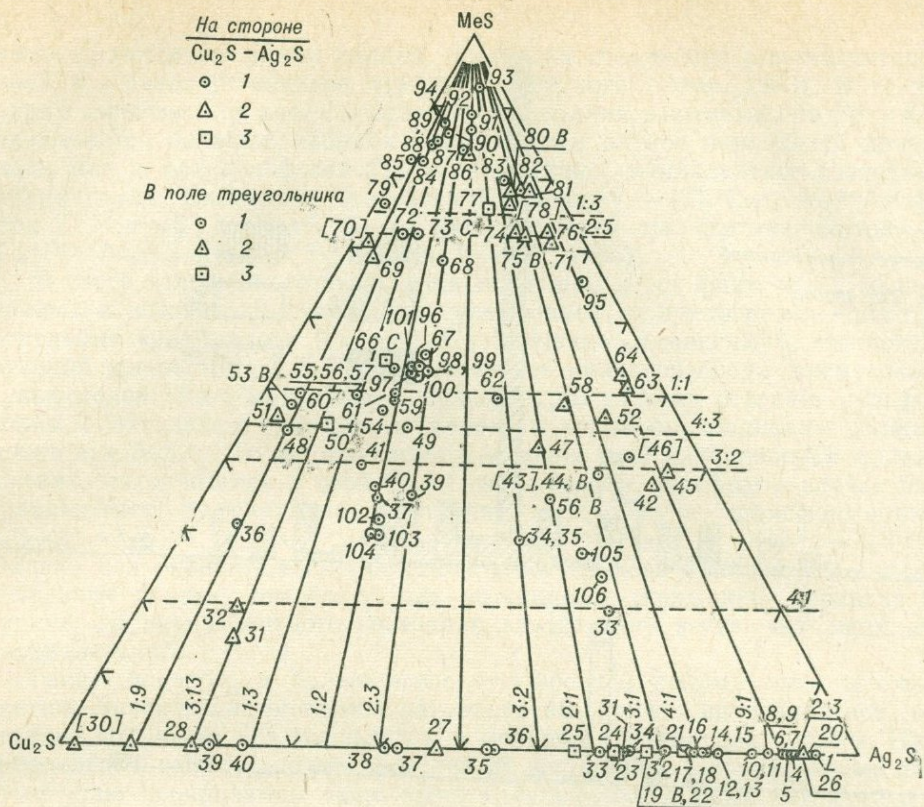


Рис. 14. Соотношения  $Cu : Ag$  в сульфосолях

На стороне  $Cu_2S - Ag_2S$ :

- 1 — полибазиты;
- 2 — пирситы;
- 3 — разные;

в поле треугольника:

- 1 — висмутовые и сурьмяно-висмутовые;
- 2 — сурьмяные и мышьяково-сурьмяные;
- 3 — мышьяковые сульфосоли.

Номера анализов. Страница  $Cu_2S - Ag_2S$ .

**Полибазиты:**

- 1 — Хайленд Бел, Британская Колумбия, Канада; анал. Вильямс, 1946 (Staples, Waggen, 1946);
- 2 — Фрейберг, ГДР; анал. Ито, 1963 (Fron-del, 1963);
- 3 — Корнуолл, Англия; анал. Джат (D. L., № 3, стр. 270; здесь и далее в скобках указаны № анализа и страница по Doel-ter, Leitmeier, 1926);
- 4 — Пришбрам, ЧССР; анал. Тоннер, 1860 (D. L., № 4, стр. 270);
- 5 — Хайленд Бел, Британская Колумбия, Канада; анал. Вильямс, 1946 (Staples, Waggen, 1946);
- 6 — Фрейберг, ГДР; анал. Розе, 1833 (D. L., № 2, стр. 270);
- 7 — Хайленд Бел, Британская Колумбия, Канада; анал. Вильямс, 1946 (Staples, Waggen, 1946);
- 8 — Санта Лючия, Гуанахуато, Мексика; анал. Прайор, 1890 (D. L., № 9, стр. 270);
- 9 — Лас-Чианас, Сонора, Мексика; анал. Унгемах, 1913 (D. L., № 12, стр. 271);

- 10 — Кесписиса, Чили; анал. Бодландер, 1895 (D. L., № 10, стр. 270);
- 11 — Трес-Пунтас, Чили; анал. Домейко, 1879 (D. L., № 7, стр. 270);
- 12 — Трес-Пунтас, Чили; анал. Тейлор, 1859 (D. L., № 5, стр. 270);
- 13 — Алтын-Топкан, Каз. ССР; анал. Сквалецкая, 1960 (Еникеев, Сквалецкая, 1958);
- 14 — Сонора, Мексика; анал. Ито (Fron-del, 1963);
- 15 — Трес-Пунтас, Чили; анал. Домейко, 1879 (D. L., № 6, стр. 270);
- 16 — Терибл Лод, Колорадо, США; анал. Гент, 1886 (D. L., № 8, стр. 270);
- 17 — Лас-Чианас, Сонора, Мексика; анал. Унгемах, 1913 (D. L., № 11, стр. 271);
- 18 — Гуарисамез, Дуранго, Мексика; анал. Розе, 1829 (D. L., № 1, стр. 270);
- 19 В — Силвер Кинг, Новый Южный Уэльс, Австралия; анал. Уайт (Дэна и др., 1950, стр. 418).

**Пирситы (пирситы):**

- 20 — Шемниц, ЧССР; анал. Розе, 1833 (D. L., № 1, стр. 274);
- 21 — Аркверс, Чили; анал. Домейко, 1879 (D. L., № 2, стр. 274);
- 22 — Молли Джибсон, Колорадо, США; анал. Пирс, Пенфилд, 1892 (D. L., № 4, стр. 274);
- 23 — Молли Джибсон, Колорадо, США; анал. Пенфилд (D. L., № 3, стр. 274);
- 24 — Вета Рика, Сьерра Мохада, Мексика; анал. Дюбуа, 1911 (D. L., № 6, стр. 274);

- 25 — Драмламмон, Монтана, США; анал. Найт, 1896 (D. L., № 5, стр. 274).
- Разные:**
- 26 — мнаргирит, Татаси, Боливия; анал. Прайор, 1907 (D. L., № 12, стр. 259);
- 27 — купробисмутит, Миссури, Колорадо, США; анал. Гиллебранд, 1884 (D. L., № 3, стр. 136);
- 28 — купробисмутит, Миссури, Колорадо, США; анал. Гиллебранд, 1884 (D. L., № 2, стр. 136);
- 29 В — эмплектит, Скафсе, Телемаркен; анал. Дау, 1879 (D. L., № 5, стр. 134);
- [30] — стилотцит, Каудалоса, Перу; анал. Стефанович, 1903 (D. L., № 4, стр. 219);
- 31—33 — серебро-догначкаит (фаза I), Адрасман, Узб. ССР (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971): 31 — № 2, 32 — № 3, 33 — № 4;
- 34 — медистый павонит (фаза I), Северный Коунрад, Каз. ССР (там же, № 5);
- 35—40 — серебро-догначкаит:
- 35 — фаза II, Адрасман, Узб. ССР (там же, № 6),
- 36 — фаза II, Северный Коунрад, Каз. ССР (там же, № 7);
- 37 — фаза III (там же, № 8),
- 38 — фаза III (там же, № 9),
- 39 — фаза IV, Адрасман, Узб. ССР (там же, № 10),
- 40 — Джида, РСФСР (Шадлуи и др., 1969).
- В поле треугольника:**
- [31]—[32] — стилотцит, Копнапо, Чили:
- [31] — анал. Стефанович, 1903 (D. L., № 2, стр. 219),
- [32] — анал. Кобель, 1865 (D. L., № 1, стр. 219);
- 33 — павонит, Серре Бонет, Боливия; анал. Нафилд, 1954 (Nuffield, 1954);
- 34—35 — аляксант, Аляска, Колорадо, США; анал. Кениг, 1881 (Koenig, 1881);
- 36 — висмутин, Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР; анал. Сендерова (Чухров и др., 1961);
- 37 — беррит, Ивигтут, Гренландия (Кагир-Мøller, 1966);
- 38 В — аляксант, Серре Бонет, Боливия; анал. Альфельд, 1926 (Ahlfeld, 1926);
- 39 — козалит, Комсток, Колорадо, США; анал. Гиллебранд, 1883 (Hillebrand, 1883—1884);
- 40—41 — беррит, Ивигтут, Гренландия (Кагир-Мøller, 1966);
- 42 — диафорит, Пришбрам, ЧССР; анал. Хелмхакер, 1865 (D. L., № 2, стр. 291);
- [43] — свинцово-серебряный сульфобисмутит, Лорето, Мексика; анал. Фостер, 1883 (Le Neve Foster, 1883—1884);
- 44 В — козалит, Лорето, Мексика; анал. Фостер, 1883 (Le Neve Foster, 1883—1884);
- 45 — фрейсленбит, Фрейберг, ГДР; анал. Велер, 1839 (Дэна и др., 1950, стр. 498);
- [46] — свинцово-серебряный сульфобисмутит, Лорето, Мексика; анал. Фостер, 1883 (Le Neve Foster, 1883—1884);
- 47 — накасеит (Ito, Mugaoka, 1960);
- 48 — висмутин, Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (Чухров и др., 1961);
- 49 — козалит, Гладиатор, Колорадо, США; анал. Гент, 1886 (Genth, 1886);
- 50 — зиннерит, Бинненталь, Швейцария (Nowacki, 1965);
- 51 — бурнонит, Пришбрам, ЧССР; анал. Хелмхакер, 1864 (D. L., № 21, стр. 470);
- 52 — андорит, ВНР; анал. Тесен, 1892 (D. L., № 3, стр. 293);
- 53 В — козалит, Аляска, Колорадо, США; анал. Кениг, 1885 (Koenig, 1885);
- 54—56 — бенжаминит, Адрасман, Узб. ССР (Минцер, 1967);
- 57 — рецбаниит, Баица Бихор, СРР; анал. Френцель, 1874 (Frenzel, 1874);
- 58 — накасеит (Ito, Mugaoka, 1960);
- 59 — рецбаниит, Баица Бихор, СРР; анал. Френцель, 1874 (Frenzel, 1874);
- 60 — козалит, Аляска, Колорадо, США; анал. Гент, 1886 (Genth, 1886);
- 61 — аляксант, Аляска, Колорадо, США; анал. Кениг, 1885 (Koenig, 1885);
- 62 — козалит, Янки Герл, Колорадо, США; анал. Пирс, 1883 (Pearce, 1883—1884);
- 63 — андорит, Оуруо, Боливия; анал. Прайор, 1897 (D. L., № 6, стр. 293);
- 64 — андорит, Оуруо, Боливия; анал. Менн, 1895 (D. L., № 4, стр. 293);
- 65 — бенжаминит, Невада, США; анал. Шеннон, 1924 (Shannon, 1924);
- 66 С — хатчинсонит, Бинненталь, Швейцария; анал. Прайор, 1907 (Дэна и др., 1950, стр. 561);
- 67 — селенистый козалит, Баица Бихор, СРР; анал. Грасселли, 1948 (Grasselly, 1948);
- 68 — рецбаниит, Баица Бихор, СРР; анал. Френцель, 1884 (Frenzel, 1884);
- 69 — джемсонит, Сьерра-де-Лос-Анжелес, Аргентина; анал. Зиверт, 1873 (D. L., № 10, стр. 434);
- [70] — ричмондит, Ричмонд, Новая Зеландия; анал. Скей, 1874 (D. L., стр. 482);
- 71 — овихнит, Пирмен, Айдахо, США; анал. Шеннон, 1920 (Shannon, 1920);
- 72 — козалит, Окна де Фер, СРР; анал. Лочка, 1926 (Loczka, 1926);
- 73 С — козалит, Гоцелделчевско, НРБ; анал. Христова, 1960 (Запрянова, Христова, 1960);
- 74 — овихнит (плюмозит), Шеба, Невада, США; анал. Бартон, 1868 (Дэна и др., 1950, стр. 505);
- 75 В — 76 — овихнит, Усть-Теремки, Восточное Забайкалье; анал. Полторихина, 1967 (Тимофеевский, 1967);
- 75 В — обр. 140,
- 76 — обр. 148;
- 77 — ленгенбахит, Ленгенбах, Бинненталь, Швейцария; анал. Хатчинсон, 1906 (Минералы, 1960, стр. 512);
- [78] — дюрфельдит, Ирисмачай, Акимарка, Перу; анал. Раймонди, 1878 (D. L., стр. 288);
- 79 — козалит, Окна де Фер, СРР; анал. Кох, 1930 (Koch, 1930);
- 80 В — 82 — овихнит, Усть-Теремки, Восточное Забайкалье; анал. Полторихина, 1967 (Тимофеевский, 1967);
- 80 В — обр. 58,
- 81 — обр. 30/1,
- 82 — обр. 148/1;
- 83 — кобеллит, Урей, Колорадо, США; анал. Келлер, 1885 (Keller, 1885);
- 84 — селенистый лиллианит, Иллиярви; анал. Бергстрем, 1910 (Borgström, 1910);
- 85 — козалит, Мак-Елрой, Канада; анал. Тодд, 1921 (Walker, 1921);

многометалльных сульфосолей. Число их, как уже отмечалось, меньше однометалльных (32,5/46,7%; см. табл. 10), хотя число минеральных видов составляет почти половину всех рассматриваемых. Роль их для мышьяковых, сурьмяных и висмутовых сульфосолей различна. Наиболее распространены они среди висмутовых сульфосолей (61,2/70,9%, с учетом сульфосолей меди и серебра — 62,6/73,7%).

**Одно- и двухвалентные катионы.** В большинстве многометалльных сульфосолей наряду с двухвалентными содержится одновалентные катионы, и поэтому, естественно, для их характеристики первостепенное значение имеет отношение одновалентных катионов к двухвалентным. Наиболее обычно отношение  $Me^+ : Me^{2+} = 1 : 1$  (рис. 13), характеризующее основную массу сложных сульфосолей. Значительно меньшие максимумы отвечают отношениям 4 : 1, 2 : 1, 2 : 3, 1 : 2, 2 : 5, 2 : 7, 1 : 4, также в какой-то мере характерным для рассматриваемых минералов. При этом значение максимумов 1 : 2 и 2 : 5 резко возрастает, если принять валентность полуметалла в сульфосолях типа энаргита равной 3 (табл. XII). Если принять валентность полуметалла в них за 5, большой максимум, отвечающий отношениям  $Me^+ : Me^{2+} = 1 : 2$ , значительно уменьшится, а соответствующие «энаргиты» перейдут в число однометалльных сульфосолей, содержащих лишь одновалентную медь. Остальные максимумы, увеличивающиеся при трехвалентном полуметалле, перейдут в другую половину графика за счет некоторого увеличения отношения  $Me^+ : Me^{2+}$ .

Все остальные отношения  $Me^+ : Me^{2+}$  в сложных сульфосолях, хотя и близки к целочисленным, повторяются реже и характеризуют обычно одну-две сульфосоли.

Сопоставление в этом отношении сульфосолей различных полуметаллов, если не учитывать минералы типа «энаргита», выявляет некоторые характерные для них особенности. Так, для мышьяковых и мышьяково-сурьмяных сульфосолей наиболее четко вырисовывается отношение  $Me^+ : Me^{2+} = 1 : 1$ , для сурьмяных, помимо этого, отношения 2 : 7, 2 : 5, 3 : 2, для висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолей — 2 : 1, 1 : 3, 2 : 5, 2 : 3, 3 : 2, 2 : 1 и 4 : 1. Однако не исключено, что это является отражением увеличения числа многометалльных сульфосолей от мышьяковых к сурьмяным и висмутовым.

**Разные двухвалентные катионы.** Среди многометалльных сульфосолей 16 анализов наряду с одновалентным катионом содержат не один, а несколько двухвалентных катионов. Кроме того оказалось еще 36

86 — джемсонит, Долорес, Перу; анал. Раймонди, 1878 (D. L., № 13, стр. 435);

87 — 93 — козалит;

87 — Кобальт, Онтарио, Канада; анал. Тодд, 1921 (Walker, 1921);

88 — Бергель, Швейцария; анал. Хьюги, 1931 (Hugi, 1931);

89 — Букука, Восточное Забайкалье, РСФСР; анал. Сендерова (Барабанов, 1957);

90 — Диз Парк, Вашингтон, США; анал. Банкрофт, 1910 (Bankroft, 1910);

91—92 — Банца Бихор, СРР; анал. Френцель, 1874 (Frenzel, 1874);

93 — Югадзыра, МНР; анал. Сендерова, 1962 (Каленов, 1962);

94 — вейит, Алис Арм, Канада (Drummond et al., 1969);

95 — фаза VII, Каптар-Хана (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971, № 16);

96 — 101 — беррит (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971);

96 — Тары-Экан (№ 20);

97 — Адрасман (№ 21);

98 — Адрасман (№ 17);

99 — Адрасман (№ 18);

100 — Адрасман (№ 19);

101 — Каптар-Хана (№ 22);

102 — фаза VI, Северный Коунрад (№ 14);

103 — фаза VI, Адрасман (№ 13);

104 — фаза VI, Северный Коунрад (№ 15);

105 — фаза V, Каптар-Хана (№ 12);

106 — фаза V, Каптар-Хана (№ 11).

Буквами при номерах отмечены группы анализов по их достоверности, если они относятся не к группе А; последние обозначены номерами без букв.

В квадратных скобках — номера «сомнительных» или «малодостоверных» минеральных видов

(35A+1B) анализов, при пересчете дающих формулы многометалльных сульфосолей, содержащих несколько двухвалентных катионов (табл. XV). Сопоставление этих формул показывает, что среди катионов в рассматриваемых сульфосолях на первом месте стоит свинец, затем идут железо, медь, марганец.

Соотношения между двухвалентными катионами и свинцом или между этими катионами и железом, если свинец отсутствует, во всех анализах близки к простым целым числам. Среди них наиболее обычны отношения 1:4, 1:1, 1:2, 1:5, 1:3.

Отметим, что здесь, как и во многих рассмотренных выше случаях, различными формулами часто характеризуются анализы сульфосолей, объединяемых под одним названием.

Что касается распределения рассматриваемых сульфосолей по полуметаллам, то оно выглядит следующим образом. Сложные сульфосоли без одновалентных катионов в основном являются сурьмяными (11 сульфосолей), затем идут висмутовые (5) и, наконец, мышьяковые (1). Среди сложных сульфосолей, содержащих наряду с двухвалентными катионами одновалентные, наиболее обычны висмутовые (7), затем идут сурьмяные (4) и мышьяковые (3 сульфосоли). Интересно также отметить, что среди сульфосолей, содержащих железо, преобладают сурьмяные соединения для сульфосолей без одновалентных катионов (11 сурьмяных, 5 сурьмяно-висмутовых и висмутовых) и сурьмяно-висмутовые и висмутовые — для сульфосолей с одновалентными катионами (5 сурьмяно-висмутовых и висмутовых, 4 сурьмяных, 2 мышьяковых). Все это находится в полном согласии с ранее установленным фактом преимущественного вхождения железа в сурьмяные сульфосоли.

**Медь и серебро.** Все анализы, в которых одновременно присутствуют медь и серебро в количествах, находящихся в пределах отношений от 1:20 до 20:1, были нанесены на треугольную диаграмму  $\text{MeS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 14). Общее число подобных анализов составило 116 (108A + 6B + 2C), из которых только около 8% приходится на мышьяковые сульфосоли, около 60% составляют висмутовые и сурьмяно-висмутовые сульфосоли и около 32% — сурьмяные и мышьяково-сурьмяные. Анализы, содержащие одновременно Cu, Ag и двухвалентные катионы, в подавляющей массе относятся к минералам с относительно высокой ролью двухвалентных катионов — они располагаются в основном выше горизонтали, отвечающей 35% MeS. Кроме того, это, как правило, анализы висмутовых и сурьмяных, но не мышьяковых сульфосолей.

Сравнение левой и правой половин рисунка показывает, что в первой преобладают висмутовые сульфосоли (77% общего числа анализов, лежащих в этой половине). В правой же его половине преобладают анализы сурьмяных сульфосолей (60%). Это свидетельствует о том, что среди сурьмяных сульфосолей более обычны сульфосоли, содержащие больше серебра, чем меди, тогда как для висмутовых сульфосолей характерны минералы, в которых медь преобладает над серебром.

Ни на одной из горизонтальных прямых рассматриваемого треугольника, отвечающих постоянным отношениям  $\text{Me}_2\text{S} : \text{MeS}$ , нет достаточного количества точек, чтобы считать медь и серебро в описываемых минералах полностью изоморфными. Более того, в средней части треугольника намечается сектор, заключенный между прямыми с постоянными отношениями Cu:Ag, равными 2:3 и 3:2, внутри которого анализы практически отсутствуют. Только вблизи MeS-вершины треугольника появляются четыре точки, попадающие в этот сектор.

В то же время большинство точек можно объединить вокруг прямых с постоянным отношением Cu:Ag, из которых важнейшими являются 1:2, 2:1, 1:3, 3:1, 1:9 и 9:1. Еще раз следует подчеркнуть, что на прямую с Cu:Ag=1:1 попадают лишь два анализа сульфосолей с со-

держанием MeS выше 85%. В то же время в отдельных частях треугольника выделяются поля повышенной концентрации точек, отражающие скорее всего существование определенных областей гомогенности, т. е. существование ограниченных твердых растворов промежуточного состава. Наиболее четко сказанное проявляется на  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ -стороне треугольника.

Таким образом, приведенные данные не позволяют сделать вывод о полном изоморфизме между медью и серебром в сульфосолях. Скорее наоборот, изоморфизм этот имеет ограниченный, ступенчатый характер. Об этом свидетельствует и количественное преобладание среди висмутовых богатых медью, а среди сурьмяных — серебром сульфосолей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные показывают, насколько сложен может быть состав не только висмутовых, но также сурьмяных и мышьяковых сульфосолей. Сопоставление их позволяет, с одной стороны, выявить черты сходства между различными сульфосолями, с другой — специфические особенности висмутовых сульфосолей по сравнению с сурьмяными и мышьяковыми.

Среди рассмотренных сульфосолей наиболее распространены сурьмяные (43,3% всех анализов), затем идут висмутовые (23,8%) и мышьяковые (17,8%). Мышьяково-сурьмяные и сурьмяно-висмутовые сульфосоли играют подчиненную роль (12,1 и 3,0% соответственно). Преобладают однометалльные сульфосоли (67,5% общего числа анализов).

Из катионов среди однометалльных сульфосолей (в порядке значимости) установлены: Pb, Cu, Ag, Fe, Mn. Единичными анализами определены Hg и Tl. Та же последовательность характерна для сложных (многометалльных) сульфосолей: Cu — Pb, Cu — Ag — Pb, Ag — Pb, Fe — Pb, Cu — Fe. Среди сульфосолей свинца на первом месте по числу анализов находятся сурьмяные, затем идут мышьяковые и висмутовые. Наибольшее число анализов сульфосолей меди характерно для мышьяковых и мышьяково-сурьмяных минералов (энаргит-фаматинит!). Затем идут висмутовые и, наконец, сурьмяные сульфосоли меди. Среди сульфосолей серебра на первом месте находятся сурьмяные, затем идут мышьяковые, мышьяково-сурьмяные, висмутовые и сурьмяно-висмутовые. Железо и марганец — типичные элементы сурьмяных сульфосолей, таллий — мышьяковых сульфосолей. Эти же тенденции сохраняются в многометалльных сульфосолях.

Преимущественную связь Tl — As, Ag — Sb и Cu — Bi в сульфосолях с трехвалентным полуметаллом можно объяснить стремлением к образованию наиболее устойчивых сульфосолей, в которых сила сульфосвязи ближе всего к силе сульфоангидрида (Соболев, 1944), так как, согласно В. В. Щербине (1967<sub>2</sub>), для полуметаллов пятой группы имеется следующий ряд степени кислотности сульфоанионов:  $\text{As}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$ , отвечающей убывающей силе сульфосвязей в ряду:  $\text{Tl}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^+$ .

Все известные «радикалы» сульфосолей по частоте их встречаемости можно сгруппировать следующим образом.

1. Главные, наиболее вероятные:  $\text{X}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{X}_2\text{S}_6^{6-}$ ,  $\text{X}_2\text{S}_5^{4-}$ .
2. Достаточно обычные, вероятные:  $\text{X}_4\text{S}_9^{6-}$  (Bi!),  $\text{X}_4\text{S}_{11}^{10-}$ ,  $\text{X}_2\text{S}_7^{8-}$ ,  $\text{X}_2\text{S}_8^{10-}$  (As!),  $\text{X}_2\text{S}_8^{6-}$  (As!),  $\text{X}_2\text{S}_9^{12-}$  (As!),  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{14-}$  (As!),  $\text{X}_2\text{S}_{11}^{16-}$  (As!).
3. Редкие, достаточно вероятные:  $\text{X}_6\text{S}_{10}^{2-}$ ,  $\text{X}_8\text{S}_{17}^{10-}$ ,  $\text{X}_6\text{S}_{11}^{4-}$ ,  $\text{X}_6\text{S}_{13}^{8-}$ ,  $\text{X}_6\text{S}_{14}^{10-}$ ,  $\text{X}_6\text{S}_{16}^{14-}$ ,  $\text{X}_6\text{S}_{17}^{16-}$ ,  $\text{X}_4\text{S}_7^{2-}$  (Bi!).
4. Редкие, менее вероятные:  $\text{X}_8\text{S}_{15}^{6-}$  (Bi!),  $\text{X}_6\text{S}_{20}^{22-}$ ,  $\text{X}_4\text{S}_{13}^{11-}$ ,  $\text{X}_4\text{S}_{15}^{19-}$ .
5. Редкие и маловероятные: все остальные.

Первая из этих групп отличается от первой группы «радикалов», выделенной ранее для висмутовых сульфосолей, отсутствием «радикала»  $X_4S_9^{6-}$ , перешедшего во вторую группу. В то же время «радикалы»  $X_6S_{16}^{14-}$ ,  $X_6S_{14}^{10-}$ ,  $X_8S_{17}^{10-}$ ,  $X_8S_{15}^{6-}$ ,  $X_4S_7^{2-}$ , бывшие раньше во второй группе, оказываются среди «радикалов» третьей и даже четвертой групп. Все это связано с особой ролью перечисленных «радикалов» в известных висмутовых сульфосолях. То же относится к «радикалу»  $X_{10}S_{18}^{6-}$ , переходящему из третьей группы в пятую. Напротив, «радикалы»  $X_2S_9^{12-}$  и  $X_2S_7^{8-}$  переходят из третьей группы во вторую за счет большой их роли среди сурьмяных, сурьмяно-мышьяковых и мышьяковых сульфосолей.

Сопоставление отношений числа атомов полуметаллов в формулах смешанных сурьмяно-мышьяковых минералов, как и в случае сурьмяно-висмутовых сульфосолей, выявляет преобладание целочисленных величин: 1:15, 9:11, 1:4, 1:2, 1:1, 8:1, что скорее связано с их взаимным прерывистым ступенчато-изоморфным замещением. В то же время представляется вполне вероятным существование ограниченных твердых растворов  $Sb \rightleftharpoons Bi$  и  $As \rightleftharpoons Sb$ .

В большинстве сульфосолей полуметаллы трехвалентны. Значительно реже они пятивалентны (мышьяк, в меньшей степени сурьма). Пятивалентный висмут для сульфосолей не характерен. Пятивалентное состояние полуметалла проявляется чаще всего в сульфосолях меди или богатых медью, реже в сульфосолях Pb, Hg, Ag, Tl. Сульфосоли с пятивалентными полуметаллами отличаются относительно высокой ролью катионов по сравнению с полуметаллами («радикалы» типа  $X_2S_8^{6-}$ , лежащие на отрезке  $X_2S_6^{6-} - MeS$ ).

В сульфосолях всегда двухвалентны Pb, Fe, Mn, Hg. Серебро и таллий одновалентны. Разновалентное состояние проявляет иногда Cu.

Соотношения между катионами типа  $Me^+ : Pb$ ,  $Me^{2+} : Pb$ ,  $(\frac{1}{2}Me^+ + Me^{2+}) : Pb$ ,  $Cu : Ag$  показывают, что установленные для висмутовых сульфосолей закономерности, выражающиеся в преимущественном целочисленном значении указанных отношений, характерны для всех многометалльных сульфосолей полуметаллов пятой группы. Следовательно, и между катионами изоморфизм ограничен, а их взаимные замещения носят ступенчато-изоморфный характер.

Таким образом, тип «радикала» и отношения между катионами, а также между атомами полуметаллов являются важнейшими характеристиками состава не только висмутовых, но сурьмяных и мышьяковых сульфосолей.

В то же время при рассмотрении анализов сурьмяных и мышьяковых сульфосолей обнаружено, что иногда одно название использовалось для обозначения минералов разного состава. У висмутовых сульфосолей подобная путаница наиболее отчетлива для названий «козалит», «айкинит», «рецбаниит» и многих других, что отмечалось выше.

В качестве примера аналогичной путаницы для сурьмяных и мышьяковых сульфосолей можно привести анализы «блеклых руд», пересчитываемые не на блеклые руды, а на сульфосоли иного состава (табл. X). Так, два из них (табл. X, ан. 144, 145) очень хорошо пересчитываются на формулу серебросодержащего энаргита —  $(Cu, Ag)_6As_2S_8$ . Оба анализа относятся к материалу из Бинненталя, Швейцария, и были выполнены в 1874 и 1857 гг. соответственно. Учитывая хорошую сумму этих анализов и превосходные результаты пересчета, очевидно, следует признать, что анализу ошибочно вместо блеклой руды был подвергнут энаргит. Это кажется тем более вероятным, что макроскопически эти минералы можно легко спутать, а, судя по датам анализов, их авторы не могли еще использовать микроскопы.

Один из анализов «тетраэдрита» (ан. 146) относится скорее всего к бурнониту. Правда, в нем несколько занижено относительное содержа-

ние серы, но он содержит слишком много для блеклой руды свинца (41,32 вес.%) и пересчитывается на формулу бурнонита по категории б. Этот анализ опубликован в 1956 г., и причина, по которой авторы назвали исходный материал «тетраэдритом», остается неясной. Тем не менее факт находки в описываемом ими месторождении бурнонита достаточно интересен, так как бурнонит сравнительно редок, особенно в СССР.

Два анализа из рассматриваемых (ан. 147 и 148) могут быть пересчитаны на  $\text{Me}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ . Для ан. 148 при таком пересчете единственной подходящей формулой является  $\text{Me}_4^+\text{Sb}_2^{5+}\text{S}_7$ , так как Me в нем представлен Cu и Ag при  $\text{Cu} : \text{Ag} = 1 : 2$ . Ан. 147 относится к чисто медному минералу, и для него можно допустить не только формулу  $\text{Cu}_4^+\text{Sb}_2^{5+}\text{S}_7$ , но и  $\text{Cu}_4^{2+}\text{Sb}_2^{3+}\text{S}_7$ . Выше, при рассмотрении возможных «радикалов» среди сульфосолей, было показано, что «радикал»  $\text{X}_2\text{S}_7^{8-}$  относится ко второй группе, включающей менее вероятные, но достаточно обычные «радикалы». По своему составу оба анализа ближе всего к одному из анализов «стефанита» с Чанарсильо, Чили (Doelter, Leitmeier, 1926, № 4, стр. 265), пересчитываемому по категории б на формулу  $\text{Ag}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$ . Они, однако, отличаются в два раза меньшей относительной ролью катионов группы Ag. Учитывая все сказанное, представляется весьма вероятной возможность существования в природе соединений типа  $\text{Me}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ , которые должны рассматриваться в качестве новых минеральных видов. Этот вывод кажется тем более вероятным, что оба анализа относятся к материалу из разных месторождений, и если один из них (ан. 148) был выполнен сравнительно давно (1885 г.), то второй (№ 147) был опубликован недавно (1960 г.). С этой точки зрения, целесообразно дополнительное исследование природного материала, особенно из более доступного Алгачинского месторождения и более тщательное исследование блеклых руд Пришибрама.

Три анализа (ан. 149—151) пересчитываются на формулы с «радикалом»  $\text{X}_4\text{S}_{15}^{18-}$ . Этот «радикал» ранее был отнесен к четвертой группе — редких «радикалов». Поэтому возможность находок подобных минералов представляется особенно интересной. К сожалению, все три анализа были сделаны давно и, с этой точки зрения, могут вызывать некоторые сомнения, хотя они и относятся к материалу разных месторождений. В то же время если опираться на полученные формулы:  $\text{Cu}_{10}^+\text{X}_4^{5+}\text{S}_{15} = \text{Cu}_2^+\text{Cu}_8^{2+}\text{X}_4^3+\text{S}_{15}$  (ан. 149),  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}\text{Sb}_4^{5+}\text{S}_{15} = (\text{Cu}, \text{Ag})_2^+\text{Cu}_8^{2+}\text{Sb}_4^{3+}\cdot\text{S}_{15}$  (ан. 150) и  $\text{Cu}_{18}^+\text{Sb}_4^{3+}\text{S}_{15}$  (ан. 151), то необходимо допустить возможность существования не только «радикала»  $[\text{X}_4^3+\text{S}_{15}]^{18-}$ , но и  $[\text{X}_4^{5+}\text{S}_{15}]^{10-}$ .

Примечательно, что в ан. 149 отношение  $\text{Sb} : \text{As} = 3 : 1$ .

Один анализ (табл. X, ан. 152) хорошо пересчитывается после вычитания халькопирита (4,53%) и сфалерита (10,64%) на формулу  $\text{Cu}_2^+\text{Cu}_3^{2+}(\text{Sb}_2\text{S}_5)_2$ . Так как получающийся «радикал» относится к группе главных, то вероятность существования в природе подобного соединения представляется весьма высокой. К сожалению, анализ также довольно старый (1884 г.), хотя ревизия исходного материала могла бы быть весьма интересной, поскольку из чисто медных сульфосолей с подобным «радикалом» пока известна всего лишь одна сульфосоле, ошибочно относившаяся к энаргиту и пересчитываемая на  $\text{Cu}_4(\text{As}, \text{Sb})_2\text{S}_5$  (табл. XII, ан. 34).

Аналогичный «радикал» имеет и формула, получающаяся при пересчете анализа «теннантита» с Кавказа (Магакьян, 1952). После исключения из него небольших количеств халькопирита (1,71%) и заметных примесей сфалерита (6,54%) анализ пересчитывается на  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$  (табл. X, ан. 153), и, по существу на этом основании, после дополнительных исследований можно было бы выделить новый минеральный вид, тем более, что анализ опубликован сравнительно недавно.

С известной натяжкой тот же «радикал» можно получить и при пересчете анализа «теннантита» Северной Каролины (ан. 154), который без Fe (1,42%) и Zn (2,53%) приводит к формуле  $(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{AsSbS}_5$ . Не исключено, что примеси Fe и Zn в этом случае связаны с вторичными продуктами, так как если их принять в виде сульфидов, анализ обнаруживает существенный недостаток серы. Примечательно в последней формуле и отношение  $\text{As} : \text{Sb} = 1 : 1$ .

Таким образом, принимая во внимание все сказанное, следует признать, что существование в природе мышьяковых и мышьяково-сурьмяных сульфосолей меди (и частично серебра) с «радикалом»  $\text{X}_2\text{S}_5^{4-}$  весьма вероятно и на это следует обратить особое внимание.

Совершенно неясны причины отнесения к блеклым рудам (тетраэдриту) минерала с Кутосан, Хоккайдо, Япония (Kinoshita, Takimoto, 1944). Его анализ (на. 155) невозможно пересчитать на блеклую руду. В то же время после вычитания  $\text{CuFeS}_2$ , FeS и SnS в пропорциях, близких к станину, остаток легко пересчитывается на  $\text{Cu}_6\text{X}_4\text{S}_9$  с  $\text{X} = \text{Sb}, \text{As}$  при  $\text{Sb} : \text{As} = 3 : 1$ . «Радикал»  $\text{X}_4\text{S}_9^{6-}$  относится ко второй группе менее вероятных, но достаточно обычных.

С этой точки зрения, представляется странной большая редкость сульфосолей меди с подобным радикалом. Вместе с тем известен анализ синнерита, пересчитывающийся на  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ . Кроме того на ту же формулу пересчитывается после исключения небольших примесей Fe и Pb анализ «теннантита» (биннита) из Бинненталя (ан. 156), подтверждающий не только существование подобного минерала, но и то, что он анализировался более чем на 100 лет раньше выделения синнерита в виде самостоятельного минерального вида Ф. Марумо и В. Новацким (Matsumoto, Nowacki, 1964).

Очевидно, так называемый «тетраэдрит» с Хоккайдо является на самом деле Sb-синнеритом с формулой  $\text{Cu}_6\text{Sb}_3\text{AsS}_9$  и поэтому заслуживает более тщательного дополнительного исследования. Существование подобного минерала представляется тем более возможным, что известен так называемый «фурнетит» (ан. 157), который при некоторой натяжке оказывается близким к формуле  $\text{Cu}_6(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_9$  при  $\text{Sb} : \text{As} = 2 : 1$  (1,8 : 1) — для этого следует допустить, что Pb (12%!) находится в виде примесей галенита, Fe и часть Cu — в виде вторичных продуктов. Однако если считать, что Pb входит в состав «фурнетита», получится формула  $\text{Cu}_6\text{Pb}[(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_5]_2$ , т. е. рассматриваемый фурнетит будет не аналогом Sb-синнерита, а редкой самостоятельной сульфосолю меди и свинца с широко распространенным «радикалом»  $\text{X}_2\text{S}_5^{4-}$  и отношением  $\text{Me}^+ : \text{Me}^{2+} = 6 : 1$  при  $\text{Sb} : \text{As} = 2 : 1$ .

Близок к Sb-синнериту и анализ «теннантита» из Сан Педро, Чили (ан. 158-С), отнесенный по сумме (97,7) к группе С. В нем не определялся нерастворимый остаток и не учитывалась возможность примеси карбонатного или окисного материала (2% Fe), что, несомненно, повысило бы его сумму. В то же время остальные компоненты при пересчете (после исключения 2% Fe как окисного или карбонатного) дают формулу  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_9$  по категории *a* при  $\text{Cu} \gg \text{Ag}$  и  $\text{Sb} : \text{As} = 2,31 : 1 \approx 7 : 3$ .

Особо следует рассмотреть и один из анализов «тетраэдрита», отнесенных по своей сумме к группе В (ан. 159-В). Анализ этот был выполнен П. П. Пилипенко и поэтому заслуживает большого доверия. В нем отмечается содержание в исходном материале Mg и Ca (1,88%!) в виде карбонатов (!), причем содержание  $\text{CO}_2$  не определялось. Сумма анализа без  $\text{CO}_2$  равна 98,84% и, очевидно, с поправкой на  $\text{CO}_2$  превысит 99% — установленный предел для группы А. Этот анализ отличается от блеклых руд значительно более высоким относительным содержанием серы. В то же время его можно пересчитать на формулу  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8^+\text{X}_2^{5+}\text{S}_9 =$

$= (\text{Cu}, \text{Ag})_4 + \text{Cu}_4^{2+} \text{X}_2^3 + \text{S}_9$ , где  $\text{X} = \text{Sb} + \text{As}$  с  $\text{Sb} : \text{As} = 2 : 1$  (2,14 : 1) после исключения  $\text{Fe}$  в виде  $\text{FeS}_2$ , а  $\text{Zn}$  и  $\text{Pb}$  — в виде  $\text{ZnS}$  и  $\text{PbS}$  соответственно. «Радикал»  $\text{X}_2\text{S}_9^{12-}$  относится ко второй группе менее вероятных, но достаточно обычных, и поэтому возможность существования подобного минерала заслуживает особого внимания, тем более, что на  $\text{Cu}_7\text{X}_2\text{S}_9$ , где  $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$ , пересчитываются и некоторые анализы «энаргитов» (всего удалось обнаружить 8 подобных анализов). Следует, конечно, и в этом случае иметь в виду возможность изоморфизма с  $\text{ZnS}$ , вычтенным при первом варианте пересчета. Если допустить  $\text{ZnS}$  в виде не механической примеси, а непосредственной составной части анализировавшегося минерала, то получится формула  $(\text{Cu}, \text{Ag})_8 + \text{ZnX}_2^5 + \text{S}_{10} = (\text{Cu}, \text{Ag})_4 + \text{Cu}_4^{2+} \cdot \text{ZnX}_2^3 + \text{S}_{10}$ . «Радикалы»  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{14-}$  или  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{10-}$  относятся по вероятности встречаемости к той же группе, что и  $\text{X}_2\text{S}_9^{12-}$ , хотя анализы, дающих при пересчете «радикал»  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{14-}$  или  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{10-}$ , меньше, чем с «радикалом»  $\text{X}_2\text{S}_9^{14-}$  ( $9A + 1B$  и  $13A + 1B + 3D$  соответственно). Поэтому нельзя отрицать и то, что этот минерал может иметь одну из указанных формул с «радикалом»  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{14-}$  или  $\text{X}_2\text{S}_{10}^{10-}$ . Однако ясно, что он не может быть «тетраэдритом», и на блеклые руды Алтая следует также обратить особое внимание, поскольку часть из них может представлять собой на самом деле новые минеральные виды.

Наконец, следует рассмотреть еще один анализ, находящийся по сумме компонентов на границе  $A$  и  $B$  (98,99%). Это анализ «тетраэдрита» из рудника Фортуна, Чили (табл. X, ан. 160- $B$ ). Без каких-либо натяжек он хорошо пересчитывается на формулу  $\text{Cu}_2 + (\text{Cu}, \text{Hg})_5^{2+} (\text{Sb}_2\text{S}_6)_2$ . «Радикал»  $\text{Sb}_2\text{S}_6^{6-}$  относится к первой группе основных радикалов, наиболее обычных для сульфосолей. Отношение  $\text{Me}^+ : \text{Me}^{2+}$ , равное 2 : 5, также, как было показано выше, достаточно характерно для сульфосолей. Поэтому представляется, что швацитом назван новый минеральный вид состава  $\text{Cu}^{2+} (\text{Cu}, \text{Hg})_5^{2+} (\text{Sb}_2\text{S}_6)_2$ , ошибочно принятый за разновидность блеклой руды. Особый интерес представляют дополнительное изучение рассматриваемого материала или попытки синтеза соответствующего соединения.

Примеры терминологической путаницы весьма многочисленны. Однако мы ограничимся приведенным и ссылкой на произвольное использование названия «энаргит» и некоторых других сульфосолей меди, суть которых видна из табл. XII. Сказанное поясняется также и результатами пересчетов, приведенных в табл. XI, XIII—XV. Более подробное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данной работы.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФОСОЛЕЙ

### ВВЕДЕНИЕ

Анализ данных по химическому составу природных минералов позволяет выявить повторяющиеся «радикалы» сульфосолей. Однако окончательное суждение о их характере и существовании может быть сделано лишь на основе результатов исследования кристаллохимической структуры отдельных соединений.

В настоящее время полностью расшифрована структура примерно  $\frac{1}{3}$  минеральных видов, выделяемых среди сульфосолей. Основная часть их представлена сульфосолями As и в меньшей степени Sb. Структурно изученные сульфосоли Вi пока единичны, что объясняется прежде всего большими трудностями, возникающими перед исследователем из-за близкой рассеивающей способности атомов Pb и Вi. Поэтому позиции Pb и Вi даже в изученных структурах висмутовых сульфосолей часто оказываются неразделенными. Тем не менее рассматривая висмутовые сульфосоли совместно с остальными сульфосолями, можно наметить общие черты их структуры, позволяющие глубже понять основные особенности химизма сульфосолей.

В кристаллохимическом подходе к сульфосолям четко выявляются две противоположные тенденции. Сторонники одной из них объединяют сульфосоли с остальными сульфидами, отождествляя их со сложными сульфидами. Исторически эта тенденция более ранняя и имеет до настоящего времени большое число приверженцев. Сторонники другой тенденции рассматривают специфические особенности сульфосолей, отличающие их от сульфидов, как простых, так и сложных, и стремятся выявить особенности их структуры, которые можно положить в основу удобного подхода и дальнейшей более дробной систематики. Рассмотрим обе тенденции в последовательном развитии.

Первая попытка структурной систематики сульфосолей и сопоставления их с сульфидами была предпринята В. Хофманном (Hofmann, 1933<sub>1,2</sub>, 1935<sub>1,2</sub>, 1938). Он показал, что в структурах герценбергита, таллита, вольфсбергита, висмутита, антимонита и миаргирита можно наметить участки, сходные со структурой галенита. Оставшиеся части структур в этом случае представляли цепи  $SbS_3$ -пирамид или медьсодержащие тетраэдры. Основой его подхода являлось представление о том, что сложные сульфиды (в том числе и сульфосоли) можно представить себе как состоящие из цепочек или колец  $PbS_6$ -октаэдров и тетраэдрических цепочек, содержащих катионы Cu или Fe. Он показал также, что параметр вдоль оси удлинения этих минералов колеблется в пределах 3,78—4,15Å. Последнее заключение легло в основу предложенной Л. Дж. Берри (Berry, 1943) систематики сульфидов и сульфосолей по параметрам их решетки.

Разрабатывая общие принципы систематики сульфидов и их аналогов, Дж. Дэна и др. (1950) взяли за основу отношение суммы атомов металлов и полуметаллов к атомам серы. Все сульфосоли рассматривались ими совместно с сульфидами и рассеивались среди последних.

В дальнейшем все более отчетливо стало проявляться стремление найти сходство между сульфидами и сульфосолями и единые принципы их систематики. Первой наиболее обстоятельной работой этого типа является статья В. Росс (Ross, 1957). В ней автор рассматривает сульфосоли в структурном отношении как производные простых сульфидов.

Следующим этапом развития подобного подхода к сульфосолям является обобщающая работа Е. Хелльнера (Hellner, 1958<sub>1</sub>). В ней автор предлагает систематизировать сульфосоли совместно с сульфидами, беря за основу предложенный им фактор  $f$ , равный доле заполненных октаэдрических и тетраэдрических пустот в структуре, рассматриваемой с позиций плотнейшей кубической или гексагональной упаковки. Сообразно с этим Е. Хелльнер вводит тетраэдрический ( $f_1^t$ ) и октаэдрический ( $f_1^o$ ) факторы, которые могут быть высчитаны по формулам, учитывающим число атомов определенной координации в элементарной ячейке:

$$f_1^t = \frac{\text{Cu}^t + \text{Fe}^t + \text{Ag}^t + \text{As}(\text{Sb})^t}{S}$$

и

$$f_1^o = \frac{\text{Fe}^o + \text{Pb}^o + \text{Ag}^o + \text{As}(\text{Sb}, \text{Bi})^o}{S}$$

В основу классификации положены следующие возможные случаи:

$$f_1^o = 0, \text{ т. е. } f_1^{\text{st}} = f_1^\Sigma = f_1^t, \quad (1)$$

$$f_1^t = 0, \text{ т. е. } f_1^{\text{st}} = f_1^\Sigma = f_1^o, \quad (2)$$

$$f_1^o > f_1^t, \text{ т. е. } f_1^{\text{st}} = f_1^o \quad (3a)$$

$$f_1^t > f_1^o, \text{ т. е. } f_1^{\text{st}} = f_1^t \quad (3b)$$

Кроме того им введено понятие так называемого структурного критерия (St. c.), определяющего долю структуры типа плотнейшей упаковки в структуре данного минерала. В простейшем случае

$$\text{St. c.} = \frac{\text{часть галенитового мотива в элементарной ячейке}}{\text{объем элементарной ячейки}}$$

Е. Хелльнер нашел, что для некоторых (немногих) сульфосолей фактор  $f_1^{\text{st}}$  находится в линейной зависимости от структурного критерия, хотя от этого имеется и достаточно много отклонений.

Многочисленные отклонения от принятой схемы отмечаются Е. Хелльнером и при систематическом рассмотрении всех известных к тому времени структурных данных для сульфидов и сульфосолей.

Недостаток подобного подхода к систематике сульфосолей очень быстро почувствовал Е. Хелльнер, который должен был допустить разделение сульфосолей по крайней мере на две группы: 1) со структурой типа PbS, 2) со структурой цепочечного строения типа Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Вогн, Hellner, 1960). Попытка свести реальную структуру сульфосоли к структуре PbS имеет и тот существенный недостаток, что искусственно внимание концентрируется на шестерной координации атомов металлов и полуметаллов и часто не принимаются во внимание другие соседние атомы или не выделяются атомы ближайшего окружения.

Формально-кристаллохимический подход к систематике сульфосолей совместно с сульфидами ярко проявлялся и во втором издании книги

Х. Штунца (1962). Он рассматривает один класс сульфидов, не выделяя в нем отдельно сульфосолей. Систематика этого класса строится на величинах отношений  $R : S$ , и сульфосоли разбрасываются по отдельным более дробным систематическим группам, объединяясь с теми или иными сульфидами. В четвертом же издании Х. Штунц (Strunz, 1966) хотя и рассматривает сульфосоли как сложные сульфиды, но отделяет их от последних.

В обзоре структур арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов Г. Б. Бокий (1964<sub>1,2</sub>) выделяет три соответствующих класса соединений: арсениды, сульфиды и арсеносульфиды, имея в виду, что каждый из них включает сурьмяные и висмутовые, а также селеновые и теллуrowые аналоги. Все сульфосоли Г. Б. Бокий рассматривает в классе арсеносульфидов, объединяя их с сульфурарсенидами и их аналогами типа арсениопирита ( $FeAsS$ ), гудмундита ( $FeSbS$ ) и т. п. сульфидами  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$  и их аналогами. Поэтому нет ничего удивительного, что несколько раньше Г. Б. Бокий с соавторами, говоря о сульфосолях как части «арсеносульфидов», приходит к пессимистическому выводу, что термин «сульфосоли» к ним «не применим, так как в их структурах не обнаружен радикал, соответствующий радикалу кислородных кислот» (Бокий и др., 1964, стр. 156). Хотя тут же приходится упоминать об «исключениях», имеющих изолированные комплексные ионы ( $As^*S_3$ ) и ( $As^*S_4$ ) (знак  $As^*$  показывает, что в качестве полуметалла могут выступать не только  $As$ , но также  $Sb$  и  $Bi$ ). Говоря о них, те же авторы пишут: «Только эти соединения мы вправе называть сульфосолями» (там же). Такой вывод вряд ли может вызвать сомнения, так как раньше никому не приходило в голову называть сульфосолями арсениопирит, гудмундит, кобальтин, халькопирит и сульфиды  $As$ ,  $S$  и  $Bi$ , отнесенные Г. Б. Бокием к арсеносульфидам. А. С. Поваренных (Powarennych, 1963; Поваренных, 1966) также рассматривает сульфосоли совместно с сульфидами, беря за основу классификации не отношение  $Me : X$  ( $R : X$ ), считая такой подход чересчур формальным, а кристаллохимический тип структуры. На этой основе он выделяет отдельные классы с координационной, каркасной, субкоординационной, кольцевой, островной, цепочечной и слоистой структурой. В большинстве из них выделяются два отдела: А) простых и Б) сложных сульфидов и селенидов. При этом сульфосоли попадают именно в последние отделы. Порядок рассмотрения отдельных групп в систематике определяется разностью электроотрицательностей элементов, входящих в состав минерала.

Вместе с тем описывая отдельные структуры, А. С. Поваренных (1966, стр. 113) вынужден отмечать, что в ряде сложных сульфидов, являющихся сульфосолями, присутствуют тиорадикалы, например пирамидальные группы  $AsS_3$  и  $SbS_3$  в прустите и пираргирите. Более того, он пишет: «Поскольку  $Sb$  и  $Bi$  трехвалентные, их связи с  $S$  (при тройной координации) оказываются в сложных сульфидах значительно прочнее соответствующих связей  $Cu-S$ ,  $Ag-S$  и  $Pb-S$ ; поэтому только при существенном количественном перевесе  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Pb$  и других атомов они способны «заглушить» в сложной структуре мотив, создаваемый  $Sb$  и  $Bi$ » (Поваренных, 1966, стр. 115).

Таким образом, объединяя сульфосоли с сульфидами, А. С. Поваренных отдает себе отчет в весьма существенных различиях в структурах тех и других, сохраняя их совместно в систематике скорее всего по формально-кристаллохимическим традициям.

Приведенные сведения показывают, что даже сторонники тенденции рассмотрения сульфосолей совместно с сульфидами вынуждены под давлением фактов делать массу оговорок и существенно видоизменять свой подход к систематике сульфосолей.

Различия между сульфидами и сульфосолями (тиосолями) наиболее четко впервые были сформулированы Д. П. Григорьевым (1965<sub>1</sub>). Сравнивая те и другие, он показал специфическую роль радикала в сульфосолях. В связи с этим Д. П. Григорьев писал: «сульфиды и сульфосоли (тиосоли) различаются тем, что «строительными единицами» в первых служат атомы серы с ее свойствами, во вторых — радикалы с особыми — коллективными, а не одной серы, свойствами. Если сульфиды химически представляются аналогами окислов, как, например, сульфид меди (халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и оксид (окисел) меди (куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), то сульфосоли (тиосоли) будут аналогами окисолей, как, например, тиоарсенат меди энаргит —  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  и (окси) арсенат меди, основной оливинит —  $\text{Cu}_2(\text{OH})[\text{AsO}_4]$ » (стр. 50).

В то же время появилась обзорная работа Л. Дж. Берри (Berry, 1965), в которой автор, сопоставляя расстояния металл — сера и полуметалл — сера в расшифрованных структурах сульфосолей, показывает, что по кристаллохимическим особенностям сульфосоли достаточно четко отличаются от сульфидов. В структурах сульфосолей As, Sb и в меньшей степени Bi отчетливо выделяются пирамидальные или тетраэдрические комплексные группы, способные в некоторых из них давать полимерные радикалы. Касаясь своей более ранней классификации (Berry, 1943), основанной на величинах параметров ячейки, Л. Дж. Берри отмечает несовершенство такого подхода. Примером этого является галенобисмутит и бертьерит, имеющие аналогичные формулы и близкие параметры ячейки, но не являющиеся изоструктурными. В то же время он подчеркивает изоструктурность прустита и пираргирита, теннантита и тетраэдрита, халькостибита и эмплектита.

Особый интерес в связи с рассматриваемым вопросом представляют работы, в которых новейшими методами доказывается существование сульфосольных радикалов, и те, в которых кристаллохимические отношения разбираются с позиций образования устойчивых 18-электронных внешних орбит у атомов металлов за счет донорно-акцепторной связи, при которой в качестве доноров выступают анионы  $\text{S}^{2-}$ ,  $[\text{S}_2]^{2-}$ ,  $[\text{AsS}]^{3-}$  и сульфосольные радикалы.

Подход к сульфосолям с позиции образования устойчивых электронных оболочек атомов наиболее успешно развивается у нас Д. П. Григорьевым (1965<sub>1,2</sub>, 1966; Grigoriev, 1969). Он отражен в работе Н. В. Белова и Е. А. Победимской (1966), не только обративших особое внимание на существование в структурах миаргирита, бертьерита и лаутита островного  $[\text{Sb}_2\text{S}_4]^{2-}$  и цепочечных  $[\text{Sb}_4\text{S}_2]_\infty^-$  и  $[\text{AsS}_2]_\infty^{2-}$  радикалов, но и объяснивших их появление с указанных позиций.

Анализируя возможные валентные состояния атомов полуметаллов в соединениях с серой, Д. П. Григорьев не только дал четкое определение понятия сульфосоли, но и показал место сульфосолей среди других, близких по химическому составу соединений, одним из первых наметив структурную классификацию сульфосолей, базирующуюся на типе радикала.

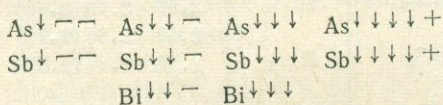
В настоящее время самостоятельность радикальных комплексов в сульфосолях, в основе которых лежат зонтичные ( $\text{XS}_3$ ) или тетраэдрические ( $\text{XS}_4$ ) группы, способные давать более сложные островные, цепочечные, ленточные, слоистые и даже каркасные радикалы, подтверждается не только определением межатомных расстояний при рентгеноструктурном анализе (см., например, Le Bihan, 1962; Berry, 1965; Makovický, 1968; Nowački, 1967<sub>2</sub>, 1969), но и путем изучения спектров ядерного квадрупольного резонанса (Сафин, Пеньков, 1962; Пеньков, Сафин, 1963, 1964<sub>1,2</sub>, 1965, 1966<sub>1-3</sub>; Ненашева и др., 1968; Пеньков и др., 1968) и эффекта Мессбауэра (Марфунин, Мкртчян, 1967).

Наиболее значительный вклад в рентгеноструктурное изучение сульфосолей (табл. XVI) сделан В. Новацким и его школой, расшифровавшими структуру более двадцати сульфосолей и работающими над вопросами систематики рассматриваемых минералов (Nowański, 1967<sub>2</sub>, 1969).

Ниже рассмотрены наиболее существенные особенности химизма сульфосолей с кристаллохимических позиций, прежде всего характеристика валентных состояний полуметаллов, строение и формулы сульфосольных радикалов, возможности изоморфных замещений.

### О ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЯХ АТОМОВ ПОЛУМЕТАЛЛОВ

Анализируя пути образования устойчивых электронных оболочек атомов полуметаллов, Д. П. Григорьев (1965<sub>2</sub>) приходит к выводу, что для них существуют следующие основные валентные состояния:



Первое из них характерно для соединений типа сульфарсенидов и сульфантимонидов —  $\text{Fe}[\text{AsS}]$ ,  $\text{Fe}[\text{SbS}]$ ,  $\text{Co}[\text{AsS}]$ , второе — для арсенидов, антимонидов, висмутидов —  $\text{Fe}[\text{As}_2]$ ,  $\text{Ni}[\text{As}_2]$ ,  $\text{Co}_4[\text{As}_{4-x}]_3$ , третье — для самородных элементов и сульфосолей с радикалами, в основе которых лежат зонтичные группы  $\text{XS}_3^{3-}$ , четвертое — для сульфосолей с тетраэдрическими радикалами типа  $\text{XS}_4^{3-}$  —  $\text{Cu}_3[\text{AsS}_4]$ ,  $\text{Cu}_3[\text{SbS}_4]$  и т. п.

Таким образом, в сульфосолях Д. П. Григорьев рассматривает два случая валентного состояния атомов полуметаллов: трехвалентно-ковалентное ( $\text{X}^{\downarrow\downarrow}$ ) и формально пятивалентное ( $\text{X}^{\downarrow\downarrow\downarrow+}$ ). Первое типично для всех трех полуметаллов, второе — прежде всего для As, в меньшей степени для Sb и не характерно для Bi. Именно подобным валентным состоянием объясняется тройная координация атомов полуметаллов в случае их формально трехвалентного состояния ( $\text{X}^{\downarrow\downarrow}$ ) и тетраэдрическая координация в случае их формально пятивалентного состояния.

Изложенное отражается не только в разделении структур сульфосолей на два класса — с группами типа  $\text{XS}_3$  и  $\text{XS}_4$  соответственно, но и в распределении анализов природных минералов на шкале «радикалов», когда у мышьяковых минералов и отчасти сурьмяных выявляются максимумы в тех частях гистограмм, которые отвечают «радикалу»  $\text{X}_2\text{S}_8$ . Таким образом, сделанные выше заключения о различном валентном состоянии полуметаллов, основанные на рассмотрении химических анализов сульфосолей, находят кристаллохимическое подтверждение.

### РАДИКАЛЫ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Сопоставление межатомных расстояний  $\text{X—S}$  и  $\text{Me—S}$  в сульфосолях, близких по химическому составу и типу структуры (табл. 11), позволяет видеть, что расстояния  $\text{Me—S}$  существенно превышают расстояния  $\text{X—S}$  лишь в мышьяковых сульфосолях. В то же время при переходе к сурьмяным и висмутовым сульфосолям они становятся близкими, или расстояния  $\text{Me—S}$  оказываются даже короче расстояний  $\text{X—S}$ . Поэтому, строго говоря, четкие радикалы можно выделить лишь в мышьяковых сульфосолях. Однако аналогичные мотивы можно проследить как в сурьмяных, так и висмутовых сульфосолях, что позволяет все рассматриваемые сульфосоли изучать на единой основе.

В зависимости от валентного состояния полуметалла в сульфосолях появляются два типа основной структурной единицы. Так, при пяти-

Таблица 11

Сравнение расстояний X—S, где X=As, Sb, Bi; и Me—S в различных сульфосолях

Минерал	Формула	Структурный тип*	Расстояние X—S	Среднее расстояние Me—S (Me)
1	2	3	4	5
Прустит	$Ag_3AsS_3$	II. $a_1$	2,25 <sub>4</sub>	2,44 (Ag)
Пираргирит	$Ag_3SbS_3$	II. $a_1$	2,46 <sub>3</sub>	2,44 (Ag)
Ксантоконит	$Ag_3AsS_3$	II. $a_1$	2,23—2,27 (2,25)**	2,55 (Ag)
Пиростильпнит	$Ag_3SbS_3$	II. $a_1$	2,40—2,49 (2,46)	2,53 (Ag)
Зелигманнит	$CuPbAsS_3$	II. $a_1$	2,16—2,36 (2,29)	2,38 (Cu)
Бурнонит	$CuPbSbS_3$	II. $a_1$	2,37—2,77 (?) (2,50?)	3,10 (Pb)
			2,53—2,70 (2,66)	2,44 (Cu)
Айкинит	$CuPbBiS_3$	II. $a_1$	2,69—2,86 (2,75)	3,14 (Pb)
			2,84—2,87 (2,85)	2,33 (Cu)
Дюфренуазит	$Pb_2As_2S_5$	III. $a_2$	2,30—2,51 (2,33)	3,08 (Pb)
			2,17—2,27 (2,23)	
			2,16—2,41 (2,27)	
			2,35—2,46 (2,27)	
			2,20—2,36 (2,31)	
			2,36—2,53 (2,45)	
			2,27—2,41 (2,35)	
Козалит	$Pb_2Bi_2S_5$	III. $a_3$	2,62—2,83 (2,76)	3,00 (Pb)
			2,64—2,74 (2,71)	
			2,62—2,85 (2,77)	
			2,54—2,66 (2,62)	
Смитит	$AgAsS_2$	IV. $a_1$	2,21—2,36 (2,30)	2,63 (Ag)
			2,24—2,31 (2,23)	
			2,23—2,32 (2,23)	
Миаргирит	$AgSbS_2$	IV. $a_3$	2,53—2,53 (2,56)	2,44 (Ag)
			2,48—2,54 (2,50 <sub>3</sub> )	
Халькостибит	$CuSbS_2$	IV. $a_3$	2,44—2,57 (2,53)	2,30 (Cu)
Эмплектит	$CuBiS_2$	IV. $a_3$	2,55—2,66 (2,62)	2,34 (Cu)
Склероклаз	$PbAs_2S_4$	IV. $a_3$	2,14—2,56 (2,42)	3,19 (Pb)
			2,36—2,59 (2,51)	
Бертьерит	$FeSb_2S_4$	IV. $a_3$	2,42—2,49 (2,46)	2,55 (Fe)
			2,45—2,49 (2,47)	
Галенобисмутит	$PbBi_2S_4$	IV. $a_4$	2,78—2,79 (2,78 <sub>3</sub> )	3,08 (Pb)

\* Характеристика каждого из структурных типов дается ниже (стр. 115).

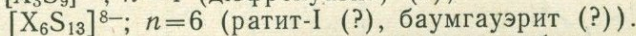
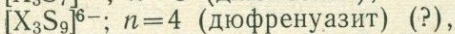
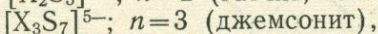
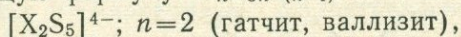
\*\* В скобках указана средняя величина.

валентном полуметалле в качестве таковой выступают тетраэдрические группы  $XS_4$ , в случае же трехвалентного полуметалла — пирамидальные группы  $XS_3$ . В зависимости от этого Д. П. Григорьев (1966) предложил делить сульфосоли на два класса. К первому он отнес соединения с пирамидальными радикалами типа тиомышьяковистых и т. п. солей, ко второму — с тетраэдрическими радикалами типа тиомышьяковых и т. п. солей. В свою очередь эти классы, прежде всего наиболее много-

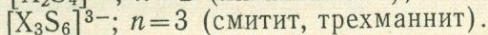
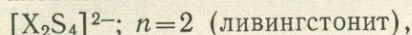
численный из них — первый, делятся на более дробные систематические единицы в зависимости от строения радикала.

Пирамидальные (или тетраэдрические) группы могут объединяться с помощью общих атомов серы, давая конденсированные радикалы (рис. 15). При этом отношение числа атомов серы к числу атомов полуметаллов по мере усиления степени конденсации уменьшается. Так, например, если в структуре сульфосоли имеются только единичные пирамидальные (зонтичные)  $XS_3$ -радикалы, отношение  $S:X=3$ . Объединение двух таких пирамидальных групп с помощью атомов серы приведет к радикалу  $X_2S_5$  с отношением  $S:X=2,5$ , а трех групп — к радикалу  $X_3S_7$  с отношением  $S:X=2$ , (3) и т. д.

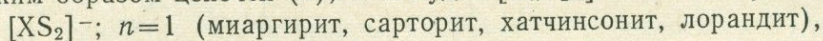
Островные (конечные) радикалы, в которых соседние пирамидальные группы связаны одним атомом серы, будут иметь, таким образом, общую формулу:  $X_nS_{3n-(n-1)}$ . Из них в настоящее время установлены:



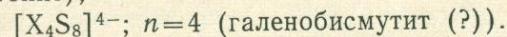
Другим типом конденсации является образование кольцевых радикалов, в которых пирамидальные  $XS_3$ -группы связаны общими атомами S. Общая формула таких радикалов  $X_nS_{3n-n}$ . Из них в настоящее время установлены:



Все цепочечные (бесконечные) радикалы в основе имеют линейные (прямые или винтовые) цепочки  $[XS_2]^-$ , в которых зонтичные группы связаны через общую серу. Эти цепочки могут связываться в ленты посредством более слабых донорно-акцепторных связей. Формула радикала при этом будет кратной  $[XS_2]^-$  и определяется числом связанных таким образом цепочек ( $n$ ), т. е. будет  $[X_nS_{2n}]^{n-}$ . Из них установлены:



$[X_2S_4]^{2-}; n=2$  (халькостибит, эмплектит, бертьерит, сарторит, ливингстонит),



Из слоистых радикалов пока известны только два:  $\langle [Sb_2S_6]^{4-}S_2 \rangle$  в ливингстоните и  $\langle [X_5S_9]^{4-} \rangle$  в хатчинсоните.

Возможность конденсации тетраэдрических групп достаточно не доказана, хотя и допускается (Nowacki, 1969).

В большинстве изученных сульфосолей имеются радикалы лишь одного типа. Наряду с этим известны сульфосоли, в структурах которых выделяются несколько разнотипных радикальных мотивов. Это характерно для дюфренуазита (острова типа  $[XS_3]^{3-}$ ,  $[X_3S_7]^{5-}$  и  $[X_4S_9]^{6-}$ ), сарторита (цепочки  $[XS_2]^-$  и  $[X_2S_4]^{2-}$ ), бертьерита (цепочки  $[X_2S_4]^{2-}$  двух типов), ливингстонита (цепочки  $[X_2S_4]^{2-}$  и слои  $\langle [X_4S_6]S_2 \rangle^{2-}$ ), хатчинсонита (слои  $[X_3S_9]^{4-}$  и цепочки  $[X_2S_4]^{2-}$ ). В этом случае формула сульфосоли приобретает более сложный вид, так как в ней должны быть отражены все имеющиеся в структуре радикалы, например, для ливингстонита  $\langle Hg_2[Sb_2S_4]_2 \rangle \langle [Sb_4S_6]S_2 \rangle$  вместо  $HgSb_4S_8$ .

Наконец, в сульфосолях, помимо радикалов описанного типа, в качестве электроотрицательных частиц могут выступать дополнительные атомы серы. Они установлены в структурах теннантита и тетраэдрита и могут допускаться не только для всех сульфосолей с отношением  $S:X$  выше 3 или 4, но и для сульфосолей с более низкой величиной этого отношения.

Таким образом, отношение атомов S к суммарному числу атомов As+Sb+Bi в формуле сульфосоли, обозначаемое В. Новацким симво-

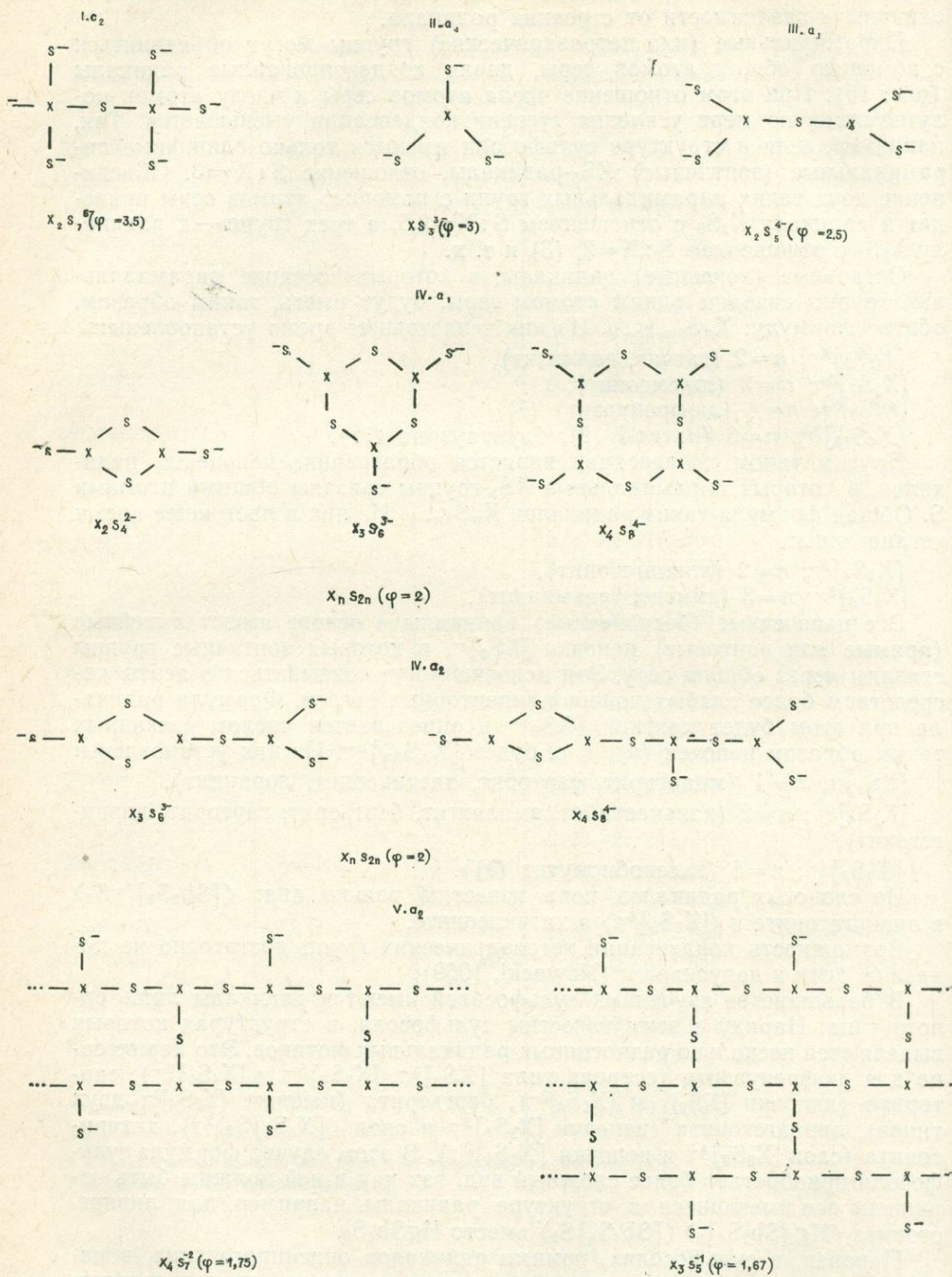


Рис. 15. Схематическое изображение некоторых радикалов сульфосолей  
 $X - As, Sb, Bi; S=S, Se, (Te?)$ ;  $\varphi=S: X$  (Nowacki, 1969)

лом  $\varphi$ , является важнейшей структурной характеристикой сульфосолей, прежде всего сульфосолевого радикала.

В зависимости от величины фактора  $\varphi$  В. Новацкий разделяет структуры сульфосолей на шесть главных структурных типов. Они в свою очередь подразделяются более подробно по основному структурному мотиву:

I. а)  $\varphi > 4$

а<sub>1</sub>) изолированные (или связанные)  $XS_3$ -пирамиды с дополнительными атомами S (?),

а<sub>2</sub>) изолированные (или связанные)  $XS_4$ -тетраэдры с дополнительными атомами S (?).

I. б)  $\varphi > 4$

б<sub>1</sub>) изолированные (или связанные)  $XS_3$ -пирамиды с дополнительными атомами S (стефанит<sup>1</sup>  $Ag_5SbS_4$ ),

б<sub>2</sub>) изолированные  $XS_4$ -тетраэдры (энардит  $Cu_3AsS_4$ , люционит  $Cu_3AsS_4$ ),

б<sub>3</sub>) связанные  $XS_4$ -тетраэдры с дополнительными атомами S, например  $X_2S_7 + S = X_2S_8$  (?).

I. в)  $3 < \varphi < 4$

в<sub>1</sub>) изолированные (или связанные)  $XS_3$ -пирамиды с дополнительными атомами S (изолированные пирамиды: теннантит  $Cu_{12}As_4S_{13}$ , иорданит  $Pb_{26}As_{14}S_{46}$ (?), тетраэдрит  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ),

в<sub>2</sub>) связанные  $XS_4$ -тетраэдры, например  $X_2S_7$  (возможно, с дополнительными атомами S, например  $X_3S_9 + S = X_3S_{10}$ ) (?).

II.  $\varphi = 3$

а<sub>1</sub>) изолированные  $XS_3$ -пирамиды (айкинит  $CuPbBiS_3$ , бурнонит  $CuPbSbS_3$ , фрейеслебенит  $AgPbSbS_3$ , маррит  $AgPbAsS_3$ , новацкиит  $Cu_6Zn_3As_4S_{12}$ , прустит  $Ag_3AsS_3$ , пираргирит  $Ag_3SbS_3$ , зелигманнит  $CuPbAsS_3$ , ксантоконит  $Ag_3AsS_3$ ),

а<sub>2</sub>) связанные  $XS_3$ -пирамиды с дополнительными атомами S, например  $X_2S_5 + S = X_2S_6$ ,

а<sub>3</sub>) связанные  $XS_4$ -тетраэдры, например  $X_3S_9$  (возможно, III. а<sub>2</sub> с дополнительными атомами S, например  $X_2S_5 + S = X_2S_6$  (?)).

III.  $2 < \varphi < 3$

а<sub>1</sub>) конечные группы  $X_yS_z$  связанных  $XS_3$ -пирамид, возможно, с дополнительными атомами S (баумгауэрит-I,  $Ag_{0,6}Pb_{11,6}As_{15,7}S_{36}$ , гатчит  $AgTlPbAs_2S_5$ , джемсонит  $FePb_4Sb_6S_{14}$ , ратит-I  $(Pb, Tl)_3(As, Ag)As_4S_{10}$ , валлизит  $CuTlPbAs_2S_5$ ),

а<sub>2</sub>) конечные группы  $X_yS_z$  связанных  $XS_3$ -пирамид, наряду с изолированными  $XS_3$ -пирамидами, возможно, с дополнительными атомами S (дюфренуазит  $Pb_2As_2S_5$ ),

а<sub>3</sub>) конечные (короткие) цепочки или спирали (или конечные кольца) связанных  $XS_3$ -пирамид с дополнительными атомами S (козалит  $Pb_2Bi_2S_5$ ),

а<sub>4</sub>) конечные группы  $X_yS_z$  связанных  $XS_4$ -тетраэдров, например,  $X_2S_5$  (возможно, IV. а<sub>4</sub> с дополнительными атомами S) (?).

IV.  $\varphi = 2$

а<sub>1</sub>) кольца связанных  $XS_3$ -пирамид (двойные: ливингстонит  $HgSb_4S_8$ , тройные: смитит  $AgAsS_2$  и трехманнит  $AgAsS_2$ ),

а<sub>2</sub>) конечные группы связанных  $XS_3$ -пирамид (возможно, с дополнительными атомами S) (?),

а<sub>3</sub>) бесконечные цепочки или спирали  $(XS_2)_\infty$  связанных  $XS_3$ -пирамид (бертьерит  $FeSb_2S_4$ , эмплектит  $CuBiS_2$ , ливингстонит  $HgSb_4S_8$ , лоран-

<sup>1</sup> Ссылки на литературный источник, в котором приводится описание структур соответствующих минералов, даны в табл. XVI.

Таблица 12

Связь между фактором  $\varphi$  и структурным типом сульфосолей (Nowacki, 1969)

Минерал	Формула	$\varphi$	Структурный тип
1	2	3	4
I. $\varphi > 3$			
b) $\varphi = 4$			
Люционит	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	4,0	I. b <sub>2</sub>
Стефанит	$\text{Ag}_5\text{SbS}_4$		I. b <sub>1</sub>
Стибиолуционит	$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$		I. b <sub>2</sub>
Стибиозенаргит	$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$		I. b <sub>2</sub>
Сильванит	$\text{Cu}_3(\text{As}, \text{V})\text{S}_4$		I. b <sub>2</sub>
Энаргит	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$		I. b <sub>2</sub>
c) $3 < \varphi < 4$			
Грейтонит	$\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$	3,7 <sub>5</sub>	I. c <sub>1</sub>
Менегинит	$\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$	3,4 <sub>3</sub>	I. c <sub>1</sub>
Иорданит	$\text{Pb}_{13}\text{As}_7\text{S}_{23}$ (?)	3,2 <sub>9</sub>	I. c <sub>1</sub>
	$\text{Pb}_{28-x}\text{As}_{12}\text{S}_{46-x}$		
Теннантит	$(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	3,2 <sub>5</sub>	I. c <sub>1</sub>
Тетраэдрит	$(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	3,2 <sub>5</sub>	I. c <sub>1</sub>
II. $\varphi = 3$			
Зелигманнит	$\text{CuPbAsS}_3$	3,0	II. a <sub>1</sub>
Ксантоконит	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Маррит	$\text{AgPbAsS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Новацкиит	$\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$		II. a <sub>1</sub>
Прустит	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Бурнонит	$\text{CuPbSbS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Пираргирит	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Пиростильпнит	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Фрейеслебенит	$\text{AgPbSbS}_3$		II. a <sub>1</sub>
Айкинит	$\text{CuPbBiS}_3$		II. a <sub>1</sub>
III. $2 < \varphi < 3$			
Козалит	$\text{CuPb}_7\text{Bi}_9\text{S}_{22}$ (?)	2,7 <sub>5</sub> (?)	III. a <sub>3</sub>
Валлизит	$\text{CuTlAs}_2\text{S}_5$	2,5	III. a <sub>1</sub>
Гатчит	$\text{AgTlPbAs}_2\text{S}_5$	2,5	III. a <sub>1</sub>
Дюфренуазит	$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$	2,5	III. a <sub>2</sub>
Ратит-I	$(\text{Pb}, \text{Tl})_3(\text{As}, \text{Ag})\text{As}_4\text{S}_{10}$	2,5	III. a <sub>1</sub>
Джемсонит	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$	2,3 <sub>3</sub>	III. a <sub>1</sub>
Баумгауэрит-I	$\text{Pb}_{12}\text{As}_{16}\text{S}_{36}$	2,5 <sub>5</sub>	III. a <sub>1</sub>
IV. $\varphi = 2$			
Лорандит	$\text{TlAsS}_2$	2,0	IV. a <sub>3</sub>
Склероклаз-I	$(\text{Pb}, \text{Tl})\text{As}_2\text{S}_4$		IV. a <sub>3</sub>
Смитит	$\text{AgAsS}_2$		IV. a <sub>1</sub>
Трехманнит	$\text{AgAsS}_2$		IV. a <sub>1</sub>
Бертьерит	$\text{FeSb}_2\text{S}_4$		IV. a <sub>3</sub>

Таблица 12 (окончание)

Минерал	Формула	$\varphi$	Структурный тип
IV. $\varphi=2$			
Ливингстонит	$\text{HgSb}_4\text{S}_8$		IV. $a_1$
Миаргирит	$\text{AgSbS}_2$		IV. $a_3$
Халькостибит	$\text{CuSbS}_2$		IV. $a_3$
Галенобисмутит	$\text{PbBi}_2\text{S}_4$		IV. $a_4$ , VI
Эмплектит	$\text{CuBiS}_2$		IV. $a_3$
V. $1 < \varphi < 2$			
Хатчинсонит	$(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$	1,8	V. $a_3$
Аурипигмент	$\text{As}_2\text{S}_3$	1,5	V. $a_3$
Антимонит	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	1,5	V. $a_2$
Висмутин	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	1,5	V. $a_2$
VI. $\varphi=1$			
Лаутит	$\text{CuAsS}$	1,0	VI

Примечание. Исключены сульфосоли, для которых не расшифрована структура, а также сульфарсениды.

дит  $\text{TlAsS}_2$ , миаргирит  $\text{AgSbS}_2$ , склероклаз  $\text{PbAs}_2\text{S}_4$ , халькостибит  $\text{CuSbS}_2$ ,

$a_4$ ) бесконечные цепочки или спирали  $\text{X}_y\text{S}_z$  связанных  $\text{XS}_3$ -пирамид с дополнительными атомами S (галенобисмутит  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ ),

$a_5$ ) связанные  $\text{XS}_4$ -тетраэдры (все  $\text{AB}_2$ -структурные типы) (?).

V.  $1 < \varphi < 2$

$a_1$ ) конечные группы связанных  $\text{XS}_3$ -пирамид (возможно, с дополнительными атомами S) (?),

$a_2$ ) бесконечные двойные, тройные и т. д. цепочки (ленты) связанных  $\text{XS}_3$ -пирамид (возможно, с дополнительными атомами S) или «подвешенных» конечных «строительных» групп ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ),

$a_3$ ) бесконечные сетки связанных  $\text{XS}_3$ -пирамид (возможно, с дополнительными атомами S) или «подвешенных» конечных «строительных» групп (аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $3\text{M}_{13}$  — тип сетки; хатчинсонит  $(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$ , спирали  $\text{As}_4\text{S}_8$ , связанные посредством  $\text{As}^{\text{III}}$  со слоями  $\text{As}_3\text{S}_5$ ;  $\text{As}^{\text{III}}$ , связанные с конечными  $\text{As}_2\text{S}_5$ -группами;  $\text{As}_3\text{S}_4\text{SAs}_2\text{S}_4 = \text{As}_5\text{S}_9$ ).

VI.  $\varphi=1$

$\text{XS}_3$ -пирамиды или  $\text{XS}_4$ -тетраэдры невозможны; имеются (X—Me)- и (X—X)-связи (например, спиральные цепочки  $\text{BiS}$  в галенобисмутите или  $\text{BiS}_2$ -цепочки с дополнительными атомами S;  $\text{BiS} + \text{S} = \text{BiS}_2$ ; лаутит  $\text{CuAsS}$ )<sup>1</sup>.

Связи между фактором  $\varphi$  и типом структуры сульфосоли особенно наглядно выступают при расположении сульфосолей в последовательности, отвечающей уменьшению величины  $\varphi$  (табл. 12).

<sup>1</sup> К шестому типу, имеющему  $\varphi=1$ , В. Новацкий относит и такие минералы, как арсенирит, герсдорфит, ульманит и т. д., которые нами среди сульфосолей не рассматриваются, а относятся к сульфарсенидам.

## КООРДИНАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АТОМОВ В СУЛЬФОСОЛЯХ И ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ

В настоящее время при рассмотрении особенностей химизма сульфосолей считается возможным широкое изоморфное замещение различных элементов типа  $Pb \rightleftharpoons 2(Cu, Ag)$ ;  $Cu \rightleftharpoons Ag$ ;  $Cu, Ag \rightleftharpoons Tl$ ;  $Tl \rightleftharpoons Pb$  (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960). А. С. Поваренных (1966) для сульфидов в целом приводит следующие изоморфные ряды: «Изовалентные: 1. Cu, Ag, Tl; 2. Ag, Cu; 3. Zn, Fe, Mn, Cd, Hg; 4. Fe, Co, Ni, Cu; 5. Pd, Pt, Ni; 6. Ru, Os; 7. As, Sb, Bi; 8. Ge, Sn; 9. Mo, W, Re; 10. As, V. Гетеровалентные: 11.  $Cu^I, Cu^{II}$ ; 12. Zn, Ga, In, Tl; 13. Cd, Zn; 14.  $Fe^{II}, Fe^{III}$ ; 15.  $Ni^{II}, Ni^{III}$ » (стр. 117). Из них 1, 3, 4, 11, 12 полностью или частично относятся и к сульфосолям.

К сожалению, до сих пор не разбираются общие вопросы возможности изоморфных замещений между отдельными катионами в сульфосолях с использованием химических и кристаллохимических данных. Их анализ, приведенный выше, показывает, что не следует делать вывод об изоморфизме только на основании содержания в минерале примесей какого-либо элемента. Более того, было показано, что во многих случаях вместо непрерывных изоморфных рядов намечаются области ограниченных твердых растворов и даже целочисленные отношения между элементами, свидетельствующие скорее об образовании более сложных самостоятельных соединений (или упорядоченных твердых растворов).

Из элементов, играющих наиболее существенную роль в качестве катионов в мышьяковых, сурьмяных и висмутовых сульфосолях, обстоятельно рассмотрены лишь Cu и Ag (Поваренных, 1967). Сопоставляя кристаллохимические характеристики Cu и Ag, А. С. Поваренных показал, что границы изоморфного замещения между ними определяются прежде всего координационным числом. Это связано с тем, что различия межатомных расстояний Cu—S и Ag—S особенно велики при низкой координации и достигают при к. ч. = 2 и 3 соответственно 14 и 12%; при к. ч. = 4 эта разница составляет около 10%. Этим А. С. Поваренных объясняет появление двойных соединений при низкой координации Ag и Cu, например, штроейерита  $AgCuS_2$ , ялпайта  $Ag_3CuS_2$ , макинстрита  $Ag_6Cu_4S_5$ . При тетраэдрической координации в блеклых рудах замещение Cu на Ag может достигать 20%.

Для решения вопросов о возможности изоморфного замещения одних атомов другими первостепенное значение имеют такие характеристики, как величины электроотрицательности элементов, их радиусы (табл. 13), координационные числа, соответствующие межатомные расстояния (табл. 14), углы валентных связей (табл. 15).

Приведем краткую характеристику с этих позиций основных элементов, входящих в состав сульфосолей, рассматривая их в порядке, отвечающем повышению координационного числа.

**Серебро** характеризуется электроотрицательностью, равной 1,9, т. е. такой же, как  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ , Bi, что соответствует степени ионности связи Ag—S около 10%. По величине ковалентного радиуса (1,52) серебро резко отличается от Cu ( $R=1,35$ ), довольно близко к Tl ( $R=1,45$ ) и особенно к Hg ( $R=1,48$ ). Еще больше различия между ионными радиусами Ag и Cu.

В сульфосолях для Ag наиболее обычны к. ч., равные 2 и 3, реже 4. Валентные углы для связей S—Ag—S при к. ч. 3 и 4 очень близки к таковым для связей S—Cu—S.

**Медь** по электроотрицательности и степени ионности связи Cu—S аналогична серебру, хотя для  $Cu^{2+}$  степень ионности связи несколько возрастает. По величине ковалентного радиуса (1,35) медь ближе всего к Zn ( $R=1,31$ ), близки также и металлические радиусы у Cu и Zn и особенно у Cu, Fe и Mn.

Таблица 13

Кристаллохимические данные об основных атомах, входящих в состав мышьяковых, сурьмяных и висмутовых сульфосолей (Nowacki, 1969)

Электроотрицательность ( $X$ )

Cu <sup>+</sup>	1,9	Zn	1,6	Fe <sup>2+</sup>	1,8	Tl <sup>+</sup>	1,5	As	2,0	S	2,5
Cu <sup>2+</sup>	2,0	Hg <sup>+</sup>	1,8	Fe <sup>3+</sup>	1,9	Tl <sup>3+</sup>	1,9	Sb <sup>3+</sup>	1,8	Se	2,4
Ag	1,9	Hg <sup>2+</sup>	1,9	Mn <sup>2+</sup>	1,4	Pb <sup>2+</sup>	1,6	Sb <sup>5+</sup>	2,1	Te	2,1
				Mn <sup>3+</sup>	1,5			Bi	1,9		

Радиус ( $R$ )

Радиусы в металлическом состоянии ( $B$  — валентность в металлическом состоянии;  $R$  — металлический радиус при к. ч. = 12;  $R_1$  — металлический радиус при единичной (простой) связи)

	Cu	Ag	Zn	Hg	Fe	Mn	Tl	Pb
$B$	5,56	5,56	4,56	4,56	6	6	3,56	2,56
$R$	1,276	1,442	1,339	1,512	1,260	1,268	1,595	1,704
$R_1$	1,176	1,342	1,213	1,386	1,170	1,178	1,437	1,502
			As	Sb	Bi	S	Se	Te
			1,56	1,56	1,56	(2)	(2)	(2)
			1,476	1,657	1,776	1,27	1,40	1,60
			1,210	1,391	1,510	1,04	1,17	1,37

## Ковалентные радиусы. Тетраэдрические радиусы

Cu	1,35	Zn	1,31	Tl	1,45	As	1,18	S	1,04
Ag	1,52	Hg	1,43			Sb	1,36	Se	1,14
								Te	1,32
			As	Sb	Bi	S	Se	Te	
			1,21	1,41		1,04	1,17	1,37	
			1,11	1,31		0,94	1,07	1,27	
						0,87			

$$d(A-B) = R_A + R_B - C |X_A - X_B| \quad (C = 0,04 \text{ для As-S; } 0,02 \text{ — для Sb-S})$$

$$d_n = d_1 - (d_1 - d_2) \frac{1,84(n-1)}{0,84(n+06)}$$

$$d'_n = d_1 - 0,71 \log n'$$

$n$  — номер связи,  $n'$  — порядок связи,  $d_1$ ,  $d_2$  — расстояния для одиночной и двойной связей соответственно

## Ионные радиусы

Элемент	Z	Заряд	Гольдшмидт (1926 г.)	Полинг (1927 г.)	Захариазен (1931 г.)	Висков (1948 г.)	Аренс (1952 г.)
Cu	29	+1	—	0,96	—	0,58	0,96
		+2	—	—	—	—	0,72
Ag	47	+1	1,13	1,26	—	0,97	1,26
		+2	—	—	—	—	0,89
Zn	30	+2	0,83	0,74	—	0,83	0,74
Hg	80	+2	1,12	1,10	—	0,66	1,10
Fe	26	+2	0,82	0,80	—	0,80	0,74
		+3	0,67	—	—	0,67	0,64
Mn	25	+2	0,91	0,80	—	0,83	0,80
		+3	0,70	—	—	—	0,66
Tl	81	+1	1,49	1,44	—	1,50	1,47
		+3	1,05	0,95	—	—	0,95

Таблица 13 (окончание)

Элемент	Z	Заряд	Гольдшмидт (1926 г.)	Полинг (1927 г.)	Захариазен (1931 г.)	Висков (1948 г.)	Аренс (1952 г.)
Pb	82	+2	1,32	1,21	—	1,18	1,20
		+4	0,84	0,84	—	0,70	0,84
As	33	+3	0,69	—	—	0,69	0,58
		+5	—	0,49	—	—	0,46
		-3	—	—	—	1,91	—
Sb	51	+3	0,90	—	—	0,90	0,76
		+5	—	0,62	—	—	0,62
		-3	—	—	—	2,08	—
Bi	83	+3	—	—	—	1,20	0,96
		+5	—	0,74	—	—	0,74
		-3	—	—	—	2,13	—
S	16	-2	1,74	1,84	1,85	1,82	—
Se	34	-2	1,91	1,98	1,96	1,93	—
Te	52	-2	2,11	2,21	2,18	2,12	—

Таблица 14

Координационные числа атомов металлов в сульфосолях мышьяка, сурьмы и висмута (Nowacki, 1969)

Элемент	к. ч.	Минерал	Формула	Структурный тип
Ag	2	Пираргирит	$Ag_3SbS_3$	II. a <sub>1</sub>
	2; (3)	Прустит	$Ag_3AsS_3$	II. a <sub>1</sub>
	2; 3; 4	Пиростильпнит	$Ag_3SbS_3$	II. a <sub>1</sub>
		Миаргирит	$AgSbS_2$	IV. a <sub>3</sub>
	3; (4)	Ксантоконит	$Ag_3AsS_3$	II. a <sub>1</sub>
		Маррит	$AgPbAsS_3$	II. a <sub>1</sub>
		Смитит	$AgAsS_2$	IV. a <sub>1</sub>
		Трехманнит	$AgAsS_2$	IV. a <sub>1</sub>
	4	Гатчит	$AgTiPbAs_2S_5$	III. a <sub>1</sub>
				Среднее расстояние Ag — S
			2,45	2
			2,55 <sub>4</sub>	3
			2,64 <sub>4</sub>	4
Cu	3; 3+1	Валлизит	$CuTiPbAs_2S_5$	III. a <sub>1</sub>
	3; 4	Теннантит	$Cu_{12}As_4S_{13}$	I. c <sub>1</sub>
		Тетраэдрит	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	I. c <sub>1</sub>
	4	Энаргит	$Cu_3AsS_4$	I. b <sub>2</sub>
		Люционит	$Cu_3(As, Sb)S_4$	I. b <sub>2</sub>
		Новацкиит	$Cu_6Zn_3As_4S_{12}$	II. a <sub>1</sub>
		Зелигманнит	$CuPbAsS_3$	II. a <sub>1</sub>
		Бурнонит	$CuPbSbS_3$	II. a <sub>1</sub>
Айкинит	$CuPbBiS_3$	II. a <sub>1</sub>		

Таблица 14 (окончание)

Элемент	к. ч.	Минерал	Формула	Структурный тип
Cu	4	Халькостибит	$CuSbS_2$	IV. a <sub>3</sub>
		Эмплектит	$CuBiS_2$	IV. a <sub>3</sub>
Среднее расстояние Cu — S				к. ч.
2,29				3
2,35				4
Zn	4	Новацкиит	$Cu_6Zn_3As_4S_{12}$ ; среднее расстояние Zn — S = 2,33	II. a <sub>1</sub>
Hg	2+4	Ливингстонит	$HgSb_4S_8$ (Hg — S = 2,37—3,38; ср. 3,03)	IV. a <sub>1</sub> , a <sub>3</sub>
Fe	6	Джемсонит	$FePb_4Sb_6S_{14}$	III. a <sub>1</sub>
		Бертьерит	$FeSb_2S_4$	IV. a <sub>3</sub>
Tl	2; 3	Лорандит	$TlAsS_2$	IV. a <sub>3</sub>
	2; 2+5	Хатчинсонит	$(Tl, Pb)_2As_2S_9$	V. a <sub>3</sub>
	2; 2+5	Валлизит	$CuTlPbAs_2S_5$	III. a <sub>1</sub>
	2+5+1	Гатчит	$AgTlPbAs_2S_5$ Среднее расстояние Tl — S = 3,06 (?)	III. a <sub>1</sub> к. ч. = 2
Pb	6	Маррит	$AgPbAsS_3$	II. a <sub>1</sub>
	5+2	Грейтонит	$Pb_9As_4S_{15}$	I. c <sub>1</sub>
	7	Менегинит	$CuPb_{13}Sb_7S_{24}$	I. c <sub>1</sub>
		Джемсонит	$FePb_4Sb_6S_{14}$	III. a <sub>1</sub>
		Хатчинсонит	$(Tl, Pb)_2As_2S_9$	V. a <sub>3</sub>
	6+2; 5+2+1	Зелигманнит	$CuPbAsS_3$	II. a <sub>1</sub>
		Бурнонит	$CuPbSbS_3$	II. a <sub>1</sub>
	7+1	Галенобисмутит	$PbBi_2S_4$	IV. a <sub>4</sub>
	6; 8	Козалит	$Pb_2Bi_2S_5$	III. a <sub>1</sub>
	6; 9	Дюфренуазит	$Pb_2As_2S_5$	III. a <sub>2</sub>
	8	Валлизит	$CuTlPbAs_2S_5$	III. a <sub>2</sub>
		Гатчит	$AgTlPbAs_2S_5$	III. a <sub>2</sub>
	7; 9	Ратит-I	$(Pb, Tl)_3(As, Ag)As_3S_{10}$	III. a <sub>1</sub>
9; 7+2	Баумгауэрнит	$Ag_{0,6}Pb_{11,6}As_{15,7}S_{36}$	III. a <sub>1</sub>	
9	Склероклаз	$PbAs_2S_4$	IV. a <sub>3</sub>	
Среднее расстояние Pb — S				к. ч.
2,95				6
3,04 <sub>5</sub>				7
3,12				8
3,18 <sub>3</sub>				9
3,08 <sub>5</sub>				

Таблица 15

## Средние углы связей S—Me—S в сульфосолях (Nowacki, 1969)

Me	к. ч.	Угол связи, °		Me	к. ч.	Угол связи, °		
		эксперим.	теоретич.			эксперим.	теоретич.	
Ag	2	164,07 <sub>5</sub>		Tl	2	83,0 <sub>6</sub>		
	3	120,6	120		Pb	6	90,0	90
	4	107,9	109,4 <sub>7</sub>			As	3	97,6
Cu	3	120,0	120,0		4	104,4	109,4 <sub>7</sub>	
	4	109,4 <sub>3</sub>	109,4 <sub>7</sub>	Sb	3	92,5 <sub>3</sub>		
Zn	4	109,3 <sub>7</sub>	109,4 <sub>7</sub>			4	?	109,4 <sub>7</sub>
Hg	6(2+4)	90,0	90	Bi	3	94,2 <sub>5</sub>		
Fe	6	89,2	90					
		173,5 <sub>9</sub>	180					

Для Cu наиболее характерны к. ч., равные 3 и 4. При этом валентные углы связей S—Cu—S, как уже отмечалось, очень близки к углам связей S—Ag—S. Кроме того валентный угол связи S—Cu—S при к. ч.=4 идентичен подобной величине для связи S—Zn—S.

**Цинк** характеризуется электроотрицательностью, равной 1,6, что отвечает степени ионности связи около 16%. Пока исследовано структурное положение Zn лишь в новаккните. Однако можно допускать, что и в блеклых рудах у Zn к. ч.=4. Как уже отмечалось, по валентному углу связи S—Zn—S цинк аналогичен Cu и Ag в четверной координации.

**Ртуть.** Относительно ртути данных пока очень мало, так как структурно изучена лишь одна сульфосоле, содержащая этот элемент — лингстонит. В ней атомы ртути имеют в ближайшем соседстве всего два атома серы. В то же время на большем удалении (около 1 Å) располагаются еще четыре атома серы, что позволяет Е. Хелльнеру (Hellner, 1958<sub>1</sub>), а за ним и А. С. Поваренных (Povarennych, 1970) рассматривать шестерную координацию Hg.

По степени ионности связи Me—S ртуть аналогична Ag, Cu<sup>+</sup>, Tl<sup>3+</sup> и Bi. Если учесть, что в ближайшем соседстве с Hg находятся два атома S, то по к. ч. ртуть можно сравнить с Ag и Tl. К этим же элементам она близка, как уже отмечалось, и по ковалентному радиусу.

**Железо** встречается в сульфосолях сравнительно редко. По величине электроотрицательности оно близко к Cu, Ag, Hg, Tl<sup>3+</sup>, а ионность связи Fe—S составляет около 10—12%.

В обеих исследованных сульфосолях Fe к. ч.=6, причем углы валентных связей близки к прямым. Таким образом, в кристаллохимическом отношении Fe довольно существенно отличается от наиболее типичных атомов металлов в сульфосолях.

**Таллий** может выступать как в одно-, так и в трехвалентном состоянии. По электроотрицательности Tl<sup>+</sup> близок к Zn и Pb, а Tl<sup>3+</sup> — к Cu, Ag, Hg, Fe. Важно отметить, что ковалентный радиус Tl (1,45) близок, как уже отмечалось, к радиусам Ag (1,52) и особенно Hg (1,48).

Для Tl установлены к. ч., равные 2, 7 и даже 8, однако при к. ч.=7 и 8 два атома S находятся ближе к Tl, чем остальные пять или шесть. Валентный угол S—Tl—S, установленный при к. ч.=2, приближает Tl к Pb и Fe в шестерной координации.

**Свинец** — наиболее обычный катион сульфосолей; по электроотрицательности он близок к Zn и Tl<sup>+</sup>.

В сульфосолях Pb имеет наиболее высокое по сравнению со всеми остальными катионами координационное число. Лишь в одной сульфо-

соли оно равно 6. В остальных случаях это 5+2; 6+2; 6 и 8; 6 и 9; а чаще даже 7 и 8; 9. В этом отношении Pb ближе всего к Tl и частично к Fe. При к. ч. = 6 угол валентных связей Pb равен 90° и близок к аналогичным величинам, установленным для Tl и Fe.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллохимические данные показывают различную роль As, Sb и Bi в сульфосолях, выражающуюся прежде всего в возможности образования для As и частично для Sb комплексных групп с формально пятивалентным состоянием атома полуметалла. Подобное состояние для Bi неизвестно<sup>1</sup>.

Трехвалентные полуметаллы характерны для сульфосолей первого кристаллохимического класса с зонтичными группами  $[XS_3]^{3-}$  в структуре, пятивалентные — для сульфосолей второго класса с островными тетраэдрическими группами.

Рентгеноструктурные исследования позволили установить, что в сульфосолях, особенно мышьяковых, затем сурьмяных и в меньшей степени висмутовых, можно выделить радикалы, представляющие основу их структур. При этом наиболее простыми радикалами являются острова типа  $[XS_4]^{3-}$ -тетраэдров и  $[XS_3]^{3-}$ -пирамид. Последние наиболее часто встречаются в сульфосолях с расшифрованной структурой (тип II. a<sub>1</sub>), и, очевидно, их простотой и широкой распространенностью объясняется то, что «радикал»  $[X_2S_6]^{6-}$ , согласно данным химических анализов, является наиболее обычным сульфосольным «радикалом». Проще всего его можно представить в виде  $[XS_3]_2^{3-}$ , и поэтому минералы, пересчитывающиеся на эмпирические формулы типа  $Me^+_3[XS_3]$ ,  $Me^{2+}_3[XS_3]_2$ ,  $Me^+_2Me^{2+}[XS_3]$  и т. д., должны иметь в структуре островной радикал  $[XS_3]^{3-}$ . Островной радикал  $[XS_3]^{3-}$  характерен и для ряда других минералов, в эмпирических формулах которых он не проявляется столь отчетливо. Это относится прежде всего к блеклым рудам и всем остальным сульфосолям, имеющим в структуре, кроме пирамидальных  $[XS_3]^{3-}$ -групп, дополнительные атомы S.

В то же время не следует упускать и возможность получения эмпирического радикала  $[X_2S_6]^{6-}$ , например при радикале  $[X_2S_5]^{4-}$  и дополнительной сере ( $[X_2S_5]^{4-} + S \rightarrow [X_2S_6]^{6-}$ ) или в результате связывания  $XS_4$ -тетраэдров (в кольцо  $X_3S_9$ ), хотя в исследованных структурах сульфосолей эти возможности не подтверждены.

Несколько более сложен радикал  $[X_2S_5]^{4-}$ , отвечающий в простейшем варианте двойным островам  $XS_3$ -пирамид (III. a<sub>1</sub>). Он твердо установлен в гатчите, валлизите, ратите-I. В то же время, по данным химических анализов, этот «радикал», так же как «радикал»  $[X_2S_6]^{6-}$ , относится к первой группе наиболее обычных сульфосольных «радикалов». Поэтому следует надеяться, что в будущем он будет установлен в гораздо большем числе минералов. Аналогичный эмпирический «радикал» может быть получен суммированием двух других «радикалов» первой группы:  $[X_2S_6]^{6-}$  и  $[X_2S_4]^{2-}$ , так как  $[X_2S_6]^{6-} + [X_2S_4]^{2-} = 2[X_2S_5]^{4-}$ , или иным путем (см. структурные типы III. a<sub>3</sub> и III. a<sub>4</sub>). Поэтому структуры минералов, пересчитывающихся на формулы с «радикалом»  $[X_2S_5]^{4-}$ , не могут быть интерпретированы однозначно.

<sup>1</sup> Это можно объяснить закономерным изменением свойств элементов одной группы периодической системы Менделеева при постепенном увеличении атомного номера. Как известно, в этом случае закономерно усиливаются металлические свойства и снижается эффективная валентность атомов, увеличивается их радиус и уменьшается электроотрицательность. Применительно к мышьяковым, сурьмяным и висмутовым сульфосолям этот вопрос специально рассматривался Э. Ф. Минцером (1969) и А. С. Поваренных (Povarennych, 1970).

Дальнейшее усложнение островных мотивов, в том числе и кольцевых, приводит к появлению «радикалов»  $[X_3S_7]^{5-}$ ,  $[X_4S_9]^{6-}$  и  $[X_6S_{13}]^{6-}$ , которые, согласно химическим анализам, рассмотренным в части 2, по частоте встречаемости оказываются во второй группе сульфосольных «радикалов». К сожалению, каждый из них кристаллохимически может быть интерпретирован различно, в том числе и как эмпирический результат, полученный суммированием составов радикалов различного строения. Поэтому с кристаллохимических позиций эмпирическая формула с одним из таких «остатков» недостаточна, и в каждом случае необходимо специальное структурное исследование.

К наиболее обычным «радикалам» первой группы, по данным химических анализов, был отнесен и «радикал»  $[X_2S_4]^{2-}$ . Максимум, отвечающий этому «радикалу», следует понимать как результат многочисленности вариаций радикалов с подобной эмпирической формулой. Это чаще всего различные цепочечные радикалы (IV. а<sub>3</sub>, а<sub>4</sub>) с общей формулой  $[X_nS_{2n}]^{n-}$  и более редкий двойной остров  $[X_2S_4]^{2-}$ . К формуле  $[X_2S_4]^{2-}$  можно свести и состав тройных колец  $[X_3S_6]^{3-}$ , так как  $2[X_3S_6]^{3-} = 3[X_2S_4]^{2-}$  (IV. а<sub>1</sub>). Допустимы и другие варианты (IV. а<sub>2</sub>, а<sub>5</sub>). Все изложенное относилось бы и к более сложным кольцевым радикалам, если бы таковые были обнаружены, так же как и ко всем радикалам с общей формулой  $[X_nS_{3n-n}]^{n-}$ . Поэтому эмпирические формулы с «радикалами»  $[XS_2]^-$ ,  $[X_2S_4]^{2-}$  и т. п. не отражают кристаллохимических особенностей минералов, которые должны дополнительно исследоваться в каждом отдельном случае.

Следует подчеркнуть, что принцип суммирования радикалов находит подтверждение и в структурах сульфосолей, хотя реализуется он гораздо сложнее, чем это можно представить, руководствуясь подходом И. Костова. Примерами этого являются структуры дюфренуазита, сарторита, бертьерита, ливингстонита и хатчинсонита.

Сопоставление координационных чисел атомов металлов в сульфосолях показывает, что в кристаллохимическом отношении они далеко не равнозначны. Для отдельных элементов это проявляется следующим образом (элементы расположены в последовательности убывающего значения соответствующего к. ч.):

к. ч.	Элементы	к. ч.	Элементы
2	Ag, Tl, Hg	6	Fe, Hg (?), Pb
3	Cu, Ag, Tl	7	Pb, Tl
4	Cu, Zn, Ag	8	Pb, Tl
		9	Pb

Изложенный материал показывает, что в большинстве случаев изоморфное замещение одних катионов другими в сульфосолях должно носить ограниченный характер. Это прежде всего относится к изоморфизму типа  $Cu \rightleftharpoons Ag$ ,  $Pb \rightleftharpoons 2(Cu + Ag)$ , который до сих пор принимается большинством авторов почти неограниченным. Напротив, эти же данные подтверждают возможность изоморфизма  $Ag \rightleftharpoons Tl \rightleftharpoons Hg$  или  $Cu \rightleftharpoons Zn$  при к. ч. = 4. Учитывая близость свойств Zn и Fe, можно допустить изоморфизм  $Cu \rightleftharpoons Fe$ , установленный на основании химических анализов в блеклых рудах; то же относится к замещению в них Cu на Ag.

Особо следует отметить, с одной стороны, близость кристаллохимических свойств Fe и Pb, с другой — их различия. Этим объясняется появление Fe в ряде сульфосолей, где Fe формально играет роль, близкую к Pb (бертьерит, джемсонит), но в то же время не изоморфно с последним.

При рассмотрении химического состава отмечалось присутствие Mn в некоторых сульфосолях, особенно в тех, которые богаты железом. Сопоставление кристаллохимических характеристик Fe и Mn (см.

табл. 13) показывает большую близость между указанными элементами, поэтому изоморфизм типа  $Fe \rightleftharpoons Mn$  представляется весьма вероятным. В то же время в сульфосолях для Mn наиболее правдоподобным должно быть к. ч., равное 6.

Кристаллохимические характеристики Pb и Bi также допускают возможность некоторого замещения в структуре Pb на Bi. Вероятность этого отмечалась при рассмотрении сурьмяно-висмутовых сульфосолей и принималась В. Купчиком и Э. Маковицким (Kurčik, Makovický, 1968) для сульфосоли  $(Pb, Ag, Bi)Cu_4Bi_5S_{15}$ . Однако из-за определенных различий в свойствах Pb и Bi, прежде всего различия их электроотрицательностей и валентностей, это замещение должно иметь ограниченно-изоморфный характер и чаще проявляться, как и в случае с Fe и Pb, в целочисленных отношениях Pb:Bi при относительно небольших количествах последнего. Именно это и допускалось выше для минералов семейства кобеллита.

Причину ограниченного, ступенчато-изоморфного взаимного замещения катионов в описываемых сульфосолях следует видеть не только в специфических кристаллохимических свойствах этих элементов, разных их валентностях и координационных числах, но и в том, что в сульфосолях проявляется большинство других факторов, ограничивающих изоморфизм, на которые обращал внимание В. В. Щербина (1969). Так, именно на примере сульфосолей он иллюстрировал химическую причину ограничения изоморфизма — образование промежуточных соединений:  $4AgBiS_2 + PbS \rightarrow Ag_4PbBi_4S_9$  (ширмерит). Таких примеров, судя по материалу части I работы, может быть приведено очень много.

Ограничивающее влияние на изоморфизм оказывает и существенно ковалентный, направленный характер связи в сульфосолях. Это обстоятельство отмечалось многократно выше и особо подчеркивается Ю. Такеучи и Р. Саданага (Takeuchi, Sadanaga, 1969).

Большой интерес представляет выяснение степени влияния катиона на структуру сульфосоли. В этом отношении целесообразно сопоставить сульфосоли, однотипные по составу (сульфосоли одного полуметалла при постоянном коэффициенте  $\phi$ ), но с разными катионами (табл. 16).

Таблица 16  
Связь между катионом и структурой сульфосоли

Сульфосоли	Формула	Структурный тип	Сульфосоли	Формула	Структурный тип
Смитит	$AgAsS_2$	IV. a <sub>1</sub>	Халькостибит	$CuSbS_2$	IV. a <sub>3</sub>
Лорандит	$TlAsS_2$	IV. a <sub>3</sub>	Бертьерит	$FeSb_2S_4$	IV. a <sub>3</sub>
Склероклаз-I	$(Pb, Tl)As_2S_4$	IV. a <sub>3</sub>	Эмплектит	$CuBiS_2$	IV. a <sub>3</sub>
Ливингстонит	$HgSb_4S_8$	IV. a <sub>1</sub>	Галенобисмутит	$PbBi_2S_4$	IV. a <sub>4</sub> , VI
Миаргирит	$AgSbS_2$	IV. a <sub>3</sub>			

Таким образом, намечается усложнение радикала (повышение степени конденсации) по мере увеличения координационного числа катиона, например в рядах:  $AgAsS_2 \rightarrow TlAsS_2, (Pb, Tl)As_2S_4, CuBiS_2 \rightarrow PbBi_2S_4$ . Однако данных для окончательного вывода пока крайне мало.

В то же время выявляется изменение радикального мотива сульфосолей одного и того же катиона при переходе от висмутовых сульфосолей через сурьмяные к мышьяковым. Особенно наглядно это показали Ю. Такеучи и Р. Саданага (Takeuchi, Sadanaga, 1969) для сульфосолей свинца. В качестве основы структуры этих сульфосолей они рас-

смаатривают цепочку  $PbS_6$ -октаэдров, с которой сочленяются  $XS_3$ -пирамиды. При этом размер  $BiS_3$ -пирамид хорошо согласуется с расстоянием между атомами серы в цепочке  $PbS_6$ -октаэдров, что позволяет объединиться  $BiS_3$ -пирамидам в бесконечные цепочечные радикалы. В то же время  $AsS_3$ -пирамиды имеют гораздо меньшие размеры, что делает невозможным их непрерывное расположение вдоль цепочек  $PbS_6$ -октаэдров. В результате появляются небольшие конечные цепочки (рис. 16).

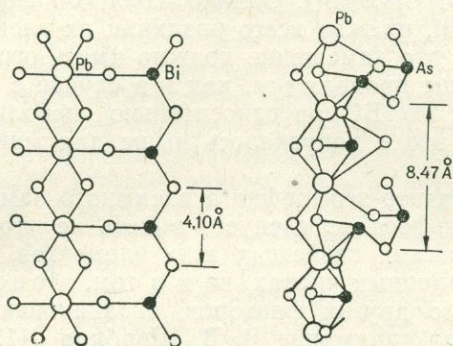


Рис. 16. Примеры сочленения  $BiS_3$ -пирамид (слева) и  $AsS_3$ -пирамид (справа) с бесконечными цепочками  $PbS_6$ -октаэдров, сильно искаженных в случае связи с  $AsS_3$ -пирамидами (Takéuchi, Sadanaga, 1969)

$XS_3$ -пирамиды, в свою очередь, в зависимости от полуметалла по-разному влияют на координационное число катионов. Подробнее всего упомянутые авторы рассмотрели это явление на примере свинца — основного катиона большого числа сульфосолей. Так, они показали, что

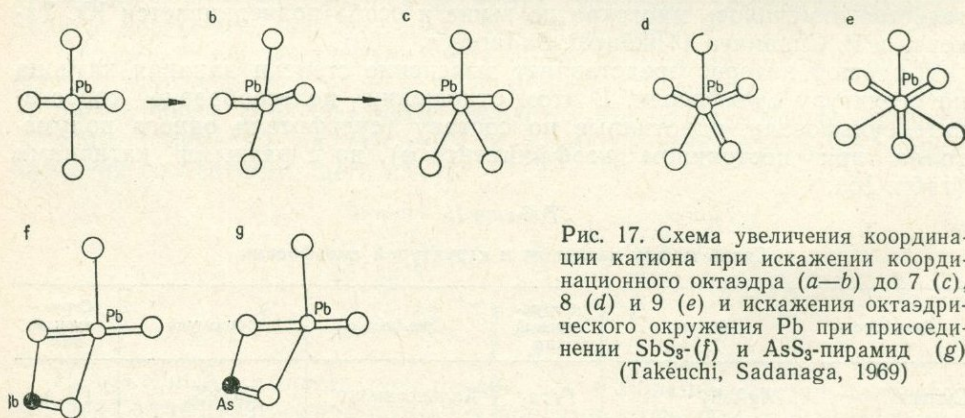


Рис. 17. Схема увеличения координации катиона при искажении координационного октаэдра (a—b) до 7 (c), 8 (d) и 9 (e) и искажения октаэдрического окружения Pb при присоединении  $SbS_3$ - (f) и  $AsS_3$ -пирамид (g) (Takéuchi, Sadanaga, 1969)

если  $PbS_6$ -октаэдры взаимодействуют с  $BiS_3$ -пирамидами, к. ч. всех атомов свинца или хотя бы их части равно 6. При взаимодействии с  $AsS_3$ -пирамидами  $PbS_6$ -октаэдрический полиэдр искажается настолько сильно, что к центральному атому Pb приближаются другие атомы серы и к. ч. Pb достигает 9 (рис. 17). В сурьмяных сульфосолях, так же как и во многих висмутовых, к. ч. Pb может быть от 6 до 9 и, как правило, равно 6, 7, 8.

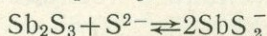
Учитывая кристаллохимические особенности катионов и различную роль атомов серы (в радикалах или дополнительных), В. Новацкий предлагает следующую кристаллохимическую формулу для сульфосолей:  $Me_{1,q}^{II-IV} Me_{2,r}^{VI-IX} X_m Y_n Y_p$ , где  $Me_1 = Ag, Cu, Hg$  и т. д.,  $X = As + Sb + Bi$ ,  $Y = S + Se + (Te)$ ,  $Me_2 = Pb, Fe, Mn$  и т. д.,  $n + p = 1/2 q + r + 3/2 m$ .

Несмотря на громоздкость этой формулы, следует признать, что она наиболее полно отвечает современному уровню знаний и охватывает все

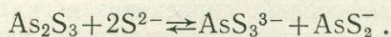
возможные изменения химического состава сульфосолей мышьяка, сурьмы и висмута.

Таким образом, к висмутовым, сурьмяным и мышьяковым сульфосолям относятся минералы, аналогичные в химическом отношении солям кислородных кислот, в которых роль кислорода выполняет сера (иногда селен и частично теллур), и отличающиеся от солей кислородных кислот значительной долей ковалентности связей. Свойства рассматриваемых сульфосолей закономерно изменяются от мышьяковых сульфосолей — наиболее типичных представителей тиосолей через сурьмяные к висмутовым, которые в наибольшей степени приближаются к двойным (и более сложным) сульфидам.

Сходство сульфосолей, прежде всего мышьяка и сурьмы с солями кислородных кислот хорошо известно химикам на примере образования тиоанионов при взаимодействии тиоангидридов ( $X_2S_3$ ,  $X_2S_5$ ) с щелочными растворами сульфидов, например, по схеме:



или



При этом тиоангидриды мышьяка реагируют значительно энергичнее, чем  $Sb_2S_3$ ; предлагалось даже на этом основывать разделение As и Sb в ходе анализа (Бабко, Лисецкая, 1956). Висмут в этих условиях не растворяется, и подобные сульфоанионы для него можно допустить лишь в гидротермальных растворах, в то время как при обычных температурах для него характерно комплексообразование типа  $BiCl_3 + Cl^- \rightleftharpoons BiCl_4^-$ , чем он напоминает  $Cu^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  (Минцер, 1969).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ

### МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Наиболее широко в настоящее время используются два главных метода исследования сульфосолей: пиросинтез и гидротермальный синтез. Их описание в основном дается в соответствии с опытом, накопленным в Отделе экспериментальной минералогии и петрографии Института геологии и геофизики СО АН СССР. Кроме того, приводится краткая характеристика других способов синтеза и экспериментального исследования сульфосолей, представляющих в ряде случаев особый интерес.

### МЕТОД ПИРОСИНТЕЗА

Метод пиросинтеза представляет собой синтез тех или иных соединений сухим путем за счет реакций взаимодействия компонентов при повышенной температуре. Во всех случаях для синтеза в качестве исходных веществ брали элементарные Ag, Cu, Pb, Bi, Sb, S, Se марки «особо чистые», предварительно проанализированные спектрально.

Чистота исходного материала имеет особенно большое значение, поскольку даже небольшие, на первый взгляд, примеси могут не только изменять положение соответствующих точек и линий на диаграммах состояния, но иногда и нарушить ход образования синтезированного вещества. Так, например, при синтезе субселенида висмута путем кристаллизации из расплава висмута марки «Ч», содержащего примеси Pb, первоначально в ядрах синтезируемого субселенида выделяются скелетные кристаллы PbSe (Годовиков, Ильяшева, Кляхин и др., 1965).

Серу вначале использовали в том виде, в каком она поступает из магазина, а в последующих опытах ее предварительно обезвоживали путем сплавления под вакуумом.

Поверхность исходного материала (прежде всего легко окисляющихся меди и свинца) в некоторых случаях непосредственно перед взвешиванием предварительно очищали. Медь обрабатывали короткое время раствором HCl, а затем промывали и сушили или прокаливали в токе водорода. Налет окислов со свинца удаляли механическим путем.

Взвешивание производили на аналитических весах типа АДВ-200 с точностью до  $\pm 2-3 \cdot 10^{-4}$  г.

Навески в необходимых пропорциях помещали в предварительно тщательно вымытые и высушенные кварцевые ампулы с частичной перетяжкой. Конец ампулы с навеской обматывали мокрым асбестовым шнуром и после этого заканчивали приготовление перетяжки. Затем ампулу присоединяли к вакуумной системе, откачивали до  $0,5-1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. и запаивали.

При этих процедурах соблюдали особую осторожность во избежание окисления  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и потери легколетучих веществ, прежде всего серы и селена. Проверляли чистоту синтезируемых продуктов, в частности выясняли, не содержат ли они заметных количеств кислорода из-за плохой откачки либо недостаточной предварительной очистки. В. И. Богдановой были проведены специальные исследования по прямому определению кислорода в синтетических соединениях и прежде всего тех, которые служили в качестве исходного материала для приготовления образцов промежуточного состава. Образцы сплавляли в кварцевых ампулах с избытком серы при  $1000^\circ\text{C}$ , и образующийся в присутствии кислорода  $\text{SO}_2$  определяли фуксин-формальдегидным реактивом (Денисов и др., 1967). Исследования показали, что несмотря на высокую чувствительность указанного метода кислород в большинстве образцов отсутствовал вовсе или содержание его не превышало  $0,01\text{--}0,05\%$ , т. е. находилось в пределах требований, предъявляемых к реактивам марки «ХЧ».

Ампулы с навеской после тщательной обмотки асбестом и прикрепления к ним термопар помещали в печь сопротивления. Режим синтеза каждый раз выбирали в зависимости от особенностей исследовавшегося образца. Соблюдение режима возможно лишь при хорошо налаженной системе измерения и программного поддержания температуры печей. На это было обращено особое внимание. Первоначально использовалась регулирующая система, работающая по схеме включено — выключено, состоящая из регулирующего устройства РУ-5-01, потенциометра типа ЭПВ, системы реле и магнитных пускателей. Подобная регулировка оказалась неудобной не только потому, что график температура — время в этом случае пилообразен, но и из-за малой надежности работы большого числа контактных групп.

Для ликвидации указанных недостатков была разработана и использована еще в 1926 г. специальная система поддержания и программного регулирования температуры печей, основанная на применении дросселя насыщения и магнитного усилителя в комплекте с РУ-5-01 (Эрастов, 1964). Удалось не только добиться плавного регулирования температуры с колебаниями  $1\text{--}2^\circ$  при изменении питания на  $10\%$ , но и существенно повысить надежность работы всей системы, прежде всего в результате отсутствия многочисленных контактных групп. Впоследствии эта система была улучшена, и в настоящее время она используется не только для пиросинтеза, но и для работ с гидротермальными растворами.

При пиросинтезе в ряде случаев требуется, с одной стороны, длительный отжиг, с другой — закалка образцов от заданной температуры. Закалку проводили, как правило, сбрасыванием ампулы в воду. Ампулу в этом случае помещали не в тигельную, а в трубчатую печь и асбестом не обматывали.

Исследования до сих пор проводили без буферных смесей, позволяющих задавать парциальное давление  $S$ , поскольку пока нельзя избежать трудностей применения буферных смесей, легко реагирующих с компонентами системы с образованием сульфосолей.

По этой же причине не удалось использовать для определения парциального давления и методику «почернения электрума» (Barton, Toulmin, 1964).

В то же время в системах с постоянной валентностью компонентов типа  $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  и т. п. величина парциального давления не так существенно должна сказываться на составе фаз, как в системах, например, с медью. В последнем случае изменение парциального давления  $S$  может привести к образованию различных количеств одно- и двухвалентной меди. Поэтому в указанных экспериментах особое

внимание обращали на соблюдение требуемых соотношений компонентов (тщательное взвешивание).

Чтобы получить монокристаллический материал, в ряде случаев использовали длительный отжиг для укрупнения зернистости слитка или отжиг с перекристаллизацией в газовой фазе, в результате чего слиток покрывался с поверхности щеткой кристаллов. Применяли также метод медленного охлаждения расплава в ампуле с острым дном типа ампулы Бриджмена. Иногда использовалась кристаллизация из расплава избыточного компонента, удалявшегося впоследствии электролизом. Эта методика, описанная Ф. Рослером (Roessler, 1895), успешно применялась нами при синтезе субсоединений висмута (Годовиков, 1964, 1966; Годовиков, Федорова, Богданова, 1966).

## МЕТОДЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гидротермальные исследования выполняли в трех направлениях:

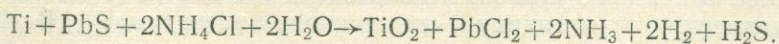
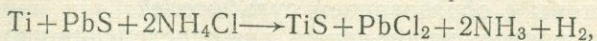
- 1) определение устойчивости соединений, полученных путем пирро-синтеза;
- 2) синтез соединений из крайних или промежуточных компонентов исследуемой системы и изучение реакций их образования;
- 3) синтез и перекристаллизация сульфосолей методом температурного перепада.

Эти исследования проводили в автоклавах конструкции Института кристаллографии (Кузьмина, 1961), затворная часть которых была изменена в Отделе экспериментальной минералогии и петрографии ИГиГ СО АН СССР (Ряпосов, Кучер, 1970).

Особое внимание обращали на устойчивость конструкционных и футеровочных материалов во время опытов (Бадиков, Годовиков, 1969). При этом было установлено, что сталь, даже нержавеющая, не пригодна как материал для контейнеров. Объясняется это тем, что Fe имеет гораздо более высокое сродство к сере, нежели Pb, Bi (Guertler, 1925). Поэтому при использовании растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  протекает реакция типа:  $\text{Fe} + \text{PbS} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{FeS} + \text{PbCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ . Она приводит не только к коррозии автоклава, но и к разложению исходных веществ с образованием весьма сложной и непостоянной по составу смеси различных соединений<sup>1</sup>. Непригодной оказалась и платина, так как в присутствии сульфида свинца в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  она переходит в PtS.

Недостаточно устойчивым материалом в щелочных условиях является и фторопласт 4. Он разлагается, изменяя свой цвет до коричневого и вызывая появление на поверхности галенитовых блоков, использованных в проверочных опытах, мелких капелек элементарного свинца.

Наиболее надежным материалом оказался титан и сплавы на его основе. Новые контейнеры из титана требуют пассивировки, для чего достаточно постановки одного опыта. При этом стенки контейнера покрываются прочной пленкой сульфида или двуокиси титана, образования которых можно представить по реакциям:



Образующаяся защитная пленка столь прочна, что позволяет чистить контейнеры кипячением с азотной кислотой. В то же время, как пока-

<sup>1</sup> Приведенная реакция объясняет появление хлорида свинца в опытах Н. И. Хитарова и А. А. Москалюк (1955), указывающее на коррозию автоклава, а не на перенос свинца в виде хлоридных комплексов, как считали авторы.

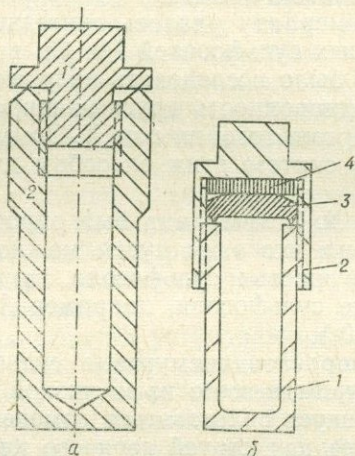
зали опыты, титан неустойчив в сильноокислых ( $\text{pH} < 1$ ) и щелочных ( $\text{pH} > 10$ ) растворах.

При использовании титана из него готовили либо небольшие автоклавчики, либо вкладыши (одной из двух указанных на рис. 18 конструкций). Последние иногда загружали по пять-шесть штук в автоклавы из нержавеющей стали. В зазоре между вкладышами и стенками автоклава создавалось давление, компенсирующее давление внутри вкладыша.

Некоторые опыты проводили в кварцевых ампулах (Годовиков, Птицын, 1969), применение которых, однако, пока ограничивается температурой  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры перепад давлений между внутренней и наружной частями стенок ампулы из-за неточности расчетов обычно настолько велик, что ампулы лопаются.

Рис. 18. Титановый вкладыш с резьбовой пробкой (а) и прижимной крышкой (б)

- а:  
1 — пробка,  
2 — корпус;
- б:  
1 — корпус;  
2 — нажимная гайка;  
3 — крышка;  
4 — промежуточная шайба



Автоклавы нагревали в зависимости от характера исследований в печах с донным нагревом, в специальных печах с секционными нагревателями, в трубчатых закалочных печах типа Т-40/600 и сушильных шкафах Ш-0,05 и СНОХ (при температурах  $350^\circ\text{C}$  и ниже).

Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевых термпар. Их привязывали к верхней и нижней частям автоклава или вставляли в специальные карманы, просверленные на  $\frac{2}{3}$  толщины стенки автоклава. Температуру измеряли потенциометрами типа ПП-63 с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Поправка на температуру окружающего воздуха проводилась по показанию ртутного термометра, лежащего на ПП-63.

Давление определяли расчетным путем по коэффициентам заполнения с использованием данных М. П. Вукаловича (1958), а для растворов солей — экстраполяцией данных Г. Г. Леммлейна, П. В. Клевцова (1961), Л. А. Самойлович (1963), Л. А. Самойлович, Ж. В. Новожиловой (1965).

Как правило, все гидротермальные опыты оканчивались закалкой в воде.

Для контроля возможной разгерметизации до и после опыта проводили определение объемов раствора.

Величины  $\text{pH}$  растворов контролировали до и после опытов.

При проведении опытов по синтезу или реакций взаимодействия отдельных веществ использовали автоклавы или вкладыши объемом до  $5\text{--}10\text{ см}^3$ . При гидротермальной перекристаллизации применяли автоклавы и вкладыши объемом  $100\text{--}250\text{ см}^3$  и специальные цилиндрические печи с регулируемым перепадом температуры.

Методы, используемые различными авторами для синтеза тех или иных сульфосолей, чрезвычайно разнообразны (Mellor, 1947; Gmelin, 1927, 1949, 1952; Pascal, 1958; Jacobson, 1946). Особого рассмотрения заслуживает метод Х. Зоммерлада (Sommerlad, 1897, 1898), основанный на реакции взаимодействия сульфидов полуметаллов с хлоридами металлов. В результате образуются сульфосоли и летучий хлорид полуметалла, дистиллируемый в процессе опыта. Суть метода можно пояснить, например, реакцией образования пираргирита  $Ag_3SbS_3 : 3AgCl + Sb_2S_3 \rightarrow Ag_3SbS_3 + SbCl_3$ . Основным преимуществом метода является возможность синтеза сульфосолей при невысоких (150—200°С) температурах, т. е. в условиях, когда при пиросинтезе надо применять слишком длительные отжиги.

Х. Зоммерладу удалось синтезировать большое число мышьяковых и сурьмяных сульфосолей Pb, Cu и Ag. К сожалению, в то время невозможно было исследовать полученные продукты оптически и подтвердить их однородность другими широко распространенными теперь методами. Кроме того, ни сам Х. Зоммерлад, ни его последователи не сообщают о синтезе этим способом двойных и более сложных сульфосолей.

Метод Х. Зоммерлада был опробован в нашей лаборатории. Было установлено, что этим путем можно сравнительно легко синтезировать не только простые сульфосоли, такие как пираргирит и миаргирит, но и сложные сульфосоли, например  $Ag_3PbSb_3S_7$  (Годовиков, Ненашева, 1969, 1970).

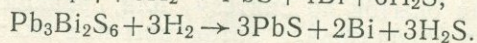
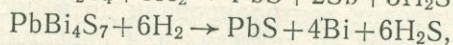
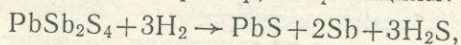
Синтезировать висмутовые сульфосоли этим способом значительно труднее, прежде всего из-за низкой летучести хлорида висмута. В этом случае следует пользоваться измененным методом Х. Зоммерлада, проводя синтез под струей горячего инертного газа (например, азота или аргона). Однако получить однородный материал этим путем пока не удалось.

Для синтеза висмутовых сульфосолей успешно использован метод транспортных реакций с  $I_2$  (Otto, Strunz, 1968).

Многие из рассмотренных ниже соединений были получены в виде тонких пленок напылением в вакууме и затем исследовались электрографически.

#### МЕТОД ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Этот метод исследования различных сульфосолей наиболее широко использовался Р. Шенком с сотрудниками (Schenck et al., 1939). Его суть сводится к изотермическому разложению смесей сульфидов или сульфосолей водородом. Особенно важно, с точки зрения исследования сульфосолей, то, что водородом восстанавливаются  $Bi_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  и  $As_2S_3$  до Bi, Sb и As соответственно. В то же время такие сульфиды, как  $PbS$  и  $Cu_2S$ , водородом не восстанавливаются, при действии водорода на сульфосоли они разлагаются с образованием простых сульфидов и металлических Bi, Sb или As, например, по реакциям:



Зная отношение  $PbS : Bi_2S_3$  в исходной сульфосоли (или смеси сульфидов) и определяя количество образовавшегося сероводорода при изотермической реакции восстановительного разложения, можно установить состав сульфосоли. Для этого обычно экспериментальным путем

строятся графики в координатах содержание  $H_2S$  (после прохождения водорода над пробой) — содержание серы, связанной с полуметаллом в сульфосоли. Каждой сульфосоли на таком графике будет соответствовать горизонтальная ступенька, а твердым растворам — наклонный участок кривой.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Полученные продукты прежде всего исследовали оптически на микроскопах МИН-9, а также «Nu» фирмы К. Цейсс, Иена, ГДР и MeF фирмы Райхерт (Австрия). Аншлифы для исследования готовили после запрессовки образцов в полистирол, зубной цемент или сургуч.

Для рентгенографического исследования использовали как установки с фоторегистрацией, так и рентгендифрактометр типа УРС-50-ИМ. Исходными материалами служили порошки, полученные истиранием образца в агатовой ступке под спиртом или ацетоном, на сверленные под микроскопом, а в ряде случаев и монокристаллики. Для измерений расстояний между линиями на порошкограммах использовался компаратор ИЗА-2.

Химический состав определяли с помощью либо химического анализа, методика которого разработана В. И. Богдановой (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1971), либо на рентгенохимическом анализаторе фирмы «Камека», Франция, методика работы на котором освоена в Институте Ю. Г. Лаврентьевым.

У большинства синтезированных веществ устанавливали микротвердость, спектры отражения и плотность. Микротвердость замеряли на микротвердомере к микроскопу MeF, наиболее чувствительном приборе из имеющихся в нашем распоряжении (Ильяшева, Годовиков, 1966). Спектры отражения были получены на несколько усовершенствованной установке типа ФМЭ-1. Плотность определяли либо пикнометрически по методике, описанной В. А. Кляхиным и В. В. Бадиковым (1965), либо микрометодом, изложенным В. А. Кляхиным и В. Г. Якушевым (1967).

Особое внимание было уделено термографическим исследованиям, проводившимся первоначально на установке, представляющей собой комбинацию ФПК-60 (в качестве регистрирующего прибора) и усовершенствованного нагревательного устройства от установки для термического анализа ТВУ-5, изготовленной в экспериментальных мастерских ИГЕМ АН СССР. Исследуемый образец помещали в эвакуированную кварцевую ампулу, имеющую снизу карман для термпары. На этой установке удавалось получить отсчеты температуры на кривой ДТА с точностью от 3 до 6°С. Полученные результаты были достаточно постоянны. Они хорошо совпали с результатами определения температурных эффектов диаграммы состояния  $PbS - Bi_2S_3$ , полученными в Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне (табл. 17).

К настоящему времени в Лаборатории пиросинтеза Отдела экспериментальной минералогии и петрографии ИГиГ СО АН СССР термографические исследования проводятся на новой установке, сконструированной и собранной в лаборатории (Алабужев, 1969). Она дает возможность получить запись не только кривой ДТА ( $\Delta t = f(t)$ ), но и кривой производного термического анализа ПТА  $d\Delta t/d\tau = f(\tau)$ , где  $\Delta t$  — разность температур образца и эталона,  $\tau$  — время. Запись обеих кривых осуществляется на электронном самописце EZ-2 (ЧССР) с одновременным нанесением температурных отметок при автоматическом переключении диапазонов, позволяющем повысить чувствительность записи и растянуть ее до 3080 мм. Точность определения э. д. с. достигает  $0,1\% \pm 1$  мкв.

Таблица 17

Сопоставление величин температурных эффектов, полученных при исследовании системы  $PbS-Bi_2S_3$ , с аналогичными величинами Геофизической лаборатории Карнеги, Вашингтон

Характеристика эффекта	Температура, °	
	наши данные	Craig, 1967
$Pb_9Bi_4S_{15} \rightleftharpoons PbS_{(тв. p-p)} + Ж$	$834 \pm 6$	$829 \pm 6$
$Pb_3Bi_2S_6 \rightleftharpoons Pb_9Bi_4S_{15} + Ж$	$816 \pm 4$	$816 \pm 6$
$PbBi_2S_4 \rightleftharpoons Pb_3Bi_2S_6 + Ж$	$750 \pm 3$	$750 \pm 3$
$PbBi_4S_7 \rightleftharpoons PbBi_2S_4 + Ж$	$737 \pm 4$	$730 \pm 5$
Эвтектика $PbBi_4S_7 + Bi_2S_3_{(тв. p-p)}$	$713 \pm 6$	$725 \pm 5$
$PbBi_4S_7 \rightleftharpoons PbBi_2S_4 + Bi_2S_3$	$671 \pm 3$	$680 \pm 5$

Особое внимание при исследованиях уделяли контролю за достижением равновесных состояний. Для этого каждую из получившихся фаз тщательно исследовали на гомогенность оптически и рентгенографически. Состав ее определяли химическим анализом и в ряде случаев дополнительно изучали с помощью рентгеновского микронзонда, в том числе и методом сканирования.

При образовании ассоциации из нескольких фаз определяли их возрастные соотношения и соответствие их числа правилу фаз Гиббса.

При исследовании методом пиросинтеза основным способом достижения равновесных состояний является отжиг, время которого резко возрастает с понижением температуры. В табл. 18 приведены данные по

Таблица 18

Примерное время установления равновесия в системе  $Ag-Bi-S$

Температура, °C	Время, час	Температура, °C	Время, час
920	0,5—1	400	50—500
715	0,5—6	325	200—1000
600	2—50		

кинетике достижения равновесных состояний в системе  $Ag-Bi-S$ , полученные Дж. Р. Крейгом (Craig, 1965), отвечающие в целом нашим наблюдениям.

При гидротермальных исследованиях равновесие достигается, как правило, значительно быстрее. Однако в этом случае необходимо бороться с температурным перепадом и исключить перенос вещества в процессе опыта. Основными критериями равновесного состояния в этом случае служат отсутствие переотложенного материала, одновременность образования фаз и соответствие их числа правилу фаз Гиббса.

Для получения температур фазовых переходов, максимально приближающихся к равновесным условиям, все температуры эффектов, использованных при построении диаграмм состояния, определяли как по кривым нагревания, так и по кривым охлаждения. Труднее их определять для субсолидусных частей диаграмм, где приходилось ограничиваться лишь кривыми нагревания, повышая точность определения температур за счет увеличения точности регистрирующей аппаратуры и многократности опытов.

## ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ СВИНЦА

В настоящее время известно большое число экспериментальных результатов как по синтезу отдельных висмутовых сульфосолей, так и по исследованию систем, включающих эти соединения в качестве промежуточных фаз. Ниже излагаются результаты экспериментального изучения соответствующих систем, начиная от более простой и наиболее важной тройной системы  $Pb - Bi - S$  и кончая данными по системам  $Ag - Pb - Bi - S$  и  $Cu - Pb - Bi - S$ . Описание результатов дается как по литературным, так и по нашим данным, объединяемым по тройным или четверным системам. При этом вначале рассматриваются краевые, например двойные, системы и наиболее важные разрезы тройных или четверных систем, а затем приводится характеристика имеющихся данных по рассматриваемой системе в целом.

### СИСТЕМА $Pb - Bi - S$

#### Результаты пиросинтеза

В бинарной системе  $Pb - S$  установлено только одно промежуточное соединение —  $PbS$ , аналогичное природному галениту (Хансен, Андерко, 1962; Van Hook, 1960; Kullerud, 1965). Недавние исследования Г. Куллеруда (Kullerud, 1965) подтвердили, что  $PbS$  конгруэнтно плавится при  $1115 \pm 3^\circ C$ . Кроме того, им были установлены две области с двумя жидкостями: при составах, более богатых  $Pb$  (выше  $1042 \pm 3^\circ C$ ) и более богатых  $S$  (выше  $799 \pm 2^\circ C$ ) по сравнению с  $PbS$  (рис. 19). Г. Куллеруд также подтвердил существование эвтектики, по составу близкой к  $Pb$ , с температурой плавления  $327 \pm 2^\circ C$ .

При комнатной температуре соединение  $PbS$  имеет стехиометрический состав, однако с повышением температуры возможны небольшие отклонения от стехиометрии, достигающие максимальной величины 0,1 ат. % при  $1080^\circ C$  (Bloem, Kröger, 1956). Эти же авторы установили, что температура плавления  $PbS$  изменяется в зависимости от его состава от  $1077 \pm 5^\circ C$  для стехиометрического  $PbS$  до  $1127 \pm 5^\circ C$  для соединения с максимальным избытком  $Pb$ .

При исследовании системы  $Bi - S$  до сих пор получено только одно промежуточное соединение —  $Bi_2S_3$ , аналогичное природному висмутину (Хансен, Андерко, 1962; Вол, 1962; Van Hook, 1960). Соединение  $Bi_2S_3$  плавится конгруэнтно при  $760 \pm 5^\circ C$  (Van Hook, 1960). Оно выделяется и при кристаллизации сульфида висмута из расплавленного висмута, т. е. при значительном избытке последнего в системе, что было показано Ф. Росслером (Roessler, 1895) и подтверждено нашими исследованиями.

Между  $Bi_2S_3$  и  $Bi$  установлена эвтектика, по составу сдвинутая к  $Bi$ , с температурой плавления  $267 \pm 1^\circ C$ . В части диаграммы  $Bi_2S_3 - S$  при температуре выше  $723 \pm 2^\circ C$  обнаружена область несмешивающихся жидкостей (рис. 20). Растворимость  $Bi_2S_3$  в  $Bi$  ничтожно мала.

На приведенной диаграмме  $Bi$  показан в виде единственной фазы, поскольку существовавшие ранее представления о его полиморфном переходе при  $75^\circ C$  ошибочны и являются результатом легкого механического двойникования, связанного с увеличением объема висмута при охлаждении (Годовиков, Колонин, 1964; Колонин, 1966; Craig, 1967).

При исследовании системы  $Bi - Pb$  (Хансен, Андерко, 1962; Вол, 1962) было установлено, что  $Bi$  и  $Pb$  образуют одно промежуточное соединение —  $\epsilon$ -фазу, являющееся твердым раствором, близким к границам  $Pb_3Bi - Pb_2Bi$  (рис. 21). Рентгенографические исследования пока-

зали что  $\epsilon$ -фаза имеет структуру типа плотнейшей гексагональной упаковки со статистическим неупорядоченным распределением атомов Pb и Bi с параметрами:  $a=3,507 \text{ к\AA}$  и  $c/a=1,646$  для фазы с 32% Bi и  $a=3,5013$ ;  $c=5,7054 \text{ к\AA}$  и  $c/a=1,6295$  для фазы с 28,83% Bi (Вол, 1962). Установлена значительная растворимость Bi в Pb — от 18,9 до 23,1 ат.% при температурах от 100 до 180°C соответственно. В то же время растворимость Pb в Bi даже при эвтектической температуре немногим выше 1 ат.%. Кроме того, исследуя Bi—Pb-сплавы под давлением,

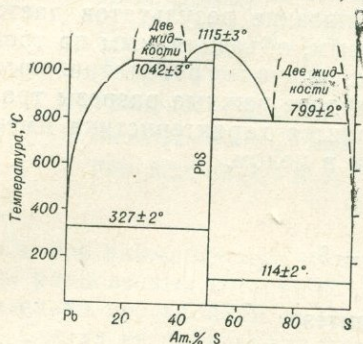


Рис. 19. Диаграмма состояния системы Pb—S (Kullerud, 1965)

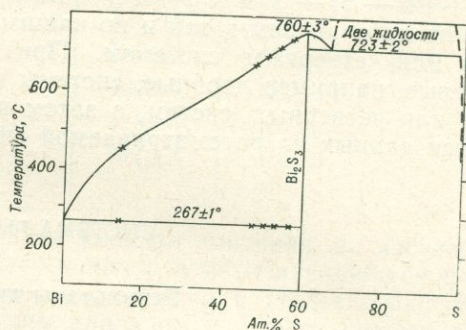


Рис. 20. Диаграмма состояния системы Bi—S (Craig, 1965; по суммарным данным)

П. В. Бриджмен (Bridgman, 1955) предположил возможность появления новой  $\gamma$ -фазы с составом 63% Bi и 37% Pb, устойчивой при давлении выше 10 кбар.

**Сечение PbS—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** наиболее интересно, с точки зрения характеристики синтетических сульфосолей. Первые данные принадлежат Х. Ван Хуку (Van Hook, 1960), затем были опубликованы работы А. Ю. Малевского, Т. Л. Рихтер и Г. И. Вереса (1963), Б. Саланси<sup>1</sup> (Salanci, 1965). Данные этих авторов отличаются от более поздних результатов исследований указанной системы, выполненных нами (Годовиков, Белицкий,

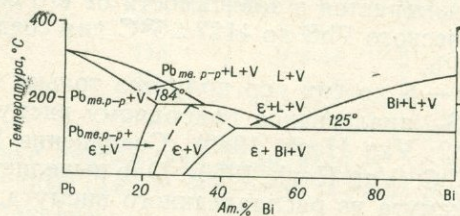


Рис. 21. Диаграмма состояния системы Bi—Pb (Хансен, Андерко, 1962)

Богданова и др., 1966; Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон, 1967) и подтвержденных Дж. Р. Крейгом (Craig, 1967). Поэтому описание полученных результатов дается в основном по нашим данным с необходимыми дополнениями по работе Дж. Р. Крейга.

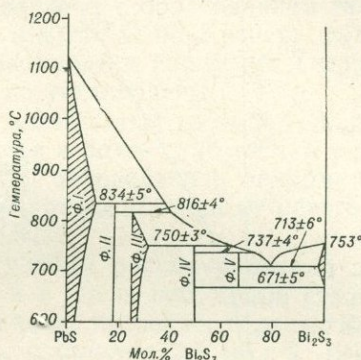
При исследовании диаграммы состояния системы PbS—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 22), наряду с Bi, PbS (и твердым раствором Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в PbS) и Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, установлены четыре промежуточные фазы.

**Элементарный висмут** обнаруживали в ряде образцов, когда в силу каких-то причин нарушалась их стехиометрия. В этом случае не образовывался элементарный свинец, что доказывает гораздо более высокое сродство свинца к сере по сравнению с висмутом. Висмут обычно наблюдался в виде мелких зерен и их скоплений отчетливо желтоватого

<sup>1</sup> В позднейшей работе Б. Саланси и Г. Мо (Salanci, Moh, 1969) для диаграммы состояния системы PbS—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приведены по существу те же данные.

цвета с высокой отражательной способностью и ясной анизотропией. Часто обнаруживалось полисинтетическое («паркетное») двойникование. Поскольку существует мнение, что подобные двойники являются следствием полиморфного перехода висмута при  $75^{\circ}\text{C}$  (Cohen, Moesveld, 1913; Van der Veep, 1925; Schneiderhöhn, Ramdohr, 1931; Шахов, 1941; Edwards, 1947; Волинский, 1949), особое внимание уделялось выяснению условий их образования. В результате экспериментальных наблюдений за висмутом, кристаллизующимся из расплава и ниже температуры

Рис. 22. Диаграмма состояния системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Годовиков, Белицкий, Богданова и др., 1966; Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон, 1967)



плавления (электрохимическая кристаллизация, гидротермальные растворы и т. п.), и за условиями приготовления шлифов было установлено (Годовиков, Колонин, 1964<sub>2</sub>), что двойникование висмута происходит даже при весьма небольших механических напряжениях, в том числе и тех, которые возникают при затвердевании расплава висмута как следствие его объемного расширения.

Этот вывод был подтвержден прямым наблюдением под высокотемпературным микроскопом за исчезновением и образованием двойников висмута (Колонин, 1966)<sup>1</sup>. К аналогичным выводам относительно причин двойникования висмута почти в то же время пришел и Дж. Р. Крейг (Craig, 1965, 1967).

**Фаза I** (галенит и твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{PbS}$ ) представляет собой твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{PbS}$ , достигающий при перитектической температуре  $834 \pm 6^{\circ}\text{C}$  ( $829 \pm 6^{\circ}\text{C}$  по Крейгу) максимальной концентрации  $10 \pm 1$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , что отвечает составу  $\text{Pb}_9\text{Bi}_2\text{S}_{12}$  ( $9\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ ). С понижением температуры предел растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{PbS}$  быстро падает, и при комнатной температуре он составляет всего  $3 \pm 0,6$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . В зависимости от содержания  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  параметр решетки твердого раствора закономерно изменяется по формуле:  $a = 5,9330 - 0,0029x \pm \pm 0,0017 \text{ \AA}$ , где  $x$  — содержание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (в мол. %). Точно так же закономерно происходит изменение твердости, сначала резкое, а затем линейное по уравнению  $H = 103 \pm 7,1x \text{ кг/мм}^2$  (рис. 23). Интересно, что с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в виде твердого раствора в  $\text{PbS}$  облик кристаллов изменяется от кубического для чистого  $\text{PbS}$  через кубооктаэдрический (для твердых растворов с 2,5 и 5%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) до октаэдрического (при содержании  $\text{Bi}_2\text{S}_3 > 7$  мол. %).

**Фаза II** (гунгаррит) образовывалась в виде хорошо ограненных пластинчатых кристалликов при отжиге образцов, содержащих 12,5—22,5%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , в том числе и при отжиге образца с 18%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в течение двух месяцев при  $780^{\circ}\text{C}$ . Химический анализ этой фазы показал, что она близка к гунгарриту и имеет состав, отвечающий формуле

<sup>1</sup> Следует отметить, что и при многочисленных термографических наблюдениях ни разу не отмечался термический эффект, который можно было бы связать с полиморфным переходом висмута при  $75^{\circ}\text{C}$ .

$Pb_9Bi_4S_{15}$  (18,2%  $Bi_2S_3$ ). Это хорошо согласуется с данными Дж. Р. Крейга, определившего состав аналогичной фазы в  $18 \pm 2$  мол. %  $Bi_2S_3$ .

Фаза II плавится инконгруэнтно при  $834 \pm 6^\circ C$  ( $829 \pm 6^\circ C$  по Крейгу) и устойчива при низких температурах. Под микроскопом она легко отличается от галенита не только по кремовому цвету, но и отчетливому двуотражению и анизотропии. Плотность ее  $7,2 \text{ г/см}^3$ , твердость  $233 \text{ кг/мм}^2$ . Рентгенограмма (табл. XVII) хорошо совпадает с рентгенограммой «гунгаррита» А. Ю. Малевского и др. Параметры решетки

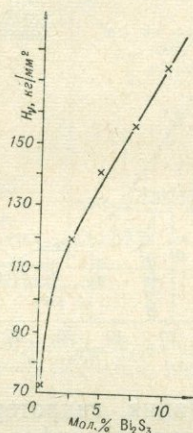


Рис. 23. Изменение твердости ( $H$ ) твердых растворов  $Bi_2S_3$  в  $PbS$  в зависимости от состава (Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон, 1967)

этой фазы (табл. XVIII) и сингония были определены В. С. Павлюченко (1969).

**Фаза III** (лиллианит) представляет собой фазу переменного состава с границами устойчивости при  $750 \pm 3^\circ C$  26—31 мол. %  $Bi_2S_3$ , т. е. близкую к лиллианиту (33,3 мол. %  $Bi_2S_3$ ). Ниже этой температуры ее границы сужаются, приближаясь к 26%  $Bi_2S_3$ . Согласно Дж. Р. Крейгу, эта фаза имеет состав  $27 \pm 1$  мол. %  $Bi_2S_3$  и максимальное содержание  $Bi_2S_3$  при  $750 \pm 3^\circ C$ , равное 29,3 мол. %. При  $816 \pm 4^\circ C$  фаза III плавится инконгруэнтно с образованием фазы II и расплава.

Под микроскопом описываемая фаза выглядит более желтой, чем галенит, но серее галенобисмутита. Она обладает заметным двуотражением и сильной анизотропией. Твердость ее в среднем составляет  $184 \text{ кг/мм}^2$ , плотность  $7,06 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ .

Рентгенограмма фазы III аналогична рентгенограмме природного лиллианита (табл. XIX).

**Фаза IV** (галенобисмутит) близка по составу к  $PbBi_2S_4$ —ее химический анализ пересчитывается на  $PbS \cdot 1,05 Bi_2S_3$  (51,2%  $Bi_2S_3$  и 48,8%  $PbS$ ). Подобные результаты находятся в пределах точности анализа в согласии с формулой  $PbBi_2S_4$ . Однако данные Дж. Р. Крейга также показывают отклонение в составе фазы IV от  $PbBi_2S_4$  в сторону более высокого содержания  $Bi_2S_3$  ( $51,3 \pm 0,5$  мол. %  $Bi_2S_3$  и  $48,7 \pm 0,5$  мол. %  $PbS$ ). Эта особенность состава фазы IV подтверждается и работой А. Ю. Малевского, Т. Л. Рихтер, Г. И. Вереса (1963). Все это позволяет думать, что состав указанной фазы, возможно, отвечает отношению  $PbS : Bi_2S_3$  не 1 : 1, а 1 : 1,05, т. е. несколько отклоняется в сторону  $Bi_2S_3$ . Фаза IV плавится инконгруэнтно при  $750 \pm 3^\circ C$ , разлагаясь на фазу III и расплав. Она не имеет области твердых растворов и устойчива при низких температурах.

Под микроскопом фаза IV белая, со слабым двуотражением и слабой анизотропией. Плотность ее  $7,136 \pm 0,007 \text{ г/см}^3$ . Рентгенограмма (табл. XX) аналогична рентгенограмме природного галенобисмутита. Параметры ячейки (табл. XVIII):  $a_0 = 11,73$ ,  $b_0 = 14,47$ ,  $c_0 = 4,08 \text{ \AA}$ , близ-

ки к параметрам ячейки природного галенобисмутита:  $a_0=11,72$ ,  $b_0=14,52$ ,  $c_0=4,07$  Å (Беггу, 1940).

**Фаза V** (канницарит), по данным химического анализа, близка к соединению  $PbBi_4S_7$ . Как показывает микрохимический анализ, в ней содержится 31,7—30,3% PbS вместо 33,3% PbS согласно приведенной формуле. По Дж. Р. Крейгу, содержание PbS в ней равно  $35,0 \pm 0,5\%$ . Учитывая, однако, что наши анализы были выполнены из малых навесок и полученные величины близки к составу  $PbBi_4S_7$ , формулой фазы V скорее всего следует считать  $PbBi_4S_7$ . Она плавится incongruently при температуре  $737 \pm 4^\circ C$  ( $730 \pm 5^\circ C$  по Крейгу) с образованием галенобисмутита и расплава. Ниже  $671 \pm 3^\circ C$  ( $680 \pm 5^\circ C$  по Крейгу) фаза V неустойчива и распадается на галенобисмутит и висмутин. Твердые растворы на основе описываемой фазы не установлены.

Под микроскопом фаза V имеет желтоватый оттенок, сильное двуотражение и сильную анизотропию, хотя и более слабую, чем у висмутина. Твердость ее  $153 \text{ кг/мм}^2$ , плотность, определенная пикнометрически, в пределах  $6,5\text{—}6,6 \text{ г/см}^3$ . Ее рентгенограмма отлична от рентгенограмм всех известных сульфосолей (табл. XXI).

**Висмутин**, являющийся крайним членом рассматриваемой системы, плавится при температуре  $753 \pm 6^\circ C$  и в очень небольшой степени растворяет PbS. Максимальное содержание последнего достигается при эвтектической температуре  $713 \pm 6^\circ C$ , составляя 2,5 мол.% (менее 1% по Крейгу). Оно быстро снижается с падением температуры, становясь при  $671 \pm 3^\circ C$  крайне малым.

Синтетический висмутин образует игольчатые агрегаты с отчетливой спайностью отдельных индивидов. Под микроскопом имеет белый, слегка желтоватый цвет, на фоне висмута — серый. Двуотражение сильное,

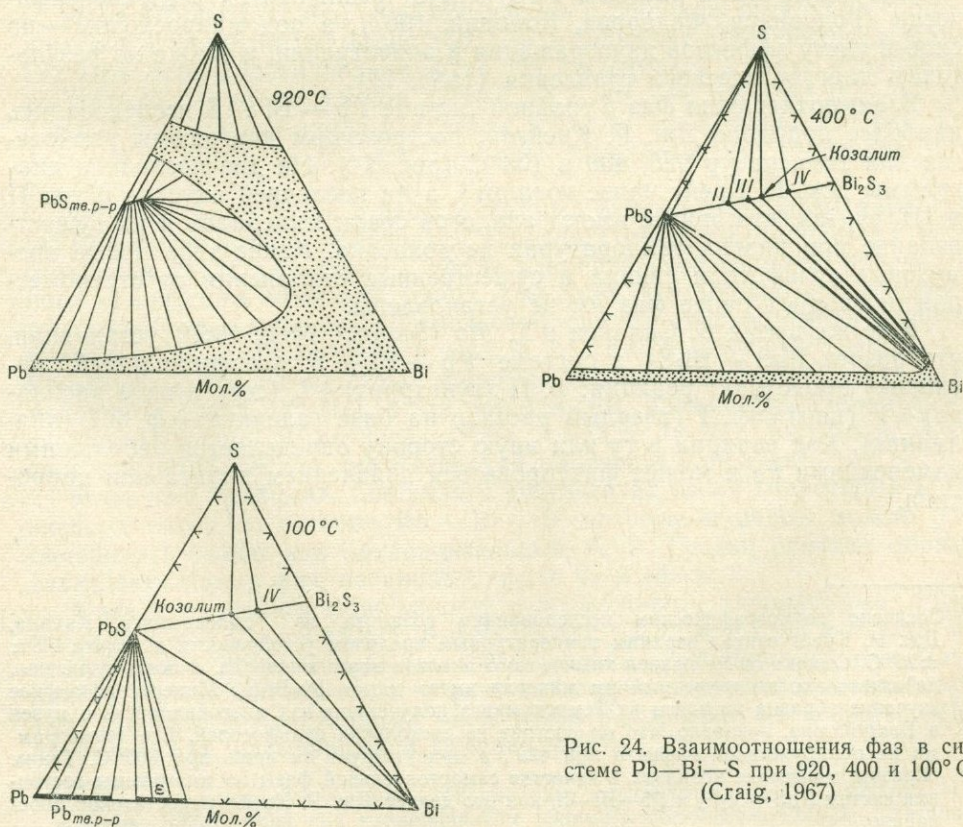


Рис. 24. Взаимоотношения фаз в системе Pb—Bi—S при 920, 400 и  $100^\circ C$  (Craig, 1967)

Таблица 19

Результаты диагностического травления фаз системы  $PbS-Bi_2S_3$ 

Фаза	$Na_2S$ (насыщ. р-р)	$FeCl_3$ (20%)	HCl		$HNO_3$	
			1:1	конц.	1:1	конц.
I (твердый раствор на основе $PbS$ )	Не травит	Бурое пятно	Моментально оставляет черное пятно	Черное пятно	Травит	Травит
II (гунгаррит)	» »	Коричневое пятно	Серое пятно	» »	»	»
III (лиллианит)	» »	Ирризирующее пятно	Белое пятно с неровными краями	Бурое пятно, легко стирается, оставляя серо-коричневое пятно	»	»
IV (галенобисмутит)	» »	Коричневое пятно	Травит едва заметно	То же	»	»
V (канницарит)	Бледно-желтое, едва заметное пятно	Бледно-коричневое пятно	То же	Коричневое пятно (для разных сечений разной интенсивности)	»	»
Висмутин	Голубоватое или желтое пятно в зависимости от ориентировки	Бледно-серовато-бурое пятно	Не травит	Не травит	»	»

Примечание. 20%-ным раствором КОН фазы системы  $PbS-Bi_2S_3$  не травятся.

анизотропия очень сильная. Твердость  $132 \text{ кг/мм}^2$ , дебаеграмма аналогична дебаеграмме природного висмутина.

Отдельные фазы системы  $PbS-Bi_2S_3$  различаются рентгенографически (Годовиков, Федорова, Колонин, 1967), а под микроскопом — по силе и цвету эффектов двуотражения и анизотропии, а также по результатам диагностического травления (табл. 19).

Взаимоотношения фаз в тройной системе  $Pb-Bi-S$  исследовались наиболее подробно Дж. Р. Крейгом, построившим диаграммы равновесия для температур 920, 400 и  $100^\circ\text{C}$  (рис. 24). На две последние диаграммы Дж. Р. Крейг нанес козалит<sup>1</sup>, а на последней опустил фазы II и III, считая, что они не имеют аналогов среди минералов и их существование при низких температурах не доказано. Какие-либо новые висмутовые сульфосоли свинца и существенные отклонения от стехиометрии описанных ранее фаз им не установлены.

В то же время Б. Саланси и Г. Мо (Salanci, Moh, 1969) установили, что разрез  $PbS-Bi_2S_3$  в системе  $Pb-Bi-S$  псевдобинарный, поскольку происходит реакция: ф. II (гунгаррит) + L (сера в виде расплава) + V (пар)  $\rightleftharpoons$  ф. I (твердый раствор на базе галенита) + ф. III (лиллианит). Ход реакции в ту или иную сторону определяется небольшими изменениями  $P_S$  и может фиксироваться появлением пирита или пирротина.

<sup>1</sup> Согласно термографическим исследованиям козалита из Темискаминга, Канада, Дж. Р. Крейг считал верхним температурным пределом устойчивости козалита  $425 \pm 25^\circ\text{C}$ . Однако он не привел химического анализа этого минерала, и поэтому неясно, действительно ли изученный им минерал имеет состав  $Pb_2Bi_2S_5$ . Минераграфическое изучение образца козалита из Темискаминга, полученного из Смитсоновского музея в Вашингтоне, показало, что он состоит из нескольких сульфосолей. Его термограмма не обнаруживает эффекта при  $425^\circ$ , а присутствует он лишь при  $600^\circ\text{C}$ . Таким образом, нанесение козалита в качестве самостоятельной фазы на диаграммы состояния систем  $PbS-Bi_2S_3$  и  $Pb-Bi-S$ , как это делает Дж. Р. Крейг, недостаточно обосновано.

## Результаты исследований в гидротермальных условиях

Наиболее полное изучение системы  $PbS - Bi_2S_3$  в гидротермальных условиях выполнено под руководством автора В. А. Кляхиным (1968). Оно проводилось в интервале температур  $300-450^\circ C$  и давлений  $500-800 \text{ атм}$  (реже  $1400 \text{ атм}$ ) как методом реакций  $PbS + Bi_2S_3$ , так и исследованием устойчивости различных сульфосолей, полученных пиросинтетически. В результате были определены следующие фазы.

**Фаза I** (галенит и твердые растворы  $Bi_2S_3$  в  $PbS$ ) образовывалась не только при перекристаллизации исходного  $PbS$ , но и при гидротермальной перекристаллизации образцов, отвечающих составу пиросинтетической фазы II и близких к фазе III, в виде раннего продукта, выделяющегося до кристаллизации сульфосолей. Кроме того, мелкие кристаллики галенита часто эпитактически нарастают на игольчатые кристаллы сульфосолей, будучи ориентированными диагональю грани (100) параллельно оси  $C$  и гл сульфосолей. Подобная эпитакия может быть объяснена тем, что в указанном направлении расстояния  $Pb - S$  в галените равны  $4,18-4,19 \text{ \AA}$ , т. е. близки к одному из параметров элементарной ячейки большинства висмутовых сульфосолей свинца (табл. XVIII).

Определение параметра элементарной ячейки галенита показало, что максимальная растворимость  $Bi_2S_3$  в нем достигает (при  $400^\circ C$ )  $2,5 \pm 0,5 \text{ мол. \%}$ .

**Фаза II** (гунгаррит) была получена в ассоциации с галенитом при перекристаллизации на пробке смеси  $PbS$  и  $Bi_2S_3$  в 1 н. растворе  $NH_4Cl$  при  $420^\circ C$  в виде шестоватых полых кристалликов. Ее оптические и рентгенографические свойства аналогичны свойствам фазы II, полученной пиросинтетически. Химический анализ пересчитывается на формулу  $Pb_{8,96}Bi_4S_{16,61}$ , близкую к полученной ранее формуле  $Pb_9Bi_4S_{15}$ .

**Фаза III** (лиллианит) образовывалась в широком интервале состава шихты при температуре выше  $350^\circ C$  в ассоциации с галенитом и фазой IV. При перекристаллизации фаза III выделялась в виде столбчатых до шестоватых кристалликов длиной до  $3 \text{ мм}$  при толщине  $0,1-0,2 \text{ мм}$  с ясной штриховкой вдоль удлинения и отсутствием граней головки. Отдельные индивиды часто представлены параллельными сростками кристаллов вдоль оси  $C$ .

Физические свойства и рентгенограмма описываемой фазы аналогичны таковым фазы III, полученной пиросинтетически. Ее плотность, пересчитанная после вычитания  $2 \text{ вес. \%}$  элементарного висмута, определенное химическим анализом, равна  $7,09 \text{ г/см}^3$ , что хорошо согласуется с рентгеновской плотностью. Химический анализ двух образцов пересчитывается, после исключения  $2 \text{ вес. \%}$   $Bi$ , на формулы  $Pb_{2,98}Bi_2S_{5,98}$  и  $Pb_{3,05}Bi_2S_{6,05}$ , что соответствует формуле лиллианита  $Pb_3Bi_2S_6$ . Для этого материала (табл. XVIII) были определены параметры элементарной ячейки (Кляхин, Дмитриева, 1968):  $a=13,5$ ;  $b=20,7$ ;  $c=4,16 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$ ; сингония ромбическая, рентгеновская плотность  $7,09 \text{ г/см}^3$ .

**Фаза «2-3 Грехема».** Сообщая о результатах своих гидротермальных экспериментов по системе  $Pb - Bi - S$ , которые в целом можно рассматривать скорее как предварительные, А. Р. Грехем отметил образование двух новых фаз, названных «фаза 2» и «фаза 3».

Фаза 2 оказалась моноклинной с возможными параметрами:  $P2/m$ ,  $a = 4,13$ ,  $b = 4,10$ ,  $c = 15,5 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99^\circ 00$  или  $C2/m$ ,  $a = 7,07$ ;  $b = 4,10$ ;  $c = 15,5 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99^\circ 00$ . Она была отождествлена с «канницаритом» (Graham et al., 1953), поскольку ее рентгенографическое исследование показало близость с кристаллами висмутовой сульфосоли из Вулкано (Липарские о-ва), называвшейся канницаритом<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Вопрос о применимости термина «канницарит» к этой фазе является спорным (Годовиков, 1965). Если под канницаритом понимать соединение  $PbBi_4S_7$ , описанное

Исследование фазы 3 показало не только определенные отличия ее дебаеграммы от дебаеграммы фазы 2, но и достаточно заметные различия в параметрах ячейки, хотя она также была определена как моноклинная. Для фазы 3 было установлено:  $P2/m$ ,  $a=4,11$ ,  $b=4,08$ ,  $c=18,58$ ,  $\beta=93^{\circ}35'$  или  $F2/m$   $a=7,03$ ,  $b=4,08$ ,  $c=37,16$  Å,  $\beta=93^{\circ}35'$ .

Обе фазы образовывались в опытах А. Р. Грехема только в смеси с другими соединениями и в небольшом количестве, так что их химический состав установлен не был.

В. А. Кляхину не удалось получить соединения, которые достаточно четко можно было бы отнести к фазе 2 или фазе 3 Грехема. В то же время были получены вещества, отличающиеся своими дебаеграммами от всех остальных промежуточных фаз и близкие к фазам 2 и 3 Грехема. Учитывая это, В. А. Кляхин объединяет обе фазы, называя их «фазой 2-3 Грехема».

Описываемая фаза оказалась низкотемпературной, устойчивой практически при всех соотношениях компонентов в шихте в ассоциации с висмутином или галенитом при температурах ниже  $350^{\circ}\text{C}$ .

Под микроскопом «фаза 2-3 Грехема» имеет отражательную способность, близкую к отражательной способности галенита, заметное в воздухе двуотражение и умеренную анизотропию.  $\text{HCl}$  (конц.) оставляет ясное серое пятно,  $\text{FeCl}_3$  — радужную побежалость. Более полное оптическое изучение, как и химический анализ, выполнить не удалось из-за недостатка материала.

**Фаза IV** (галенобисмутит) полностью аналогична описанной ранее фазе IV, полученной пиросинтетически. Гидротермально фаза IV получается в виде шестоватых до игольчатых кристалликов длиной до 2 мм при толщине не более 0,1 мм, часто образующих сноповидные (метельчатые) агрегаты при температуре выше  $350^{\circ}\text{C}$ . В поперечном сечении кристаллики имеют форму искаженного ромба. Они во многих случаях полые и сильно искривлены вдоль оси  $C$ . Химический анализ кристалликов фазы IV, синтезированной гидротермально, пересчитывается на  $\text{Pb}_{1,11}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{4,11}$ , т. е. обнаруживает избыток  $\text{PbS}$  (около 4 вес. %). Это скорее всего связано с небольшими механическими примесями к анализируемому материалу фазы III или галенита.

**Висмутин** образуется во многих случаях в виде игольчатых шестоватых кристаллов при перекристаллизации не только исходного пиросинтетического  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , но и шихты иного состава, содержащей иногда даже больше 50 мол. %  $\text{PbS}$ .

### Исследования другими методами

Из экспериментов, выполненных в иных условиях, нежели рассмотренные выше, прежде всего надо отметить синтез промежуточных соединений посредством транспортных реакций с  $\text{I}_2$  и опыты по восстановительному разложению.

Синтез с помощью транспортных реакций проводился в сильно разреженных ампулах из специального стекла с  $\text{I}_2$  в качестве транспортирующего вещества (Otto, Strunz, 1968) при температурах  $700-550^{\circ}\text{C}$ . За исходную бралась смесь  $\text{PbS}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Свои исследования Х. Отто и Х. Штрунц базировали на диаграмме состояния  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  Б. Саланси (Salansi, 1965), который выделил для каждого из промежуточных соединений большие области твердых

выше как фаза V, то минерал, аналогичный фазе 2 Грехема, должен иметь иное название (см. часть I, описание канинциарита).

растворов, не подтвержденные ни нами, ни Дж. Р. Крейгом. К сожалению, Х. Отто и Х. Штрунц не привели данных по составу полученных фаз, ни одна из которых не подвергалась химическому или рентгенохимическому исследованию. Заключение о составе фаз сделано авторами по косвенным данным: составу исходной шихты и остатка, соответствию между вычисленной плотностью и экспериментальной и т. п. Тем не менее их данные представляют очень большой интерес.

Х. Отто и Х. Штрунцу удалось синтезировать фазу I (PbS и твердый раствор  $\text{Vi}_2\text{S}_3$  в PbS) и еще четыре промежуточные фазы — фазы II, III, IV и V, т. е. все соединения, полученные пиросинтезом.

Изучая фазу I и сопоставляя изменение ее плотности в зависимости от состава, указанные авторы пришли к выводу, что она представляет собой твердый раствор вычитания, в котором некоторые позиции  $\text{Pb}^{2+}$  остаются вакантными благодаря замещению по схеме  $3\text{Pb}^{2+} \rightarrow 2\text{Vi}^{3+}$ . В связи с этим они предложили формулу фазы I:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S}$ . Эта формула явилась основой и для написания формул всех остальных исследованных ими сульфосолей, для которых в формулах типа  $m\text{PbS} \cdot n\text{Vi}_2\text{S}_3$  вместо PbS принимается  $\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S}$ . Формулы сульфосолей в этом случае имеют вид  $m\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S} \cdot n\text{Vi}_2\text{S}_3$ .

Для фазы II авторы приводят формулу  $6\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S} \cdot \text{Vi}_2\text{S}_3$  с  $x$  от 0 до 0,177. При  $x = 0$  эта формула обращается в  $\text{Pb}_6\text{Vi}_2\text{S}_9$  и отвечает формуле беегерита; при  $x = 0,177$  (21,5 мол. %  $\text{Vi}_2\text{S}_3$ ) она близка к  $\text{Pb}_5\text{Vi}_2\text{S}_8$ , т. е. не имеет аналога ни среди описанных выше фаз, ни среди известных формул минералов. Для соединения с  $x = 0,086$  (17,6 мол. %  $\text{Vi}_2\text{S}_3$ ) измеренная плотность оказалась  $7,13 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$ . Для этого же вещества определены параметры элементарной ячейки (табл. XVIII): ромбическая сингония;  $D_{2h}^{17} - \text{Vbmm}$ ,  $a_0 = 13,70$ ,  $b_0 = 31,36$ ,  $c_0 = 4,14 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ; рентгеновская плотность  $7,165 \text{ г/см}^3$ .

Все эти характеристики близки к таковым, полученным для пиросинтетической фазы II состава  $\text{Pb}_9\text{Vi}_4\text{S}_{15}$ , и в связи с этим следует принять состав фазы II переменным.

Фаза III состава  $3\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S} \cdot \text{Vi}_2\text{S}_3$  по всем признакам аналогична пиросинтетической фазе III. Х. Отто и Х. Штрунцу удалось получить пригодные для гониометрии кристаллы этой фазы и привести подробную ее кристалломорфологическую характеристику. Полученные ими параметры ячейки для фазы III с  $x = 0,06$ : ромбическая сингония;  $D_{2h}^{17} - \text{Vbmm}$ ,  $a_0 = 13,522 \pm 0,004$ ,  $b_0 = 20,608 \pm 0,006$ ,  $c_0 = 4,112 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ; теоретическая плотность  $7,07 \text{ г/см}^3$ . Эти величины хорошо совпадают с результатами, полученными В. А. Кляхиным и М. Т. Дмитриевой (1968).

Фаза IV Х. Отто и Х. Штрунца аналогична описанной ранее пиросинтетической фазе IV, хотя, опираясь на результаты исследований Б. Саланси, указанные авторы также приписывают ей формулу переменного состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S} \cdot \text{Vi}_2\text{S}_3$ .

Фаза V, по Х. Отто и Х. Штрунцу, имеет состав  $\text{Pb}_{1-x}\text{Vi}_{2x/3}\text{S} \cdot 2\text{Vi}_2\text{S}_3$ , аналогичный составу пиросинтетической фазы V.

Авторы допускают, однако, возможность отклонения его от стехиометрии. На основании рентгеноструктурных исследований Х. Отто и Х. Штрунц приводят для описываемой фазы следующие параметры:  $a_0 = 13,22 \pm 0,02$ ,  $b_0 = 23,20 \pm 0,02$ ,  $c_0 = 4,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ , теоретическая плотность  $6,81 \text{ г/см}^3$  (экспериментальная —  $6,6 \text{ г/см}^3$ ). Симметрия отдельных кристалликов ромбическая, тогда как у других она определенно ниже. В одном направлении — вдоль оси  $b$  — наблюдается разупорядочение.

Система  $\text{PbS} - \text{Vi}_2\text{S}_3$  исследовалась методом восстановительного разложения Р. Шенком с сотрудниками (Schenck et al., 1939), которые обнаружили в ней при  $510^\circ\text{C}$  три промежуточных соединения, идентичных беегериту  $\text{Pb}_6\text{Vi}_2\text{S}_9$ , лиллианиту  $\text{Pb}_3\text{Vi}_2\text{S}_6$  и галенобисмутиту  $\text{PbVi}_2\text{S}_4$ .

Кроме того, они установили предел растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{PbS}$  при  $510^\circ\text{C}$ , равный 9,3 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Определение теплового эффекта реакции  $3\text{PbBi}_2\text{S}_4 + 2\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9 \rightarrow 5\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$  дало 856 кал/моль.

### Обсуждение результатов

Сравнение результатов экспериментального изучения системы  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}$  различными методами показывает, что они иногда существенно различаются (табл. 20). Не касаясь пока причин подобных различий,

Таблица 20

Сравнение экспериментальных результатов изучения системы  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}$  разными методами

Фаза, ее состав	Методика исследования			
	пиросинтез	гидротермальные растворы	Транспортные реакции	восстановительное разложение
I. Твердый раствор $\text{Bi}_2\text{S}_3$ в $\text{PbS}$	+	+	+	+
$\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S}$				
$\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$	—	—	+	+
II. $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$	+	+	+	—
III. $3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$	+	+	+	+
IV. $\text{PbBi}_2\text{S}_4$	+	+	+	+
$(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3)$				
V. $\text{PbBi}_4\text{S}_7$	+	—	+	—
$(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3)$				
Ф.2. $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{S}_9$ (?)	—	+	—	—
Ф.3. $\text{Pb}_3\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ (?)	—	+	—	—

постараемся выяснить, какие из фаз промежуточного состава системы  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}$  установлены достоверно и какие из них, на основе экспериментальных данных, возможны.

Не вызывает никакого сомнения существование фаз, подтвержденных практически всеми экспериментальными работами, а именно фазы I (твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{PbS}-\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S}$ ); фазы II, состав которой согласно одним исследователям  $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$ , а по мнению других — переменный, с формулой  $6\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ ; фазы III состава  $3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ ; фазы IV состава  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$  или  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$ . К достоверно установленным следует отнести и фазу V состава  $\text{PbBi}_4\text{S}_7$  или  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3$ , отсутствующую среди продуктов гидротермального синтеза и восстановительного разложения из-за того, что она устойчива при более высокой температуре, чем было достигнуто в указанных опытах.

Фаза состава  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ , аналогичная беегериту, отмечалась при восстановительном разложении Р. Шенком с сотрудниками (Schenck et al., 1939) и как будто подтверждена синтезом с помощью транспортных реакций (Otto, Strunz, 1968). Х. Отто и Х. Штрунц считают, что она имеет переменный состав, включающий и фазу II.

Учитывая, что эксперименты Х. Отто и Х. Штрунца, так же как Р. Шенка и др., проводились при более низкой температуре, чем пирс-

синтетические исследования системы  $PbS - Bi_2S_3$ , выполненные нами и Дж. Р. Крейгом, можно предположить, что фаза, аналогичная беегериту, может существовать в системе  $PbS - Bi_2S_3$ , давая небольшую область твердых растворов с фазой II при высоких температурах. Однако подобное соединение не было получено гидротермальным путем, из чего можно сделать вывод, что если оно и существует, то неустойчиво при температурах ниже  $475 \pm 25^\circ C$ .

Гидротермальные исследования позволили получить новую фазу (или новые фазы), условно названную «фазой 2-3 Грехема». Учитывая составы шихты, при которых получалась «фаза 2-3 Грехема», В. А. Кляхин полагал, что ее состав по отношению  $PbS : Bi_2S_3$  лежит между 2 : 1 и 1 : 1. Если принять во внимание, что, судя по данным, приведенным в части I, в этом интервале скорее всего следует ожидать соединения с «радикалом»  $Bi_4S_9^{6-}$ , относящимся к первой группе главных «радикалов», то представляется, что наиболее вероятной формулой указанного соединения должна быть  $Pb_3Bi_4S_9$ . В то же время данные А. Р. Грехема, Р. М. Томпсона и Л. Дж. Берри по рентгеноструктурному изучению фаз 2 и 3 (см. табл. XVIII) дают основания полагать, что существует не одна, а две фазы, образующиеся в близких условиях или даже в виде смеси, что не дало возможность В. А. Кляхину синтезировать каждую из них в отдельности. Если принять для одной из них состав  $Pb_3Bi_4S_9$ , состав второй фазы скорее всего должен отвечать формуле висмутового аналога тинтинита  $Pb_5Bi_8S_{17}$  или сульфосоли  $Pb_3Bi_8S_{15}$ .

Судя по гидротермальным исследованиям, фаза II не образуется ниже  $400 \pm 25^\circ C$ , и эту температуру можно принять пока за нижнюю границу ее устойчивости. Точно так же за нижнюю границу устойчивости фазы III можно принять температуру  $320 \pm 20^\circ C$ , фазы IV —  $360 \pm 10^\circ C$ . «Фаза 2-3 Грехема» является относительно низкотемпературной, устойчивой не выше  $375 \pm 20^\circ C$ . Все это позволяет построить диаграмму парагенетических ассоциаций различных фаз при температурах гидротермальных опытов (рис. 25).

Особо следует отметить, что ни одному из экспериментаторов, исследовавших систему  $PbS - Bi_2S_3$ , пока не удалось синтезировать соединения  $Pb_2Bi_2S_5$ , аналогичного козалиту.

Таким образом, фазовые отношения в системах  $PbS - Bi_2S_3$  и  $Pb - Bi - S$ , особенно в низкотемпературной части, должны быть значительно сложнее, чем это допускалось Дж. Р. Крейгом. Схематически

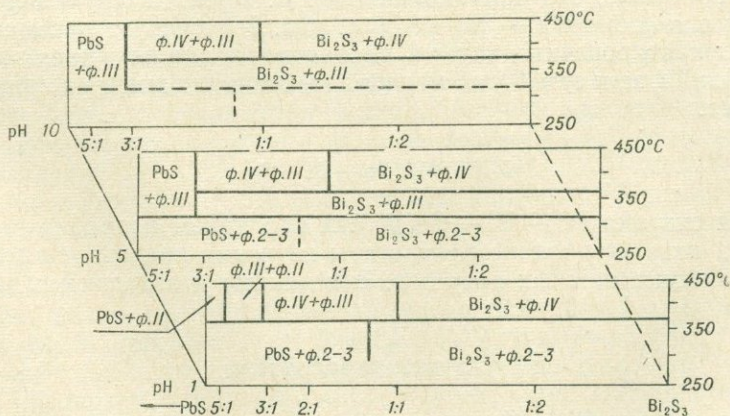


Рис. 25. Парагенетические ассоциации фаз системы  $PbS - Bi_2S_3$  в гидротермальных условиях в зависимости от состава шихты, температуры и pH раствора (Кляхин, 1968)

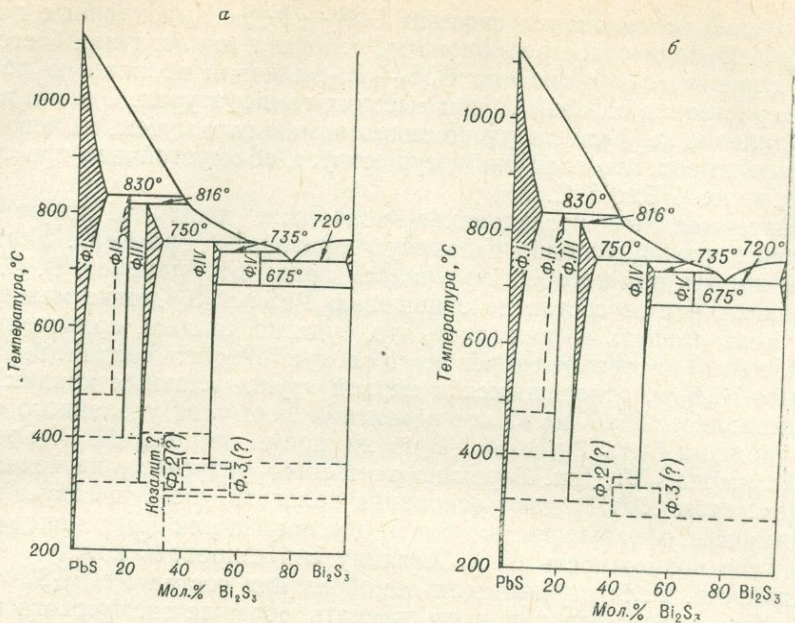


Рис. 26. Схематические диаграммы состояния системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  по суммарным данным: а — козалит  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  принят в качестве промежуточного соединения, устойчивого ниже  $400 \pm 25^\circ\text{C}$ ; б — козалит рассматривается как сульфосоли меди, серебра и свинца и исключен из разреза  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

они показаны в двух вариантах на рис. 26, где нижние границы устойчивости фаз II, III и IV приняты по данным гидротермальных исследований, границы устойчивости фазы V — по данным пиросинтеза. На одном из вариантов диаграммы (см. рис. 26, а) показаны возможные фазовые отношения, если козалит ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ) рассматривать как промежуточное соединение системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , устойчивое при низких температурах (до  $400 \pm 25^\circ\text{C}$ ). На другом варианте (см. рис. 26, б) изображены возможные фазовые отношения, если козалит не является промежуточной фазой системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а имеет более сложный состав, в частности, обязательно содержит медь или серебро.

Очевидно также, что приводимые Дж. Р. Крейгом парагенетические отношения в системе  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}$  (см. рис. 24) следует рассматривать лишь как ориентировочные данные, необходимые для понимания возможных сочетаний фаз и тем более минералов, относящихся к рассматриваемой системе.

#### СИСТЕМА $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{Se}$

Тройная система  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{Se}$  до сих пор никем подробно не исследовалась, и известны только результаты изучения краевых систем и отдельных наиболее важных разрезов. Эти данные и излагаются ниже.

#### Результаты пиросинтеза

Двойная система  $\text{Pb}-\text{Se}$  характеризуется одним промежуточным соединением —  $\text{PbSe}$ , аналогичным природному клаусталиту, плавящимся конгруэнтно при  $1076^\circ\text{C}$  (Хансен, Андерко, 1962). Оно имеет небольшую область отклонения от стехиометрии как в ту, так и в другую сторону, с чем связано изменение  $n$ -проводимости при избытке свинца на прово-

димность  $p$ -типа при избытке селена (Крегер, 1969). Кроме того, в системе  $Pb-Se$  установлены две эвтектики: одна очень близкая к чистому свинцу, другая — к селену и две области несмешивающихся жидкостей с монотектическими температурами при  $860$  и  $681^\circ C$  (рис. 27).

В двойной системе  $Bi-Se$  пиросинтетически (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1966) получены (рис. 28) два промежуточных соединения.

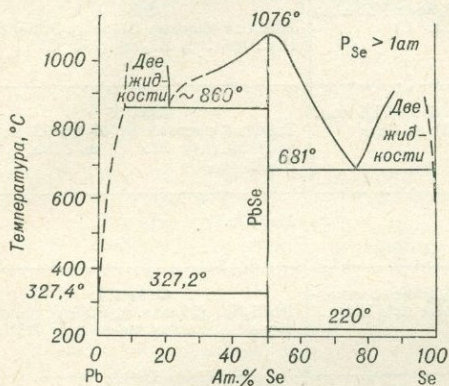


Рис. 27. Диаграмма состояния системы  $Pb-Se$  (Хансен, Андерко, 1962)

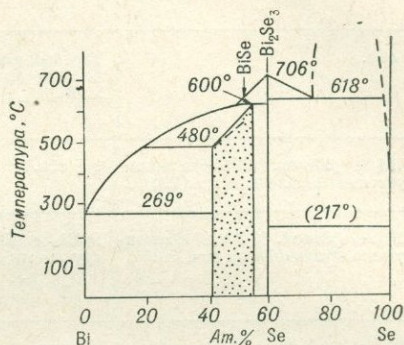


Рис. 28. Диаграмма состояния системы  $Bi-Se$

Выделена область твердых растворов на базе  $BiSe$ ; пунктиром ниже линии солидуса в этой области отмечены температурные эффекты возможного полиморфного превращения (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1966)

Одно из них имеет состав  $Bi_2Se_3$  и аналогично природному гуанахуатиту (Годовиков, Кляхин, 1966), другое представляет собой твердый раствор на базе  $BiSe$ . Наиболее богатый селеном представитель этих твердых растворов может быть получен кристаллизацией селенида из висмутового расплава (Годовиков, 1964, 1966; Годовиков, Белицкий, Букин и др., 1965; Годовиков, Федорова, Богданова, 1966). Он близок по составу и свойствам к природному лаяткарииту (Vogta, 1960; Годовиков, Ферьянчич, 1960, 1963). Описываемое соединение имеет гексагональную структуру типа теллуробисмутита — тетрадимита (прост. гр.  $D_{3d}^3 - R\bar{3}m$ ). Параметры ячейки  $Bi_2Se_3$  в гексагональной установке:  $a = 4,15$ ,  $c = 28,65 \text{ \AA}$ ,  $Z = 3$  (Dönges, 1951; Годовиков, 1960).

Несколько ниже линии солидуса поля устойчивости фазы типа лаяткариита на диаграмме состояния  $Bi-Se$  отмечаются дополнительные термические эффекты (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1966), связанные скорее всего с появлением незакаливаемой высокотемпературной модификации соединения  $BiSe$  и твердых растворов на его основе.

При давлении  $65-120 \text{ кбар}$  и температуре  $800-750^\circ C$  получена полиморфная модификация  $Bi_2Se_3$  ромбической сингонии (Верещагин и др., 1964). По параметрам ячейки ( $a = 11,63$ ,  $b = 11,76$ ,  $c = 4,06 \text{ \AA}$ ) она близка к висмутину.

Разрез  $PbSe - Bi_2Se_3$  первоначально изучался Е. И. Елагиной (1961), а несколько позже материалы исследования этой системы были опубликованы А. Ю. Малевским, Т. Л. Рихтер и Г. И. Вересом (1963). Наличие существенных расхождений в результатах указанных авторов (табл. 21) заставило предпринять дополнительное исследование (Годовиков, Белицкий, Букин и др., 1965; Годовиков, Ненашева, Лейбсон, 1967), в результате чего была построена диаграмма состояния (рис. 29), близкая к опубликованной А. Ю. Малевским и др., но сильно отличающаяся от диаграммы Е. И. Елагиной как по составу промежуточных фаз, так и по термическим эффектам фазовых переходов.

Таблица 21

Сопоставление результатов исследования системы PbSe — Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> разными авторами

Е. И. Елагина (1961)	А. Ю. Малевский и др. (1963)	А. А. Годовиков, С. Н. Ненашева Р. М. Лейбсон (1967)
Твердый раствор Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> в PbSe, до 20 мол. % Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (700° С)	Твердый раствор Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> в PbSe, до 11 мол. % Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (735° С)	Фаза I Твердый раствор Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> в PbSe, до 11 ± 1 мол. % Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (750° С)
Не обн.	Твердый раствор от 67 до 71,5 мол. % PbSe (при 725° С) на базе Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>11</sub> (?)	Фаза II Твердый раствор от 69 до 72 мол. % PbSe (при 725° С) на базе Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>11</sub> (?)
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>9</sub> (60 мол. % PbSe) с инконгруэнтным плавлением при 720° С	Не обн.	Не обн.
PbBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> (50 мол. % PbSe) с инконгруэнтным плавлением при 700° С	PbBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> (52 мол. % PbSe) с инконгруэнтным плавлением при 725° С	Фаза III PbBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> (50 мол. % PbSe) с инконгруэнтным плавлением при 725° С
PbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> (33,3 мол. PbSe) с инконгруэнтным плавлением при 675° С	Область твердых растворов от 33,5 до 35 мол. % PbSe с инконгруэнтным плавлением при 697° С	Фаза IV PbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> (33,3 мол. % PbSe) с инконгруэнтным плавлением при 705° С
Эвтектика Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + PbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> , 18 мол. % PbSe (657° С)	Эвтектика Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + PbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> (тв. р-р), 15 мол. % PbSe (678° С)	Эвтектика Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + PbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> (тв. р-р), 21 мол. % PbSe (685° С)

Учитывая, что в наших исследованиях использовались реактивы марки «ОЧ», что не имело места в работе А. Ю. Малевского и др., ниже краткая характеристика полученных фаз дается по нашим данным.

**Фаза I** (PbSe и твердый раствор Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в PbSe). Максимальное содержание Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> достигает 11 ± 1 мол. % при 750° С. Как и в системе PbSe—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, в рассматриваемых твердых растворах наблюдается закономерное изменение параметра решетки, соответствующее уравнению:  $a = 6,113 - 0,0045x$ , где  $x$  — концентрация Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в мол. %.

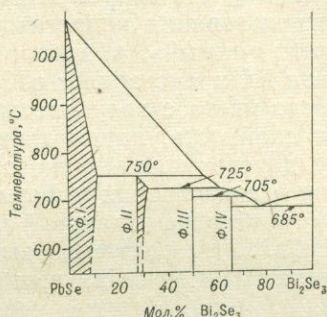
Таблица 22

Результаты травления различных фаз системы PbSe—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Фаза	HNO <sub>3</sub> (d=1,3)		HNO <sub>3</sub> (1 : 1)		FeCl <sub>3</sub> (20 %)
	10—15 сек	50 сек	1 мин	40 сек	3 мин
PbSe и твердые растворы на его основе	Яркое красно-синее пятно		Темно-коричневое пятно	Коричневое пятно	Зеленова то-синее пятно
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Se <sub>11</sub> и твердые растворы на его основе	Радужное пятно	Радужное пятно	Светло-коричневое пятно	Не действует	Яркое желто-коричневое пятно
PbBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	Не действует	Коричневое пятно	Темно-бурое пятно, переходящее в радужное	» »	Слабо-коричневое пятно, иногда с синеватыми оттенками
PbBi <sub>4</sub> Se <sub>7</sub>	Синее пятно	Сине-серое пятно	Синеватое пятно	» »	Не действует
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Слабо-коричневое пятно	Бурое пятно	Слабо-коричневое пятно	» »	» »

Под микроскопом в отраженном свете фаза I изотропна, с оптическими свойствами, характерными для клаусталита (Рамдор, 1962). Из травителей (табл. 22) она взаимодействует с  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $\text{HNO}_3$  (1 : 1),  $\text{FeCl}_3$  (20%); остальные стандартные реактивы не действуют. Твердость закономерно изменяется (рис. 30) от 51 для чистого  $\text{PbSe}$  до  $142 \text{ кг/мм}^2$  для образца с 10 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , почти подчиняясь линейному уравнению:  $H = 51 \pm 9,2x$ , где  $H$  — твердость в  $\text{кг/мм}^2$ ,  $x$  — содержание  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в мол. %.

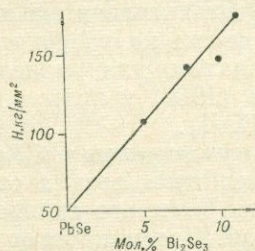
Рис. 29. Диаграмма состояния системы  $\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Заштрихованы области твердых растворов (Годовиков, Ненашева, Лейбсон, 1967)



По рентгенограмме (табл. XXII) фаза I идентична природному клаусталиту.

Предельное содержание  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в фазе I определялось рентгенографически в образцах, содержащих отдельные зерна фазы II. Установлено, что оно составляет  $10 \pm 1$  мол. % (при  $750^\circ\text{C}$ ). Эта величина совпадает с данными А. Ю. Малевского и др. (1963). Более высокое содержание  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в твердом растворе на основе  $\text{PbSe}$ , указываемое Е. И. Елагиной (1961) — 20 мол. %, является, очевидно, следствием допущенных неточностей в определении состава, которое проводилось лишь с учетом исходного состава образцов и минерографических исследований.

Рис. 30. Изменение твердости твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в  $\text{PbSe}$  в зависимости от содержания  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Годовиков, Ненашева, Лейбсон, 1967)



**Фаза II.** В интервале составов 69—72 мол. %  $\text{PbSe}$  (67—71,5 мол. %  $\text{PbSe}$  по А. Ю. Малевскому и др.) при  $725^\circ\text{C}$  образуется гомогенная фаза, которую можно рассматривать как твердый раствор на базе  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{Se}_{11}$  (71,4 мол. %  $\text{PbSe}$ ). Состав этой фазы, к сожалению, не удалось подтвердить химическим анализом, однако следует отметить, что он близок, с одной стороны, к  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (66,6%  $\text{PbSe}$ ), с другой — к  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$  (75%  $\text{PbSe}$ ).

Фаза II представляет собой агрегат толстотаблитчатых зерен со спайностью вдоль и поперек табличек. В ампулах над таким агрегатом при длительном отжиге ниже  $750^\circ\text{C}$  иногда появляются уплощенно-игльчатые кристаллики той же фазы. Цвет слитка фазы II свинцово-серый, с характерным голубоватым оттенком. В отраженном свете фаза II имеет по сравнению с фазой I несколько более яркий желтый цвет и более высокую отражательную способность. В воздухе отчетливо замет-

но двуотражение, в скрещенных николях обнаруживается ясная анизотропия. Твердость доходит до  $175 \text{ кг/мм}^2$ . Описываемая фаза имеет специфические эффекты травления (см. табл. 22) и характеризуется своеобразной дебаеграммой (табл. XXIII).

**Фаза III ( $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ ).** Химический анализ фазы III пересчитывается на формулу  $\text{Pb}_{1,00}\text{Bi}_{1,92}\text{Se}_{3,82}$ , т. е. довольно близок к  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ . Такую же формулу для аналогичной фазы приводит Е. И. Елагина (1961). А. Ю. Малевский и др. (1963) для этой фазы дают состав не 50, а 52 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , что скорее всего, как уже отмечалось, является результатом использования недостаточно чистых реактивов, в частности висмута марки «чистый», в котором согласно ГОСТ может быть до 3,5% Pb. Фаза III представляет собой агрегат грубопластинчатых зерен свинцово-серого цвета с голубоватым оттенком. Отчетливо проявляется совершенная спайность, параллельная пластинчатости. Под микроскопом по цвету, двуотражению и анизотропии она напоминает фазу II, хотя двуотражение и анизотропия у фазы II более сильные. Твердость равна  $56,5 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. близка к таковой чистого PbSe. По результатам травления (см. табл. 22) и рентгенограмме (табл. XXIV) описываемая фаза четко отличается от всех остальных фаз, полученных в этой системе.

**Фаза IV ( $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$ ).** Нашими исследованиями для этой фазы получен состав, отвечающий формуле  $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$ , приводимой Е. И. Елагиной (1961). Однако твердый раствор на основе этого соединения, описанный А. Ю. Малевским и др. (1963), установить не удалось. В слитке фаза IV имеет зернисто-пластинчатое строение. По цвету и спайности она аналогична фазе III. Под микроскопом имеет белый цвет со слабым сиреневым оттенком по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , но с более сильными двуотражением и более сильной анизотропией, чем у фазы III. Твердость равна  $102 \text{ кг/мм}^2$ . Обладает характерными эффектами диагностического травления (см. табл. 22), и ее дебаеграмма (табл. XXV) отличается от дебаеграмм других фаз этой системы.

При длительном отжиге (до 1200 час) при  $650^\circ\text{C}$  гомогенных и некоторых двухфазных образцов, близких по стехиометрии к фазам III и IV, удалось получить игольчатые кристаллы фаз III и IV длиной до 1,5—2 см, нараставшие на поверхности слитка. Некоторые из этих игл послужили материалом для монокристалльных съемок, выполненных В. С. Павлюченко (1969) и позволивших установить параметры ячейки фазы IV (табл. XXVI).

**Синтетический гуанахуатит ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )** отличается ясным грубопластинчатым строением слитков, весьма совершенной спайностью, параллельной пластинчатости. Цвет его свинцово-серый, с голубоватым оттенком. Твердость  $75 \text{ кг/мм}^2$ . Под микроскопом минерал белый, с заметным двуотражением и сильной анизотропией. По оптическим свойствам, результатам травления (см. табл. 22) и дебаеграмме он достаточно четко отличается от других фаз рассматриваемой системы.

Возможность существования соединения  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9$ , отмечаемая Е. И. Елагиной (1961), ни нашими исследованиями, ни работой А. Ю. Малевского и др. (1963) не подтверждается.

### Результаты исследований в гидротермальных условиях

В системе Bi—Se (Годовиков, Ильяшева, Кляхин и др., 1965) в гидротермальных условиях получены два промежуточных соединения — тригональный селенид  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и субселенид переменного состава, который можно рассматривать как твердый раствор на основе тригонального соединения BiSe.

Легче всего в гидротермальных условиях образуется  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , получавшийся в виде кристалликов различного морфологического типа: 1) изометричных до толстотабличчатых с основными габитусными гранями (0001), (10 $\bar{1}$ 2) и (10 $\bar{1}$ 4); 2) чешуйчатых, достигающих 1,5 мм в поперечнике при толщине в несколько сотых миллиметра, с преобладающим развитием граней (0001); 3) шестовато-столбчатых, с гранями пинакоида и длиной, в 7—15 раз превышающей ширину, имеющих благодаря этому форму сильно вытянутых шестиугольников или чаще параллелограммов и равнобедренных трапеций.

Кристаллы первого типа возникают при близком к стехиометрическому соотношении Bi и Se в исходной шихте, второго типа — при избытке Se. Это находится в полном соответствии с представлениями В. И. Михеева, И. И. Шафрановского (1948) и В. С. Соболева (1949) о взаимодействии растущего кристалла с окружающей средой: преобладание одного из компонентов<sup>1</sup> вызывает замедление роста по пинакоиду, параллельно которому в кристаллической структуре рассматриваемого соединения лежат плоские сетки, сложенные одинаковыми ионами.

Причины появления кристаллов третьего морфологического типа совсем ясны, хотя они наблюдались при более высоких давлениях: 1400 атм против 250, 500 и 800 атм в остальных опытах.

Вторая промежуточная фаза — твердый раствор на базе BiSe, аналогичный природному лайтакариниту, возникает при гидротермальной перекристаллизации слитков или шихты с отношением Bi:Se от 4:3 до 2:1. При этом, как и в случае пиросинтеза, кристаллы лайтакаринитовой фазы были резко уплотненными в случае их образования одновременно с выделением элементарного висмута в виде мелких капелек расплава. При меньшем относительном содержании висмута вместо уплотненных кристаллов возникают изометричные кристаллики, главными гранями которых являются (0001) и (10 $\bar{1}$ 8), в меньшей степени развиты грани (10 $\bar{1}$ 2) и (10 $\bar{1}$ 4). При отношении Bi:Se = 1:1 возникают тригональные кристаллики BiSe с многочисленными гранями, аналогичные по оптике и дебаеграмме пиросинтетическому BiSe. Основными габитусными гранями описываемых кристалликов являются грани (0001) и двух ромбоэдров (*a* и *b*). Менее развиты грани других ромбоэдров и дипирамид (табл. 23).

Таблица 23

Результаты гониометрического измерения кристаллов BiSe

Грань	Средние угловые значения		Грань	Средние угловые значения	
	$\varphi$	$\rho$		$\varphi$	$\rho$
0001	0°00'	0°00'	<i>e</i> (ромбоэдр)	60 00	57 45
<i>a</i> (ромбоэдр)	0 00	32 36	<i>f</i> (дипирамида)	0 00	85 26
<i>b</i> (ромбоэдр)	60 00	46 50	<i>g</i> (дипирамида)	0 00	88 17
<i>c</i> (ромбоэдр)	60 00	52 30	<i>h</i> (ромбоэдр)	0 00	89 14
<i>d</i> (ромбоэдр)	60 00	55 34			

Рентгенометрические исследования показали, что область твердых растворов на базе BiSe типа лайтакаринита в этих условиях (температура 450—500°C, давление 250—1400 атм) может простирается от  $\text{Bi}_{4,5}\text{Se}_3$  до  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ .

<sup>1</sup> Кристаллизация пластинчатых кристаллов субселенидов висмута с преобладающим развитием граней (0001) наблюдалась при синтезе субсоединений кристаллизацией из избытка висмута и может рассматриваться как пример влияния на морфологию избытка висмута.

Особо следует отметить и появление во многих опытах сферических образований Se и Bi на кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и фазы типа лайтакариита, образующихся в верхней части автоклава и находившихся первоначально в капельно-жидком состоянии ( $T_{\text{пл}} \text{Se}$  около  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{Bi}—273^\circ\text{C}$ ; а температура в верхней части автоклавов в момент опытов  $450—500^\circ\text{C}$ ).

Исследование системы  $\text{PbSe}—\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Годовиков, Ненашева, Лейбсон, 1967) велось методом гидротермальной перекристаллизации в 5%-ном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $500^\circ\text{C}$  и расчетном давлении  $700 \text{ атм}$ ; рН растворов после опытов  $4,8—6,8$ . Исходным материалом служили как однородные фазы, так и двухфазные слитки различного состава (табл. 24).

Таблица 24

Результаты гидротермальной перекристаллизации образцов системы  $\text{PbSe}—\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в 5-ном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $500^\circ\text{C}$  и  $700 \text{ атм}$

Исходный материал	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	рН конечного раствора	Результат
Слиток с 20 мол. % PbSe	30	5,1	Пластинчатые кристаллы гуанахуатита
Слиток с 33 мол. % PbSe	30	5,4	В верхней части: пластинчатые кристаллы $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ (фаза III). В шихте: $\text{PbBi}_4\text{Se}_7 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$
Однородное соединение с 33,3 мол. % $\text{PbSe}—\text{PbBi}_4\text{Se}_7$ (фаза IV)	30	5,24 и 5,4	В верхней части: октаэдры фазы I и на них пластины $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ (фаза III)
Слиток с 40 мол. % PbSe	30	4,8	То же
Слиток с 50 мол. % PbSe	30	5,2 и 5,5	То же и кристаллы гуанахуатита ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )
Слиток с 60 мол. % PbSe	30	4,8	То же
Слиток с 70 мол. % PbSe	60	4,2 и 5,4	В верхней части: фаза I, $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ (фаза III), $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . В шихте: смесь всех известных по пиросинтезу фаз и крайних членов системы
Однородное соединение с 70 мол. % PbSe (фаза II)	30	5,8	$\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ и фаза II

Интересно, что из промежуточных соединений системы  $\text{PbSe}—\text{Bi}_2\text{Se}_3$  путем перекристаллизации удалось получить лишь одно —  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  (фаза III), тогда как фазы II и IV отмечались лишь в шихте. Фаза III в чистом виде получена в верхней части титановых вкладышей всего один раз при составе исходного образца в 33 мол. % PbSe. Кроме того, начиная с образцов этого состава и тем более при исходных веществах, более богатых PbSe, в верхней части первыми кристаллизовались октаэдры фазы I, на которые позже нарастали кристаллики селеносоли. Все это свидетельствует об устойчивости  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  в рассматриваемых условиях и неустойчивости других висмутовых селеносолей свинца, получающихся пиросинтетически, а также о том, что процесс растворения всех их incongruent.

### Исследования другими методами

Из других методов, использовавшихся при исследовании системы  $\text{Pb}—\text{Bi}—\text{Se}$ , прежде всего следует отметить электронографическое изучение тонких пленок, полученных напылением в вакууме.

В системе  $\text{Bi}—\text{Se}$  электронографически (Семилетов, 1954; Семилетов, Пинскер, 1955) были установлены две ромбоэдрические ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ ) и одна кубическая ( $\text{BiSe}$ ) фазы. Определение параметров ячейки показало, что для каждой из них параметры колеблются; это авторы связывают с возникновением небольших областей твердых растворов на базе каждого из соединений.

Структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  трактуется ими как 9-слойная ромбоэдрическая упаковка ( $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$ ) с последовательностью слоев:  $\overline{\text{АВАВСВСАСА}}$ , в которой  $2/3$  октаэдрических пустот занято  $\text{Bi}$ . Параметры этой фазы:  $a = 4,12-4,17$ ;  $c = 28,6-29,2$  кХ.

Структура  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ , согласно этим исследователям, представляет в своей основе также ромбоэдрическую упаковку атомов  $\text{Se}$  ( $D_{3d}^5 = R\bar{3}m$ ), но не 9-слойную, как у  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а 12-слойную, типа  $\overline{\text{ВАВАСВСВАСАСВ}}$ , в которой  $3/4$  октаэдрических пустот занято атомами  $\text{Bi}$ . Ее параметры:  $a = 4,20-4,27$ ;  $c = 40,2-41,0$  кХ.

Фаза  $\text{BiSe}$  имеет кубическую упаковку типа  $\text{NaCl}$ , в которой атомы  $\text{Bi}$  занимают все октаэдрические пустоты, а  $a = 5,85-5,98$  кХ (для стехиометрического  $\text{BiSe} - 5,98$  кХ).

Из соединений, относящихся к системе  $\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , электронографически изучены  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Pb}_2\text{Bi}_3\text{Se}_5$  (Агаев и др., 1966; Агаев, Семилетов, 1968). Для их получения в качестве исходных материалов для напыления брались  $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$  и  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  соответственно. Для  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$  установлена тригональная сингония ( $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ ) и параметры:  $a = 4,16$ ,  $c = 39,20$  Å. Структура его рассматривается как 12-слойная, типа теллуробисмутита — тетрадимита, аналогичная соединению  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ . Для  $\text{Pb}_2\text{Bi}_3\text{Se}_5$  установлена тригональная сингония ( $D_{3d}^3 - R\bar{3}m$ ) и параметры:  $a = 4,22$ ;  $c = 16,42$  Å. Структура его рассматривается как 9-слойная кубическая плотнейшая упаковка типа  $\overline{\text{АВАСААСАВА}}$ ...

### Обсуждение результатов

Сопоставление экспериментальных данных, полученных разными методами при исследовании системы  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{Se}$  (табл. 25), выявляет еще более существенные расхождения между ними, чем это отмечалось

Таблица 25

Сравнение экспериментальных результатов изучения системы  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{Se}$  разными методами

Фаза, ее состав	Методика исследования		
	пирросинтез	гидротермальные растворы	напыление в вакууме
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	+	+	+
$\text{Bi}_3\text{Se}_4$	-	-	+
$\text{BiSe}$	+	+	-
	-	-	+
Ф. I. $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Se}$	+	+	Не исследована
Ф. II. $5\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Se} \cdot 2\text{Bi}_2\text{Se}_3$	+	-	
$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$	-	-	+
Ф. III. $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$	+	+	-
	-	-	+
Ф. IV. $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$	+	-	-

Примечание. Изоморфизм по схеме  $3\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+}$  принят по аналогии с висмутовыми сульфосолями свинца.

для системы  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}$ . Особое положение в этом отношении занимают результаты синтеза селенидов и селеносолей в виде тонких пленок напылением в вакууме с последующим их изучением электронографически. Не вдаваясь пока в причины подобных различий, выделим наиболее беспорные и менее вероятные промежуточные соединения системы

Pb — Bi — Se. Из них твердо установленными следует считать фазы: I ( $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Se}$ ), II ( $5\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{Se} \cdot 2\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), III ( $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ , ромб. с.) и IV ( $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$ ), подтвержденные как экспериментами А. Ю. Малевского и др., так и нашими данными.

Гидротермальные исследования определяют нижнюю границу устойчивости  $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$  и твердых растворов на базе  $\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{Se}_{11}$  температурой  $500^\circ\text{C}$ . При этой температуре образовалась лишь одна промежуточная фаза —  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ . Таким образом, висмутовые селеносоли свинца по условиям образования должны быть более высокотемпературными по сравнению с соответствующими висмутовыми сульфосолями свинца. Исключением является лишь селеновый аналог галенобисмутита, устойчивый при более низких температурах.

Особый интерес представляет сопоставление результатов пиросинтеза и напыления в вакууме, выявляющее существенные различия (см. табл. 25). Они могут быть следствием: 1) неверного определения химического состава каждой из фаз при электронографическом исследовании, когда вывод об их составе делается не по химическому анализу, а косвенным путем; 2) использования недостаточно чистых продуктов, содержащих, например, примеси Pb и S, когда могла образоваться кубическая фаза типа  $\text{PbS}(\text{PbSe})$ , а не  $\text{BiSe}$ ; 3) специфических условий эксперимента.

Первая из этих возможностей пока не поддается критической оценке. Вторую также оценить трудно, тем более, что С. А. Семилетов (1954) не приводит марки использованных им исходных веществ, хотя в случае применения Bi и Se марки «Ч» образование  $\text{PbS}$  или  $\text{Pb}(\text{S}, \text{Se})$  представляется весьма вероятным (Годовиков, Ильяшева, Кляхин и др., 1965).

В связи с этим нами были повторены опыты по получению фазы  $\text{BiSe}$  способом, описанным С. А. Семилетовым. Подобную фазу удалось получить при использовании в качестве исходных материалов Bi и Se особой степени чистоты. Таким образом, появление кубической фазы состава  $\text{BiSe}$  и остальные отличия от результатов пирсинтеза связаны, очевидно, со специфическими условиями, возникающими при получении соединений в виде тонких пленок напылением в вакууме. Именно существованием кубической модификации  $\text{BiSe}$ , возможно, объясняются термические эффекты вблизи линии солидуса системы  $\text{Bi—Se}$ , отмечавшиеся выше (см. рис. 28).

Электронографическое исследование промежуточных соединений системы  $\text{Pb—Bi—Se}$  выявило не только новую фазу —  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ , но и иную полиморфную модификацию  $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ , отличающуюся весьма существенно от аналогичного соединения, полученного путем пиросинтеза (табл. XXVI).

## СИСТЕМА Pb — Bi — S — Se

### Результаты эксперимента

По четверной системе  $\text{Pb—Bi—S—Se}$  данных пока сравнительно мало, причем в основном они относятся к исследованию методами пиросинтеза отдельных, наиболее важных ее сечений и отдельных более простых систем, например  $\text{PbS—PbSe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3—\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi—Bi}_2\text{S}_3—\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

**Система  $\text{PbS—PbSe}$**  характеризуется непрерывным изоморфизмом от  $\text{PbS}$  до  $\text{PbSe}$  (рис. 31). Оба крайних члена этой системы  $\text{PbS}$  и  $\text{PbSe}$  были описаны выше. Здесь же необходимо отметить, что большинство свойств твердых растворов  $\text{Pb}(\text{S}, \text{Se})$  меняются практически линейно в зависимости от состава. При этом отражательная способность постепенно возрастает от галенита к клаусталиту. В этом же направлении проис-

ходит постепенное увеличение параметра ячейки и плотности, тогда как твердость, наоборот, уменьшается по мере повышения содержания селена.

**Система  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$**  характеризуется диаграммой состояния эвтектического типа (рис. 32) со значительными областями твердых растворов на основе каждого из компонентов (Бегларян, Абрикосов, 1959; Дьячкова, 1961). Предел растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с образованием гомогенных твердых растворов тригональной сингонии достигает 17 мол.%. Растворимость  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  достигает 66,7—68 мол.%, причем эти твердые растворы характеризуются ромбической сингонией и рентгенограммой типа  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Исследование зависимости параметров ячейки каждого из

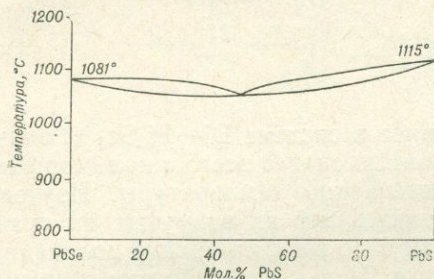


Рис. 31. Диаграмма состояния системы  $\text{PbS}$ — $\text{PbSe}$  (Early, 1950)

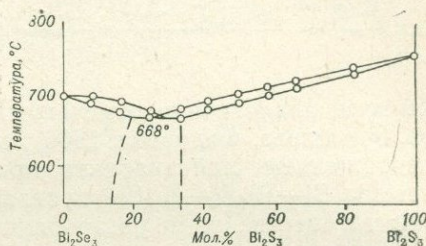


Рис. 32. Диаграмма состояния системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Бегларян, Абрикосова, 1959)

твердых растворов от состава (Годовиков, Ненашева, 1966) позволило установить для ромбических твердых растворов на базе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  практически линейную зависимость, подчиняющуюся формулам:  $a=11,38-0,25x$ ;  $b=11,39-0,12x$ ;  $c=4,057-0,095x^1$ , где  $x$  — содержание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в мол.%. Для твердых растворов на базе  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  изменение параметров можно выразить уравнениями:  $a=3,485+0,667y$ ,  $c=25,369+3,333y$ , или более точно:  $a=2,35+3,133y-1,333y^2$  и  $c=16,3+23,067y-10,667y^2$ , где  $y$  — содержание  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в мол.%. Эвтектика отвечает содержанию  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  28 мол.% и температуре 668°C.

В связи с обнаружением ромбической модификации  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , устойчивой при высоких давлениях (Верещагин и др., 1964), определенный интерес представляло выяснение влияния примесей  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  к  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  на условия перехода последнего в ромбическую модификацию. С этой целью сотрудники нашей лаборатории Н. А. Ильяшева и А. П. Рясовос провели эксперимент с однородным тригональным образцом состава  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,5}\text{S}_{2,5}$ . При давлении<sup>2</sup> 22 кбар и температуре 700—765°C он перешел в однородный твердый раствор ромбической сингонии. Таким образом, присутствие серы снижает давление перехода  $\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  из тригональной модификации в ромбическую.

Исследование системы  $\text{Bi}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Годовиков, Ильяшева, 1967, 1970) показало, что фаза типа лайтакариита существует и в части системы, более богатой серой, до отношения  $\text{S}:\text{Se}=1:1$ , хотя до стороны  $\text{Bi}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и не простирается. Эти же материалы позволили построить поверхность ликвидуса (рис. 33), изотермические сечения (рис. 34) и общий вид диаграммы состояния системы  $\text{Bi}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 35). При термографическом исследовании твердых растворов на базе  $\text{Bi}(\text{S}, \text{Se})$  вблизи линии солидуса обнаружены слабые эндотермические

<sup>1</sup> Более точная формула для определения параметра  $c$ :  $c=4,188-0,668x+0,733x^2+0,283x^3$ .

<sup>2</sup> Методика проведения опытов под давлением в несколько десятков килобар подробно описана В. А. Киркинским и др. (1967).

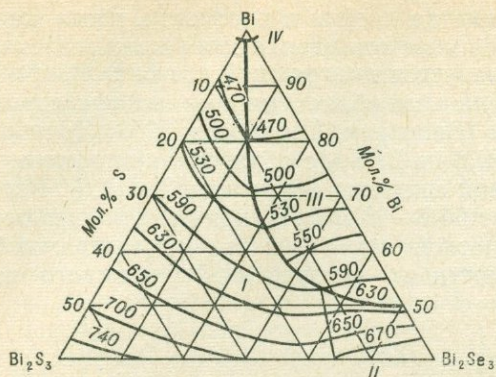


Рис. 33. Поверхность ликвидуса системы  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Области кристаллизации:  
 I — висмутина;  
 II — гуанахуатита;  
 III — лайтакариита;  
 IV — висмута (Годовиков, Ильяшева, 1967)

эффекты, аналогичные отмеченным ранее в системе  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1966), связанные скорее всего с полиморфным превращением лайтакариита при повышении температуры. Изучение системы  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  показало также, что ни висмутин, ни гуанахуатит существенно не растворяют висмут во всем интервале полученных твердых растворов — уже при избытке  $\text{Bi}$  в 1 ат. % против формулы  $\text{Bi}_2\text{Y}_3$  ( $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$ ) образцы после отжига содержали либо лайтакариит, либо лайтакариит + висмут, либо включения элементарного висмута. Изменение состава лайтакариита вызывает изменение его физических

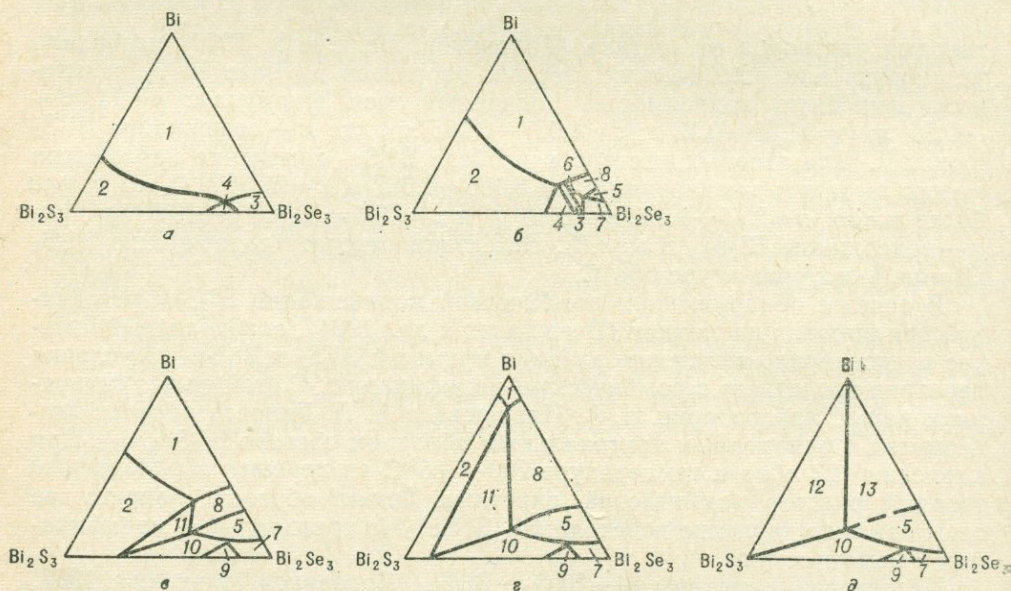


Рис. 34. Изотермические сечения диаграммы состояния  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

- а — при  $650^\circ\text{C}$ ;  
 б — при  $600^\circ\text{C}$ ;  
 в — при  $550^\circ\text{C}$ ;  
 д — при  $450^\circ\text{C}$ ;  
 е — ниже поверхности солидуса.  
 1 — Ж;  
 2 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. р-р) + Ж;  
 3 —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. р-р) + Ж;  
 4 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. р-р) +  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. р-р) + Ж;  
 5 — Л;  
 6 —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. р-р) + Л + Ж;  
 7 —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. р-р) + Л;  
 8 — Л + Ж;  
 9 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. р-р) +  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. р-р) + Л;  
 10 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. р-р) + Л;  
 11 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. р-р) + Л + Ж;  
 12 —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  + Л + Би;  
 13 — Л + Ж — расплав; Л — лайтакариит;  
 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. р-р) и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. р-р) — твердые растворы на основе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  соответственно (Годовиков, Ильяшева, 1967)

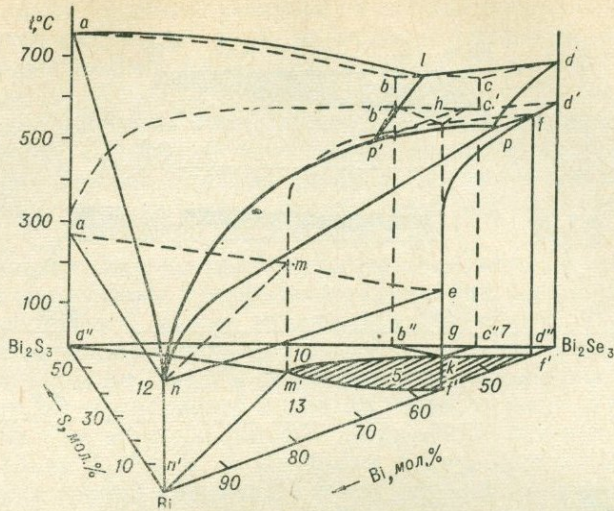


Рис. 35. Общий вид диаграммы состояния системы  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

$ald$  и  $abcd$  — ликвидус и солидус системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ;  
 $an$  и  $a'n$  — ликвидус и солидус системы  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;  
 $dpn$  и  $d'fen$  — ликвидус и солидус системы  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ;  
 $alr'p$  — область кристаллизации твердого раствора на основе висмутита;  
 $ldp'r$  — область кристаллизации твердого раствора на основе гуанахуатита;

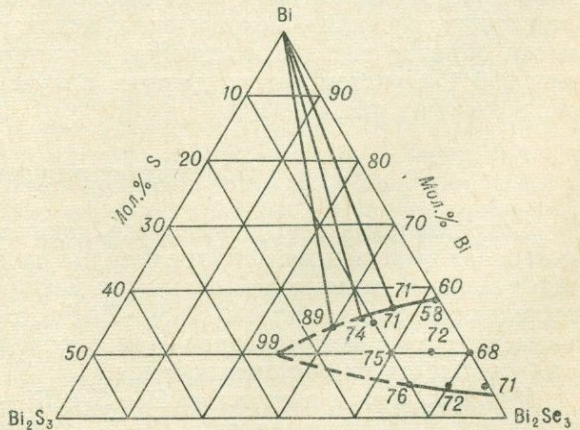
$pp'n$  — область кристаллизации лайтакарита;  
 $lp'$  — линии кристаллизации двух твердых растворов на основе висмутита и гуанахуатита;  
 $pp'$  — линии перитектической реакции  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. p-p) + Ж  $\rightleftharpoons$  Л;  
 $p'n$  — линия трехфазного равновесия  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. p-p) + Ж  $\rightleftharpoons$  Л;  
 $p'$  — четырехфазная точка  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (тв. p-p) +  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (тв. p-p) + Л + Ж.  
 Обозначения фазовых областей см. на рис. 34 (Годовиков, Ильяшева, 1967)

свойств: по мере увеличения в нем содержания серы возрастает твердость (рис. 36), тогда как межплоскостные расстояния на дебаграммах постепенно уменьшаются.

При исследовании системы  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  методом пиросинтеза не был получен икунолит или близкое к нему субсоединение с резким преобладанием серы над селеном.

Для выяснения тенденции в изменении поля устойчивости лайтакарита при увеличении давления и возможности появления в этих условиях икунолита образцы состава  $\text{Bi}_{2,61}\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_{4,11}\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,09}\text{S}_{0,83}\text{Se}_{0,17}$  и  $\text{Bi}_{0,97}\text{S}_{0,92}\text{Se}_{0,08}$  были выдержаны (15–30 мин) при давлении 20–21 кбар

Рис. 36. Изменение твердости синтетического лайтакарита в зависимости от состава. Цифры рядом с точками показывают величины твердости образцов соответствующего состава, в  $\text{кг/мм}^2$  (Годовиков, Ильяшева, 1967)



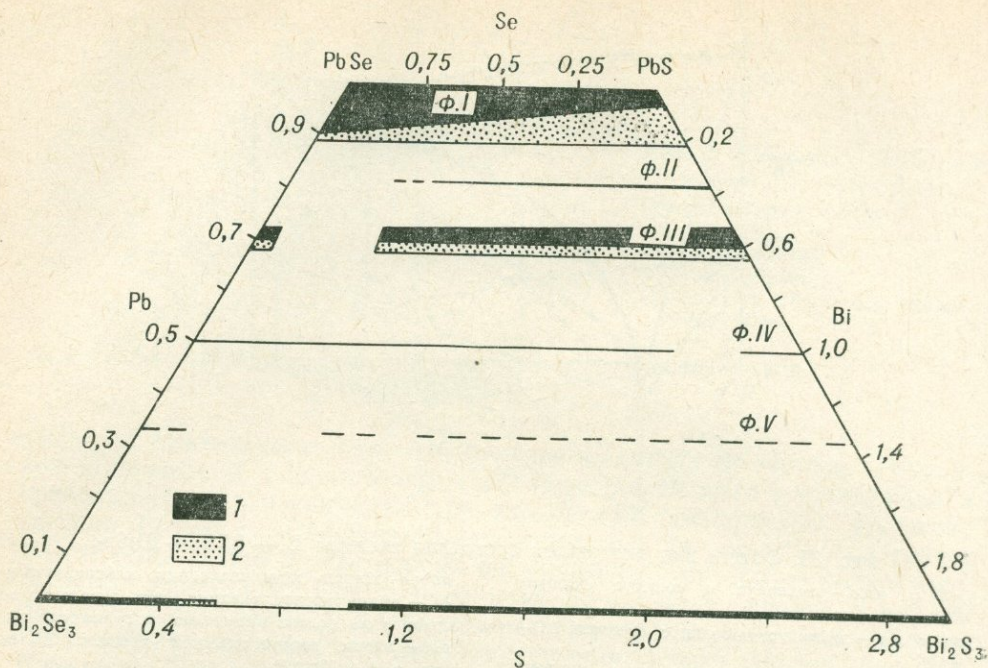


Рис. 37. Схематическое изображение областей твердых растворов в системе  $\text{PbS}-\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , по А. Ю. Малевскому, Т. Л. Рихтер и Г. И. Вересу (1963), с учетом новых данных по системам  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{S}_3$   
 1 — области твердых растворов при  $600^\circ\text{C}$ ; 2 — области, отвечающие максимальной растворимости

и температуре  $550^\circ\text{C}$ . При этом было установлено, что в первых двух образцах оказался только висмутин, тогда как в двух последних присутствовал также лайтакариит, но в меньших количествах, чем в аналогичных образцах, полученных при обычном давлении. Таким образом, указанные эксперименты намечают сокращение поля устойчивости лайтакариита при увеличении давления и не дают положительных результатов по синтезу икунолита.

Промежуточные образцы системы  $\text{PbS}-\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  исследовались А. Ю. Малевским, Т. Л. Рихтер и Г. И. Вересом (1963) с использованием оптического, термографического и рентгенографического методов. В результате было установлено, что сечения типа  $\text{Pb}(\text{S}, \text{Se})-\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  имеют целый ряд общих черт и сходный состав большинства промежуточных фаз, отличающихся, однако, по структуре и не образующих, очевидно, непрерывных рядов твердых растворов. Схематически области твердых растворов в системе  $\text{PbS}-\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $600^\circ\text{C}$  с учетом новых данных, полученных по системе  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , приведены на рис. 37.

### Обсуждение результатов

Сопоставление всех имеющихся данных по системе  $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}-\text{Se}$  позволяет выделить в ней кроме твердых растворов  $\text{Pb}(\text{S}, \text{Se})-\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  ряд сульфо- и селеносолей. Различия между соединениями серы и селена выявляются уже в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , характеризующейся образованием двух твердых растворов — на основе сульфида и селенида висмута — и области их сосуществования.

Нет аналогии и в системах  $\text{Bi}-\text{S}$  и  $\text{Bi}-\text{Se}$ . В то время, как в обеих установлены соединения типа  $\text{Bi}_2\text{Y}_3$ , характеризующиеся, однако, при

обычных давлениях разной структурой, в первой из них до сих пор не удалось получить соединение типа икунолита, тогда как подобное соединение (твердый раствор типа лайтакарита) достаточно легко получается в системе Bi—Se.

В еще большей мере различия между ролью серы и селена выявляются при сравнении сульфо- и селеносолей. В системах PbS—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbSe—Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> они не совпадают по числу и иногда по составу и, кроме того, характеризуются разными структурами (сравн. табл. XVIII и XXVI).

Все это, вопреки широко распространенному мнению, не позволяет рассматривать висмутовые сульфосоли свинца как соединения, в которых сера неограниченно может замещаться селеном. Напротив, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о разрыве смешимости при замене серы на селен и образовании для соединений каждого типа ограниченных изоморфных полей на базе сульфо- и селеносолей (см. рис. 37). Разрыв этот для соединений разного типа происходит при разных отношениях S : Se. В то же время экспериментальных данных при установлении границ смешимости и подтверждения возможности образования упорядоченных твердых растворов с простыми целочисленными отношениями S : Se пока недостаточно.

### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ МЕДИ (СИСТЕМА Cu—Bi—S)

#### Результаты пиросинтеза

**Бинарная система Cu—S** привлекала внимание многих исследователей (Хансен, Андерко, 1962; Куллеруд, 1966) и наиболее обстоятельно изучена Розебутом (Roseboom, 1960, 1962, 1964, 1966), установившим в ней четыре промежуточные фазы, три из них имеют высокотемпературные полиморфные модификации (рис. 38).

Наиболее богатой медью фазой является халькозин состава Cu<sub>2</sub>S, способный содержать небольшое количество избыточной серы. Низкотемпературный халькозин — ромбический  $Ab\bar{2}m$ ;  $a=11,81\pm 0,004$ ;  $b=27,323\pm 0,008$ ;  $c=13,49\pm 0,004$  Å (Buerger, Wuensch, 1963). При 103°С ромбический халькозин переходит в гексагональный с составом, лежащим в интервале Cu<sub>2</sub>S—Cu<sub>1,988</sub>S (параметры при 112°С:  $a=3,89\pm 0,04$ ;  $c=6,68\pm 0,07$  Å; Buerger, 1941). Выше 435°С гексагональный халькозин переходит в дигенит.

Следующей фазой, более богатой серой, является джурлеит состава Cu<sub>1,96</sub>S. Минерал ромбический или моноклинный:  $a=26,95$ ;  $b=15,71$ ;  $c=13,56$  Å (Djurle, 1958<sub>1</sub>; Morimoto, 1962; Roseboom, 1962). В условиях пиросинтеза он устойчив до температуры 93°С, выше которой распадается на халькозин и дигенит. Кроме этой фазы, известна тетрагональная фаза состава Cu<sub>1,96</sub>S, описанная Джурлем (Djurle, 1958<sub>1</sub>), которая рассматривается Розебутом как метастабильная. Однако Скиннер, Бойд и Ингленд (Skinner et al., 1964) установили, что тетрагональная фаза типа халькозина может иметь под высоким давлением область гомогенности от Cu<sub>2</sub>S до Cu<sub>1,96</sub>S. Таким образом, тетрагональный джурлеит является, возможно, фазой высокого давления.

Дигенит при комнатной температуре характеризуется составом в пределах Cu<sub>1,79</sub>S—Cu<sub>1,765</sub>S. Он рассматривается как псевдокубический с дефектной структурой (Donney et al., 1958; Morimoto, Kullerud, 1963) с  $a=27,71$  Å  $\pm 0,3\%$  = 5×5,54 Å. При температуре 76—83°С (в зависимости от состава) низкотемпературный дигенит переходит в высокотемпературный кубический, область гомогенности которого с повышением тем-

температуры расширяется и достигает  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $435^\circ\text{C}$ . Высокотемпературный дигенит не закаливается. Параметр его решетки  $a = 5,56 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ . По Н. Моримото и Г. Куллеруду, основу структуры представляет плотнейшая кубическая упаковка атомов серы со статистически распределенными в ее пустотах атомами меди, чем и объясняется дефектность, проявляющаяся достаточно широко.

П. Бартон и Б. Скиннер (Barton, Skinner, 1967) выделяют, правда условно, вслед за Г. Френцелем (Frenzel, 1959) и Г. Мо (Moh, 1963) «ковеллин голубовато-свинцового оттенка», близкий по составу к ковеллину и распадающийся при  $157^\circ\text{C}$  на дигенит и ковеллин (на рис. 38 его состав показан пунктиром). Однако Е. Розебум (Roseboom, 1966) этой фазы не установил.

В рассматриваемой системе наиболее богатой серой фазой является ковеллин. Его состав  $\text{CuS}$ . Ковеллин кристаллизуется в гексагональной сингонии:  $D_{6h}^{\text{h}}$  —  $R\bar{6}_3/mmc$  ( $a = 3,796$ ;  $c = 16,36 \text{ \AA}$ ;  $Z = 6$ ; Веггу, 1954) и при  $507^\circ\text{C}$  плавится инконгруэнтно с образованием дигенита.

Н. Моримото и К. Кото (Morimoto, Koto, 1970) подтвердили в основном результаты, полученные Е. Розебумом, уточнив низкотемпературную область диаграммы состояния системы  $\text{Cu}-\text{S}$ . Им удалось синтезировать анилит ( $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ ) и показать что выше  $70 \pm 3^\circ\text{C}$  он переходит в дигенит с ковеллином. С этим, очевидно, связано появление дигенита вместо анилита при попытках его шлифования и полирования. Кроме того, они установили, что устойчивость природного дигенита при комнатной температуре связана с небольшими примесями железа. «Голубовато-свинцовый ковеллин» ими также не обнаружен.

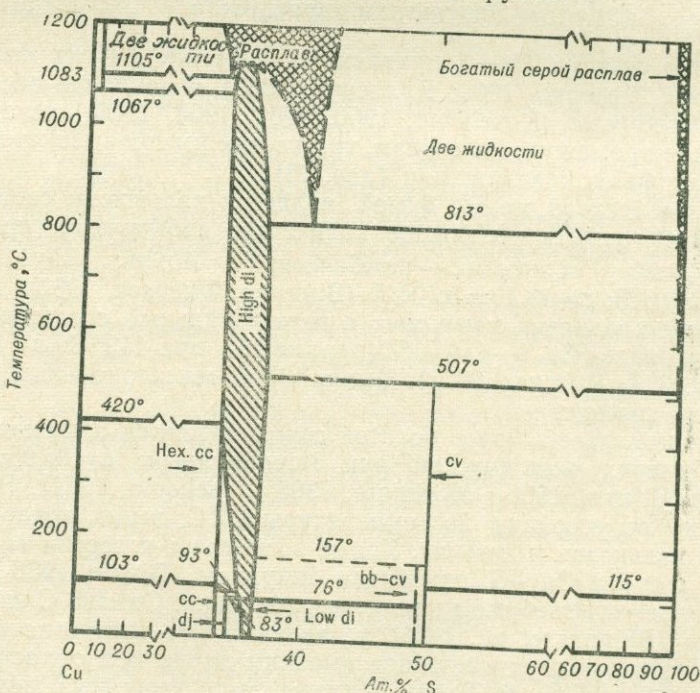


Рис. 38. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}-\text{S}$

Интервал составов 30—60 ат. % серы увеличен в 5 раз относительно остальной части шкалы состава для более ясного изображения фазовых взаимоотношений.

cc — халькозин;

cv — ковеллин;

bb — cv — ковеллин голубовато-свинцового от-

тенка (линии этого ковеллина показаны пунктиром из-за неопределенности его фазовых взаимоотношений);

di — дигенит;

dj — джурлент;

High, Low — высоко- и низкотемпературные модификации;

Hex. — гексагональный (Barton, Skinner, 1967)

Диаграмма состояния системы **Cu—Bi** характеризуется эвтектикой, очень близкой к висмуту (около 0,5 ат. % Cu и  $T_{пл}=270^{\circ}\text{C}$ ), и отсутствием каких-либо промежуточных соединений (Хансен, Андерко, 1962; Вол, 1962).

Система **Bi—S** была рассмотрена выше.

Первая попытка систематического исследования системы **Cu<sub>2</sub>S—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** была предпринята лишь в 1939 г. (Gaudin, Dicke, 1939). А. М. Годен и Г. Дайк сплавляли исходные количества меди, висмута и серы в тиглях в условиях избытка и недостатка серы. Несмотря на то, что сплавление проходило в открытых тиглях и сопровождалось потерей серы, что особенно сказывалось в опытах с ее «недостатком» (вместо части сульфидов в образцах появлялся свободный металл), указанным авторам удалось получить ряд промежуточных фаз, которые были идентифицированы ими как «купробисмутит» **Cu<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>S<sub>7</sub>** (фаза А), клапротит **Cu<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>S<sub>9</sub>** (фаза В) и виттихенит **Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>** (фазы С и М, считавшиеся двумя возможными модификациями **Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>**). При недостатке серы синтезировалась только фаза М, а при ее избытке — фазы А, В, С. К сожалению, авторы не провели химического анализа ни одной из фаз и выводы об их составе делают на основе косвенных соображений, учитывая валовый состав исходных слитков и количественные соотношения отдельных фаз в аншлифах. Поэтому к их выводам надо подходить с известной осторожностью, тем более что при исследовании не выдерживалось постоянное давление серы в системе.

Исследуя природные висмутовые сульфосоли меди и обнаружив, что ряд образцов так называемого клапротита представляет собой смесь виттихенита с эмплектитом или с другими минералами, Е. В. Нафилд (Nuffield, 1947) провел несколько опытов по пиросинтетическому получению различных висмутовых сульфосолей меди. К сожалению, он не описывает режима синтеза и приводит лишь краткое описание полученных результатов. Тем не менее эта работа заслуживает особого внимания, так как ряд фаз был исследован рентгеноструктурно. Следует отметить, что Е. В. Нафилд легко, путем сплавления элементов в эвакуированной кварцевой ампуле, получил виттихенит **Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>**. В то же время указанным способом ему не удалось получить ни клапротита **Cu<sub>6</sub>Bi<sub>4</sub>S<sub>9</sub>**, ни эмплектита **CuBiS<sub>2</sub>**. Слиток, отвечающий по составу клапротиту, состоял из пластинчатых кристаллов «фазы Х» и фазы, близкой к виттихениту. Аналогичные фазы наблюдались и в слитке, отвечающем по составу эмплектиту, но количество фазы Х заметно возрастало.

Е. В. Нафилду удалось приготовить образец с достаточно крупными пластинами фазы Х, пригодными для рентгеноструктурных исследований и определения плотности. Сопоставление тех и других результатов с фактом, что фаза Х должна иметь состав, более богатый **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>** по сравнению с эмплектитом, привело автора к выводу, что формула фазы Х должна быть **Cu<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>9</sub>** и что она скорее всего близка к природному догначкаиту.

Продолжая рентгенографическое изучение висмутовых сульфосолей меди, Е. В. Нафилд (Nuffield, 1952) привел данные о сингонии, пространственной группе и параметрах решетки купробисмутита, которому он приписал формулу **CuBiS<sub>2</sub>**. В этой работе он, ссылаясь на работу Ф. Дж. Смита, отмечает, что почти однородный купробисмутит был синтезирован сплавлением меди, висмута и серы в пропорции **CuBiS<sub>2</sub>** с последующей выдержкой при 300 и 500°С в течение двух дней. Сопоставляя рентгеноструктурные данные для купробисмутита и эмплектита, Е. В. Нафилд делает вывод, что скорее всего купробисмутит является высокотемпературной, а эмплектит — низкотемпературной модификацией соединения **CuBiS<sub>2</sub>**. К сожалению, точно состав исследовавшегося купробисмутита Е. В. Нафилд установить не смог из-за отсутствия достаточного для химического анализа количества материала.

Первые более полные данные по системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  были опубликованы Р. Фогелем (Vogel, 1956), предпринявшим ее исследование в связи с необходимостью решения ряда металлургических вопросов и прежде всего очистки висмута от меди путем сульфидирования. Однако использованная им методика работы в открытых графитовых тиглях очень груба и, несмотря на компенсацию потерь серы в результате угара, не могла дать достаточно надежные данные для построения диаграммы состояния.

Без доступа кислорода система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  впервые исследовалась А. Сугаки и Х. Шимой (Sugaki, Shima, 1965<sub>1,2</sub>; Sugaki, 1967; Sugaki, Shima, 1970). Указанные авторы выделили, кроме небольшой области твердых растворов на базе халькозина, шесть промежуточных фаз.

I. Фаза X  $\text{Cu}_9\text{Bi}_6\text{S}_6$  (гексагональная, устойчивая от 390 до  $650^\circ\text{C}$  и образующая область твердых растворов, содержащую  $\sim 22$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $527^\circ\text{C}$ ).

II. Виттихенит  $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$ , состав которого с повышением температуры постепенно отклоняется в сторону более высоких содержаний  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . При этом выделяется узкая область твердых растворов, плавящихся инконгруэнтно при  $527^\circ\text{C}$ .

III. Эмплектит  $\text{Cu}_{24}\text{Bi}_{26}\text{S}_{51}$ , низкотемпературная ромбическая модификация, устойчивая примерно до  $340^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры возникает высокотемпературная моноклинная модификация — купробисмутит (фаза IV), распадающийся при  $474^\circ\text{C}$  на виттихенит и «фазу D».

V. Фаза D  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$ , устойчивая от  $442$  до  $621^\circ\text{C}$  и имеющая область твердых растворов в сторону  $\text{Cu}_2\text{S}$  с максимальным содержанием около 43 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$  (при  $523^\circ\text{C}$ ).

VI. Фаза E  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  (моноклинная), плавящаяся инконгруэнтно при  $651^\circ\text{C}$ .

А. Ю. Малевский (1968, 1971) пришел к выводу, что в части диаграммы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , близкой к  $\text{Cu}_2\text{S}$ , существуют два твердых раствора  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$  — на основе ромбического и кубического  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Из промежуточных фаз он отметил также виттихенит ( $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$ ) и догначкаитовый твердый раствор ( $\text{Cu}_{1+x}\text{Bi}_2\text{S}_{6+0,5x}$ : при наиболее устойчивом составе  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ ). Эмплектит и купробисмутит он считал не полиморфными модификациями, хотя состав их принимал отклоняющимся от того, который отвечает сечению  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  в сторону S.

Е. Булман (Buhlmann, 1971) приводит иную диаграмму состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  и выделяет в ней следующие фазы.

I. Гексагональный твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$  (до 24,5 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $517^\circ\text{C}$ ).

II. Кубический твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$  (около 4 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $645^\circ\text{C}$ ).

III.  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$  с температурой инконгруэнтного плавления  $517^\circ\text{C}$ . Высокотемпературный  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$  содержит больше  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , чем  $\beta$ - $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$ , и характеризуются небольшой областью твердых растворов.  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход происходит при  $442 \pm 10^\circ\text{C}$ .

IV.  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  с температурой распада на  $\alpha$ - $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$  (твердый раствор), равной  $482 \pm 8^\circ\text{C}$ . Отмечено, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы имеют не идентичный состав, и  $\alpha$ - $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ , называемый Е. Булманом купробисмутитом, имеет более высокое содержание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , чем  $\beta$ - $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  (эмплектит).

V. Соединение  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$ , устойчивое выше  $435^\circ\text{C}$ , плавящееся инконгруэнтно при  $588 \pm 5^\circ\text{C}$  и образующее твердый раствор, содержащий до 41 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$  (при  $512^\circ\text{C}$ ). Ниже  $435^\circ\text{C}$  это соединение распадается на  $\alpha$ - $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$ .

VI.  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ , инконгруэнтно плавящееся при  $645^\circ\text{C}$ .

VII. Твердый раствор  $\text{Cu}_2\text{S}$  в  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , достигающий содержания  $1,5 \pm 0,5$  мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $645 \pm 5^\circ\text{C}$ .

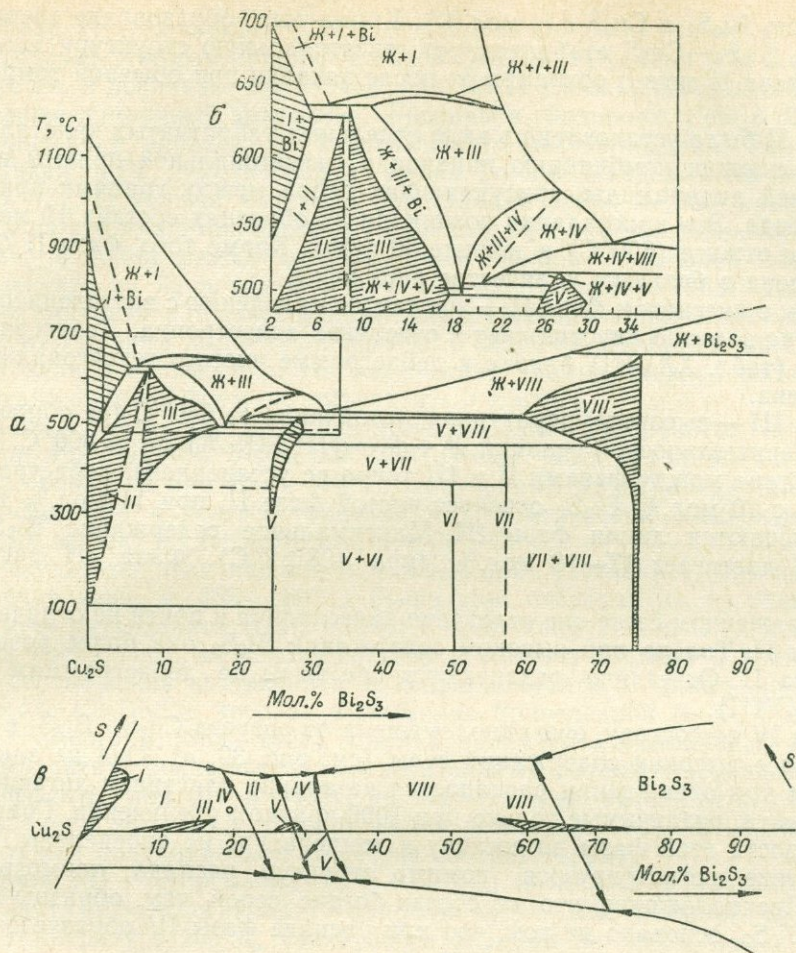


Рис. 39. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (а), деталь ее строения, выделенная рамкой (б), и проекция разреза  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  на часть поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{S}$  (в)

Ж — расплав; римскими цифрами обозначены различные фазы (см. текст); заштрихованы области твердых растворов; пунктиром показаны границы, нуждающиеся в уточнении (Федорова, 1972)

Многочисленные противоречия, имеющиеся в литературе по системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , вынудили провести повторное ее изучение, в том числе исследовать и природный эмплектит (Годовиков, Федорова, 1969; Федорова, 1972). В результате было установлено, что система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  является псевдобинарной. В ней помимо висмутита, растворяющего меньше 1 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$ , и элементарного висмута было обнаружено восемь промежуточных фаз (рис. 39).

**Фаза I** — твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в кубическом халькозине, существующий выше  $435^\circ\text{C}$ . Максимальная растворимость  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (3 мол. %) достигается при  $620^\circ\text{C}$ . Эта фаза устойчива только при высокой температуре и не закаливается. Она всегда находится в ассоциации с элементарным висмутом. При низкой температуре фаза I переходит в тонкую структуру распада (фазовый анализ которой не удалось провести) с резким сокращением объема, благодаря чему в образцах появляются многочисленные трещинки.

**Фаза II** — твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в гексагональном халькозине. Эта фаза устойчива при температуре от  $103^\circ\text{C}$ , при которой ее состав очень близок к чистому  $\text{Cu}_2\text{S}$ , до  $620^\circ\text{C}$ , когда достигается максимальная рас-

творимость  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$  (10 мол. %). Кроме того, образование твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Cu}_2\text{S}$  стабилизирует гексагональную структуру халькозина, и фаза II может сохраняться после закалки при обычной температуре.

Фаза II была установлена в виде отдельных таблитчатых кристаллов, представляющих комбинацию пинакоида, гексагональной призмы и узких граней дипирамиды, притупляющих ребра между гранями призмы и пинакоида. Эти кристаллики возникали на образцах состава 10 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при отжиге ( $600^\circ\text{C}$ ) в течение 30 суток. Кроме того, фаза II была установлена в большом количестве аншлифов.

Рядом с дигенитом фаза II — желтая, по сравнению с виттихенитом — серая. Она заметно двуотражает и отчетливо анизотропна. Дебаеграмма фазы II (табл. XXVIII) близка к дебаеграмме чистого гексагонального халькозина.

**Фаза III** — высокотемпературная, устойчивая от  $640^\circ\text{C}$  (ее образование по перитектической реакции  $\mathcal{J} + \phi I \rightarrow \phi III + \text{Bi-}\mathcal{J}$ ) до  $\approx 360^\circ\text{C}$ . Граница состава между фазами II и III точно не установлена: дебаеграмма образца с 10 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  отвечает чистой фазе II, при 11 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  уже отмечаются линии фазы III. Максимальное содержание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в фазе III достигает 17—18 мол. % (при  $498 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Фаза III закаливается.

В отраженном свете она отчетливо анизотропна и почти не отличается от фазы II. Только при высоком содержании  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  она более розовая, чем фаза II. Отчетливо различаются обе фазы по дебаеграммам (см. табл. XXVIII).

**Фаза IV** по составу, очевидно, смещена от разреза  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в сторону более высоких содержаний серы (см. рис. 39, *в*). Она не закаливается и при охлаждении распадается на тонкие пластинки дигенита и виттихенита, различимые только при 1000-кратном увеличении. Границы устойчивости этой фазы по составу и температуре не определены, и ее присутствие регистрируется, помимо структур распада, термографически. Предположение, что ее состав богаче серой, чем образцы ряда  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , основано на том, что при распаде фазы IV образуется дигенит.

**Фаза V** — виттихенит  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  получается отжигом смесей  $\text{Cu}_2\text{S}$  с  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  или  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$  с  $\text{S}$  в твердом состоянии в эвакуированных кварцевых ампулах при  $500^\circ\text{C}$ . Кроме того, он образуется в качестве одного из продуктов распада фазы IV, входя в этом случае в структуры распада дигенит — виттихенит. Выхода поля первичной кристаллизации на разрез  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  виттихенит не имеет.

Состав фазы V, по результатам микрорентгеноспектрального анализа, отвечает  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  (25 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) при  $350^\circ\text{C}$ , при  $500^\circ\text{C}$  он лежит в пределах 27—29 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а при  $456^\circ\text{C}$  — 26—27 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Синтетический продукт представлял собой массу темно-серого цвета. В отраженном свете серовато-белый, со слабым красноватым оттенком, умеренно анизотропный.  $\text{HNO}_3$  (1:1) травится с вскипанием, покрываясь коричневым налетом; под действием  $\text{KOH}$  (20%) образует синее иризирующее пятно,  $\text{KOH}$  (насыщ.) — медленно темнеет;  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{FeCl}_3$  (20%) — не действуют. Рентгенограмма (табл. XXVIII) полностью идентична рентгенограмме виттихенита Е. В. Нафилда (Nuffield, 1947).

Термографические исследования виттихенита выявляют температурные эффекты при  $430$ — $450$  (только при охлаждении),  $512$  и  $550^\circ\text{C}$ . Первый, очевидно, связан с монотронным превращением виттихенита, отмеченным Е. Булманом (Buhlmann, 1971), и фиксируется лишь на кривых охлаждения. При  $512 \pm 3^\circ\text{C}$  начинается инконгруэнтное плавление виттихенита, заканчивающееся при  $550^\circ\text{C}$ .

**Фазу VI** — эмплектит ( $\text{CuBiS}_2$ ) удалось получить только длительным (240 суток) отжигом при  $300^\circ\text{C}$  смеси  $\text{Cu}_2\text{S}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . При  $350^\circ\text{C}$  он не образуется, и возникает купробисмутит. Из-за сложностей синтеза изучался также природный эмплектит (Годовиков, Федорова, 1969<sub>2</sub>). Для этого использовали образец из классического месторождения Танненбаум, Виттихен, ФРГ, полученный из музея Горной Академии во Фрейберге (обр. 43). Исходный материал представлял собой мелкие кристаллики, выросшие в кварц. Минераграфическое изучение его показало, что он однороден, а дебаеграмма оказалась идентичной с таковой эталонного эмплектита из Танненбаума, ФРГ (Berry, Thompson, 1962). Для извлечения эмплектита образец обрабатывался плавиковой кислотой, в результате чего из него выделялись чистые, с сильным металлическим блеском кристаллики сульфосоли. Их химический анализ показал полное соответствие состава формуле эмплектита —  $\text{CuBiS}_2$ .

Термографическое изучение этого образца обнаружило четыре эффекта: при  $383$ ,  $458$ ,  $510$  и  $568^\circ\text{C}$ . Поэтому часть исходного эмплектита была отожжена при  $400$  и  $480^\circ\text{C}$ . Полученный материал изучался минераграфически и рентгенографически. Синтетический эмплектит имеет первый эффект на термограмме при  $365^\circ\text{C}$ .

Результаты этих наблюдений позволили установить, что эмплектит устойчив лишь до  $365$ — $383^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры он распадается на смесь виттихенита (около 20%) с купробисмутитом. Определение состава последнего, на основе состава исходного образца и количественных соотношений виттихенита и купробисмутита в шлифе, приводит к формуле  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , которая аналогична приведенной В. Ф. Гиллебрандом (Hillebrand, 1883—1884) для купробисмутита и отличается от состава эмплектита более высоким относительным содержанием висмута.

Эффекты при  $510$  и  $568^\circ\text{C}$  на термограмме эмплектита связаны с плавлением эвтектики, установленной в системе  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , и с окончательным расплавлением вещества соответственно.

**Фаза VII** — купробисмутит ( $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ ) возникает в результате реакции виттихенит + догначкаит → купробисмутит. Эта реакция происходит при температуре  $455^\circ\text{C}$ , являющейся верхним пределом существования купробисмутита. Он образуется также ниже  $455^\circ\text{C}$  при распаде твердых растворов на основе догначкаита и распаде эмплектита.

Состав синтетического купробисмутита, определенный рентгеновским микрозондом, следующий (в вес. %):  $\text{Cu}$  15,31;  $\text{Bi}$  66,57;  $\text{S}$  19,10; сумма 100,98. Этот анализ пересчитывается на  $\text{Cu}_{6,05}\text{Bi}_{8,00}\text{S}_{14,96}$ , т. е. превосходно отвечает формуле купробисмутита по В. Ф. Гиллебранду (Hillebrand, 1883—1884).

Дебаеграмма синтетического купробисмутита аналогична природному минералу (табл. XXVIII).

В отраженном свете купробисмутит близок к виттихениту, от которого отличается желтовато-розоватым оттенком. Двуотражение и анизотропия отчетливы. Из-за мелких размеров отдельных зерен диагностическое травление провести не удалось.

**Фаза VIII** — догначкаит. Догначкаитом ниже называется соединение  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  и твердые растворы на его основе в сторону  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Догначкаит легко синтезируется отжигом смесей  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а также из расплава по перитектической реакции расплава с  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $650^\circ\text{C}$ . Твердый раствор на основе догначкаита достигает максимального содержания (37,5—40 мол. %  $\text{Cu}_2\text{S}$ , что близко к формуле  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$ ) при  $512 \pm 2^\circ\text{C}$ . Судя по сложности термограммы при температурах между ликвидусом и солидусом, не исключено, что догначкаит может растворять также некоторое количество серы.

В отраженном свете догначкаит характеризуется двуотражением от светлого серовато-белого до серовато-белого с красноватым оттенком и

ясной анизотропией с цветными эффектами от кремово-желтых до темных красновато-серых.  $\text{HNO}_3$  (1:1) быстро травит с образованием коричнево-черного пятна,  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{KOH}$  (насыщ.),  $\text{KCN}$  (20%),  $\text{FeCl}_3$  (20%),  $\text{HgCl}_2$  (20%) не действуют. На кривой ДТА присутствуют два эндотермических эффекта — при 650 и 700°С, отвечающих инконгруэнтному плавлению  $\text{CuBi}_2\text{S}_5$  с образованием  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и расплава и концу плавления соответственно.

Наличие широкой области твердых растворов от  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  почти до  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$  впервые отметил А. Ю. Малевский (1968, 1971). Поскольку в нее попадает состав  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ , отвечающий природному догначкайту, он предложил эту область называть догначкаитовой.

Исследование системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{S}$  позволило не только выяснить псевдобинарную природу разреза  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , но и синтезировать сульфосоль  $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$ , отличающуюся одновременным присутствием одно- и двухвалентной меди (Sugaki, Shima, 1970; Годовиков, Федорова, Павлюченко, Птицын, 1971). Эта сульфосоль была получена двухмесячным отжигом при 450°С растертого образца, отвечающего по составу эмлектиту с избытком серы:  $3\text{CuBiS}_2 + \text{S} = \text{Cu} + \text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$ .

Сульфосоль  $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$  в отраженном свете розовато-кремовая, с заметным двуотражением. Анизотропия сильная, с эффектами от серо-желто-оранжевых до серо-коричневых, голубовато-серых, коричневых. Отражательная способность ниже, чем у висмутита и догначкаита.  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{FeCl}_3$  не действуют;  $\text{HNO}_3$  (1:1) оставляет коричневое пятно.

Дебаеграмма этой сульфосоли (табл. XXIX) четко отличается от дебаеграмм эмлектита и купробисмутита.

Определение параметров решетки на небольшом кристалле позволило установить: ромбическая сингония,  $a = 31,50 \pm 0,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $V = 1435,041 \text{ \AA}^3$ . Плотность, измеренная микрометодом,  $5,90 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$ , рассчитанная при  $Z = 5$  ( $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$ ) —  $5,93 \text{ г/см}^3$ .

Термографическое исследование  $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$  выявило перитектическую реакцию при 486°С, идущую с выделением серы, и плавление при 573°С.

## Результаты исследований в гидротермальных условиях

В литературе нам не удалось найти никаких сведений по исследованию системы  $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{S}$  или отдельных ее участков в гидротермальных условиях. Эти работы были начаты под руководством автора А. Б. Птицыным и дали возможность получить ряд интересных новых данных (Годовиков, Птицын, 1969).

Синтез висмутовых сульфосолей меди проводился в плавающих титановых вкладышах (рН от 7 до 10) и кварцевых ампулах (рН < 7) в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CaCl}_2$  в интервале температур 300—500°С и давлений 300—500 атм.

В результате были синтезированы четыре сульфосоли, идентификация которых подтверждена оптическими исследованиями, химическим анализом и рентгенографически. Все полученные сульфосоли исследованы термографически.

$\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  (виттихенит) синтезируется в интервале температур 300—450°С и рН от 1 до 10,0 (рис. 40). Его состав (табл. 26) точно отвечает формуле  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ , а дебаеграмма аналогична дебаеграмме природного виттихенита (табл. XXX). В гидротермальных условиях при 500°С  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  плавится с образованием плотного литого слитка; при 475°С наблюдается частичное плавление.

Термографическое исследование показало начало инконгруэнтного плавления  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  при  $515 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Таблица 26

Результаты химического анализа висмутовых сульфосолей меди, полученных в гидротермальных условиях (аналитик В. И. Богданова)

Фаза (по дебаграмме)	Содержание компонентов, вес. %				Рассчитанная формула
	Cu	Bi	S	$\Sigma$	
Виттихенит	39,74	41,30	18,97	100,01	$Cu_3BiS_3$
Эмплектит	19,72	61,51	19,29	100,52	$CuBiS_2$
Купробисмутит	16,72	64,01	19,33	100,56	$CuBi_{1,16}S_{2,34}$
Догначкаит	9,23	72,01	18,57	99,81	$CuBi_{2,38}S_{3,97}$

$CuBiS_2$  (эмплектит) был впервые получен искусственно при  $300^\circ C$  в растворе как  $NH_4Cl$ , так и  $CaCl_2$  (рН 5,5). Химический состав синтезированного эмплектита (см. табл. 26) точно отвечает формуле  $CuBiS_2$ . Его дебаграмма (табл. XXX) аналогична таковой для эталонного природного эмплектита по Л. Дж. Берри и Р. М. Томпсону (Berry, Thompson, 1962) и исследованного нами термографически эмплектита из Танненбаум.

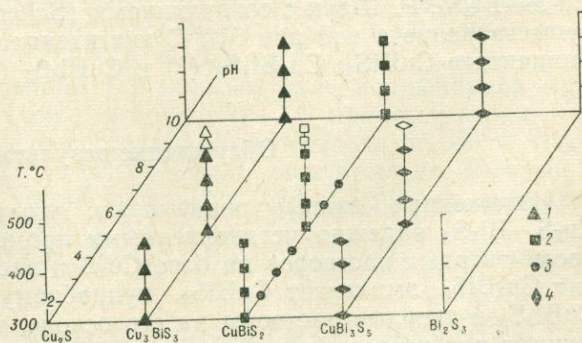
Термографическое исследование описываемого эмплектита не обнаружило пика конца плавления, установленного на термограмме природного эмплектита ( $568^\circ C$ ). Кроме того, первый пик, отвечающий температуре разложения эмплектита на виттихенит и купробисмутит, оказался равным  $366 \pm 2^\circ C$  вместо установленного ранее  $383^\circ C$ . Оба эффекта подтверждены не на одном, а на нескольких образцах. Поэтому пока следует принять температуру разложения эмплектита  $366-383^\circ C$ , считая необходимым дальнейшее ее уточнение и сужение указанного интервала. Остальные два эффекта на термограмме гидротермального эмплектита практически аналогичны таковым для природного образца;  $457 \pm 1$  вместо  $459 \pm 1^\circ C$  (распад купробисмутита на догначкаит и виттихенит) и  $508 \pm 1$  вместо  $510 \pm 4^\circ C$  (плавление эвтектики).

**Купробисмутит.** При температурах  $350-450^\circ C$  и в одном опыте при  $300^\circ C$  (рН 1) была получена сульфосоле, дебаграмма которой (табл. XXX) идентична дебаграмме купробисмутита. Ее химический анализ (см. табл. 26) приводит к формуле  $CuBi_{1,16}S_{2,34}$ , очень близкой к  $Cu_{10}Bi_{12}S_{23}$ , которая рассматривалась как один из возможных вариантов формулы купробисмутита Е. В. Нафилдом (Nuffield, 1952). Трудно пока сказать, насколько этот результат окончателен, так как наш анализ был выполнен из очень маленькой навески ( $16,11 \text{ мг}$ ). Тем не менее важно подчеркнуть, что и в этом случае состав купробисмутита отличается от состава эмплектита более высоким содержанием висмута.

Рис. 40. Результаты синтеза висмутовых сульфосолей меди в гидротермальных условиях

- 1 — виттихенит;
- 2 — купробисмутит;
- 3 — эмплектит;
- 4 — догначкаит.

Незатитые значки отвечают опытам, в которых наблюдалось плавление шихты (Годовиков, Птицын, 1969)



При 475°С в гидротермальных условиях наблюдается частичное плавление купробисмутита, а при 500°С образец плавится полностью. В опытах с перепадом температуры при температуре низа автоклава 400°С купробисмутит интенсивно переносится в холодную зону автоклава, кристаллизуясь на пробке в виде досковидных кристаллов, настолько тонких, что иногда они образуют ватоподобную массу.

Термографическое исследование купробисмутита показало, что он разлагается на догначкаит и виттихенит при  $468 \pm 1^\circ\text{C}$  (аналогичный эффект для образца природного эмплектита отмечался, как это было указано выше, при 458°С).

**Твердый раствор на основе  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  (догначкаит).** Догначкаит синтезируется при 300—450°С и рН от 1,0 до 10,0. Он легко перекристаллизовывается (температура низа автоклава 400°С), образуя характерные игольчатые и столбчатые, часто пустотелые кристаллы длиной до 1 см. Химический анализ одного из образцов (см. табл. 26) пересчитывается на формулу  $\text{CuBi}_{2,38}\text{S}_{3,97}$ . Его дебаеграмма аналогична дебаеграмме синтетического догначкаита А. Сугаки и Х. Шимы. Параметры элементарной ячейки, определенные В. С. Павлюченко (1969):  $a_0 = 13,24$ ,  $b_0 = 4,03$ ,  $c_0 = 25,5$  Å,  $\beta = 92^\circ 14'$ , сингония моноклинная, рентгеновская плотность для состава  $\text{CuBi}_{2,38}\text{S}_{3,97}$  равна  $6,71 \text{ г/см}^3$  (экспериментальная плотность  $6,6 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ ).

При 500°С в гидротермальных условиях наблюдается частичное плавление догначкаита. На термограмме эффект плавления догначкаита отвечает  $635 \pm 8^\circ\text{C}$ .

Кроме того, термографическое изучение обнаружило существование небольшого пика при 300°С, характерного для термограмм виттихенита, эмплектита и купробисмутита, полученных гидротермальным путем. Объяснить этот эффект, однако, не представляется возможным.

Гидротермальные исследования в окислительной обстановке (Годовиков, Птицын, 1971) позволили также получить сульфосоли  $\text{Cu} + \text{Cu}_2^{2+} + \text{Bi}_3\text{S}_7$  и наряду с ней какую-то иную сульфосоли (фаза I), состав которой находится в треугольнике  $\text{CuBiS}_2 - \text{Cu} + \text{Cu}_2^{2+} + \text{Bi}_3\text{S}_7$  — догначкаит. Дебаеграмма фазы I четко отличается от дебаеграммы остальных сульфосолов меди (табл. XXX). Из-за недостатка материала более подробное исследование фазы I выполнить не удалось.

### Исследования другими методами

Препаративными методами мокрым путем были приготовлены  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  (E. Schneider, 1889) и  $\text{CuBiS}_2$  (F. Schneider, 1895). Состав обоих веществ был подтвержден химическим анализом. Плотность первого равна 5,9, а второго  $6,10 \text{ г/см}^3$ .

Исследуя методом восстановительного разложения систему  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ , Р. Шенк с сотрудниками (Schenck et al., 1939) установили существование в ней при 510°С виттихенита (?); клапротита  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ ; эмплектита  $\text{CuBiS}_2$ ;  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  (?) и  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  (?)

### Обсуждение результатов

Изложенные данные показывают, что в псевдобинарной системе  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  надежно установленными промежуточными соединениями, кроме твердых растворов на базе  $\text{Cu}_2\text{S}$  и висмутина, являются виттихенит  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ , эмплектит  $\text{CuBiS}_2$ , купробисмутит  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , догначкаит  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  и твердые растворы на его основе, включающие состав и описанного под названием догначкаита минерала —  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ .

Сложности синтеза эмплектита и купробисмутита, связанные с низкой температурой их разложения, привели к многочисленным противоречиям при определении условий их получения и состава, показанным выше.

Исследование эмплектита и его продуктов распада не позволяет принять представление Е. В. Нафилда и его последователей о том, что купробисмутит является высокотемпературной модификацией эмплектита, поскольку выше  $383^{\circ}\text{C}$  эмплектит переходит не в купробисмутит, а в смесь купробисмутита и виттихенита. Пересчет химического состава подобной смеси на химический состав сульфосолей показывает, что эта сульфосоле скорее должна иметь формулу  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , которая была первоначально предложена для купробисмутита и подтверждена рентгеновским микроанализом синтетического материала. Однако эта формула противоречит рентгеноструктурным данным Е. В. Нафилда (Nuffield, 1952). Лучше отвечает им формула  $\text{Cu}_{10}\text{Bi}_{12}\text{S}_{23}$ , на которую пересчитывается химический анализ купробисмутита, полученного гидротермальным путем. Нет сомнений в том, что купробисмутит является самостоятельной сульфосолью, более богатой висмутом по сравнению с эмплектитом. Важно отметить, что купробисмутит устойчив ниже  $455^{\circ}\text{C}$ .

Сульфосоле  $\text{Cu}+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$  синтезируется в сухих и гидротермальных условиях, и возможно появление иных сульфосолей, содержащих избыток серы против разреза  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Большой интерес представляет подтверждение существования фазы  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ , аналогичной клапротиту II, методом восстановительного разложения. Это заставляет допустить возможность существования подобного соединения, однако для окончательного решения этого вопроса требуются дополнительные факты.

## ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ СЕРЕБРА (СИСТЕМА $\text{Ag}-\text{Bi}-\text{S}$ )

### Результаты пиросинтеза

Система  $\text{Ag}-\text{S}$  наиболее подробно изучалась Ф. К. Крачеком (Крачек, 1946). На диаграмме состояния  $\text{Ag}-\text{S}$  (рис. 41) установлено лишь одно промежуточное соединение, имеющее при температуре ниже  $200^{\circ}\text{C}$  состав, близкий к  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Выше этой температуры появляется область твердых растворов  $\text{Ag}_2\text{S}$  с компонентами, достигающая максимума при  $740^{\circ}\text{C}$ . Предел растворимости S в  $\text{Ag}_2\text{S}$  при этой температуре, определенный Ф. К. Крачеком, меньше  $2,7 \pm 0,2$  ат. % S, а предел растворимости Ag в  $\text{Ag}_2\text{S}$  — меньше  $1,3 \pm 0,3$  ат. % Ag (при  $804^{\circ}\text{C}$ ). При комнатной температуре, согласно электрохимическим исследованиям К. Вагнера (Wagner, 1953), область отклонения от стехиометрии  $\text{Ag}_2\text{S}$  очень узка и лежит в пределах  $\text{Ag}_{2,00}\text{S}-\text{Ag}_{2,002}\text{S}$  ( $66,667-66,689$  ат. % Ag).

Ф. К. Крачеком установлены три полиморфные модификации  $\text{Ag}_2\text{S}$ : низкотемпературная (с точкой перехода  $176^{\circ}\text{C}$ )<sup>1</sup>, промежуточная, с изменяющейся в зависимости от состава точкой перехода от  $586^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Ag}_2\text{S}$ , максимально богатый Ag) до  $622^{\circ}\text{C}$  ( $\text{Ag}_2\text{S}$ , максимально богатый S) и высокотемпературная, устойчивая выше  $586-622^{\circ}\text{C}$  (в интервале  $36^{\circ}\text{C}$ ). Последняя плавится конгруэнтно при  $835^{\circ}\text{C}$ .

Рентгенографические исследования (Ramsdell, 1943) показали, что

<sup>1</sup> Под влиянием давления эта температура повышается и достигает  $181^{\circ}\text{C}$  при  $1225 \pm 20$  атм (Roy et al., 1959).

низкотемпературная модификация  $\text{Ag}_2\text{S}$  моноклинная и аналогична природному акантиту. Среднетемпературная модификация кубическая, объемно-центрированная (Emmons et al., 1926; Rahlfs, 1936) и аналогична природному аргентиту. Высокотемпературная модификация  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет граноцентрированную кубическую решетку (Djurle, 1958<sub>2</sub>).

Растворимость  $\text{Ag}$  в  $\text{S}$  и  $\text{S}$  в  $\text{Ag}$  очень мала и не улавливается термодинамическими методами. Так, растворимость  $\text{S}$  в  $\text{Ag}$  меньше 0,05 вес. % (~0,17 ат. %), согласно К. Фридриху и А. Леро (Friedrich, Leroux, 1906), и даже меньше 0,17 ат. % при  $800^\circ\text{C}$ , согласно Т. Розенквисту (Rosenqvist, 1949).

Имеются сообщения о синтезе  $\text{Ag}_4\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}_2$  (Mellor, 1947), не подтвержденные, однако, исследованием фазовой диаграммы даже при низких температурах.

При высоких температурах в системе  $\text{Ag}-\text{S}$  по обе стороны от соединения  $\text{Ag}_2\text{S}$  установлены области расщепления расплава с монотектическими температурами  $906$  и  $740^\circ\text{C}$  для частей системы, более богатых, по сравнению с  $\text{Ag}_2\text{S}$ , серебром и серой соответственно.

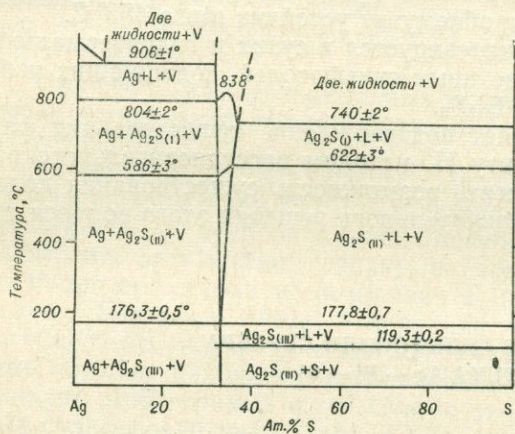


Рис. 41. Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}-\text{S}$  (Крачек, 1946)  
L — жидкость; V — пар

Синтез  $\text{Ag}_2\text{S}$ , выполненный в нашей лаборатории С. Н. Ненашевой, показал, что для получения стехиометрического соединения необходимо отжиг в течение 2-3 дней при температуре  $300-350^\circ\text{C}$ , тогда как быстрое охлаждение расплава дает неудовлетворительные результаты. Получающийся в этом случае продукт неоднороден и содержит, помимо сульфида серебра, заметное количество элементарного серебра в виде проволочных обособлений. Подобное явление скорее всего связано со значительной упругостью пара  $\text{Ag}_2\text{S}$  и с инконгруэнтностью процесса его испарения, в результате чего пар обогащается серой, а расплав — серебром. К сожалению, детально этот вопрос не изучен.

**Система  $\text{Ag}-\text{Bi}$**  характеризуется диаграммой состояния эвтектического типа (рис. 42) с эвтектикой, содержащей 95,3 ат. %  $\text{Bi}$  и плавящейся при  $262 \pm 1^\circ\text{C}$  (Petrenko, 1906). Растворимость  $\text{Bi}$  в  $\text{Ag}$  не превышает 5 ат. % при  $500^\circ\text{C}$  и ничтожно мала при обычной температуре (Вол, 1962).

**Система  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$** . Из соединений, относящихся к рассматриваемой системе, первым было синтезировано  $\text{AgBiS}_2$ . Оно было получено пиросинтезом из стехиометрических количеств простых сульфидов (Schneider, 1890), кристаллизацией из висмутового расплава (Roessler, 1895) и, наконец, из элементарных веществ (Gaudin, McGlashan, 1938; Geller, Wernick, 1959; Van Hook, 1960; Craig, 1965, 1967).

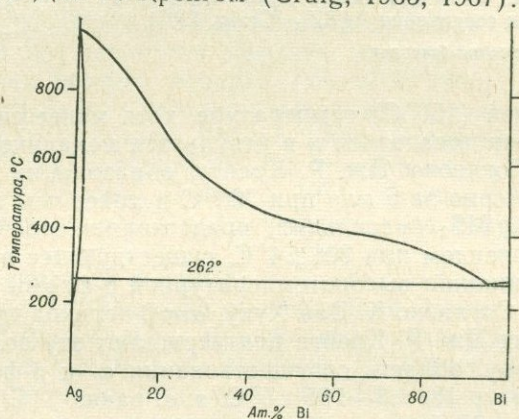
Е. В. Нафилд (Nuffield, 1954) сообщил о существовании нового минерала —  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ , названного им павонитом. Для более подробного изуче-

ния этого минерала Е. В. Нафилд синтезировал аналогичное соединение путем сплавления стехиометрических количеств элементарных веществ.

Первая попытка систематического изучения системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  была предпринята А. М. Годеном и Д. В. Макгласхеном (Gaudin, McGlashan, 1938). Они установили два промежуточных соединения, которым, в основном по косвенным соображениям, приписали формулы  $\text{Ag}_3\text{BiS}_3$  («фаза Д») и  $\text{AgBiS}_2$  («матильдит»). «Фаза Д» получалась либо в ассоциации с арсенидом, либо с «матильдитом». «Матильдит» же был либо в ассоциации с «фазой Д», либо с висмутином. Авторы не имели в своем распоряжении природного матильдита и не провели ни химического, ни рентгенографического анализа. Судя по дальнейшим исследованиям этой системы, ими скорее всего были получены соединения  $\text{AgBiS}_2$ , которое ошибочно называлось «фазой Д», и  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ , называвшееся «матильдитом».

Затем эта система изучалась Х. Ван Хуком (Van Hook, 1960), построившим фазовую диаграмму  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а позднее, наряду с системой  $\text{Ag}-\text{Bi}-\text{S}$ , исследовалась Дж. Р. Крейгом (Craig, 1965, 1967).

Рис. 42. Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}-\text{Bi}$  (Хансен, Андерко, 1962)



Х. Ван Хук установил в системе  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  два промежуточных соединения (рис. 43) —  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ . Кроме того, им обнаружена достаточно широкая область твердых растворов с компонентами на базе высокотемпературного  $\text{AgBiS}_2$ . Последняя область дополнительно изучалась Дж. Р. Крейгом (рис. 44), исследования которого подтвердили данные Х. Ван Хука, хотя в температурах  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода  $\text{AgBiS}_2$  имеются некоторые расхождения.

**$\text{Ag}_2\text{S}$  и твердые растворы  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$ .** Как уже отмечалось выше, для  $\text{Ag}_2\text{S}$  известны три полиморфные модификации, причем две высокотемпературные модификации не закаливаемы, и поэтому при обычных температурах приходится иметь дело с моноклинным акантитом.

Исследования растворимости  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Van Hook, 1960) показали, что максимальная ее величина составляет  $3,0 \pm 0,5$  мол. % ( $615^\circ\text{C}$ ). Закалка подобных твердых растворов приводит к их распаду с образованием акантита и тончайших ( $0,01$  мм) пластиночек  $\text{AgBiS}_2$ .

В полированных шлифах  $\text{Ag}_2\text{S}$  темно-серый, с низкой отражательной способностью, в хорошо полированных шлифах — со средней анизотропией; рефлексы — от желто-зеленых до голубых. По оптическим свойствам легко отличается от всех остальных фаз.

П. Рамдор (1962) высказал предположение, что частое двойникование, наблюдаемое в природном  $\text{Ag}_2\text{S}$ , является результатом образования параморфоз акантита по высокотемпературной модификации. Эти наблюдения были подтверждены Дж. Р. Крейгом (Craig, 1965), изучавшим оптические особенности  $\text{Ag}_2\text{S}$ , полученного при высокой ( $725$  и  $325^\circ\text{C}$ ) и

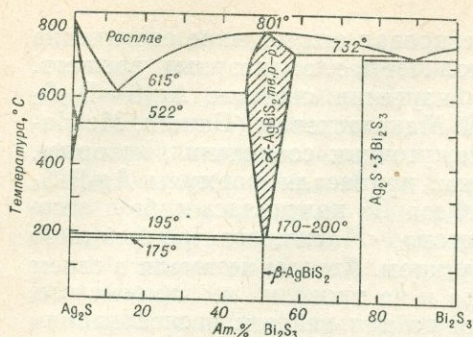
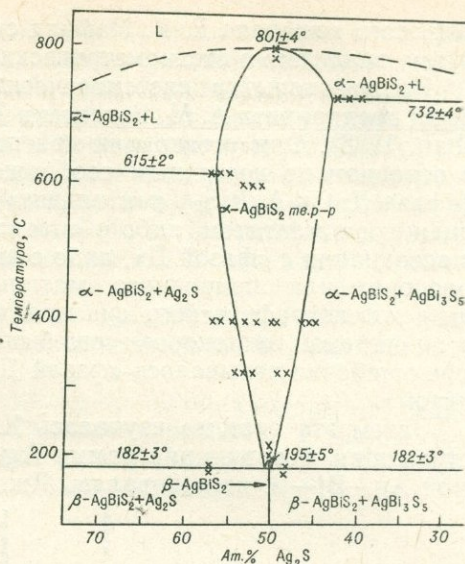


Рис. 43. Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Van Hock, 1960)

Рис. 44. Часть диаграммы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  в области соединения  $\text{AgBiS}_2$  (Craig, 1965)

L — жидкость (расплав)



низкой ( $150^\circ\text{C}$ ) температуре, хотя менее сильное двойникование в  $\text{Ag}_2\text{S}$  может появляться и в результате механических деформаций.

Согласно Дж. Р. Крейгу, образование  $\text{Ag}_2\text{S}$  из  $\text{Ag}$  и  $\text{S}$  происходит примерно за 5 мин при  $700^\circ\text{C}$  и менее чем за 1 час при  $150^\circ\text{C}$ .

$\text{AgBiS}_2$  (матильдит) представляет собой соединение с конгруэнтным плавлением при  $801 \pm 4^\circ\text{C}$ , существующее в виде двух полиморфных модификаций: высокотемпературной  $\alpha$ -формы и низкотемпературной  $\beta$ -формы. Согласно Х. Ван Хуку,  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход происходит при  $195^\circ\text{C}$ . Наблюдения Дж. Р. Крейга подтверждают эту величину. Согласно последнему автору, область сосуществования  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм лежит в интервале температур  $182 \pm 3$ — $195 \pm 5^\circ\text{C}$ , т. е. равна  $7^\circ\text{C}$ . При повышении давления до  $2050 \pm 20 \text{ бар}$  эта область расширяется до интервала  $175 \pm 5$ — $205 \pm 5^\circ\text{C}$ , т. е. составляет  $32^\circ\text{C}$ . Таким образом, увеличение давления вызывает снижение температуры устойчивости  $\beta$ -формы и повышение температуры устойчивости  $\alpha$ -формы.

Переход  $\alpha$ -формы в  $\beta$ -форму при температуре  $180^\circ\text{C}$  происходит после недельного отжига. Присутствие  $\text{Ag}_2\text{S}$  не изменяет время перехода. В случае мельчайших примесей  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  или  $\text{PbS}$  (твердые растворы на базе  $\text{PbS}$ ) переход происходит гораздо медленнее, и низкотемпературный отжиг может потребовать многих недель и даже месяцев.

Низкотемпературная  $\beta$ -модификация по составу близка к теоретической формуле  $\text{AgBiS}_2$ , тогда как высокотемпературная  $\alpha$ -модификация характеризуется отклонениями от стехиометрии в сторону как  $\text{Ag}_2\text{S}$ , так и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Максимальное содержание  $\text{Ag}_2\text{S}$  достигается при  $615 \pm 2^\circ\text{C}$  и составляет 57 мол.%. Максимальное содержание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (57 мол.%) достигается при  $732 \pm 4^\circ\text{C}$ .

Параметры решетки кубического  $\text{AgBiS}_2$ , измеренные на закаленном материале, обнаруживают закономерное изменение (рис. 45) от  $5,648 \pm 0,003 \text{ \AA}$  для стехиометрического  $\text{AgBiS}_2$  до  $5,700 \pm 0,003 \text{ \AA}$  для соединения, максимально богатого  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Твердые растворы с содержанием более 1%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  против стехиометрического не закаливаются и распадаются с выделением тончайших пластинок  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ .

Дж. Р. Крейг установил также, что растворимость висмута в  $\beta$ - $\text{AgBiS}_2$  менее 1 вес.% при 300 и  $600^\circ\text{C}$ , а серебра — менее 1 вес.% при  $325^\circ\text{C}$ .

Исследования С. Геллера и Д. Х. Верника (Geller, Wernick, 1959) показали, что термический коэффициент изменения параметра решетки

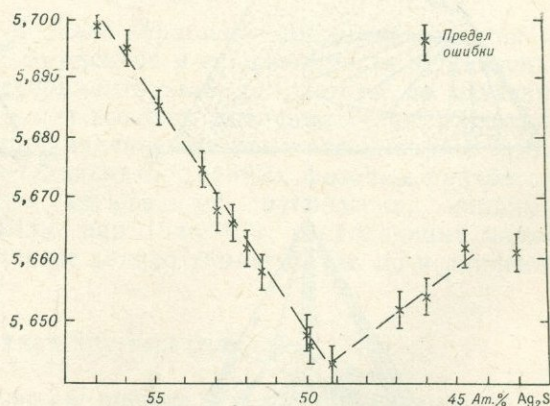
$\alpha$ -AgBiS<sub>2</sub> составляет 0,00021 Å/°C. Столь высоким коэффициентом объясняется, очевидно, сильное растрескивание образцов AgBiS<sub>3</sub> при закалке (Craig, 1965).

В полированных шлифах AgBiS<sub>2</sub> имеет кремово-белый цвет, по сравнению с висмутом или серебром кажется голубовато-серым.  $\alpha$ -форма изотропна, с высокой отражательной способностью,  $\beta$ -форма слабо анизотропна, а по остальным свойствам очень похожа на  $\alpha$ -форму.

Все исследователи согласны с тем, что  $\alpha$ -AgBiS<sub>2</sub> кубический. Что касается  $\beta$ -AgBiS<sub>2</sub>, то здесь имеются разноречивые сведения. Так, П. Рамдор (Ramdohr, 1938) пришел к заключению, что эта фаза имеет ромбическую сингонию. Ромбическая сингония была подтверждена А. Грехемом (Graham, 1951), определявшим параметры ячейки на мелких кристалликах  $\alpha$ -AgBiS<sub>2</sub>, отожженных при 180°С в течение 9 дней и перешедших в  $\beta$ -форму. С. Геллер и Дж. Х. Верник (Geller, Wernick, 1959, Wernick, 1960) пришли к выводу, что эта модификация тригональная<sup>1</sup> —  $R\bar{3}m1$ . По аналогии с AgBiSe<sub>2</sub> они допускают возможность еще одной — ромбоэдрической модификации ( $R\bar{3}m$ ), промежуточной между тригональной и кубической. Фазовый переход тригональной модификации в ромбоэдрическую происходит без теплового эффекта, т. е. относится к переходам более высокого, чем первый, порядка (Wernick, 1960). Тригональная модификация  $\beta$ -AgBiS<sub>2</sub> на природном материале подтверждена Д. К. Харрисом и Р. И. Торпом (Harris, Thorpe, 1969). К сожалению, дебаграммы материала, идентифицированного как тригональный (Harris, Thorpe, 1969) и как ромбический (Graham, 1951), очень сходны (табл. XXXI) и не могут использоваться для подтверждения подобных различий.

Таким образом, вопрос о сингонии  $\beta$ -AgBiS<sub>2</sub> пока следует считать не совсем ясным, поскольку либо ромбическая модификация может быть самостоятельной фазой, либо тригональная модификация является псевдотригональной и материал на самом деле является ромбическим. Не исключено, что ромбическая сингония установлена ошибочно, поскольку А. Грехем использовал для этой цели материал, менее достоверный, чем С. Геллер и Дж. Х. Верник или Д. К. Харрис и Р. И. Торп.

Рис. 45. Изменение параметра решетки закаленных образцов кубического AgBiS<sub>2</sub> в зависимости от состава (Craig, 1965)



Дебаграммы матильдита (шапбахита), приводимые в атласах Пиккока (Berry, Thompson, 1962) и Г. А. Харкурта (Harcourt, 1942), не подтвержденные данными химического состава, не следует использовать как эталонные, тем более, что они имеют некоторые специфические линии ( $d=2,95-2,98$ ,  $l=10-4$ ;  $d=2,10$ ,  $l=3$ ;  $d=1,255-1,265$ ,  $l=1$ ), не харак-

<sup>1</sup> В работе Дж. Х. Верника эта модификация названа гексагональной, хотя указана пространственная группа  $R\bar{3}m1$ , очевидно, из-за какой-то ошибки. Она же повторена Д. К. Харрисом и Р. И. Торпом (Harris, Thorpe, 1969).

терные для дебаеграмм матильдита, но отсутствующие в дебаеграммах павонита  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  или галенита (табл. XXXI).

$\text{AgBi}_3\text{S}_5$  (павонит). Это соединение может быть синтезировано как из простых тел, так и из стехиометрических количеств  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Легче всего оно получается расплавлением исходной шихты при температуре  $750^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой (3—5 дней) при  $600^\circ\text{C}$ .

Для  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  не установлены ни полиморфные переходы, ни какие-либо отклонения от стехиометрии. Оно плавится инконгруэнтно при  $732 \pm 4^\circ\text{C}$ .

В полированных шлифах  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  голубовато-серый, с очень слабым двуотражением, средней анизотропией и косым погасанием.

По оптическим и рентгеновским данным  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ , согласно Е. В. Нэфилду (Nuffield, 1954), аналогичен павониту. Идентичны и дебаеграммы (табл. XXXI) как природного павонита, так и синтетического  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ , полученного А. Ю. Малевским (Шадлун и др., 1969).

Относительно последней из фаз системы —  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  необходимо отметить лишь, что растворимость  $\text{Ag}$  в ней меньше 1 вес. %.

**Система  $\text{Ag—Bi—S}$**  систематически до сих пор изучалась лишь Дж. Р. Крейгом (Craig, 1965, 1967). Какие-либо новые фазы, кроме описанных выше, ему установить не удалось, но он построил ряд изотермических разрезов (рис. 46), позволяющих по мере снижения температуры следить за ходом процесса кристаллизации, временем появления каждой из твердых фаз, изменением ее состава и фазовых ассоциаций. Следует подчеркнуть возможность существования многих твердых фаз в равновесии с расплавом, богатым висмутом, серебро-висмутовым расплавом или, наконец, расплавленным висмутом, что представляет интерес для

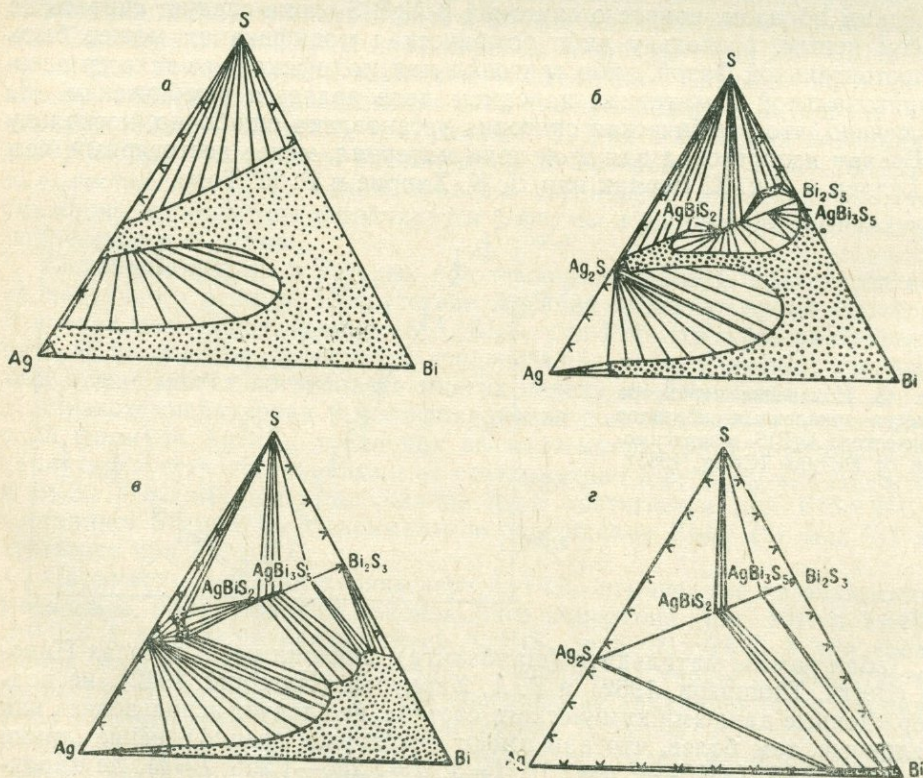


Рис. 46. Изотермические сечения системы  $\text{Ag—Bi—S}$  (Craig, 1967)

а — при  $920^\circ\text{C}$ ; б — при  $715^\circ\text{C}$ ; в — при  $625^\circ\text{C}$ ; г — при  $350^\circ\text{C}$

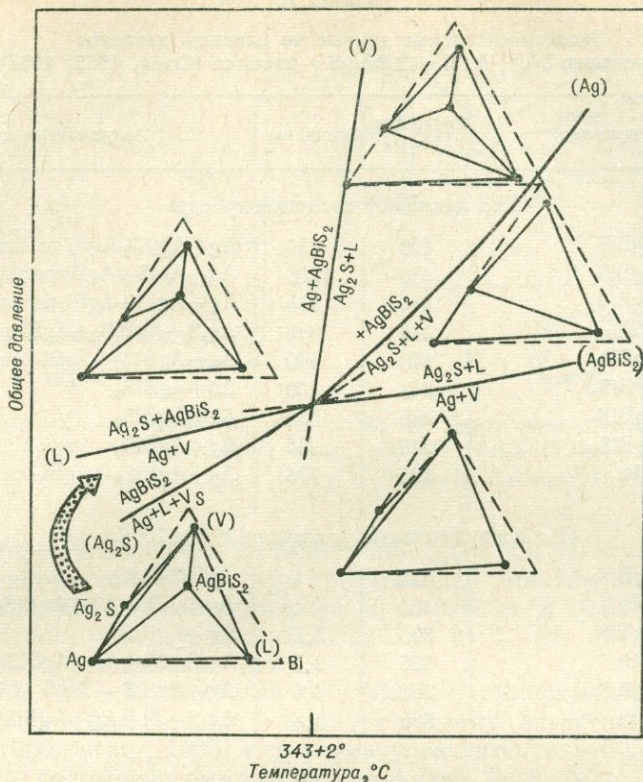


Рис. 47. Схематическая  $P$ — $T$ -диаграмма фазовых отношений в системе  $\text{Ag}$ — $\text{Bi}$ — $\text{S}$  (Craig, 1967)

$L$  — жидкость;  $V$  — пар

понимания механизма выделения висмута при температуре выше точки его плавления.

Кроме того, Дж. Р. Крейгом было обращено особое внимание на реакцию  $3\text{Ag} + \text{AgBiS}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ag}_2\text{S} + \text{Bi}$ -расплав и ее зависимость от давления. Учитывая полученные им экспериментальные результаты по изучению указанной реакции при обычном и высоком давлении (табл. 27) и экспериментальные результаты по изменению фазовых ассоциаций с температурой, он построил ряд  $P$ — $T$ -диаграмм тройных фазовых равновесий вокруг точек неинвариантного пятифазного равновесия, например  $\text{Ag} + \text{Bi}$  (жидкий) +  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgBiS}_2$  + пар (рис. 47), позволяющих понять влияние на фазовые ассоциации не только температуры, но и давления.

### Исследования другими методами

Из других методов исследования прежде всего следует отметить синтез кристаллического  $\text{AgBiS}_2$  путем осаждения из щелочно-натриевого сульфидного раствора в гидротермальных условиях (Graham, 1951). Кристаллики  $\text{AgBiS}_2$  были использованы для исследования по методу Вайсенберга, что позволило определить принадлежность  $\text{AgBiS}_2$  к ромбической сингонии.

Система  $\text{Ag}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  исследовалась методом восстановительного разложения Р. Шенком с сотрудниками (Schenck et al., 1939), установившими существование при  $510^\circ\text{C}$  трех промежуточных фаз:  $\text{Ag}_{10}\text{Bi}_8\text{S}_{17}$ ,  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{Ag}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ .

Таблица 27

Экспериментальные данные по влиянию давления  
на реакцию  $3\text{Ag} + \text{AgBiS}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ag}_2\text{S} + \text{расплав}$  (Craig, 1965, 1967)

Исходное вещество	Температура, °C	Время, час	Получившийся продукт
Под давлением насыщенного пара			
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	400	230	Ag+Ag <sub>2</sub> S+AgBi-расплав
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	350	1325	Ag+Ag <sub>2</sub> S+AgBi-расплав
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	346	888	Ag+Ag <sub>2</sub> S+AgBi-расплав
Ag <sub>2</sub> S+Bi	346	888	Ag <sub>2</sub> S+AgBiS <sub>2</sub> +AgBi-расплав
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	343	460	Ag+AgBiS <sub>2</sub> +AgBi-расплав+Ag <sub>2</sub> S
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	342	460	Ag+AgBiS <sub>2</sub>
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	335	555	Ag+AgBiS <sub>2</sub>
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	326	1996	Ag+AgBiS <sub>2</sub>
Ag <sub>2</sub> S+Bi	325	775	Ag+AgBiS <sub>2</sub> +AgBi-расплав
Под принудительным давлением 2050±20 бар			
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	350	4	AgBiS <sub>2</sub> +Ag
Ag <sub>2</sub> S+Bi	350	4	Ag <sub>2</sub> S+Bi+Ag+AgBiS <sub>2</sub>
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	355	3,5	Ag+AgBiS <sub>2</sub>
Ag <sub>2</sub> S+Bi	355	3,5	Ag <sub>2</sub> S+Bi+Ag+AgBiS <sub>2</sub>
Ag+AgBiS <sub>2</sub>	360	3,5	Ag+AgBiS <sub>2</sub> +Ag <sub>2</sub> S+Bi
Ag <sub>2</sub> S+Bi	360	3,5	Ag <sub>2</sub> S+Bi+Ag+AgBiS <sub>2</sub>

### Обсуждение результатов

Исследование системы Ag—Bi—S любыми способами позволило получить соединение AgBiS<sub>2</sub>, существование которого не вызывает каких-либо сомнений. К достаточно надежно установленному соединению следует отнести и AgBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, многократно полученное пиросинтетически.

При исследовании системы Ag<sub>2</sub>S—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> путем восстановительного разложения не отмечена фаза AgBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub> и указаны две новые фазы — Ag<sub>10</sub>Bi<sub>8</sub>S<sub>17</sub> и Ag<sub>6</sub>Bi<sub>8</sub>S<sub>15</sub>. Причины, по которым авторы не получили соединение AgBi<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, неясны, поскольку существование его в широком температурном интервале не вызывает сомнений. Напротив, относительно области устойчивости Ag<sub>10</sub>Bi<sub>8</sub>S<sub>17</sub> и Ag<sub>6</sub>Bi<sub>8</sub>S<sub>15</sub> нет пока никаких данных, и эти соединения представляются проблематичными или по крайней мере нуждающимися в подтверждении.

### МНОГОМЕТАЛЬНЫЕ ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ (СИСТЕМЫ Cu—Pb—Bi—S И Ag—Pb—Bi—S)

#### Результаты экспериментальных исследований

В связи с тем, что четверные системы исследовать значительно труднее двойных и тройных, изучение которых должно предшествовать исследованию четверных систем, сведения по системам Cu—Pb—Bi—S и Ag—Pb—Bi—S крайне ограничены, хотя вторая из них изучена более основательно. Предварительно следует остановиться на результатах изучения более простых систем.

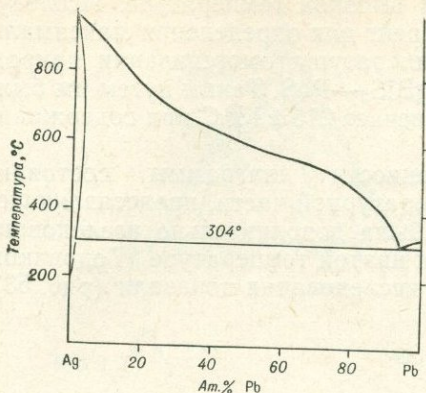


Рис. 48. Диаграмма состояния системы Ag—Pb (Хансен, Андерко, 1962)

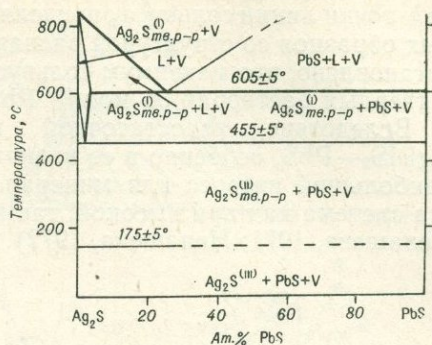


Рис. 49. Диаграмма состояния системы PbS—Ag<sub>2</sub>S (Van Hook, 1960)

L — жидкость (расплав); V — пар

**Система Ag—Pb** является эвтектической (рис. 48), с небольшой областью растворимости Pb в Ag, достигающей максимума 2,8 ат. % (5,2 вес. %) при 600°С и составляющей лишь 0,02 ат. % (0,04 вес. %) при 100°С. Эвтектика отвечает содержанию 95,3 ат. % Pb (97,5 вес. %) и имеет температуру плавления 304°С.

**Система Ag—Pb—S.** Наиболее детально к настоящему времени изучен разрез PbS—Ag<sub>2</sub>S, представляющий систему эвтектического типа (Van Hook, 1960; Craig, 1965) с температурой эвтектики 605°С, усложненную тремя полиморфными превращениями Ag<sub>2</sub>S (рис. 49). Этими исследованиями установлено практическое отсутствие растворимости Ag<sub>2</sub>S в PbS (менее 0,6 вес. %). Невелика растворимость и PbS в Ag<sub>2</sub>S, проявляющаяся лишь при температуре выше 400°С и достигающая максимума при 605°С (3 мол. % PbS).

Дж. Р. Крейг (Craig, 1965, 1967) исследовал псевдобинарный разрез Ag—PbS и впервые изучил систему Ag—Pb—S. Им было установлено, что ассоциация PbS+Ag устойчива лишь до 784°С. При более высокой температуре происходит образование двух жидкостей, устойчивых либо с PbS, либо с Ag (рис. 50), причем характер фазовых ассоциаций зависит не только от температуры (рис. 51), но и от давления (рис. 52).

Никаких промежуточных твердых фаз в системе Ag—Pb—S эти исследования не выявили.

**Система Ag—Pb—Bi—S.** Больше всего внимания в этой системе до сих пор привлекал разрез AgBiS<sub>2</sub>—PbS. Результаты его исследования были опубликованы одновременно Дж. Х. Верником (Wernick, 1960) и Х. Ван Хуком (Van Hook, 1960).

Дж. Х. Верник изучил систему AgBiS<sub>2</sub>—PbS от AgBiS<sub>2</sub> до 50 мол. % PbS при высокой температуре и показал, что между AgBiS<sub>2</sub> и PbS наблюдается непрерывный изоморфизм с образованием кубических твердых растворов. Он получил также данные о распаде этих твердых растворов при температуре ниже 250°С, на что указывал еще П. Рамдор (Ramdohr, 1938).

Х. Ван Хук исследовал систему AgBiS<sub>2</sub>—PbS более обстоятельно, показав, что непрерывный ряд твердых растворов наблюдается при высоких температурах во всем интервале составов. Низкотемпературная область осталась практически неизученной, и температура распада твердых растворов и их границы были нанесены весьма приблизительно.

Изучая систему AgBiS<sub>2</sub>—PbS как часть системы Ag—Pb—Bi—S, Дж. Р. Крейг (Craig, 1965, 1967) также подтвердил непрерывность ряда

твердых растворов  $\text{AgBiS}_2\text{—PbS}$  при высокой температуре. Исследуя низкотемпературную область, Дж. Р. Крейг для определения максимальной точки линии сольвуса определял температуры гомогенизации природных образцов со структурой распада  $\text{AgBiS}_2\text{—PbS}$ . Таким путем им было установлено, что максимум сольвуса отвечает  $215 \pm 15^\circ\text{C}$  при содержании в твердых растворах 36 мол. %  $\text{PbS}$ .

Вследствие недостаточной изученности диаграммы состояния  $\text{AgBiS}_2\text{—PbS}$ , особенно в ее низкотемпературной части, представляющей наибольший интерес для минералога, была дополнительно исследована эта система как при высокой, так и при низкой температуре (Годовиков, Ненашева, 1971; Ненашева, 1972). Эти исследования показали (рис. 53),

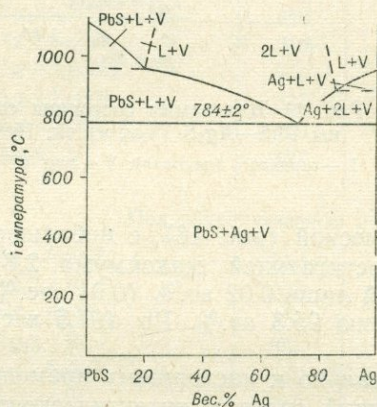


Рис. 50. Диаграмма состояния псевдобинарной системы  $\text{Ag—PbS}$  (Craig, 1965)

L — расплав; V — пар

что при высокой температуре имеется непрерывный ряд твердых растворов от  $\text{AgBiS}_2$  до  $\text{PbS}$ . Понижение температуры приводит сначала к их упорядочиванию (с этим связаны температурные эффекты чуть ниже линии солидуса), а затем к распаду.

Эффект упорядочивания наиболее четок для твердого раствора состава  $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$ . Этот состав отвечает соединению, образуемому ниже  $220^\circ\text{C}$  и аналогичному природному ширмериту. Кроме того, в низкотемпературной части установлены два эвтектоида: ширмерит —  $\beta$ -матильдит ( $184^\circ\text{C}$ ) и ширмерит — галенит ( $150^\circ\text{C}$ ) и область двух кубических твердых растворов переменного состава с критической точкой  $K$  (см. рис. 53). Все образцы, отожженные выше  $250^\circ\text{C}$ , имеют кубическую структуру типа  $\text{PbS}$ . Однако изменение параметра ячейки в зависимости от состава не линейно, а имеет ступенчатый характер, выявляющийся для составов с 20—30 мол. %  $\text{PbS}$  в виде постоянной величины параметра ячейки ( $5,695 \text{ \AA}$ ).

Синтетический ширмерит  $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$  получен в очень малых количествах, поэтому охарактеризовать его оптически не удалось.

Х. Ван Хук исследовал систему  $\text{Ag}_2\text{S—PbS—Bi}_2\text{S}_3$  и пришел к выводу, что в ней отсутствуют какие-либо промежуточные соединения, кроме твердых растворов ряда  $\text{AgBiS}_2\text{—PbS}$ , которые могут отклоняться от стехиометрии в сторону как  $\text{Ag}_2\text{S}$ , так и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . По мере приближения к  $\text{PbS}$  область нестехиометрии сужается, особенно со стороны  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 54).

Особое внимание при изучении системы  $\text{Ag—Pb—Bi—S}$  Дж. Р. Крейг (Craig, 1965, 1967) обратил на исследование устойчивости ассоциации  $\text{Ag} + \text{AgBiS}_2$  в присутствии  $\text{PbS}$ . При определенной температуре ассоциация  $\text{Ag} + (\text{AgBiS}_2\text{—PbS})_{\text{тв. р-р}}$  становится неустойчивой и переходит в ассоциацию  $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S} + (\text{AgBiS}_2\text{—PbS})_{\text{тв. р-р}}$  (более богатый  $\text{PbS}$  по сравнению с исходным) + серебро-висмутовый расплав. Температура устойчивости ассоциации  $\text{Ag} + (\text{AgBiS}_2\text{—PbS})_{\text{тв. р-р}}$  повышается по мере увеличения содержания в твердом растворе количества  $\text{PbS}$  (рис. 55).

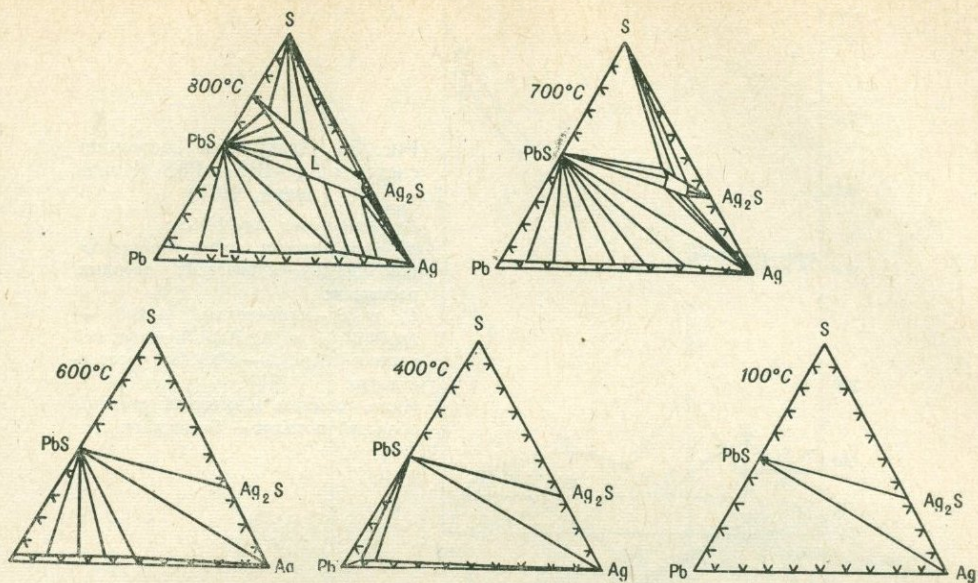


Рис. 51. Схематические диаграммы фазовых ассоциаций системы Ag — Pb — S в зависимости от температуры (Craig, 1965)

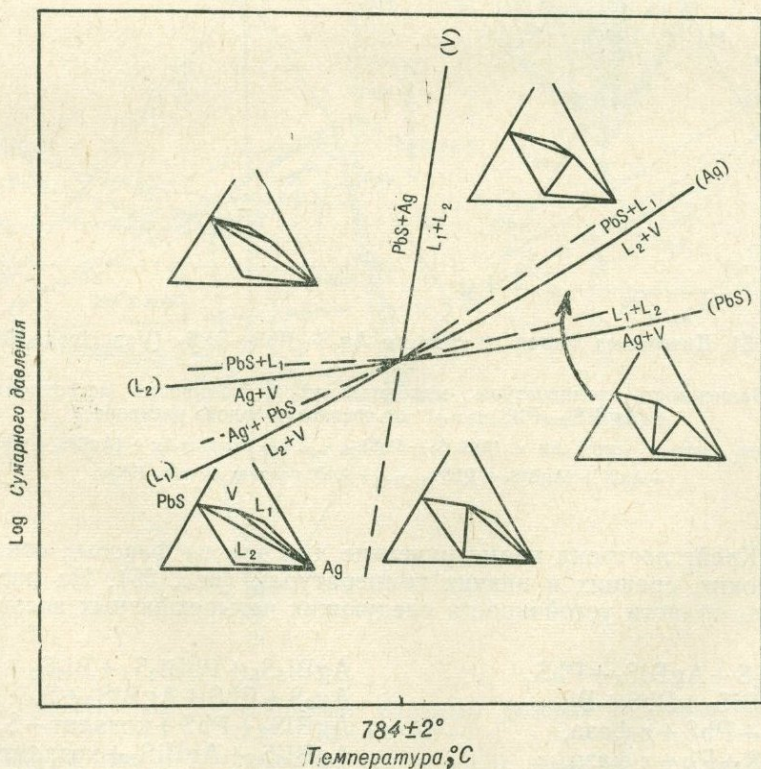


Рис. 52. Схематическая  $P$ — $T$ -диаграмма фазовых взаимоотношений в системе Ag—PbS (Craig, 1965)

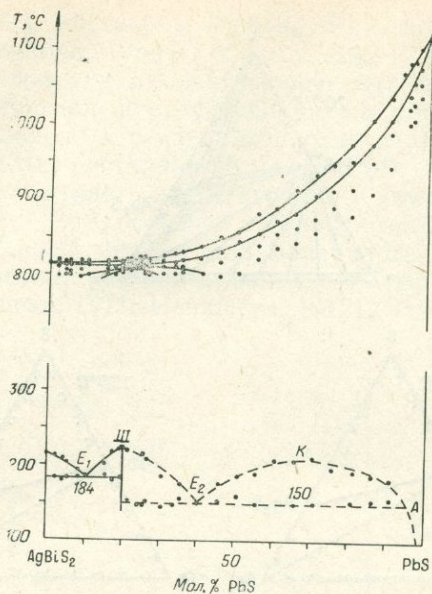


Рис. 53. Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}-\text{Bi}_2\text{S}_2-\text{PbS}$  (Ненашева, 1972)

III — ширмерит  $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$ ;  
 K — критическая точка гомогенизации двух кубических твердых растворов;  
 $E_1$  и  $E_2$  — эвтектоиды  $\text{AgBiS}_2 - \text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$  и  $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9 - \text{твердый раствор AgBiS}_2 - \text{PbS}(A)$  соответственно.  
 Ниже солидуса намечены границы областей порядок — беспорядок

Дж. Р. Крейг не обнаружил в системе  $\text{Ag}-\text{Pb}-\text{Bi}-\text{S}$  какие-либо новые промежуточные фазы, кроме твердых растворов  $\text{AgBiS}_2-\text{PbS}$ . Учитывая это и результаты экспериментальных исследований,

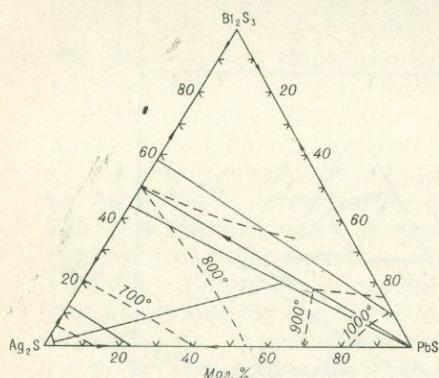


Рис. 54. Диаграмма состояния системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Van Hook, 1960)

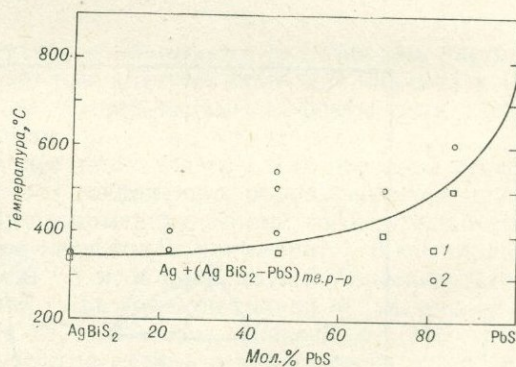


Рис. 55. Зависимость температуры максимальной устойчивости ассоциации  $\text{Ag} + (\text{AgBiS}_2-\text{PbS})_{\text{тв.р.-р}}$  от состава твердого раствора  
 1 — отсутствие реакции между  $\text{Ag}$  и  $(\text{AgBiS}_2-\text{PbS})_{\text{тв.р.-р}}$ ; 2 — реакция  $\text{Ag} + (\text{AgBiS}_2-\text{PbS})_{\text{тв.р.-р}} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + (\text{AgBiS}_2-\text{PbS})_{\text{тв.р.-р}} + \text{AgBi-расплав}$  (Craig, 1965)

Дж. Р. Крейг построил изометрические диаграммы фазовых отношений при высоких, средних и низких температурах (рис. 56). На последней выделены области устойчивости следующих четырехфазных ассоциаций:

$\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S} + \text{AgBiS}_2 + \text{PbS}$ ,  
 $\text{Ag} + \text{AgBiS}_2 + \text{PbS} + \text{Bi}$ ,  
 $\text{Ag} + \text{Pb} + \text{PbS} + \varepsilon\text{-фаза}$ ,  
 $\text{Ag} + \text{PbS} + \text{Pb} + \varepsilon\text{-фаза}$ ,  
 $\text{AgBiS}_2 + \text{PbS} + \text{козалит} + \text{Bi}$ ,  
 $\text{AgBiS}_2 + \text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{козалит} + \text{Bi}$ ,  
 $\text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{козалит} + \text{PbBi}_2\text{S}_4 + \text{Bi}$ ,

$\text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{PbBi}_2\text{S}_4 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS} + \text{AgBiS}_2 + \text{S}$ ,  
 $\text{AgBiS}_2 + \text{PbS} + \text{козалит} + \text{S}$ ,  
 $\text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{AgBiS}_2 + \text{козалит} + \text{S}$ ,  
 $\text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{козалит} + \text{PbBi}_2\text{S}_4 + \text{S}$ ,  
 $\text{AgBi}_3\text{S}_5 + \text{PbBi}_2\text{S}_4 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{S}$ .

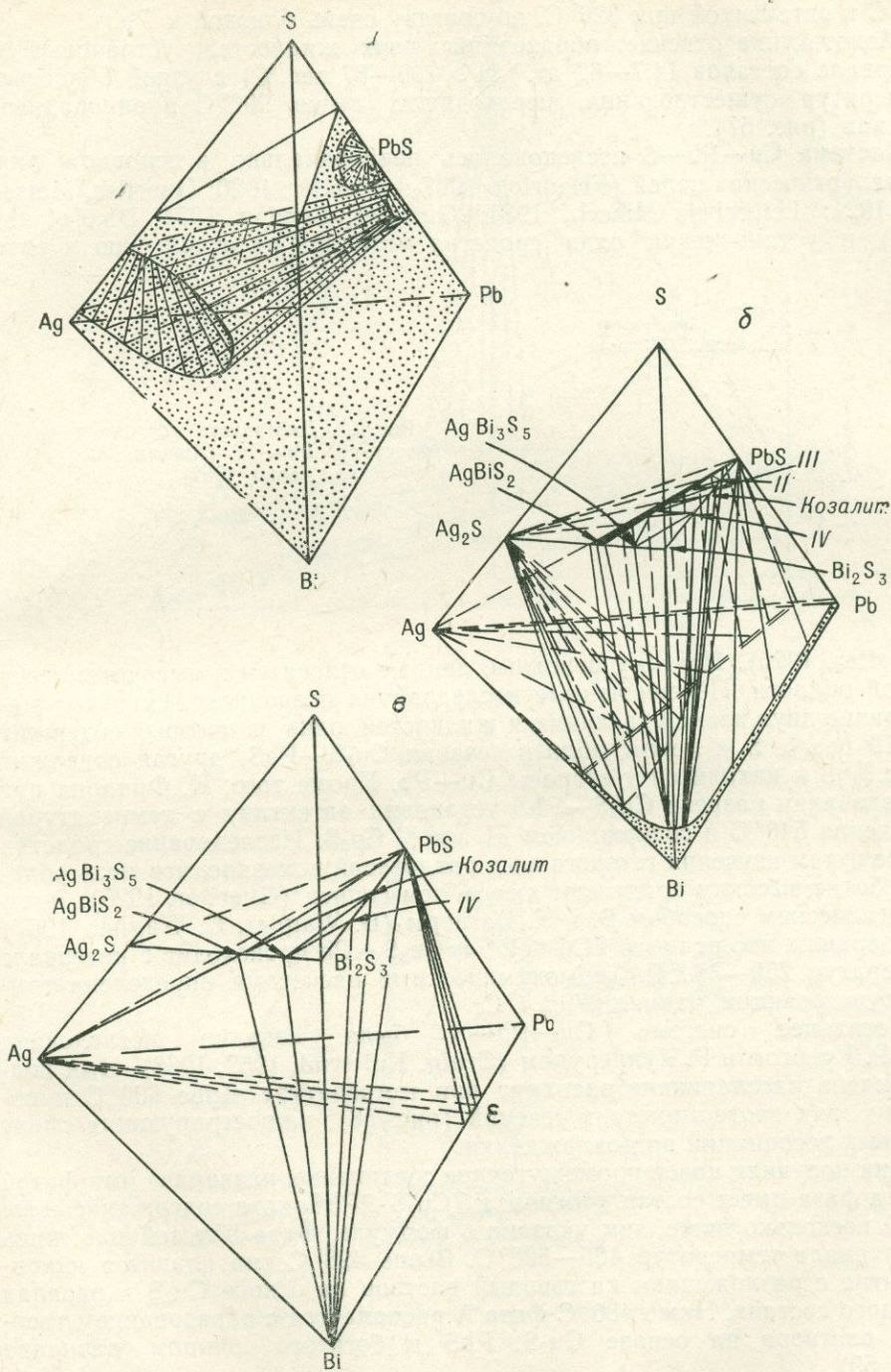


Рис. 56. Схематические изотермические тетраэдры фазовых ассоциаций в системе Ag-Pb-Bi-S

*a* — при высокой ( $1050^{\circ}C$ ); *b* — средней ( $400^{\circ}C$ ); *c* — низкой (ниже  $100^{\circ}C$ ) температуре (Craig, 1965)

Для системы **Pb—Cu** характерна диаграмма с монотектикой при  $954^{\circ}\text{C}$  и эвтектикой при  $326^{\circ}\text{C}$ , по составу очень близкой к **Pb**.

Монотектика отвечает образованию двух жидкостей, устойчивых в интервале составов 14,7—67 ат. % **Pb** (36—87 вес. %) с узкой областью температур существования, переходящих выше  $990^{\circ}\text{C}$  в однородный расплав (рис. 57).

Система **Cu—Pb—S** исследовалась первоначально в основном для металлургических целей (Friedrich, 1907<sub>2</sub>; Guertler, 1920; Guertler, Meissner, 1921; Leitgeb, Miksch, 1934; Guertler, Landau, 1934; Dice et al., 1936) и установления ряда срoдства металлов по отношению к сере

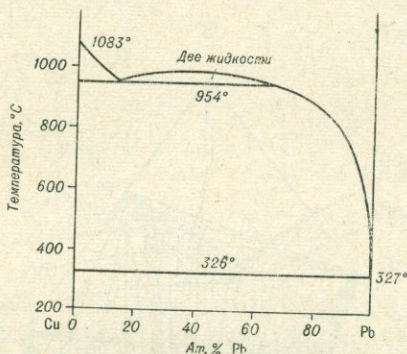


Рис. 57. Диаграмма состояния системы **Pb—Cu** (Хансен, Андерко, 1962)

(Guertler, 1925). Поэтому основные данные относятся к высокотемпературной области. Перечисленные исследования позволили выявить существование двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых содержит 17—19 вес. % **S** и лежит вблизи сечения  $\text{Cu}_2\text{S—PbS}$ , другая содержит 2 вес. % **S** и находится у стороны **Cu—Pb**. Кроме того, К. Фридрих при исследовании разреза  $\text{Cu}_2\text{S—PbS}$  установил эвтектику с температурой плавления  $540^{\circ}\text{C}$  и содержанием 51 вес. %  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Исследование срoдства к сере путем изучения гетерогенных равновесий показало, что медь обладает более высоким срoдством к сере, чем свинец (Guertler, 1925). Электрохимическим способом Б. и К. Вагнеры (B. Wagner, C. Wagner, 1957) подтвердили, что реакция  $2\text{Cu} + \text{PbS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{Pb}$  происходит в интервале температур  $250—350^{\circ}\text{C}$ . Термодинамическими расчетами определена температура реакции, равная  $279 \pm 4^{\circ}\text{C}$ .

Детальнее система **Cu—Pb—S** была недавно исследована Дж. Р. Крейгом и Г. Куллерудом (Craig, Kullerud, 1967, 1968). Ими подтверждено расслаивание расплава при температуре выше  $600^{\circ}\text{C}$  и построен ряд изотермических сечений (рис. 58), иллюстрирующих смену фазовых ассоциаций при охлаждении.

Они получили новое промежуточное соединение, названное ими фазой **A**. Эта фаза имеет состав, близкий к  $7\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS}$ , хотя содержание серы в ней несколько ниже, чем указано в формуле. Фаза **A** устойчива лишь в интервале температур  $486—528^{\circ}\text{C}$ . Выше  $528^{\circ}\text{C}$  она плавится инконгруэнтно с разложением на твердый раствор на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$  и расплав тройного состава. Ниже  $486^{\circ}\text{C}$  фаза **A** распадается с образованием твердого раствора на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$ , **PbS** и богатого свинцом расплава (рис. 59).

Дж. Р. Крейг и Г. Куллеруд отмечают, что фаза **A** мягче галенита и имеет более высокую отражательную способность, заметно двуотражает и анизотропна. По составу фаза **A** ближе всего к бетехтениту, который, однако, содержит некоторое количество **Fe** (1,83—2,81 вес. %) и отличается более высоким относительным содержанием  $(\text{Cu} + \text{Fe})$ . Кроме того, бетехтенит является продуктом низкотемпературных природных процессов: он найден среди низкотемпературных сульфидов Мансфельда (ГДР)

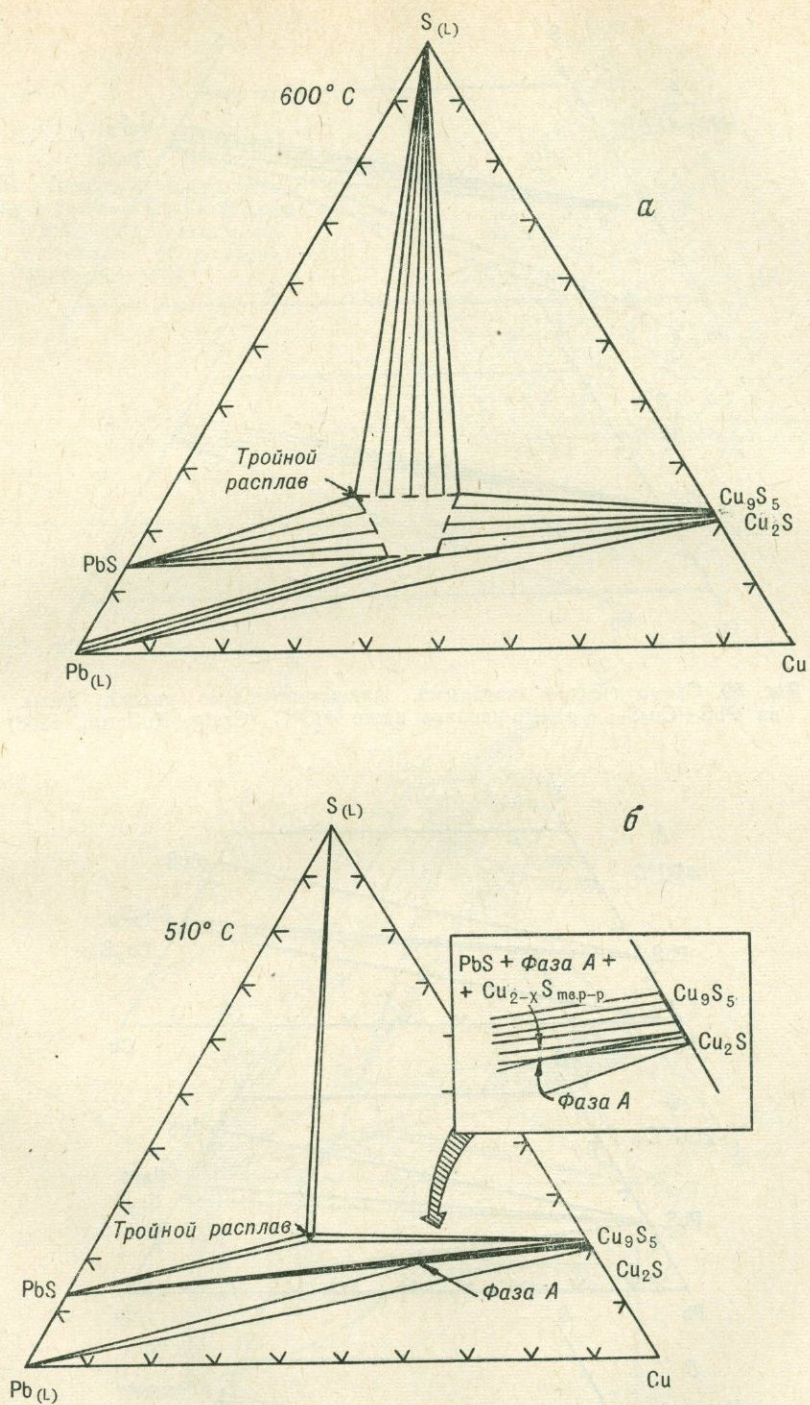


Рис. 58. Схематические изотермические сечения системы  $Cu-Pb-S$  при  $600$  (а) и  $510^\circ C$  (б) (Craig, Kullerud, 1967)

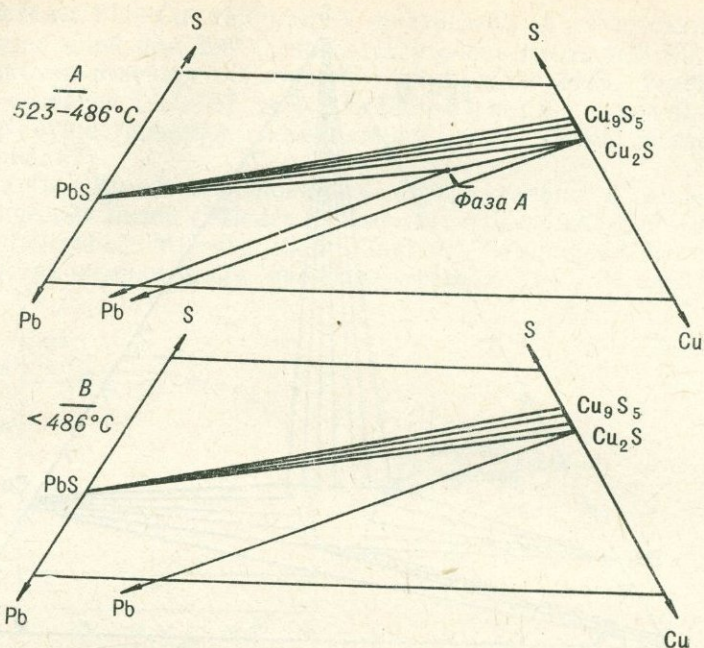


Рис. 59. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая распад фазы А на  $PbS + Cu_2S_{т.в.р.р} + Pb$ -расплав ниже  $486^\circ C$  (Craig, Kullerud, 1968)

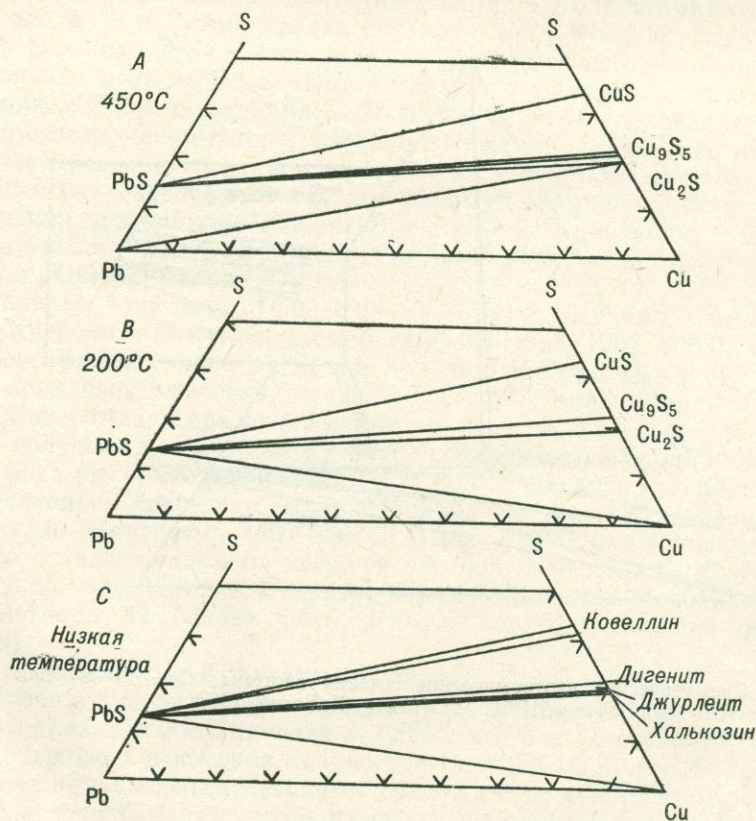


Рис. 60. Схематические диаграммы фазовых ассоциаций в системе  $Cu-Pb-S$  при температуре  $450^\circ C$  и более низкой (Craig, Kullerud, 1968)

Рис. 61. Проекция поверхности ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{PbS}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Линии, показанные пунктиром, уточняются (Годовиков, Федорова, 1969,)

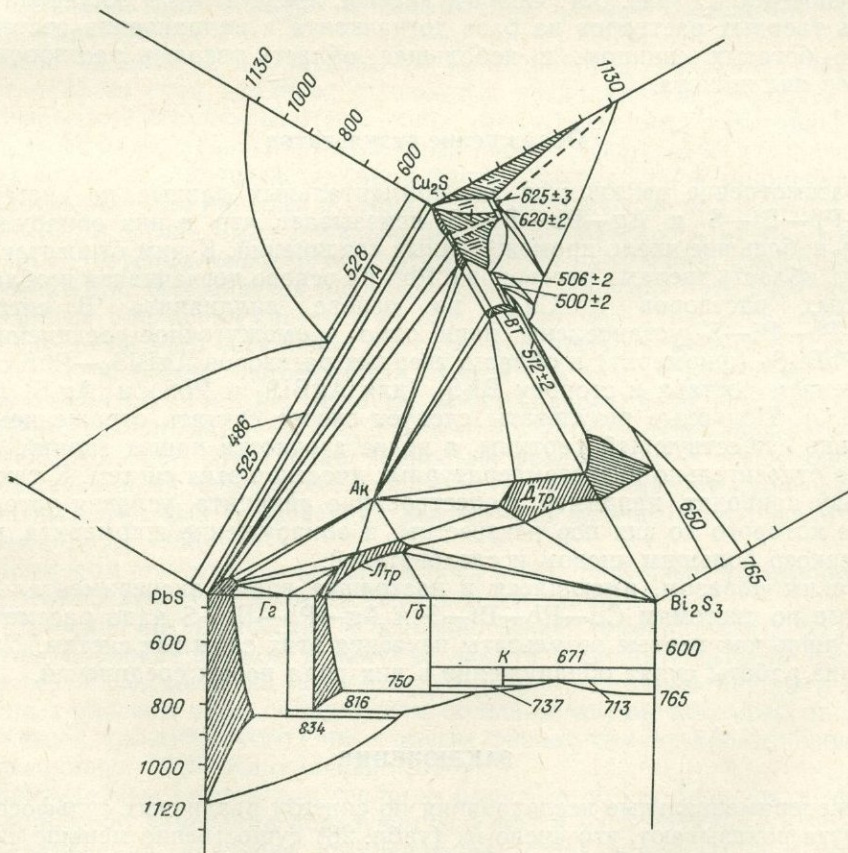
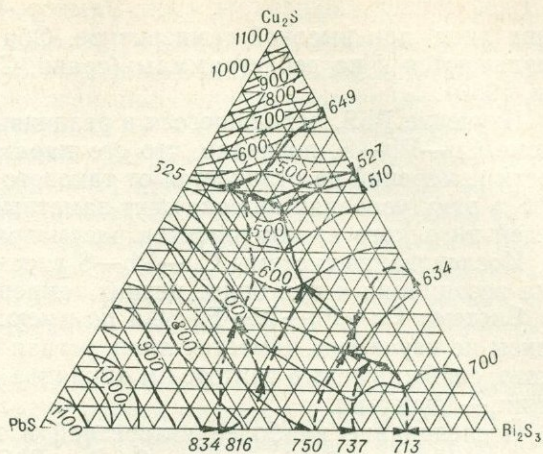


Рис. 62. Фазовые ассоциации в системе  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{PbS}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при 460—480° С

*I* — твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в кубическом  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; *II* — твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в гексагональном  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; *III* — высокотемпературная фаза системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 39); *A* —  $7\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS}$ ; *BT* — виттинит; *Ак* — айкнит; *Дтр* — твердый раствор на основе догначкантаита; *Лтр* — твердый раствор на основе лиллианита; *Гг* — гунгаррит; *Гб* — галенобисмутит; *К* — каннциарит

и Джекказгана (Минералы, 1960; Рамдор, 1962), тогда как фаза А устойчива лишь при высокой температуре. Оба вещества достаточно сильно различаются и по дебаеграммам (сравн. Craig, Kullerud, 1968; Минералы, 1960).

Изучение PbS, находящегося в различных фазовых ассоциациях в системе Cu—Pb—S, показало, что его параметр решетки в пределах точности измерений не отличается от такового чистого PbS. Таким образом, PbS в этих условиях не содержит заметные количества каких-либо примесей ни одного из компонентов рассматриваемой системы.

Исследование системы Cu—Pb—S впервые позволило наметить фазовые ассоциации и при более низких температурах (рис. 60).

**Система Cu—Pb—Bi—S**, судя по имеющимся сведениям, до сих пор никем не изучалась. Имеется лишь устная информация от Ю. А. Малевского, сообщившего о синтезе им айкинита и попытках изучения ряда айкинит — висмутин.

Исследование наиболее интересной в минералогическом отношении части этой системы в пределах  $Cu_2S$  — PbS —  $Bi_2S_3$  начато под руководством автора Ж. Н. Федоровой. К настоящему моменту удалось оконтурить несколько областей твердых растворов и построить не только поверхность ликвидуса (рис. 61), но и диаграмму фазовых ассоциаций при 460—480°С (рис. 62). Особый интерес представляют обширная область твердых растворов на базе догначкаита в направлении составов, более богатых свинцом, и небольшая область твердых растворов на основе лиллианита.

### Обсуждение результатов

Рассмотрение имеющихся экспериментальных данных по системам Cu—Pb—Bi—S и Ag—Pb—Bi—S показывает, что в них обнаружено очень небольшое число промежуточных соединений. К ним относятся айкинит, область твердых растворов с PbS на основе догначкаита и область твердых растворов с  $Cu_2S$  на основе лиллианита. В системе Ag—Pb—Bi—S установлены пока одно промежуточное соединение —  $Ag_4PbBi_4S_9$  (ширмерит) и область твердых растворов  $AgBiS_2$ —PbS с отклонением состава в сторону  $Bi_2S_3$  (для  $AgBiS_2$  и PbS) и  $Ag_2S$  (для  $AgBiS_2$ ). Подобные результаты следует скорее считать отражением не реально существующей картины, а недостаточности наших знаний, особенно относительно низкотемпературных участков этих систем. К такому выводу приводят, например, существование айкинита, условия устойчивости которого до сих пор неизвестны, и обнаружение ширмерита, пропущенного большим числом исследователей.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по системам Cu—Pb—Bi—S и Ag—Pb—Bi—S надо рассматривать лишь как первые результаты изучения этих сложных систем. Дальнейшие работы сулят обнаружение в них ряда новых соединений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования по синтезу различных сульфосолей висмута показывают, что число их (табл. 28) существенно меньше числа известных в природе минералов. Однако делать из этого вывод, что сульфосоли, не полученные до сих пор синтетически, в природе не существуют, было бы слишком поспешно. Скорее следует признать, что выполненные до сих пор эксперименты проведены в таких условиях, в которых эти сульфосоли неустойчивы.

Влияние условий синтеза на характер получающихся продуктов наиболее четко выявляется при сопоставлении данных пиросинтеза с полу-

ченными при исследовании путем напыления в вакууме или при восстановительном разложении (см. табл. 28). Наибольшее внимание в последнее время привлекали электронографические исследования образцов различных халькогенидов и сульфосолей, полученных напылением в вакууме. В качестве исходного материала в этом случае применяют либо соединение, полученное иным путем, например пиросинтезом, либо простые вещества, взятые в определенных пропорциях, каждое из которых помещается в самостоятельный нагреватель. Изучаемое вещество отличается от продуктов пиросинтеза двумя наиболее существенными особенностями: 1) образуется путем перевода исходных веществ в парообразное состояние; 2) находится в виде очень тонкого слоя. Эти условия накладывают специфический отпечаток на состав и кристаллическую структуру образующихся фаз.

Получение исследуемого вещества путем возгонки в вакууме обычно приводит к тому, что состав образующейся пленки (за исключением пленок простых веществ) отличается от состава вещества, используемого для напыления. Причина этого заключается в разной упругости пара отдельных компонентов, вызывающей инконгруэнтное испарение. Это наблюдается в случае как бинарных соединений, например в системе  $\text{Bi—Se}$  (Семилетов, 1954; Семилетов, Пинскер, 1955), так и более сложных веществ типа сульфо- и селеносолей (Агаев, Семилетов, 1968; Агаев и др., 1966).

Этим, однако, не исчерпываются выявляющиеся различия. Образование тонкого слоя вещества приводит к возникновению модификаций специфической структуры, отвечающих высокотемпературным модификациям, известным в системах, изученных пиросинтезом, либо к появлению новых веществ. В качестве примера высокотемпературной модификации, появляющейся при напылении, можно привести кубический селенид висмута —  $\text{BiSe}$ . Выше было показано, что он не образуется ни пиросинтезом, ни гидротермальным путем, тогда как при напылении в вакууме кубический  $\text{BiSe}$  был получен разными исследователями. Детальное изучение кривых плавления системы  $\text{Bi—Se}$  (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1966) позволило установить высокотемпературный эффект в твердых растворах на основе лайтакариита, отстоящий всего на несколько градусов от кривой солидуса, имеющий максимальную величину для состава  $\text{BiSe}$  и связанный, очевидно, с переходом тригональной фазы в кубическую. Подобное объяснение полностью согласуется с установленной общей тенденцией преимущественного появления в пленках кубических и гексагональных фаз, отвечающих высокотемпературным модификациям (Александров, 1968).

Примером селеносоли, известной пока лишь по данным электронографии, можно считать  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  (Агаев и др., 1966).

Появление специфических и особенно высокотемпературных фаз при получении тонких пленок в вакууме можно объяснить особым состоянием вещества, когда на первое место выступают закономерности симметрии в плоском слое, обладающем большим числом некомпенсированных связей, толщина этого слоя и другие физико-химические особенности (Александров, 1968; Киркинский, 1970).

Приведенные случаи для геологов имеют не столь большой интерес, как вопрос об изменении образующихся фаз и их ассоциаций в результате изменения давления, температуры, состава растворов и других физико-химических факторов. Очевидно, влияние их прежде всего следует учитывать при сопоставлении различных экспериментальных данных и тем более при попытке их использования для интерпретации природных процессов (Годовиков, Калинин, Киркинский и др., 1971).

Следует отметить общую безусловную веру геологов в результаты экспериментальных работ и возможность их безоговорочного использо-

Таблица 28

Сопоставление результатов синтеза висмутовых сульфосолей с использованием различных методов

Pb—Bi—S	Pb—Bi—Se	Cu—Bi—S	Ag—Bi—S	Ag—Pb—Bi—S	Cu—Pb—Bi—S
$Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S$	$Pb_{1-x}Bi_{2x/3}Se$	$Cu_{2-x}Bi_{x/3}S$			
$6Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S \cdot Bi_2S_3$ от $Pb_6Bi_2S_9$ до $Pb_4Bi_2S_7$					
$3Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S \cdot Bi_2S_3$ в том числе $Pb_3Bi_2S_6$		$Cu_6Bi_2S_6$			$Cu_{2x}Pb_{3-x}Bi_2S_6$ ; $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$
	$5Pb_{1-x}Bi_{2x/3}Se \cdot 2Bi_2Se_3$ в том числе $Pb_5Bi_4Se_{11}$	$Cu_2^+Cu_1^{2+}Bi_6S_{14}$			
$Pb_3Bi_4S_9^*$ (?)		$Cu_6Bi_4S_9^{**}$			
	$Pb_2Bi_2Se_5^{***}$				
$PbBi_2S_4$	$PbBi_2Se_4$	$Cu_2Bi_2S_4$			
$Pb_3Bi_8S_{15}^*$ (?)		$Cu_{10}Bi_{12}S_{23}$ или $Cu_6Bi_8S_{15}$			
$PbBi_4S_7$	$PbBi_4Se_7$	$Cu_6Bi_{10}S_{18}$			$Cu_6Bi_{10-x}Pb_{3x/2}S_{18}$
		$Cu_2Bi_4S_7$	$CuAgBi_4S_7$		
		$Cu_2Bi_6S_{10}$	$Ag_2Bi_6S_{10}$		$Cu_2Bi_{6-x}Pb_{3x/2}S_{10}$

\* Соединения, полученные гидротермально; \*\* восстановительным разложением; \*\*\* напылением в вакууме.  
Остальные соединения получены пирсинтезом. Заштрихованы—непрерывные области твердых растворов.

вания. Примеров этого особенно много в петрологии, когда диаграммы плавкости силикатных систем, исследованных при постоянном (чаще атмосферном) давлении и в сухих условиях, использовались для интерпретации особенностей образования магматических пород. Усложнение техники экспериментов, позволившее проводить исследования при высоких давлениях и в присутствии воды, аргона и т. д., позволило выявить многочисленные случаи изменения общего вида фазовых диаграмм и, как следствие, иногда весьма существенные изменения в последовательности кристаллизации силикатов. Снижение температур ликвидуса и солидуса, соединение солидуса с сольвусом, переход инконгруэнтных веществ в конгруэнтные, исчезновение отдельных фаз или появление новых веществ и т. д. можно проиллюстрировать на примере изменения в системах анортит — диопсид, ортоклаз — альбит и многих других (сравн. Заварицкий, Соболев, 1961; Дир и др., 1965—1966).

Аналогичные ошибки имели место и при использовании данных по изучению сухих систем для изучения условий формирования гидротермальных рудных месторождений. Наиболее показательна в этом отношении история со сфалеритовым геотермометром Г. Куллера (Kullerud, 1953), породившим большое число скороспелых работ.

В связи с изложенным необходимо более подробно рассмотреть существенные моменты, которые следует учитывать как при сопоставлении данных пиросинтеза с результатами гидротермальных экспериментов, так и при использовании экспериментальных данных для интерпретации условий образования рудных минералов и их ассоциаций.

К сожалению, фактического материала по этим вопросам пока мало, поэтому приходится ограничиваться лишь качественными рассуждениями, позволяющими, однако, выявить наиболее важные общие закономерности. Рассмотрим с этой целью схематически систему  $PbS-Bi_2S_3$  — растворитель, сделав следующие допущения.

1. Температура рассматриваемой системы ниже температуры плавления сульфидов, но выше критической температуры растворителя, т. е. сульфиды представлены твердыми фазами, а растворитель — газообразным флюидом.

2. Давление в системе выше критического давления растворителя.

3. Промежуточные соединения растворителя с сульфидами отсутствуют.

Как было показано выше, исследование сухой системы  $PbS-Bi_2S_3$  позволило установить твердый раствор  $Bi_2S_3$  в  $PbS$  и четыре промежуточные перитектические фазы, аналогичные гунгарриту (ограниченный твердый раствор), лиллианиту (ограниченный твердый раствор), галеобисмутиту и канницариту. Упрощая эти данные и не рассматривая твердые растворы на основе галенита, гунгаррита и лиллианита, крайние члены системы  $PbS-Bi_2S_3$  и промежуточные фазы можно изобразить на диаграмме  $PbS-Bi_2S_3$  — растворитель в виде фаз постоянного состава. На рис. 63 приведен один из возможных вариантов поверхности растворения сульфидов и сульфосолей в растворителе<sup>1</sup>. Кроме того, изображен ряд политермических сечений, отличающихся соотношением твердых фаз (шихты) и растворителя, позволяющих более наглядно проследить за последовательностью выделения отдельных фаз из раствора при снижении температуры.

Различные случаи выделения (кристаллизации) фаз из растворителя удобно маркировать по изотермам перитектических реакций:  $V_1 + L \rightleftharpoons V_2 + PbS(P_1)$ ,  $V_4 + L \rightleftharpoons V_3 + Bi_2S_3(P_2)$ ,  $V_3 + L \rightleftharpoons V_2 + Bi_2S_3(P_3)$  и  $V_2 + L \rightleftharpoons PbS + Bi_2S_3(P_4)$ , которым на диаграмме отвечают плоскости

<sup>1</sup> На рис. 63 не показана возможная ликвация, которая его лишь усложняла бы, не давая принципиально ничего нового.

Таблица 29

Схема последовательности выделения фаз в системе  $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{растворитель}$  при понижении температуры в зависимости от состава шихты и ее соотношения с водой (сечения диаграммы, рис. 63, а; обозначения те же, что на рис. 63)

Состав шихты	Сечения	Реперные температуры			
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$
$V_1$	I — I	$L \rightarrow \text{PbS} + L^{**} \rightarrow \text{PbS} + V_1 + L$			
	II — II	$\rightarrow P_1 \rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$	$\rightarrow$		
	III — III	$L \rightarrow \text{PbS} + L \rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$	$\rightarrow$		
	IV — IV	$L \rightarrow \text{PbS} + L \rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$	$\rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$	$\rightarrow$	$P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$
$V_2$	I — I	$L \rightarrow \text{PbS} + L \rightarrow \text{PbS} + V_1 + L \rightarrow V_1 + L \rightarrow V_1 + V_2 + L \rightarrow P_1 \rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$			
	II — II	$L \rightarrow \text{PbS} + L \rightarrow \text{PbS} + V + L$	$\rightarrow$		
	III — III	$L \rightarrow \text{PbS} + L \rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$	$\rightarrow$		
	IV — IV	$L \rightarrow \text{PbS} + L \rightarrow \text{PbS} + V_2 + L$	$\rightarrow$	$P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$	$P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$
$V_3$	I — I	$L \rightarrow V_2 + L \rightarrow V_2 + V_3 + L \rightarrow P_3 \rightarrow V_2 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L \rightarrow P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$			
	II — II	$L \rightarrow V_2 + L \rightarrow V_2 + V_3 + L$	$\rightarrow$		
	III — III	$L \rightarrow V_2 + L \rightarrow V_2 + V_3 + L$	$\rightarrow$		
	IV — IV	$L \rightarrow V_2 + L \rightarrow V_2 + V_3 + L$	$\rightarrow V_2 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$	$\rightarrow$	$P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$
$V_4$	I — I	$L \rightarrow V_3 + L \rightarrow V_3 + V_4 + L \rightarrow P_2 \rightarrow V_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L \rightarrow P_3 \rightarrow V_2 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L \rightarrow P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$			
	II — II	$L \rightarrow V_3 + L \rightarrow V_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$	$\rightarrow$		
	III — III	$L \rightarrow V_3 + L \rightarrow V_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$	$\rightarrow$		
	IV — IV	$L \rightarrow V_3 + L \rightarrow V_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$	$\rightarrow P_3 \rightarrow V_2 + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$	$\rightarrow$	$P_4 \rightarrow \text{PbS} + \text{Bi}_2\text{S}_3 + L$

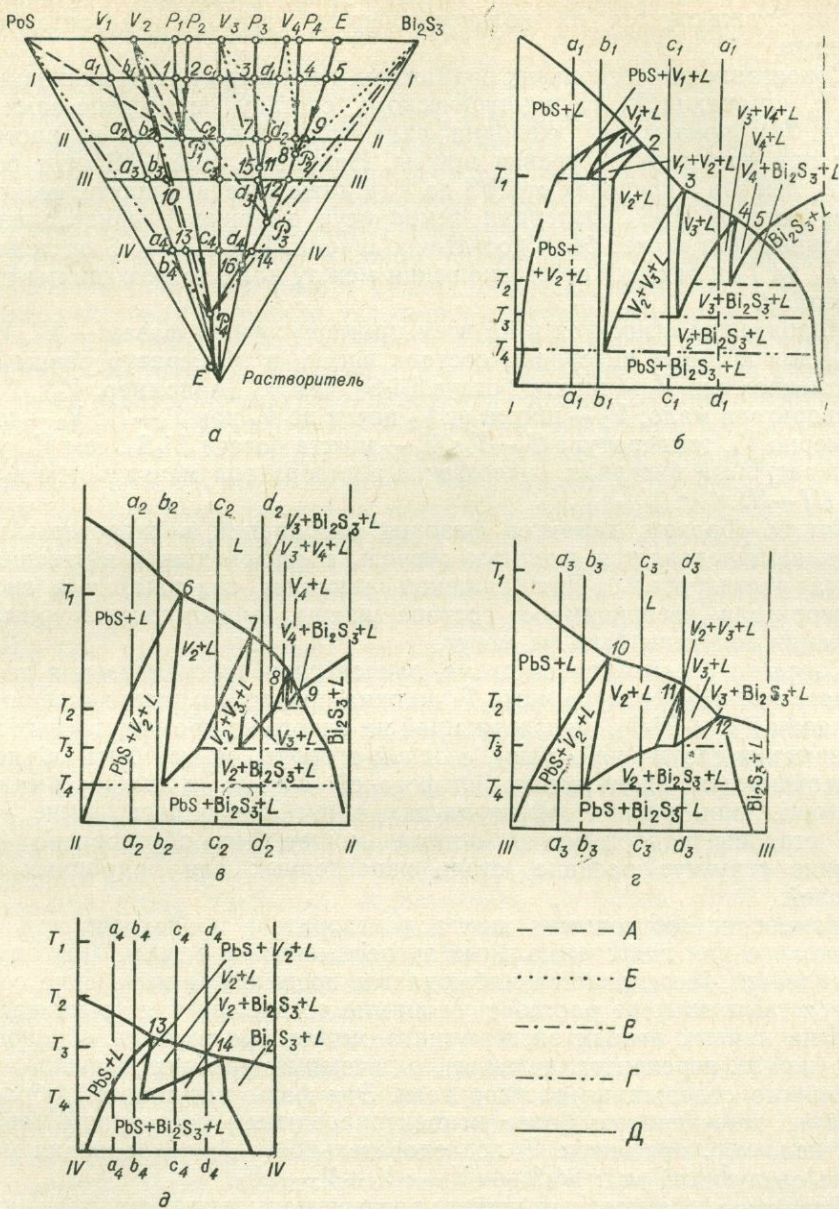


Рис. 63. Схематический вид изобарической поверхности ликвидуса системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ —растворитель (а) и различные политермические сечения, параллельные стороне  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (б—д) (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1967)

$V_1, V_2, V_3, V_4$  — точки теоретического состава гунгаррита, лиллианита, галенобисмутита и канницарита соответственно;  
 $P_1, P_2, P_3, P_4$  — выход перитектических линий на поверхность ликвидуса в двойной системе;  
 $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \mathcal{P}_3, \mathcal{P}_4$  — перитектические точки тройной диаграммы;  
 $E$  — эвтектическая точка системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;  
 $a_1-b_1, b_1-b_4, c_1-c_4, d_1-d_4$  — точки системы, отвечающие составу шихты соответствующих промежуточных фаз и отношениям шихта: растворитель, определяемым сечениями I—I ( $a_1, b_1, c_1, d_1$ ), II—II ( $a_2, b_2, c_2, d_2$ ), III—III ( $a_3, b_3, c_3, d_3$ ), IV—IV ( $a_4, b_4, c_4, d_4$ ).

I—16 — точки пересечения линий трехфазового

равновесия (сплошные жирные) с прямыми сечениями, отвечающих разному соотношению шихты переменного состава с растворителем (от I—I до IV—IV) и разным соотношениям растворителя с шихтой постоянного состава (лучи из вершины растворителя до составов  $V_1-V_4$ )

Плоскости и линии четырехфазных равновесий:

A —  $V_1+L \rightarrow V_2+\text{PbS}$ ;

B —  $V_3+L \rightarrow V_2+\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;

B —  $V_4+L \rightarrow V_3+\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;

Г —  $V_2+L \rightarrow \text{PbS}+\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;

Д — политермические сечения;

L — жидкость переменного состава

четырёхфазных равновесий при температурах  $T_1, T_2, T_3, T_4$  соответственно, изображающиеся на политермических разрезах горизонтальными линиями.

Сопоставление нескольких возможных вариантов кристаллизации при шихте, отвечающей стехиометрическому составу перитектических фаз (табл. 29), показывает, что одна фаза может выделяться из растворителя при различных составах шихты. Например, для PbS этот состав может лежать в пределах от PbS до  $V_2$  и даже отвечать шихте, несколько более богатой  $Bi_2S_3$ . Интервал температур первичной кристаллизации отдельных фаз может быть достаточно широк. Так, для PbS он лежит от  $T > T_1$  до  $T_4$  и зависит от соотношения между количеством шихты и растворителя.

Изложенное относится и ко всем промежуточным фазам —  $V_1, V_2, V_3$  и  $V_4$ , для которых интервалы состава шихты и температур равны соответственно: для  $V_1$  — шихта богаче  $Bi_2S_3$ , чем  $V_1$  (например,  $V_2$ ),  $T > T_1$ , растворителя мало;  $V_2$  — шихта от  $V_2$  почти до  $V_4$  при  $T_1—T_4$ ;  $V_3$  — шихта примерно  $V_4$ , температура  $T_1—T_3$ ;  $V_4$  — шихта богаче  $Bi_2S_3$ , чем  $V_4$ , узкий температурный интервал, содержание растворителя меньше, чем в сечении III—III.

Таким образом, характер фазовых ассоциаций в гидротермальных системах определяется, в первую очередь, составом шихты и отношением шихта : растворитель. При слишком высоком содержании в системе растворителя, независимо от состава шихты, высокотемпературные ассоциации получены быть не могут.

Согласно рассмотренной схеме, равновесная кристаллизация во всех случаях при температуре ниже  $T_4$  должна привести к возникновению ассоциации  $PbS + Bi_2S_3$ , не содержащей ни одного из промежуточных перитектических соединений. Этим, с одной стороны, может быть объяснена неустойчивость висмутовых сульфосолей свинца в гидротермальных условиях при низких температурах, о чем говорилось выше, с другой стороны, подобными явлениями может быть обусловлено образование структур распада, столь характерных для природных сульфосолей.

Изменение соотношения шихта : растворитель происходит при вводе автоклавов для гидротермальных экспериментов в режим. Поэтому при замедлении этого процесса наблюдается постепенное изменение состояния системы по мере растворения шихты до достижения точки насыщения: на первых этапах эксперимента может происходить образование фаз (или их перекристаллизация), отвечающих условию большого относительного содержания растворителя. Эти фазы могут затем обрастать фазами, отвечающими более концентрированным состояниям системы. Так, например, при шихте  $V_4$  последовательность кристаллизации может иметь следующий вид:  $Bi_2S_3 \rightarrow V_2 \rightarrow V_2 + V_3 \rightarrow V_3$ .

Различные соотношения шихта : растворитель вызывают изменения не только фазовых ассоциаций, но и экстремальных составов твердых растворов, что было рассмотрено нами на примере образования твердых растворов  $(Zn, Fe)S$  в системе  $ZnS—FeS—S$  — растворитель (Годовиков, Ильяшева, Федорова, 1967; Godovikov, 1967).

Фазовые отношения в гидротермальных условиях еще сложнее, чем рассмотренные схемы. Поэтому сопоставлять результаты экспериментальных исследований в разных условиях, особенно полученные «сухим» и гидротермальным путем, следует весьма осторожно. Все рассмотренные данные свидетельствуют о том, что пиросинтетический материал не только дает информацию о числе фаз на «сухом» основании, но и о предельных концентрациях различных твердых растворов. Следует, однако, помнить, что они, в свою очередь, зависят от ряда других факторов и прежде всего давления.

Гидротермальные растворы проявляют к сульфидам и сульфосолям агрессивность, зависящую от их концентрации и состава. В последнее время эти факторы условно сводят, например, в понятие «фугативность серы», что позволяет проводить еще большую аналогию между гидротермальными и «сухими» системами (Barton, Toulmin, 1966; Чернышев и др., 1968). Однако необходимо иметь в виду, что реально существующему параметру сухой системы — фугативности ставится в соответствие совершенно иная по физико-химической природе величина. Более того, в гидротермальных условиях ассоциации атомов и их взаимные соотношения, как отвечающие отдельным формам существования тех или иных элементов, так и суммарные, в общем случае не могут быть такими же, как в газовой (паровой) фазе в сухих системах. Появление гидротермальных растворов не просто усложняет систему инертными, не входящими в состав твердых фаз компонентами, а в корне меняет физико-химическую обстановку, приводя к появлению новых степеней свободы. Следствием этого и должно быть изменение состава фаз и их ассоциаций.

Сухие системы представляют большой интерес также как источники информации о температурных пределах устойчивости отдельных минералов. Прежде всего это относится к максимальной температуре устойчивости того или иного минерала, поскольку осложнение системы гидротермальными растворами может лишь снизить эту температуру. Наиболее ярким примером является описанный выше случай снижения температур плавления висмутовых сульфосолей меди в гидротермальных условиях. Температура плавления в сухих условиях является, таким образом (без учета давления), верхней температурой устойчивости, и подобные минералы могут использоваться в качестве максимальных геотермометров. То же следует сказать и о нижних температурах устойчивости минералов, в том числе и полиморфных веществ. Правда, во всех этих случаях приходится считаться с возможностью образования твердых растворов, температуры фазовых переходов которых лежат в некотором интервале в зависимости от их состава.

Наконец, необходимо остановиться на случаях инконгруэнтной растворимости или инконгруэнтного перехода в парообразное состояние. До сих пор этому уделялось недостаточно внимания, хотя подобные явления встречаются гораздо чаще, чем инконгруэнтное плавление. Именно они обуславливают необходимость смещения состава исходной шихты от стехиометрического при получении висмутовых сульфосолей гидротермальной перекристаллизацией. Инконгруэнтность испарения проявляется при любом синтезе в присутствии газовой фазы и особенно отчетливо при получении веществ в виде тонких пленок в вакууме.

Эти явления следует всегда иметь в виду при выяснении возможного химического состава природных гидротермальных растворов, а также при всех попытках выращивания монокристаллов сложных соединений. В последнем случае задача сводится к подбору такого растворителя, в котором растворение данного соединения было бы конгруэнтным, или к использованию дополнительных количеств того из компонентов, растворимость которого или упругость пара выше.

Вопросы кристаллизации вещества из гидротермальных растворов в случае конгруэнтного и инконгруэнтного растворения, а также влияния на эти явления температуры, давления, состава растворов достаточно подробно рассмотрены У. Петерсенем (Petersen, 1965) и В. А. Кляхиным (1968), поэтому мы останавливаться на них не будем.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

### ВВЕДЕНИЕ

Выше было показано, насколько осторожно следует использовать экспериментальные данные даже при сопоставлении их друг с другом. В еще большей мере это относится к сравнению их с минералогическим материалом. В этом случае помимо различий, обусловленных физико-химическими условиями, существовавшими в природе и воспроизводимыми экспериментально, выступает целый ряд осложняющих факторов. Главнейшее место среди них занимает то, что экспериментальные результаты относятся обычно к равновесным условиям, тогда как в природе часты неравновесные парагенетические ассоциации. В. В. Щербина (1967<sub>2</sub>) обращает внимание на то, что в большинстве месторождений сульфосолей число минералов значительно больше числа компонентов, что указывает на незавершившуюся химическую реакцию и на физико-химическую неравновесность данной системы. В качестве примеров В. В. Щербина приводит ассоциации акантита с миаргиритом, пираргиритом, стефанитом и овихитом в Яно-Колымской области, образование целой серии мышьяковых сульфосолей свинца за счет реакции  $PbS$  и  $As_2S_3$  в Биннентале (Швейцария) и др.

На неравновесность многих природных процессов и необходимость учитывать детали истории формирования отдельных минералов обращает внимание Д. П. Григорьев. В этом отношении особого внимания заслуживает работа, в которой Д. П. Григорьев (1967) не только показал селективное (секториальное) распределение примесей в кристаллах и возможность изменения их концентрации как в процессе роста, так и после формирования данного минерального индивида, но и подчеркнул, что ныне наблюдаемые особенности примесей отнюдь не обязательно первичны. Первостепенное значение это имеет при образовании твердых растворов и установлении определенных коэффициентов распределения каких-либо элементов в минералах. Д. П. Григорьев убедительно подтвердил эти положения как теоретически, так и конкретными примерами, в частности по сфалеритовому геотермометру.

Таким образом, во всех случаях сопоставления экспериментальных результатов с геологическим материалом необходимо четко представлять, в каких условиях проводились экспериментальные исследования, ограничивая применение их к природным ассоциациям с возможно близкими условиями. При этом отрицательный экспериментальный результат, например неудача в синтезе той или иной сульфосоли, не может быть окончательным доказательством ее отсутствия в природе, так как условия ее образования могут отличаться от тех, которые были воссозданы экспериментатором. Положительный результат экспериментальных работ может дать при умелом использовании важную информацию, позво-

ляющую более глубоко понять минералогию и условия образования рассматриваемых соединений.

В связи с этим целесообразно напомнить отношение к рассматриваемому вопросу А. Н. Заварицкого (1943), который писал: «Нередко остается непонятным, что при помощи экспериментов нельзя решать петрогенетических проблем путем суждения по аналогии и что эксперимент является средством для отыскания не петрогенетических фактов, а физико-химических положений, которые нам нужны для анализа наших наблюдений в природе. Не подобие опыта природному процессу определяет ценность этого опыта, а то, что в нем является следствием причин, одинаково действующих и в природе и в лаборатории, независимо от обстановки процесса» (стр. 29).

Наиболее непосредственно экспериментальные данные можно сопоставлять с минералогическими по крайней мере в двух направлениях: 1) выяснение особенностей химического состава минералов, достоверности выделения отдельных минеральных видов и их систематики; 2) объяснение с позиций эксперимента условий образования минералов и прежде всего возможности использования определенных минералов в качестве индикаторов физико-химических параметров процессов генезиса. Логически первое направление предшествует второму. В то же время грань между тем и другим подходом часто нечеткая, особенно когда химический состав минерала зависит от условий образования, например если минерал представляет собой твердый раствор, предельная растворимость компонентов в котором является функцией температуры.

Говоря о температурах образования какого-либо твердого раствора или соединения в природе, необходимо иметь в виду, что методом пирсинтеза устанавливается обычно верхняя температура их устойчивости (максимальные геотермометры). В более сложных природных, например гидротермальных, системах она в большинстве случаев должна понизиться для всех веществ, за исключением тех, для которых существенно влияние давления. Это относится и к нижней границе устойчивости твердых растворов и отдельных соединений, получаемой экспериментально. Как правило, это будет минимальная нижняя температура устойчивости соединения (минимальные геотермометры). Именно так и следует понимать все приводимые ниже данные по геотермометрам.

## САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Среди самородных элементов, встречающихся в ассоциации с висмутовыми сульфосолями, наиболее обычен самородный висмут. Изредка в ассоциации с ними отмечалось самородное серебро; указаний на ассоциацию висмутовых сульфосолей с самородными медью, свинцом или другими металлами найти не удалось. Причиной этого является скорее всего низкое сродство висмута к сере, значительно более низкое, как можно судить по приведенным выше экспериментальным данным, чем у меди, свинца и даже серебра. Поэтому если эти металлы и образовались бы на каком-то этапе процесса в самородном состоянии, они, реагируя с висмутовыми сульфосолями, перешли бы в сульфиды, выделив самородный висмут.

Особенности химического состава самородного висмута изучены пока плохо. Судя по имеющимся данным (Минералы, 1960; Нечелюстов и др., 1969), обычно он достаточно чист (98—99% Bi). Из примесей, достигающих содержания 1%, отмечаются Pb и Te, которые, судя по экспериментальным данным, должны быть связаны с включениями самостоятельных минералов, например галенита, висмутовых сульфо-

солей свинца, теллуридов и сульфотеллуридов висмута, находящимися часто в тесной ассоциации с самородным висмутом.

Кроме того, в самородном висмуте отмечаются небольшие примеси Sb, As, V, Cu, Ag, которые могут носить изоморфный характер, а также Fe, Ni, Mn, Zn, CaO, SiO<sub>2</sub>, связанные скорее всего с включениями других минералов.

Гораздо больший интерес самородный висмут представляет как геотермометр. Он является одним из наиболее распространенных минералов среди самородных металлов и одним из наиболее обычных висмутовых минералов. Самородный висмут известен в некоторых пегматитах, оловянно-вольфрамовых рудных жилах, гидротермальных жилах, содержащих арсениды Co, Ni и Fe, в жилах, характеризующихся собственной висмутово-сульфосольной минерализацией, в некоторых парагенетических ассоциациях, связанных со скарновыми процессами (Годовиков, Колонин, 1964). Морфологические и структурные особенности его выделений в основном зависят от условий кристаллизации, прежде всего от того, образовался ли он в твердом виде ниже температуры плавления или первоначально выделился в капельно-жидком состоянии и лишь позже при охлаждении перешел в твердое состояние.

Экспериментальное изучение условий выделения висмута и его характерных морфологических особенностей (Годовиков, Колонин, 1964,2; Годовиков, Колонин, 1965; Godovikov, Kolonin, 1966) позволило наметить ряд критериев для определения висмута, выделившегося ниже температуры плавления, и для висмута, обособившегося первоначально в виде расплава. Так, для низкотемпературного висмута наиболее характерно выделение в виде копьевидных дендритов, широко распространенных на гидротермальных месторождениях Рудных Гор (ГДР и ЧССР), свидетельствующих об образовании как самородного висмута, так и тесно с ним генетически связанных минералов (особенно обрастающих его арсенидов Co, Ni и Fe) при температуре ниже 270° С.

Напротив, ксеноморфные крупнокристаллические образования висмута или его округлые выделения, часто с мелкокристаллической коркой закалки, для которых характерны полисинтетические двойники и блочно-мозаичное строение, образовались первоначально выше 270° С. Они известны в пегматитовых жилах Австралии, парагенетических ассоциациях, связанных со скарновым процессом (Тырныаузский район на Северном Кавказе), и во многих высокотемпературных, главным образом касситерит-вольфрамитовых рудных жилах (Караоба, Каз. ССР; Букука, Восточное Забайкалье; месторождения Боливии; частично Устарасай, Узб. ССР).

## ПРОСТЫЕ СУЛЬФИДЫ

Ag<sub>2</sub>S, судя по экспериментальным исследованиям, имеет простой состав, не усложняющийся существенным содержанием изоморфных примесей. Наибольший интерес для геотермометрии представляют наличие нескольких его полиморфных модификаций и заметное отклонение состава от стехиометрического при температурах выше 200° С.

Для Ag<sub>2</sub>S установлены три полиморфные модификации, однако, судя по геологическим данным, для геотермометрии интересен лишь переход моноклинного акантита при 176° С в кубический аргентит. Таким образом, как это принято в настоящее время (см., например: Минералы, 1960; Рамдор, 1962), акантит может использоваться в качестве максимального геотермометра, указывающего на температуру образования Ag<sub>2</sub>S не выше 176° С. Например, параморфозы акантита по аргентиту свидетельствуют об образовании Ag<sub>2</sub>S выше 176° С. Правда, с увеличением давления поле акантита расширяется, и при 1225±20 атм акантит

переходит в аргентит при 181° С. Однако эффект давления не настолько велик, чтобы с ним считаться, говоря о природных ассоциациях, образовавшихся гидротермальным путем.

Следует отметить также, что сульфид серебра при температуре выше 200° С (см. рис. 41) может быть нестехиометричным, в основном в сторону более высоких содержаний серы. В связи с этим необходимо обратить внимание на возможность отклонения состава природного аргентита от стехиометрии, что также может быть использовано для минералотермометрических целей. К сожалению, фактического минералогического материала такого рода пока нет.

**Cu<sub>2</sub>S.** Особого внимания заслуживает существование висмутистого халькозина (Рамдор, 1962), так как, судя по экспериментальным данным, растворимость  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{Cu}_2\text{S}$  может быть довольно значительной, особенно при высоких температурах (см. рис. 39). Следовательно, повышенное содержание висмута в халькозине как в виде твердого раствора, так и в виде механических примесей виттихенита, образующего структуры распада с халькозином, может быть использовано в качестве критерия высокотемпературных типогенных условий его образования. На это обстоятельство следует обратить внимание при дальнейшем изучении халькозина, в первую очередь того, который, по геологическим данным, является первичным, типогенным.

Другие известные в природе сульфиды меди (джурлеит, дигенит, аканит и ковеллин) имеют состав, близкий к теоретической формуле, и поэтому интереса, с рассматриваемой точки зрения, не представляют.

**PbS** характеризуется в ряде случаев повышенным содержанием серебра, висмута, сурьмы, достигающим десятых долей процента, а иногда и целых процентов. Возможность примесей Ag и Bi к галениту в виде твердых растворов  $\text{AgBiS}_2$  в PbS подтверждается полностью экспериментально. Вместе с тем исследования показали, что непрерывный изоморфизм между PbS и  $\text{AgBiS}_2$  наблюдается лишь при температуре выше 220° С. Ниже этой температуры происходит распад твердых растворов с образованием галенита, ширмерита и почти чистого матильдита. Содержание  $\text{AgBiS}_2$  в PbS не превышает 7 мол. % (при 150° С). Поэтому галениты с одновременно высоким содержанием Ag и Bi могут рассматриваться как минимальные геотермометры, образование которых возможно при температуре не ниже 220° С.

При рассмотрении особенностей химического состава галенита (часть 1), отмечалось, что в ряде природных образцов содержание Bi превышает, и иногда значительно, содержание, отвечающее формуле  $\text{AgBiS}_2$ . Более того, известны образцы, содержащие только примеси висмута, тогда как серебро в них не установлено.

Экспериментальные исследования показали, что максимальные примеси  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в виде твердого раствора в галените могут составлять  $10 \pm 1$  мол. % (при 830° С). С понижением температуры содержание  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  резко снижается, но даже при комнатной температуре оно составляет  $3 \pm 0,6$  мол. %. Твердые растворы  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в PbS, имеющие общую формулу  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S}$ , могут, таким образом, использоваться в качестве минимальных геотермометров при содержании в них 3 мол. % и более  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Это же относится к их структурам распада, когда вследствие выделения висмута и других висмутовых минералов по плоскостям октаэдра галенит приобретает октаэдрическую отдельность.

Изучение растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}$  в PbS показало, что она крайне мала. Это полностью согласуется с особенностями состава природного галенита, в первую очередь из различных полиметаллических месторождений, в галенитах которых обнаружены небольшие примеси серебра при отсутствии примесей висмута.

Возможность изоморфного вхождения серебра в галенит совместно с сурьмой по схеме  $2Pb \rightleftharpoons AgSb$  подтверждена экспериментально. Исследования системы  $AgSbS_2 - PbS$ , сначала частичные (Wernick, 1960), а затем и полные (Годовиков, Ненашева, 1968, 1969<sup>1,2</sup>, 1971<sup>2</sup>), доказали существование непрерывного изоморфного ряда между  $PbS$  и  $AgSbS_2$ , характеризующего высокотемпературную область диаграммы состояния. При более низкой температуре происходит распад этих твердых растворов с образованием в качестве промежуточных соединений  $Ag_3PbSb_3S_7$  и  $AgPbSbS_3$ . При этом растворимость  $AgSbS_2$  в  $PbS$  резко снижается, достигая даже при  $200^\circ C$  лишь 3,5 мол. %. Учитывая изложенное, одновременное вхождение значительных количеств  $Ag$  и  $Sb$  в галенит в виде  $AgSbS_2$  следует рассматривать как признак достаточно высокой температуры образования галенита — не ниже  $300^\circ C$ .

С особенностями химического состава галенита, в частности отсутствием в нем изоморфных примесей  $Cu$  и  $Fe$ , полностью согласуются и экспериментальные данные, выявляющие чрезвычайно низкую растворимость сульфидов этих элементов в  $PbS$ . Экспериментальные исследования подтверждают изоморфизм между  $S$  и  $Se$  и крайне ограниченный изоморфизм между  $S$  и  $Te$  (Yamamoto, 1956; Синдеева, Годовиков, 1959).

Наконец, выше была показана возможность небольшого отклонения состава галенита от стехиометрии. Хотя эти отклонения и малы, они могут изменять, например, температуру плавления на  $50^\circ C$  (Bloem, Kröger, 1956). Это обстоятельство, очевидно, должно сказываться и на образовании галенита в природных условиях, где процессы протекают часто с существенными отклонениями от стехиометрических отношений исходных компонентов.

**$Bi_2S_3$ .** Рассмотрение химических особенностей висмутита показало практическое отсутствие в нем примесей меди и серебра. Это находится в полном соответствии с экспериментальными данными по системам  $Cu_2S - Bi_2S_3$  и  $Ag_2S - Bi_2S_3$ . То же следует сказать и о свинце, так как твердый раствор  $PbS$  в  $Bi_2S_3$  имеет весьма низкую концентрацию (максимально около 1 мол. %  $PbS$ ) и устойчив лишь при высокой температуре.

К сожалению, в настоящее время недостаточно изучен изоморфизм типа  $Bi \rightleftharpoons PbCu$ . Однако, судя по результатам исследования системы  $Cu_2S - PbS - Bi_2S_3$ , он вполне возможен и приводит к образованию достаточно широкой области твердых растворов свинецсодержащих догначкаитов. Более того, эта же область подтверждает возможность одновременного вхождения  $Cu$  и  $Pb$  в висмутин при  $Cu : Pb > 1 : 1$ .

Экспериментальные исследования системы  $Bi - S$  и более сложных систем с  $Bi_2S_3$  не позволили пока отметить существенные отклонения  $Bi_2S_3$  от стехиометрии.

**Соединения  $Bi_2S_3$  и  $Bi_2Se_3$ ,** согласно экспериментальным данным, образуют ограниченные твердые растворы. С одной стороны, это твердые растворы на основе ромбического висмутита, состав которых доходит до  $Bi_2Se_2S$ , с другой — на основе тригонального гуанахуатита. Это дает основание среди природных представителей ряда  $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$  выделить два минеральных вида: селенистый висмутин с переменным составом от  $Bi_2S_3$  до  $Bi_2Se_2S$  и сернистый гуанахуатит  $Bi_2(Se,S)_3$  с содержанием  $S$  до 3 вес. %.

При исследованиях по пиросинтезу в системах  $Bi - Se$ ,  $Bi - Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$  и по гидротермальной перекристаллизации ромбическая модификация  $Bi_2Se_3$  не была получена. Как уже отмечалось, она появляется лишь при очень высоком давлении, которое даже при частичном замещении  $Se$  на  $S$  составляет 20 кбар, т. е. гораздо выше допустимого при гидротермальном минералообразовании. Таким образом, экспериментальные данные не подтверждают возможность существования в

природе ромбического  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и приводят к выводу о целесообразности сохранения за тригональным селенидом висмута с составом  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  единственного названия «гуанахуатит».

$\text{Bi}_4\text{S}_3$  (икунолит) и  $\text{Bi}_4\text{Se}_3$  (лайтакариит). Результаты экспериментального исследования систем  $\text{Bi}-\text{S}$ ,  $\text{Bi}-\text{Se}$  и  $\text{Bi}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  показали, что лайтакариит сравнительно легко синтезируется и характеризуется не только переменным содержанием  $\text{Bi}$  и  $\text{Se}$ , но также способностью замещения последнего на серу. Однако все попытки синтезировать икунолит до сих пор терпели неудачу. Поэтому находки икунолита в природе заслуживают особого внимания, так как он может быть индикатором весьма специфических условий образования.

### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ СВИНЦА (В ТОМ ЧИСЛЕ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ)

$\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$  (беегерит). Фаза, близкая по составу к беегериту, была синтезирована методом транспортных реакций при исследовании системы  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Otto, Strunz, 1968). Кроме того, соединение  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$  было отмечено и Р. Шенком с сотрудниками (Schenck et al., 1939), исследовавшими систему  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  методом восстановительного разложения.

Как было показано выше, если соединение  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$  и существует, то поле его устойчивости должно характеризоваться узким интервалом физико-химических параметров (см. рис. 26). Это, с одной стороны, может объяснить его редкость в природе, с другой — трудность искусственного получения. Наконец, возможно, что оно является либо крайним членом твердых растворов на базе гунгаррита, установленных Б. Саланси и, возможно, подтвержденных Х. Отто и Х. Штрунцем, либо одним из соединений, на которые распадаются эти твердые растворы при понижении температуры (как это показано на рис. 26). Поэтому вопрос о существовании беегерита пока следует считать не до конца решенным, а приведенные на суммарной диаграмме его положение и характер взаимоотношений с другими фазами — условными, требующими дополнительных уточнений. Если беегерит и существует, то, судя по экспериментам в гидротермальных условиях, он вряд ли устойчив ниже  $475 \pm 25^\circ \text{C}$ .

$\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$  (гунгаррит). При сравнении формул природного и синтетического гунгаррита необходимо иметь в виду, что в обоих анализах природного материала установлены небольшие примеси меди и серебра. Если допустить ограниченное замещение  $\text{Pb}$  на  $\text{Cu}+\text{Ag}$ , то, очевидно, они приблизятся к формуле  $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$ , в которой часть  $\text{Pb}$  замещена на  $\text{Cu}+\text{Ag}$ , поскольку для формулы  $\text{Cu}_2\text{Pb}_8\text{Bi}_4\text{S}_{15}$  требуется всего 3,23 вес. %  $\text{Cu}$ .

Наши исследования показали, что состав синтетического гунгаррита отвечает формуле  $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$  (18,2 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), т. е. отличается от принятой минералогами формулы  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$  несколько более высоким относительным содержанием свинца. Этот состав подтвержден экспериментальными исследованиями А. Ю. Малевского и др. (1963). Дж. Р. Крейг указывает для этой фазы состав в пределах  $18 \pm 2$  мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , хотя и не отмечает на ее основе твердых растворов, как это делают Б. Саланси (Salanci, 1965), Х. Отто и Х. Штрунц (Otto, Strunz, 1968), Б. Саланси и Г. Мо (Salanci, Moh, 1969). Обе точки зрения можно примирить одна с другой и с находками в природе как беегерита, так и гунгаррита (с формулой  $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ ), приняв существование области твердых растворов, отвечающей при температурах, близких к линии солидуса, составу  $\text{Pb}_9\text{Bi}_4\text{S}_{15}$  и распадающейся при понижении температуры на две фазы — беегерит ( $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ ) и гунгаррит ( $\text{Pb}_4\text{Bi}_2\text{S}_7$ ).

В пользу подобных представлений, в частности существования области твердых растворов вблизи линии солидуса, говорят результаты определения параметров элементарной ячейки, выполненного на нашем материале В. С. Павлюченко (см. табл. XVIII).

Гидротермальные исследования показали, что при температуре  $400 \pm 25^\circ \text{C}$  гунгаррит неустойчив. Таким образом, он является высокотемпературной висмутовой сульфосолю свинца, температурный интервал образования которой  $400\text{—}830^\circ \text{C}$ . Эти условия редко реализуются в природе, с чем может быть связана редкость гунгаррита как минерала. В то же время его находки указывают на высокотемпературность соответствующего процесса.

Интересно отметить, что селеносолю, аналогичную гунгарриту, получить не удалось, хотя, по данным А. Ю. Малевского и др. (1963), сера может замещаться селеном в гунгаррите в достаточно широких пределах.

**Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>** (лиллианит). Рассмотренные выше анализы висмутовых сульфосолей свинца позволили выяснить, что в природе существуют лиллианиты, очень близкие к формуле Pb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. К этому составу близок и состав фазы II, установленной в системе PbS—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> экспериментально (см. рис. 26), которая по остальным свойствам, как показано выше, аналогична лиллианиту. Эта фаза имеет область твердых растворов в направлении Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, достигающих максимального содержания Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при  $750^\circ \text{C}$ ; она быстро сужается с понижением температуры и сходит практически на нет уже при  $400^\circ \text{C}$ .

Поскольку эксперименты в гидротермальных условиях установили нижнюю температуру устойчивости лиллианита, равную  $320 \pm 20^\circ \text{C}$ , границы его образования следует считать в пределах  $320\text{—}816^\circ \text{C}$ . Таким образом, лиллианит в природе может возникнуть лишь при высокотемпературных гидротермальных процессах. С этой точки зрения, понятны его редкость и присутствие в высокотемпературных гидротермальных месторождениях (Онтоев, 1959, 1964). При температурах ниже  $320 \pm 20^\circ \text{C}$  лиллианит неустойчив и может распасться. Подобными явлениями, очевидно, объясняются не только структуры распада, наблюдаемые в «лиллианитах» (Колонин, 1965), но и неопределенное отношение многих исследователей к лиллианиту, то дискредитирующих его (Berry, 1940; Vaasjoki, Kaitago, 1951; Барабанов, 1961), то снова восстанавливающих его самостоятельность (Онтоев, 1959; 1964; Franc et al., 1967).

**PbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>** (галенобисмутит) и **PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>** (вейбуллит). Минерал состава **PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>**—галенобисмутит известен в природе в достаточно чистом виде. Из примесей следует отметить селен, способный, по экспериментальным данным, частично замещать серу (до S : Se > 3 : 1) с сохранением структуры галенобисмутита.

Галенобисмутит сравнительно легко получается методом пиросинтеза и имеет температуру устойчивости  $750^\circ \text{C}$ . Гидротермальные эксперименты показали, что ниже  $350^\circ \text{C}$  он распадается. Таким образом, и эта сульфосолю относится к числу высокотемпературных гидротермальных минералов. Именно с высокотемпературностью галенобисмутита связана скорее всего его редкость среди природных ассоциаций минералов и образование, например, в пузырчатых андезитах Вулкано, Липарские о-ва (Рамдор, 1962).

Становясь неустойчивым при низких температурах, галенобисмутит, согласно диаграмме состояния системы PbS—Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (см. рис. 26), может распадаться на: 1) козалит+висмутин, 2) фазу 2—3+висмутин, 3) фазу 2+фазу 3. С этой точки зрения продукты распада галенобисмутита заслуживают более подробного изучения, так как среди них могут быть обнаружены редкие в природе сульфосоли, отвечающие синтетическим фазам 2 и 3.

Экспериментальные исследования системы  $PbS-PbSe-Bi_2S_3-Bi_2Se_3$  показали, что достаточно легко синтезируется не только соединение  $PbBi_2Se_4$ , но и аналоги вейбуллита, в которых сера и селен находятся в переменном количестве. В то же время фаза состава  $PbBi_2Se_4$  явилась единственной селеносолюю, которую удалось получить в гидротермальных условиях при  $500^\circ C$ . Все это объясняет сравнительное постоянство формулы вейбуллитов, возможность существования которых в природе подтверждается и экспериментальными данными. В соединении  $PbBi_2Se_4$ , имеющем структуру, отличную от  $PbBi_2S_4$ , селен может изоморфно замещаться серой, по экспериментальным данным, по крайней мере до  $Se:S=1:3$ . Интервал от  $PbBi_2S_3Se$  до  $PbBi_2Se_4$  экспериментально не изучен. Судя по особо подчеркиваемой пластинчатости вейбуллитов, не исключено, что структура  $PbBi_2Se_4$  сохраняется и при  $Se:S < 1:3$ .

Появление селена, замещающего серу, по экспериментальным данным, должно расширять температурную область устойчивости соединения  $PbBi_2(S, Se)_4$  по сравнению с галенобисмутитом, чем можно и объяснить относительно частое нахождение в природе вейбуллита.

**$PbBi_4S_7$**  (канницарит) и  **$PbBi_4Se_7$** . Канницарит  $PbBi_4S_7$  обнаружен в fumarолах Вулкано и, как было показано в части I, подтвержден рядом других анализов. Известен анализ и селенового его аналога —  $PbBi_4Se_7$ , установленного среди минералов Фалуна (Швеция).

По экспериментальным данным, канницарит устойчив в интервале  $675-735^\circ C$ , т. е. может образоваться в природе только при высоких температурах. Именно так канницарит возникает в fumarолах Вулкано (Zambonini et al., 1925), температура газов в которых выше  $500^\circ C$ . Это свидетельствует не только о существовании канницарита в качестве самостоятельного минерального вида с формулой  $PbBi_4S_7$ , но и о возможности использования природного канницарита как индикатора высокотемпературных процессов. С этой точки зрения, не совсем ясным оказывается положение бончевита (Kostov, 1958), имеющего состав, аналогичный составу канницарита. Судя по ассоциации, бончевит является типичным среднетемпературным гидротермальным минералом. Его рентгенограмма не только почти идентична таковой висмутина (Годовиков, 1965<sub>1</sub>), но и отличается от дебаеграммы синтетического канницарита. Возможно, это является результатом распада «бончевита» с образованием в качестве одной из фаз висмутина. Существует мнение, что бончевит является смесью лиллианита и галенобисмутита (Franc et al., 1967), что, однако, трудно увязать с суммарной формулой подобной смеси, которая должна содержать значительно больше висмута и быть близка к  $PbBi_4S_7$ . Скорее всего либо бончевит не существует, либо он является продуктом распада канницарита, либо на том же месторождении встречаются различные сульфосоли, отличающиеся по составу от бончевита, смесь которых изучалась Л. Франком, В. Купчиком и Э. Маковицким. Так или иначе, вопрос о бончевите нельзя считать окончательно решенным, и он нуждается в дополнительном изучении.

По экспериментальным данным, область устойчивости  $PbBi_4Se_7$  шире, чем у  $PbBi_4S_7$ , причем температура верхней границы снижается до  $705^\circ C$ . Нижняя граница его устойчивости пока не установлена, но, вероятно, она ниже  $550^\circ C$ . С этим может быть связано появление селенового аналога канницарита, ошибочно названного вейбуллитом, в высокотемпературных, богатых сульфо- и селеносолями гидротермальных рудных образованиях района Фалуна в Швеции. Соединение  $PbBi_4Se_7$  зафиксировано среди минералов всего один раз, тогда как из тех же месторождений известны четыре анализа вейбуллита  $PbBi_2Se_4$ . Не исключено, что последний может возникать при более низкой температуре

по сравнению с  $PbBi_4Se_7$ , чем и объясняется большее число его достоверных находок.

Приведенным ограничиваются достаточно надежные данные по наиболее распространенным среди висмутовых сульфосолей минералам. До сих пор не удалось синтезировать козалит  $Pb_2Bi_2S_5$ , бисмутотинтинит (бисмутоплагионит)  $Pb_5Bi_8S_{17}$ , отмеченные многократно среди природных минералов. Не были синтезированы и такие сульфосоли, как бурсаит  $Pb_5Bi_4S_{11}$ , плюмбобенжаминит  $Pb_3Bi_4S_9$ , виттит  $Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$ , селенистый чивиатит  $Pb_2Bi_6(S, Se)_{11}$ , выделение которых в качестве самостоятельных минеральных видов пока основано на единичных и иногда недостаточно достоверных анализах. Однако отрицать существование подобных минералов было бы слишком поспешно, тем более если иметь в виду данные о синтезе гидротермальным путем фаз 2 и 3, состав которых не установлен, а также довольно широкое распространение в природе козалита.

Причины неудачи синтеза козалита не совсем ясны, скорее всего их можно объяснить тем, что он является низкотемпературной сульфосолью, т. е. устойчив в тех условиях, которые труднее всего исследовать экспериментально. Об этом свидетельствуют данные о его разложении при  $400 \pm 25^\circ C$ . Относительно низкотемпературными условиями образования, возможно, объясняется более широкое распространение козалита в природе по сравнению с гунгарритом, лиллианитом, галенобисмутитом и канницаритом. Это же может быть причиной того, что козалит является одной из обычных фаз, образующихся при распаде различных сульфосолей. В то же время случаи «распада» козалита, как правило, связаны либо с процессами окисления, либо с метасоматическими явлениями (Колонин, 1965).

Следует отметить, что, как указывалось выше, фазы 2 и 3, полученные гидротермально, скорее всего идентичны по составу плюмбобенжаминиту и бисмутотинтиниту. Узкими температурными интервалами их устойчивости может объясняться относительная редкость названных минералов.

### ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ МЕДИ

Висмутовые сульфосоли меди распространены в природе менее широко, чем свинца. Кроме того, состав их, судя по приведенным выше данным, проще и не нуждается в каких-то специальных комментариях.

$Cu_3BiS_3$  (виттихенит) легко получить как пиросинтезом, так и в гидротермальных условиях. Установлено, что верхним пределом его существования в сухих условиях является температура  $512^\circ C$ , выше которой происходит инконгруэнтное плавление с образованием твердой фазы в виде твердого раствора  $Bi_2S_3$  в  $Cu_2S$ . В то же время в гидротермальных условиях плавление наступает уже при  $475^\circ C$ .

Состав виттихенита изменяется с повышением температуры, и, как показано экспериментально, он отвечает 27—29 мол. %  $Bi_2S_3$  при  $500^\circ C$ , 26—27 мол. %  $Bi_2S_3$  при  $450^\circ C$ , 25 мол. %  $Bi_2S_3$  при  $350^\circ C$ . Учитывая, что природный виттихенит имеет формулу  $Cu_3BiS_3$ , следует признать, что он должен образовываться при температуре не выше  $350—400^\circ C$ . С этим же, очевидно, связано отсутствие параморфоз низкотемпературного виттихенита по высокотемпературной модификации (устойчивой выше  $430—450^\circ C$ ), температуры образования которой не достигают растворы, из которых выделяется виттихенит.

$CuBiS_2$  (эмплектит) может использоваться как максимальный термометр, так как при температуре  $360—383^\circ C$  он разлагается на виттихенит и купробисмутит. С низкой температурой его устойчивости связаны трудности получения эмплектита из расплава и возможность синтеза

лишь при длительном отжиге при  $300^{\circ}\text{C}$  смеси  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и в гидротермальных условиях.

$\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$  (купробисмутит). Термографическое исследование эмплектита показало, что при  $366\text{—}383^{\circ}\text{C}$  он распадается на смесь купробисмутита и виттихенита. Следовательно, представления Е. В. Нафилда о том, что купробисмутит — полиморфная разновидность эмплектита, не обоснованы. Его состав смещен на шкале  $\text{Cu}_2\text{S} — \text{Bi}_2\text{S}_3$  от эмплектита в сторону  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и скорее всего (Годовиков, Федорова, 1969<sub>1</sub>) близок к  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , т. е. купробисмутиту по В. Ф. Гиллебранду.

Таким образом, за купробисмутитом следует сохранить формулу  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , имея в виду, что необходимы дополнительные экспериментальные исследования для уточнения как его состава, так и поля существования. Гидротермальные исследования системы  $\text{Cu}_2\text{S} — \text{Bi}_2\text{S}_3$  свидетельствуют о том, что купробисмутит может возникать даже при  $300^{\circ}\text{C}$ , хотя в этом случае растворы должны быть сильноокислыми ( $\text{pH } 1,0$ ).

Купробисмутит может рассматриваться также как максимальный геотермометр, потому что при  $455^{\circ}\text{C}$  переходит в смесь виттихенита и догначкаита.

$\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  (догначкаит). Экспериментальные исследования не оставляют сомнений в существовании догначкаита. Как методом пиросинтеза, так и гидротермальным путем было показано, что соединение  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  довольно легко синтезируется и входит в качестве одного из промежуточных членов в широкую область твердых растворов, лежащую в пределах от  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$  до  $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$ . В то же время, судя по этим данным, сульфосоля состава  $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  должна быть довольно высокотемпературной (выше  $300^{\circ}\text{C}$ ), с чем, вероятно, и связана редкость ее находок в природе.

Интересно, что А. Ю. Малевскому удалось синтезировать соединение  $\text{CuAgBi}_4\text{S}_7$  (Шадлун и др., 1965), отвечающее серебросодержащему догначкаиту, а также что в природе недавно обнаружен целый ряд представителей, относящихся к висмутовым сульфосолям меди и серебра, известных до сих пор по единичным анализам (табл. IV, ан. 162). По составу все они укладываются в пределы догначкаитовых твердых растворов от  $(\text{Cu, Ag})_2\text{Bi}_4\text{S}_7$  до  $(\text{Cu, Ag})\text{Bi}_3\text{S}_5$ .

Описанные выше экспериментальные исследования пока не позволили синтезировать ни одного соединения с составом между виттихенитом и эмплектитом, которое можно было бы идентифицировать как клапротит.

Сопоставление результатов исследования природных висмутовых сульфосолей меди с экспериментальными данными показывает, что число природных сульфосолей превышает число искусственных соединений, известных в настоящее время. Особого внимания в этом отношении заслуживают клапротиты, среди которых по химическому составу намечаются  $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$  (клапротит I) и  $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$  (клапротит II). Вероятно, расхождения между экспериментальными данными и природным материалом связаны либо с устойчивостью клапротитов в весьма ограниченном температурном интервале, либо с низкотемпературными условиями их образования. Поэтому диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S} — \text{Bi}_2\text{S}_3$  может быть более сложной, чем показано на рис. 39, особенно в низкотемпературной, субсолидусной, части.

Исследование системы  $\text{Cu} — \text{Bi} — \text{S}$  в области с более высоким содержанием серы, чем требуется разрезом  $\text{Cu}_2\text{S} — \text{Bi}_2\text{S}_3$ , показало, что существует ряд сульфосолей меди с более высоким относительным содержанием серы, в которых следует допустить существование, наряду с одновалентной, двухвалентной меди. Из них пока достаточно изучена лишь сульфосоля  $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$ . Подобные результаты позволяют считать более вероятным существование минерала  $\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$  и ряда сульфосолей с переменным содержанием  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Чисто висмутовые сульфосоли серебра, как было показано ранее, в природе большая редкость. Так, для наиболее распространенной — матильдита часто указываются примеси галенита, образующего с ним закономерные сростания, в том числе и типа структур распада (Рамдор, 1962). Подобные образцы должны рассматриваться среди висмутовых сульфосолой серебра и свинца, и на них несколько подробнее мы остановимся ниже.

$\text{AgBiS}_2$  (матильдит) легко образуется в системе  $\text{Ag}_2\text{S}—\text{Bi}_2\text{S}_3$  и отмечался всеми исследователями, изучавшими ее.

Учитывая, что  $\text{AgBiS}_2$  имеет по крайней мере две полиморфные модификации, его можно использовать вслед за П. Рамдором (Ramdohr, 1938) в качестве геотермометра с реперной температурой  $182—195^\circ\text{C}$ , причем давление несколько расширяет этот интервал. Ниже указанной температуры существует слабо анизотропная тригональная (или ромбическая)  $\beta$ -форма  $\text{AgBiS}_2$ , выше — изотропная, кубическая  $\alpha$ -модификация.

Кроме фазового перехода  $\alpha\text{-AgBiS}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-AgBiS}_2$ , для матильдита следует отметить довольно широкую область отклонения от стехиометрии как в сторону  $\text{Ag}_2\text{S}$ , так и в сторону  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , достигающую максимума при  $615$  и  $732^\circ\text{C}$  соответственно (см. рис. 43 и 44). Она довольно заметна уже при  $300^\circ\text{C}$ . При более низких температурах должен происходить распад нестехиометрического матильдита на  $\text{AgBiS}_2 + \text{Ag}_2\text{S}$  или  $\text{AgBiS}_2 + \text{AgBi}_3\text{S}_5$ . Пока в природных матильдитах не отмечены подобные структуры распада, которые могли бы использоваться в качестве минимальных геотермометров. Не исключено, что это явилось результатом того, что сам матильдит представляет часто продукт распада твердых растворов  $\text{AgBiS}_2—\text{PbS}$  и закономерные включения в нем аргентита (акантита) или павонита могут быть очень мелкими, ускользавшими пока от внимания исследователей. На это следовало бы обратить особое внимание, тем более, что область нестехиометрии  $\text{AgBiS}_2$  сохраняется и в тройной системе  $\text{Ag}_2\text{S}—\text{PbS}—\text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. рис. 54).

$\text{AgBi}_3\text{S}_5$  (павонит) впервые был синтезирован сплавлением элементов Е. В. Нафилдом (Nuffield, 1954) и подтвержден более поздними исследователями. Это обстоятельство, а также находки аналогичной сульфосоли в природе дают возможность не сомневаться в ее самостоятельности. По экспериментальным данным, соединение  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$  не отличается какими-либо примечательными особенностями состава или температурных условий устойчивости. Оно устойчиво от низких температур до  $732^\circ\text{C}$  (см. рис. 43) и может возникать в результате различных, в том числе и гидротермальных, процессов.

Впервые павонит был обнаружен как один из компонентов тесного сростания с висмутином и айкинитом и, возможно, явился продуктом распада более сложной по составу висмутовой сульфосоли меди, серебра и свинца типа серебро-свинцового догначкаита.

Рассмотрение химических анализов природных сульфосолой позволило установить, что один из них, относившийся ранее к матильдиту, пересчитывается на  $\text{Ag}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ . Поскольку эта формула аналогична формуле купробисмутита —  $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ , для указанной сульфосоли было предложено название аргентобисмутита. Подобное соединение в качестве самостоятельной сульфосоли получено не было. В то же время этому составу отвечает твердый раствор на основе  $\text{AgBiS}_2$ , максимально богатый  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (см. табл. 28). Поэтому находка такого минерала может свидетельствовать о специфических высокотемпературных условиях его образования. При низкой температуре он должен распасться на  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ .

## МНОГОМЕТАЛЛЬНЫЕ ВИСМУТОВЫЕ СУЛЬФОСОЛИ

Несмотря на то, что многие из природных висмутовых сульфосолей являются многометалльными, сведений относительно их числа, устойчивости и условий образования очень мало. В настоящее время системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  только начали изучаться, поэтому подобные данные носят пока отрывочный характер. Тем не менее некоторые из них представляют уже сейчас определенный интерес. Прежде всего следует выделить разрез  $\text{AgBiS}_2 - \text{PbS}$  в системе  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  и изложенные выше экспериментальные результаты по исследованию системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ , позволяющие понять ряд интересных особенностей состава природных многометалльных висмутовых сульфосолей.

**Разрезу  $\text{AgBiS}_2 - \text{PbS}$ ,** включая область твердых растворов на базе  $\text{AgBiS}_2$  (отклонения от стехиометрии) и  $\text{PbS}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{S})$ , отвечает большинство анализов природных висмутовых сульфосолей серебра. Сюда же попадает и ряд анализов богатых серебром галенитов, для которых отношение  $\text{Ag} : \text{Bi}$  близко к 1 : 1 (рис. 64). Всего в пределах поля описываемых твердых растворов оказывается две трети общего числа анализов, причем, как было отмечено выше, распределение их неравномерно. Так, вблизи  $\text{PbS}$ -части этой области можно выделить группу анализов, отнесенных выше к матильдогаленитам. К ним же условно был отнесен и так называемый тинит. Для этих анализов предельная растворимость  $\text{AgBiS}_2$  в  $\text{PbS}$  достигает 10 мол. %  $\text{AgBiS}_2$ . Подобные границы состава отвечают предельному содержанию  $\text{AgBiS}_2$

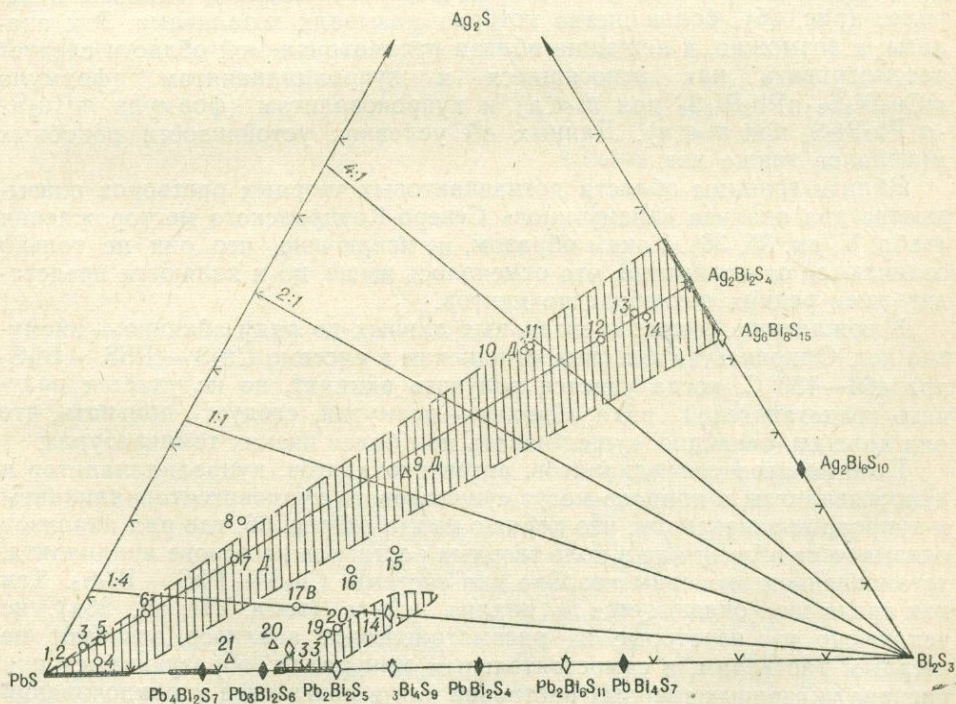


Рис. 64. Сопоставление известных экспериментальных данных по системе  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  и химических анализов висмутовых сульфосолей серебра и свинца

Заштрихована область твердых растворов  $\text{AgBiS}_2 - \text{PbS}$ , включающая твердые растворы на основе  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{PbS}$ , и небольшая область возможных твердых растворов на базе соединений типа лиллианита. Номера анализов и обозначения те же, что на рис. 4. Залитые значки — теоретический состав соединений, полученных искусственно, незалитые значки — теоретический состав минералов, которые не удалось синтезировать

в PbS при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  (см. рис. 53). Поэтому все указанные минералы могут быть использованы в качестве минимальных геотермометров, и образование, например, твердого раствора, отвечающего галениту, из Ледвилл, Колорадо (табл. VI, ан. 6), должно было происходить при температуре не ниже  $200^\circ\text{C}$ . В близких условиях должен был образоваться и галенит из Букуки (табл. VI, ан. 5).

Остальные анализы, попадающие в рассматриваемую область, как было показано выше, могут быть пересчитаны на самостоятельные висмутовые сульфосоли серебра и свинца с формулами  $\text{Ag}_2\text{Pb}_{11}\text{Bi}_2\text{S}_{15}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{S}_9$ ,  $\text{Ag}_6\text{Pb}_{10}\text{Bi}_4\text{S}_{19}$ ,  $\text{AgPbBiS}_3$ ,  $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$ ,  $\text{Ag}_6\text{PbBi}_6\text{S}_{13}$ . Случайно ли это или отражает существование каких-то субсолидных соединений, пока неясно, поскольку в низкотемпературной части этой системы установлен лишь ширмерит  $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$  (см. рис. 53).

Остальные анализы рассматриваемых минералов отвечают серебро-содержащим козалитам и серебросодержащим лиллианитам. Несмотря на то, что экспериментально эта часть диаграммы пока не изучена, можно по аналогии с результатами изучения диаграммы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  допустить, что здесь находится небольшое поле твердых растворов на основе лиллианита. Все подобные сульфосоли поэтому, пока условно, можно отнести к аргентолиллианитам. К ним же относится и большинство анализов так называемых аргентокозалитов. Информации о температуре их устойчивости и возможной самостоятельности некоторых из них пока нет.

Экспериментальное изучение системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  позволило выявить в ней при  $460-480^\circ\text{C}$  два поля твердых растворов — на основе лиллианита и на основе догначкаита. В первое попадают анализы минералов (рис. 65), большинство которых называли козалитами. Эти анализы, а возможно, и лежащие вблизи рассматриваемой области следует рассматривать как относящиеся к купролиллианитам (формула  $m\text{Cu}_6\text{Bi}_2\text{S}_6 \cdot n\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$  при  $m \ll n$ ) и купрокозалитам (формула  $m\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  при  $m \ll n$ ). Данных об условиях устойчивости подобных минералов также нет.

Вблизи границы области догначкаитовых твердых растворов оказываются два анализа «висмутинов» Северо-Коунрадского месторождения (табл. V, ан. 35, 36). Таким образом, не исключено, что они не только отличаются от висмутина, что отмечалось выше, но и являются представителями редких плюмбодогначкаитов.

К сожалению, экспериментальных данных по ряду айкинит — висмутин нет. Опираясь на фазовые отношения в системе  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $460-480^\circ\text{C}$ , когда удастся получить айкинит, но не удастся получить представителей ряда айкинит — висмутин, следует признать, что они должны, очевидно, существовать при более низких температурах.

Помимо аргентолиллианитов, аргентокозалитов, купролиллианитов и купрокозалитов, в природе могут существовать купроаргентолиллианиты и купроаргентокозалиты, что хорошо видно на рис. 66, где ряд анализов оказывается вблизи или в поле твердых растворов на основе лиллианита, установленном экспериментально для системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ . Так как среди них оказывается и анализ нейита (табл. VII, ан. 23а), не исключено, что некоторые из рассматриваемых анализов отвечают не твердым растворам, а самостоятельным минералам, образующимся при распаде указанных твердых растворов или в результате упорядочивания структуры последних.

Кроме того, доказано существование не только аргентодогначкаитов, но и аргентоплюмбодогначкаитов, так как целый ряд анализов висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца попадает в область твердых растворов на основе догначкаита (см. рис. 66).

Следует напомнить, что состав смеси, в которой Е. В. Нафилд впервые обнаружил павонит, попадает на этой диаграмме также в поле аргентоплюмбодогначкаита. Поэтому тем более вероятно, что указанная тесная смесь павонита, айкинита и висмутина представляет собой продукт распада этого минерала.

Вблизи границ поля догначкаитовых твердых растворов оказываются и точки, отвечающие анализам ряда аляскаитов Колорадо. Следовательно, возможно существование аляскаита как самостоятельного минерала, отвечающего по составу предельно богатому свинцом аргентодогначкаиту.

Пролить свет на многие из затронутых здесь вопросов должны дальнейшие экспериментальные исследования систем  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Сопоставляя известные в настоящее время результаты синтеза висмутовых сульфосолей (см. табл. 28), интересно отметить, что большинство из них отвечает по составу сульфосолям с наиболее обычными «радикалами» первой или третьей групп, и лишь изредка и менее уверенно можно говорить о сульфосолях с редкими «радикалами» второй группы (см. стр. 81). Сульфосоли с «радикалами» первой группы отличаются часто большими полями устойчивости, чем сульфосоли с «радикалами» третьей группы (сравн. лиллианит, виттихенит, галенобисмутит, эмплектит с беегеритом, канницаритом, купробисмутитом). Этим можно от-

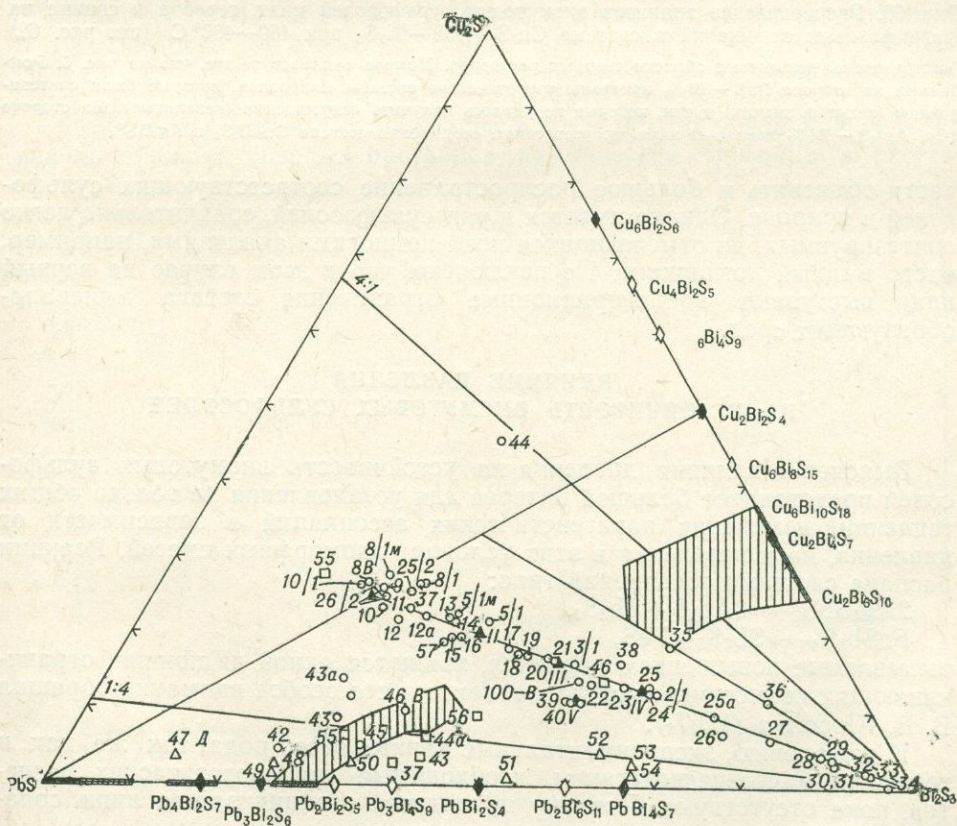


Рис. 65. Сопоставление фазовых ассоциаций системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $460 - 480^\circ\text{C}$  (см. рис. 62) с результатами анализов висмутовых сульфосолей меди и свинца. Возможные области твердых растворов заштрихованы. Номера анализов и условные обозначения те же, что на рис. 1

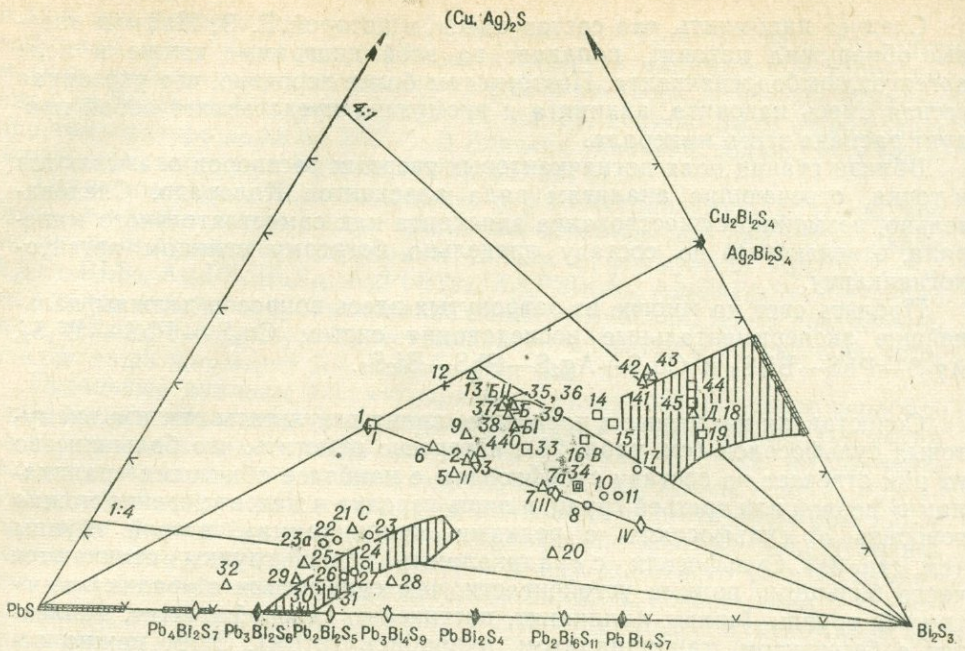
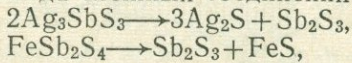


Рис. 66. Распределение анализов висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца на фоне фазовых отношений в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $460-480^\circ\text{C}$  (см. рис. 62) Заштрихованы возможные области твердых растворов. Номера анализов те же, что на рис. 5. Ромбиками на стороне  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  показаны теоретические составы минералов, которые были синтезированы (залитые значки) и тех, которые не удалось получить искусственно (незалитые). На стороне  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  показаны лишь искусственные соединения состава  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$  и  $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ .

части объяснить и большое распространение соответствующих сульфосолей в природе. Однако имеется и ряд сульфосолей, сравнительно легко синтезируемых, но отмечающихся пока немногими анализами, например, чисто медный догначкаит. Не исключено, что в этом случае на первый план выступают концентрационные ограничения состава минералообразующих сред.

### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ

Выяснение влияния давления на устойчивость висмутовых сульфосолей представляет большой интерес для установления не только общих тенденций изменения парагенетических ассоциаций в зависимости от давления, но и поведения в этих условиях изоморфных смесей. Реакций распада сложных соединений типа:



вызываемые повышением давления, являются одной из причин, ограничивающих изоморфизм под давлением, на что особое внимание обращал В. В. Щербина (1967).

К сожалению, экспериментальные данные этого рода, так же как и термодинамические константы, необходимые для теоретических расчетов, пока отсутствуют. Поэтому приходится ограничиваться лишь сопоставлением плотностей различных минералов.

**Висмутовые сульфосоли свинца.** Сопоставление рентгеновской плотности промежуточных соединений ряда  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  с рентгеновской плотностью смесей  $\text{PbS}+\text{Bi}_2\text{S}_3$  (рис. 67) показывает, что большин-

ство сульфосолей имеет плотность ниже плотности механической смеси  $PbS + Bi_2S_3$  соответствующего состава. Исключение представляет лишь галенобисмутит, для которого указанные величины одинаковы. Поэтому большинство из них, за исключением галенобисмутита, должно при достижении некоторого давления распадаться на  $PbS$  и  $Bi_2S_3$ . Галенобисмутит к подобному изменению условий индифферентен. Козалит, выделяющийся минимальной плотностью, может быть неустойчив и при давлении образования других сульфосолей. В этом случае козалит следует рассматривать не только как относительно низкотемпературную сульфосоль, но и как фазу низкого давления.

Интересно и влияние давления на твердые растворы  $Bi_2S_3$  в  $PbS$ . Если подсчитать изменение плотности, используя приведенную выше зависимость изменения параметра решетки твердого раствора  $Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S$  от состава, то во всех случаях полученная плотность будет ниже плотности механической смеси  $PbS$  и  $Bi_2S_3$ . Различие это быстро возрастает по мере увеличения содержания в твердом растворе  $Bi_2S_3$  (см. рис. 66). Подобное явление должно приводить к сокращению растворимости  $Bi_2S_3$  в  $PbS$  по мере роста давления.

Плотности отдельных висмутовых сульфосолей свинца характеризуются также тем, что их величина возрастает по мере увеличения в составе сульфосолей относительной роли  $PbS$ . Поэтому давление должно расширять парагенетические поля с указанными минералами. В ассоциациях с несколькими сульфосолями могут проявляться более сложные тенденции. Так, например, Б. Саланси и Г. Мо (Salanci, Moh, 1969), отмечая, что объем смеси фаз I (твердые растворы на основе галенита) и III (твердые растворы на основе лиллианита) на 5—6% меньше объема фазы II (гунгаррит), считают, что повышение давления будет смещать реакцию  $\Phi.II + L(s) + V \rightleftharpoons \Phi.I + \Phi.III$  вправо.

Особо следует отметить описанный выше факт расширения под давлением областей твердых растворов ромбической сингонии в системе

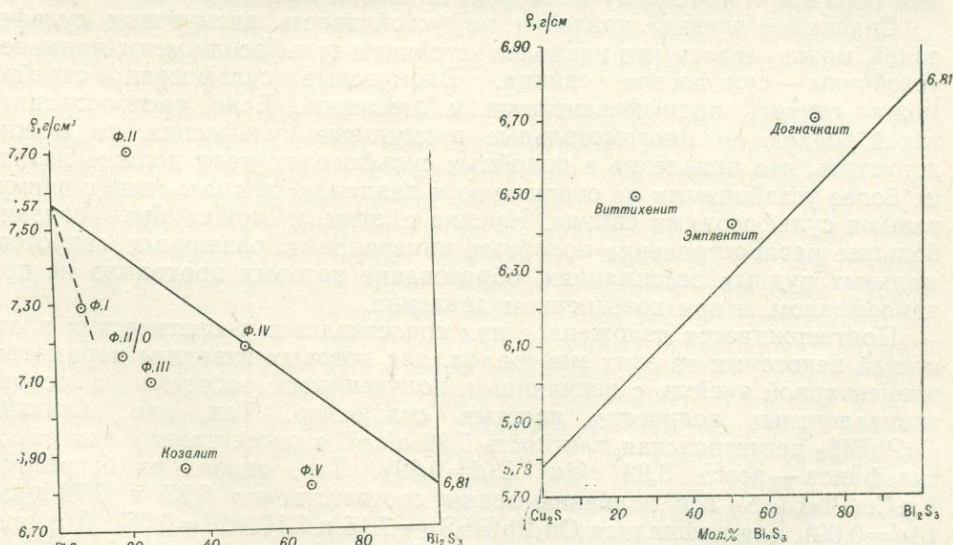


Рис. 67. Сопоставление теоретической плотности висмутовых сульфосолей свинца с плотностью механических смесей  $PbS + Bi_2S_3$

Пунктиром показано изменение плотности в твердых растворах  $Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S$ : ф. II, ф. III, ф. IV, ф. V — точки, отвечающие гунгарриту ( $Pb_3Bi_4S_6$ ), лиллианиту ( $Pb_3Bi_2S_6$ ), галенобисмутиту ( $PbBi_2S_4$ ) и канницариту ( $PbBi_4S_7$ ) соответственно

Рис. 68. Сравнение теоретической плотности виттихенита, эмплектита и одного из догначкаитов с плотностью механических смесей  $Cu_2S + Bi_2S_3$  (прямая линия)

$\text{Bi}_2\text{S}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Однако присутствие серы снижает давление перехода тригональной модификации  $\text{Bi}_2(\text{Se},\text{S})_3$  в ромбическую не настолько, чтобы в природе мог образоваться ромбический минерал, по составу близкий к  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Поэтому сделанный ранее вывод (Годовиков, Кляхин, 1966) о малой вероятности образования в природе ромбического  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и нецелесообразности использования термина «парагуанахуатит» сохраняет свою силу. Из гидротермальных растворов должны образоваться либо гуанахуатит — тригональный  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и твердые растворы на его основе, либо твердые растворы ромбической сингонии на базе  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , либо смеси тех и других. Тонкие сростания последних, отвечающие составам, близким к эвтектическим и двухфазной области диаграммы состояния, очевидно, и были из-за своей структуры приняты П. Рамдором (Ramdohr, 1948) за параморфозы ромбической модификации по тригональной.

Опыты при повышенном давлении свидетельствуют также о сокращении области устойчивости лайтакаринита.

Для **висмутовых сульфосолей меди** действие давления должно быть прямо противоположно его влиянию на висмутовые сульфосоли свинца. Об этом свидетельствует то, что плотности известных висмутовых сульфосолей меди выше плотности механических смесей  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$  соответствующего состава (рис. 68). С этим, возможно, связана нехарактерность структур распада для висмутовых сульфосолей меди, столь обычных для висмутовых сульфосолей свинца.

Для **висмутовых сульфосолей серебра** этих данных мало, так как речь пока может идти всего о двух сульфосолях —  $\text{AgBiS}_2$  и  $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ . Для  $\text{AgBiS}_2$  теоретическая плотность равна 7,02 (кубическая модификация), а плотность механической смеси  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  подобного состава равна 6,92 г/см<sup>3</sup>, т. е. давление в этом случае практически не должно сказываться на устойчивости матильдита. Плотность павонита, согласно расчетам Е. В. Нафилда, равна 6,79 г/см<sup>3</sup>, она немного ниже плотности механической смеси  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  аналогичного состава (6,86 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, и в этом случае эффект давления должен быть невелик.

Сравнивая влияние давления на устойчивость висмутовых сульфосолей, можно видеть, что наиболее устойчивы сульфосоли меди, наименее устойчивы — сульфосоли свинца. Висмутовые сульфосоли серебра можно считать индифферентными к давлению. Если распространить такой подход на многометалльные висмутовые сульфосоли, то можно допустить, что появление в подобных сульфосолях меди должно делать их более устойчивыми по отношению к давлению по сравнению с висмутовыми сульфосолями свинца. Именно с этим и может быть связано большее распространение подобных минералов в различных гидротермальных рудных ассоциациях, образование которых проходило не при атмосферном, а при повышенном давлении.

Подтверждается изложенное при сопоставлении теоретических плотностей некоторых из этих минералов, для которых известны параметры элементарной ячейки, с величинами, полученными расчетом на основе эквивалентных количеств простых сульфидов. Так, для айкинита  $\text{CuPbBiS}_3$  рентгеновская плотность 7,22 г/см<sup>3</sup>, а рассчитанная для смеси сульфидов — всего 6,93 г/см<sup>3</sup> ( $\Delta d = 0,29$ ). Для одного из берриитов  $\text{Ag}_3\text{Cu}_7\text{Pb}_8\text{Bi}_{14}\text{S}_{32}$  эти величины равны соответственно 6,87 и 6,78 г/см<sup>3</sup> ( $\Delta d = 0,09$ ), для нафилдита  $\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$  — 7,15 и 7,10 ( $\Delta d = 0,05$ ). Айкинит наиболее обычен, берриит более редкий, а нафилдит — редкий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### ОСНОВЫ СИСТЕМАТИКИ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ; ПРИНЦИП МНОГОМЕРНОСТИ СИСТЕМАТИКИ СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ МИНЕРАЛОВ И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ИЗОМОРФИЗМА

Изучение сульфосолей для минералогии представляет особый интерес, так как они разнообразны по составу, сложны в диагностике и недостаточно изучены. Как известно, по поводу самого названия «сульфосоль» и места сульфосолей в систематике минералов имеются разногласия, причем работ, посвященных классификации собственно сульфосолей, мало, и они относятся к последнему времени (Григорьев, 1965; Grigoriev, 1969; Nowacki, 1969; Takéuchi, Sadanaga, 1969).

Как писал В. И. Вернадский (1959), еще со времени И. Берцелиуса многие исследователи рассматривали соединения элементов с серой, селеном и теллуrom как аналоги кислородных соединений. Это давало основание выделять сернистые соединения в отдельный тип с дальнейшим подразделением на простые сульфиды (аналогичные окислам), многосернистые соединения (аналогичные перекисям) и сульфосоли (аналогичные солям кислородных кислот). К последним причислялись мышьяковые, сурьмяные, висмутовые, а также оловянные и германиевые сульфосоли. Кроме того, к ним же долгое время относили такие минералы, как борнит и халькопирит.

Рентгеноструктурные исследования показали, что минералы типа борнита и халькопирита должны рассматриваться не как сульфосоли, а как двойные сульфиды, так как типичные для сульфосолей сульфокислотные (радикальные) группы в их структурах не были обнаружены. Были опровергнуты и представления о многих минералах как солях кислородных кислот (титанатах, танталатах, ниобатах и т. п.), оказавшихся, по рентгеноструктурным данным, двойными окислами. Подобные открытия не могли не повлечь чрезмерного распространения взглядов о существовании в природе не только двойных окислов, но и двойных сульфидов. В результате этого появилось стремление все большее число сульфосолей рассматривать как сложные сульфиды, приведшее к ортодоксальному подходу, когда все сульфосоли зачислялись в двойные сульфиды и как таковые объединялись с остальными сульфидами (см., например, Дэна и др., 1950; Ross, 1957; Hellner, 1958; Штрунц, 1962; Бокий, 1964<sub>1,2</sub>; Поваренных, 1966). Все это привело к рассеиванию данных о свойствах сульфосолей среди многочисленных сульфидов. Фактический материал, накопленный по составу, свойствам и структуре сульфосолей, дал возможность не только более точно определить понятие «сульфосоль», но и показать связь сульфосолей с другими, близкими по составу минералами.

Совокупность всех имеющихся сейчас данных позволяет определить висмутовые, сурьмяные и мышьяковые сульфосоли в химическом отношении как аналоги солей кислородных кислот, в которых роль кислорода

выполняет сера (иногда селен и частично теллур) и которые отличаются от солей кислородных кислот значительной долей ковалентности связи. Д. П. Григорьев (1965<sub>4</sub>) показал, что место висмутовых, сурьмяных и мышьяковых сульфосолей среди родственных минералов определяется тем, в каком из четырех основных валентных состояний выступают в данном соединении атомы полуметаллов (X):  $X^{\downarrow-}$ ,  $X^{\downarrow\downarrow-}$ ,  $X^{\downarrow\downarrow\downarrow}$  или  $X^{\downarrow\downarrow\downarrow+}$ . Первое из них типично для сульфарсенидов и их аналогов (арсенопирит  $Fe[AsS]$ , кобальтин  $Co[AsS]$ , гудмундит  $Fe[SbS]$  и т. п.), второе — для арсенидов, антимонидов, висмутидов (никелин  $Ni[As]$ , раммельсбергит  $Ni[As_2]$ , брейтгауптит  $Ni[Sb]$  и т. п.), третье — для самородных As, Sb и Bi и сульфосолей типа тиоарсенидов (прустит  $Ag_3[AsS_3]$ , бурнонит  $CuPb[SbS_3]$  и т. п.) и, наконец, четвертое — для сульфосолей типа тиоарсенатов (энаргит  $Cu_3[AsS_4]$ , фаматинит  $Cu_3[SbS_4]$  и т. п.). Таким образом, отнесение к сульфосолям сульфарсенидов, как это делает В. Новацкий (Nowacki, 1969), ошибочно.

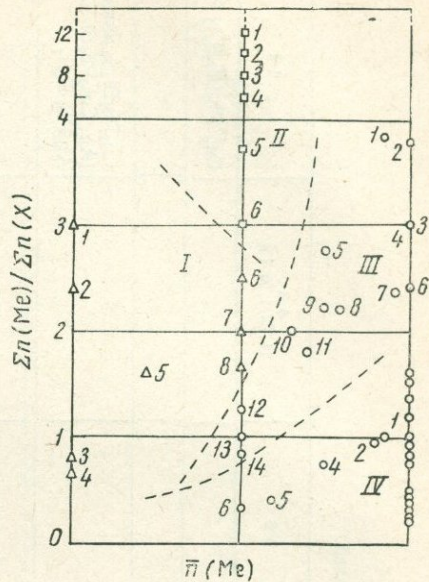
Структурные различия между солями типа тиоарсенатов и тиоарсенидов столь существенны, что первые с кристаллохимических позиций могут рассматриваться как переходные к двойным сульфидам. На основе этого Ю. Такеучи и Р. Саданага (Takeuchi, Sadanaga, 1969) даже выделяют минералы со структурой энаргита из сульфосолей, поскольку структура энаргита характеризуется четверной координацией как атомов Cu, так и атомов As и формально может рассматриваться в качестве производной от структуры вюртцита. Однако подобный подход в настоящее время вряд ли следует считать оправданным, так как сульфосоли с тетраэдрическими  $XS_4$ -группировками в структуре представляют собой с химических позиций нормальные сульфосоли, связанные с остальными сульфосолями не только составом, но и постепенным изменением валентности полуметаллов (см., например, двойственную валентность полуметалла в ливингстоните, некоторых «энаргитах» и ряде других минералов).

С другой стороны, наиболее ярко собственно сульфосольные свойства проявляются в мышьяковых сульфосолях. При переходе к сурьмяным и висмутовым сульфосолям они постепенно ослабевают; висмутовые же сульфосоли с кристаллохимических позиций можно трактовать и как двойные сульфиды. Однако вряд ли на этом основании их, а тем более остальные сульфосоли следует рассматривать среди сульфидов.

Выше было показано, что висмутовые сульфосоли часто имеют достаточно сложный состав, являясь многометальными сульфосолями. Имеющиеся кристаллохимические данные, к сожалению, весьма ограничены и не охватывают всего многообразия сульфосолей. Поэтому строя их классификационную схему, пока за основу приходится брать химические признаки, используя кристаллохимические данные в сравнительном плане, для подтверждения правильности отдельных принципов, на которых строится систематика. Поскольку важнейшими характеристиками состава висмутовых сульфосолей являются тип «радикала» и отношения между катионами, именно эти два признака необходимо использовать в качестве стержневых в классификации. По типу «радикала» висмутовые сульфосоли объединяются в семейства, а по отношению между катионами — в ряды, наподобие ряда айкинит — висмутин. В этом случае в плоской классификационной таблице (табл. 30) в местах пересечения семейств и рядов появляются клетки, объединяющие минералы одной группы. В каждой группе минеральные виды выделяются в зависимости от характера катиона и отношений между катионами (в случае многометальных сульфосолей). Величины отношений  $Bi : Sb$ ,  $S : Se$  могут быть положены в основу выделения самостоятельных минеральных видов и тех разновидностей минералов, для которых наблюдаются изоморфные замещения.

Рис. 69. Связь между химическим составом и кристаллической структурой сульфосолей (Takéuchi, Sadanaga, 1969)

- Область I:
- 1 — теннантит  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ;
  - 2 — тетраэдрит  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ;
  - 3 — халькостибит  $\text{CuSbS}_2$ ;
  - 4 — эмплектит  $\text{CuBiS}_2$ ;
  - 5 — бертонит  $\text{Cu}_7\text{Pb}_2\text{Sb}_5\text{S}_{13}$ ;
  - 6 — зеллингманнит  $\text{CuPbAsS}_3$ ;
  - 7 — бурнонит  $\text{CuPbSbS}_3$ ;
  - 8 — айкинит  $\text{CuPbBiS}_3$ .
- Область II:
- 1 — полиаргирит  $\text{Ag}_{24}\text{Sb}_2\text{S}_{15}?$ ;
  - 2 — пирсеит  $(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ ;
  - 3 — полибазит  $(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ ;
  - 4 — стефанит  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ;
  - 5 — ксантоконит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ;
  - 6 — пираргирит  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .
- Область III:
- 1 — ленгенбахит  $\text{Ag}_7\text{Cu}_6\text{Pb}_{36}\text{As}_{23}\text{S}_{78}$ ;
  - 2 — грейтонит  $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ ;
  - 3 — геокронит  $\text{Pb}_5(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_8$ ;
  - 4 — беегерит  $\text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$ ;
  - 5 — маррит  $\text{AgPbAsS}_3$ ;
  - 6 — иорданит  $\text{Pb}_{18}\text{As}_{17}\text{S}_{23}$ ;
  - 7 — менегинит  $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{23}$ ;
  - 8 — гатчит  $\text{AgTlPbAs}_2\text{S}_5$ ;
  - 9 — фрейслебенит  $\text{AgPbSbS}_3$ ;
  - 10 — валлизит  $\text{CuTlPbAs}_2\text{S}_5$ ;
  - 11 — диафорит  $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ ;
  - 12 — смитит  $\text{AgAsS}_2$ ;
  - 13 — миаргирит  $\text{AgSbS}_2$ ;
  - 14 — матильдит  $\text{AgBiS}_2$ .
- Область IV:
- 1 — рамдорит  $\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ ;
  - 2 — физелиит  $\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{18}$ ;
  - 3 — джемсонит  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ;
  - 4 — андорит  $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ ;
  - 5 — рецбаннит  $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$ ;
  - 6 — гладит  $\text{CuPbBiS}_9$ .



Учитывая изложенное, среди висмутовых и сурьмяно-висмутовых сульфосолей уже сейчас можно наметить 81 минеральный вид, 30 относятся к весьма достоверным, 21 вполне вероятен, а 30 намечаются отдельными анализами<sup>1</sup>.

Кристаллохимические данные подтверждают существование в сульфосолях типичных для них радикалов, целочисленность отношений между отдельными катионами и, как следствие, рациональность предлагаемой систематики. Они показывают также, что в одно семейство минералов, объединяемых по сходству эмпирических «радикалов», могут попадать минералы, различающиеся по структуре. Очевидно, этот признак будет играть все большую роль по мере появления нового фактического материала и может быть положен в основу выделения, например, подсемейств с минералами, имеющими структурно идентичные радикалы.

Следует отметить, что избранный в классификационной схеме порядок перехода от висмутовых сульфосолей меди и серебра к сульфосолям свинца, т. е. постепенный переход от одного ряда с постоянным отношением  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$  к другому, имеет глубокий кристаллохимический смысл, выявленный Ю. Такеучи и Р. Саданагой (Takéuchi, Sadanaga, 1969). Они показали, что в зависимости от типа катиона сульфосоли занимают разное положение на графике связи среднего главного квантового числа катионов  $\bar{n}(\text{Me})$  сульфосолей и отношения  $\Sigma n(\text{Me}_i) / \Sigma n(\text{X}_j)$ , где  $\bar{n}(\text{Me})$  — среднее главное квантовое число атомов, играющих роль катионов в

<sup>1</sup> В табл. 30 приведены формулы многометалльных висмутовых сульфосолей, состав которых находится в пределах отношений  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$  от 4:1 до 1:4, отвечающих наибольшему числу анализов (см. рис. 1, 4, 5 и 64—66). В ней сохранены только те отношения  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$  и «радикалы» ( $\varphi = \text{S} : \text{X}$ ), которые повторяются, как правило, несколько раз. Поэтому в табл. 30 не попали некоторые висмутовые сульфосоли, несмотря на то, что они достаточно достоверны (например, нейит  $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_7\text{Bi}_6\text{S}_{17}$ , точнее  $\text{Cu}_3\text{AgPb}_{14}(\text{Bi}_6\text{S}_{17})_2$ ;  $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_2$ , точнее  $\text{Ag}_{13}\text{Cu}_5\text{Pb}_3(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_6$ ;  $(\text{Cu}, \text{Ag})_{14}\text{Pb}_3(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_5$ , точнее  $\text{Cu}_{21}\text{Ag}_7\text{Pb}_6(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_{10}$  и др.). В нее не попадают многие редкие сульфосоли, подтвержденные единичными анализами, а также те, состав которых по отношению  $\text{Me}^+ : \text{Pb}$  приближается к однометалльным сульфосолям. Таким образом, число минеральных видов, которые можно выделить среди висмутовых сульфосолей, превышает указанное, и приведенная таблица отражает, с одной стороны, принципы классификации, с другой — наиболее вероятные по составу сульфосоли.

Таблица 30

## Основы систематики висмутовых сульфоселей

Me+:Pb «Радикал»	Сульфосели меди и серебра	4:1 (3,77:1)	2:1	8:5	3:2	4:3 (1,22:1;16:13)	1:1
$\text{Bi}_2\text{S}_9^{12-}$							$\text{Cu}_6^{2+}\text{Pb}_6(\text{Bi}_2\text{S}_9)_2 ?$
$\text{Bi}_2\text{S}_7^{8-}$							
$\text{Bi}_2\text{S}_6^{6-}$	$\text{Cu}_6\text{Bi}_2\text{S}_6$ виттихенит						$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ айкиннит $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6 ?$ $\text{Ag}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6 ?$
$\text{Bi}_4\text{S}_{11}^{10-}$							
$\text{Bi}_6\text{S}_{16}^{14-}$		$\text{Cu}_{18}\text{Pb}_5(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_2 ?$			$(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{S}_{16} ?$		$\text{Cu}_{14}\text{Pb}_{14}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$
$\text{Bi}_2\text{S}_5^{4-}$	$\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$ клапротит I	$\text{Ag}_8\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_5)_3$	$(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_2\text{S}_5 ?$				$\text{Cu}_4\text{Pb}_4(\text{Bi}_2\text{S}_5)_3$
$\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}^{18-}$							$\text{Cu}_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$ $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Pb}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{24}$
$\text{Bi}_4\text{S}_9^{6-}$	$\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$ клапротит II	$\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$ ширмерит		$(\text{Cu}, \text{Ag})_8\text{Pb}_5(\text{Bi}_4\text{S}_9)_3$ беррит			$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ хамма- рит $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ бенжаминит
$\text{Bi}_8\text{S}_{17}^{10-}$							
$\text{Bi}_2\text{S}_4^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ эмфлек- тит $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ матиль- дит		$(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}(\text{Bi}_2\text{S}_4)_2 ?$ аляскаит				$\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$ линдстремит $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3 ?$ $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_2\text{S}_4)_3$

$\text{Bi}_8\text{S}_{15}^{6-}$ , $\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}^{8-}$	$\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ куп- робисмутит $\text{Ag}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ ?					$(\text{Cu}, \text{Ag})_{12}\text{Pb}_9(\text{Bi}_8\text{S}_{15})_5?$	$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ ? $\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Sb}, \text{Bi})_8\text{S}_{15}$
$\text{Bi}_6\text{S}_{11}^{4-}$	$(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$		$(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{PbBi}_6\text{S}_{11}$ ?			$\text{Cu}_6\text{Pb}_5(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_4$ ?	$\text{Cu}_4\text{Pb}_4(\text{Bi}_6\text{S}_{11})_3$ ?
$\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}^{6-}$	$\text{Cu}_6\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$	$(\text{Ag}, \text{Cu})_4\text{PbBi}_{10}\text{S}_{18}$ ?					$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}$ гладит
$\text{Bi}_4\text{S}_7^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ догначкаит $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ $\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$ ?						
$\text{Bi}_6\text{S}_{10}^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ павонит						$\text{Cu}_2\text{Pb}_2(\text{Bi}_6\text{S}_{10})_3$ ?

Примечание: Вопросительным знаком отмечены наименее достоверные сульфосоли.

Таблица 30 (окончание)

Me <sup>+</sup> : Pb «Радикал»	Сульфосоли меди и серебра	2:3	1:2	2:5	1:3	1:4	Сульфосоли свинца
Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> <sup>12-</sup>							Pb <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> беегерит
Bi <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>8-</sup>							Pb <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>7</sub> гунгаррит
Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> <sup>6-</sup>	Cu <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> витти- хенит					Ag <sub>2</sub> Pb <sub>8</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ?	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> лиллианит Pb <sub>3</sub> BiSbS <sub>6</sub> кобеллит Fe, Cu, Ag-кобеллиты
Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> <sup>10-</sup>			Cu <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> нафилдит Cu <sup>2+</sup> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> ? Ag <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> ?				Pb <sub>5</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> бурсаит ? Pb <sub>5</sub> (Bi, Sb) <sub>4</sub> S <sub>11</sub> Ви-буланже- рит
Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub> <sup>14-</sup>						Cu <sub>2</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub> ? (Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub>	
Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> <sup>4-</sup>	Cu <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> клапротит I	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ?			(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ?		Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> козалит Pb <sub>2</sub> (Bi, Sb) <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Sb-козалит
Bi <sub>10</sub> S <sub>24</sub> <sup>18-</sup>					Cu <sub>6</sub> Pb <sub>15</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ?	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>8</sub> (Bi, Sb) <sub>10</sub> S <sub>24</sub>	Pb <sub>9</sub> SbBi <sub>9</sub> S <sub>24</sub>
Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> <sup>6-</sup>	Cu <sub>6</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> клап- ротит II					Cu <sub>2</sub> Pb <sub>8</sub> [(SbBi <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ] <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> Pb <sub>8</sub> [(Sb, Bi) <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ] <sub>3</sub>	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ? Pb <sub>3</sub> SbBi <sub>3</sub> S <sub>9</sub>
Bi <sub>8</sub> S <sub>17</sub> <sup>10-</sup>							Pb <sub>5</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>17</sub> висмутотинти- наит (бисмутоплагионит) Pb <sub>5</sub> (Bi, Sb) <sub>8</sub> S <sub>17</sub> Ви-тинтина- ит

$\text{Bi}_2\text{S}_4^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ эмплектит $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ матильдит					$\text{PbBi}_2\text{S}_4$ галенобисмутит $\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{S}_4$ Sb-галенобисмутит $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$ вейбуллит
$\text{Bi}_8\text{S}_{15}^{6-}$ $\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}^{8-}$	$\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ купробисмутит $\text{Ag}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ ?	$\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$ рецбаниит				
$\text{Bi}_6\text{S}_{11}^{4-}$	$(\text{Cu},\text{Ag})_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$					$\text{Pb}_2\text{Bi}_6(\text{S},\text{Se})_{11}$ чивнатит
$\text{Bi}_{10}\text{S}_{18}^{6-}$	$\text{Cu}_6\text{Bi}_0\text{S}_{18}$					
$\text{Bi}_4\text{S}_7^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ догначкайт $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ $\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$					$\text{PbBi}_4\text{S}_7$ канницарит
$\text{Bi}_6\text{S}_{10}^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ $(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$ павонит	$\text{Cu}_6\text{Pb}_8(\text{Bi}_6\text{S}_{10})_{11}$ ?				$\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_6\text{S}_{10}$ устарасит

данной сульфосоли,  $n(\text{Me}_i)$  — главное квантовое число Me-атомов вида  $i$ ,  $n(\text{X}_j)$  — главное квантовое число X-атомов вида  $j$ .

Этот график представлен на рис. 69, где хорошо видно, что сульфосоли меди приурочены к области I, серебра — II, свинца — III и IV. При этом в области III сосредоточены минералы, относительно богатые катионами, имеющие структуру либо типа PbS, либо производную от PbS, либо такую, в которой доля PbS-мотива является решающей. В области IV концентрируются сульфосоли с относительно более высокой ролью полуметалла и структурами с разнообразными радикальными мотивами.

Изменения структуры сульфосолей в зависимости от отношения  $\text{MeS} : \text{X}_2\text{S}_3$  (или  $\varphi = \text{S} : \text{X}$ ), определяющие тип радикала — признак, положенный в основу выделения семейств минералов классификационной схемы, связаны также с фундаментальными свойствами элементов, например, различия в структурах сульфосолей свинца, тесно связанные с главными квантовыми числами катионов (сравни области III и IV, рис. 69).

Предлагаемая классификационная схема может быть использована в прогнозных целях при установлении состава новых, пока плохо изученных сульфосолей (см., например, Drummond et al., 1969; Nowacki, Stalder, 1969) и при целенаправленном синтезе подобных соединений. При этом, в первую очередь, следует принимать во внимание частоту встречаемости как отдельных «радикалов» сульфосолей, так и определенных отношений между катионами. Наиболее вероятные минералы (и искусственные соединения) это те, которые имеют наиболее обычные указанные характеристики.

В связи с этим интересно отметить, что большинство из синтезированных до сих пор висмутовых сульфосолей отвечает соединениям с простыми, наиболее обычными «радикалами» первой — третьей групп (см. табл. 28). При этом сульфосоли с «радикалами» первой группы отличаются большими полями устойчивости, чем сульфосоли с «радикалами» третьей группы, среди которых оказывается и большое число проблематичных, нуждающихся в подтверждении минералов (сравни лиллианит, виттихенит, галенобисмутит, эмплектит с беегеритом, канниццаритом, купробисмутитом). Имеются сульфосоли, сравнительно легко синтезируемые, но зафиксированные среди природных минералов единичными анализами, например, догначкаит. Не исключено, что в этом случае на первый план выступают концентрационные ограничения состава минералообразующих сред.

Многомерная классификационная схема, предлагаемая для висмутовых сульфосолей, полностью применима для классификации сурьмяных и мышьяковых сульфосолей. Эти же принципы следует учитывать и при систематике любых других минералов, сложных по составу.

Изложенный принцип классификации сульфосолей подкреплен открытием нового соединения —  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  в системе  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  (Годовиков, Ильяшева, 1969, 1970; Godovikov et al., 1970). Эта система изучалась рядом авторов и наиболее обстоятельно Л. Камби и М. Элли (Cambi, Elli, 1965), которые установили в ней лишь тетраэдрит  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Рассмотренные выше данные показали, что «радикал»  $\text{XS}_3^{3-}$  является одним из главных, наиболее обычных для сульфосолей. Поэтому оставалось непонятным отсутствие среди известных синтетических продуктов соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Его удалось синтезировать отжигом при  $480^\circ\text{C}$  сбрикетированных порошков  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Это соединение плавится при  $593^\circ\text{C}$ , причем при охлаждении вместо него образуются тетраэдрит и металлическая фаза, близкая по свойствам к сурьме.

С этих же позиций понятна ограниченная устойчивость соединения  $\text{Ag}_8\text{PbSb}_3\text{S}_7$ , обнаруженного в системе  $\text{AgSbS}_2 - \text{PbS}$  (Годовиков, Нена-

шева, 1969<sup>1,2</sup>, 1970<sup>3</sup>; Godovikov et al., 1970), имеющего «радикал» типа  $X_6S_{14}^{10-}$ , относящийся к группе редких, достаточно вероятных «радикалов» (см. стр. 90).

Эти данные позволяют критически отнестись и к другим работам по синтезу сульфосолей, число которых резко увеличивается. Так, представляется, что А. Кутоглу (Kutoglu, 1969) недостаточно детально изучил систему  $PbS - As_2S_3$ , поскольку он не установил сульфосоль с «радикалом»  $X_2S_6^{6-}$ . Обнаруженные же сульфосоли с формулами  $Pb_{11}As_{17}S_{36}$ ,  $Pb_{19}As_{13}S_{58}$  и  $Pb_{27}As_{14}S_{48}$  нуждаются в уточнении состава. Скорее следует ожидать, что подобный состав отвечает каким-то случайным представителям твердых растворов на базе более простых соединений. Сказанное относится и к работе по системе  $Pb - As - S$ , выполненной Дж. В. Роландом (Roland, 1968<sub>2</sub>).

Принцип многомерности систематики сложных по составу минералов является отражением общего закона анизотропного распределения силы химической связи в кристаллическом пространстве, на который до настоящего времени обращали явно недостаточно внимания.

Известно, что даже в таких простых соединениях с высокосимметричной структурой, как  $NaCl$ , проявляется совершенная спайность по кубу, отражающая анизотропию силы химической связи. Более сложные структуры должны иметь и более сложную картину взаимодействия частиц в кристаллическом поле, даже в том случае, когда в них не выявляются какие-то специфические структурные мотивы типа островов, цепочек, слоев и т. д. Статистическое распределение изоморфных примесей поэтому должно иметь место лишь при специфических условиях изотропизации связей и не является общим состоянием вещества. Как известно, оно характерно для повышенных температур. При понижении температуры вместо беспорядочных (статистических) твердых растворов возникают упорядоченные структуры и самостоятельные соединения, т. е. должны появиться преимущественные распределения отдельных атомов в кристаллической решетке, закладывающие основы выделения самостоятельных соединений вдоль этих направлений при образовании структур распада.

В связи с этим можно рассмотреть распад твердых растворов висмутин в галените. Галенит имеет структуру, которая в известной мере подобна структуре  $NaCl$ . При замещении  $Pb$  на  $Bi$ , обладающий тенденцией к тройной координации, последний должен смещаться в координационный октаэдр в сторону трехгранной вершины элементарного куба. Рассматривая соответствующие плоские сетки, легко видеть, что атомы  $Bi$  будут располагаться преимущественно по плоскостям октаэдра. Снижение температуры вызовет распад твердого раствора, причем проще всего висмутину выделиться по плоскостям октаэдра, что и происходит на самом деле. Это, в свою очередь, приводит к такому свойству, как октаэдрическая отдельность, известному для галенитов, содержащих по плоскостям октаэдра микроскопические включения висмутин и других минералов висмута.

Точно так же и другие структуры распада твердых растворов можно рассматривать, очевидно, как исходный материал для суждения о преимущественном распределении отдельных атомов при образовании упорядоченных твердых растворов. При этом атомы, замещающие друг друга в изоморфной смеси, в продуктах ее распада будут находиться в целочисленных отношениях, а сами эти соединения можно рассматривать как ступенчато-изоморфные.

Все изложенное находится в полном соответствии с представлениями, развиваемыми Н. Л. Смирновой и Н. В. Беловым (1969), которые считают, что «существование ближнего порядка приводит к неравномерному распределению примеси по объему... При укрупнении участков,

при увеличении резкости концентрационного перехода возникают фазы, предвыделения, атмосферы (зоны.— А. Г.) Гинье, т. е. более или менее плавное превращение однофазного (монокристалльного) индивида в двухфазный (два монокристалльных вида), которым завершается распад твердого раствора. Резкой грани между доменным изоморфизмом и эпитаксией нет, но если изоморфизм предполагает однофазность — монокристалльный вид, то эпитаксия — двухфазность — двукристалльный вид, с одномерной, двумерной и трехмерной границей раздела» (стр. 1294—1295). Влияние кристаллического поля на неравномерное распределение примесей в кристаллах до этого рассматривалось Д. П. Григорьевым (1967).

### НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О СОСТОЯНИИ РУДООБРАЗУЮЩИХ СРЕД

Полученные экспериментальные данные, прежде всего по системе  $Cu_2S - Bi_2S_3$ , показывают, что в гидротермальных условиях температура плавления сульфидов может снижаться на  $50-200^\circ C$ , достигая  $475^\circ C$ . Если учесть, что известен ряд сульфидных расплавов с низкими температурами плавления, например, эвтектика  $Cu_2S$  (51 вес. %) +  $PbS$  с  $t_{пл} = 540^\circ C$  (Friedrich, 1907<sub>2</sub>), расплав  $Cu$  (34%) —  $Pb$  (23%) —  $S$  (23%) с  $t_{пл} = 508^\circ C$  (Craig, Kullerud, 1968), температуры плавления которых в присутствии гидротермальных растворов или флюида могут еще более снизиться, приходится допустить, что в подобных случаях в природе может возникать рудная магма. На это в ближайшее время следовало бы обратить особое внимание, включая в круг экспериментальных исследований сульфидно-галогенидные, сульфидно-карбонатные и т. п. системы, а также эти системы под давлением водяного пара,  $CO_2$ ,  $H_2S$  и т. д.

Заслуживает внимания и тот факт, что в опытах с гидротермальными растворами в ряде случаев установлена ликвация. Это относится к висмутовому расплаву в опытах с висмутовыми сульфосолями и к появлению слоя расплавленной серы в опытах по системе  $Zn - Fe - S$ . В природе ликвация может приводить не только к возникновению расплавленного висмута, но и к отделению легкоплавких сульфидных жидкостей (рудной магмы) сложного, например близкого к эвтектическому, состава. Минералогических данных этого рода пока нет, но обратит внимание на возможность указанных явлений необходимо.

### МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ ДИСКРЕДИТАЦИИ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время достаточным для дискредитации считается: 1) доказательство неоднородности изученного ранее материала; 2) идентичность его дебаеграммы дебаеграмме известного минерала; 3) невозможность получения его искусственным путем. Рассмотренные данные свидетельствуют, однако, о том, что ни одно из этих условий не может быть принято безоговорочно.

Так, неоднородность материала, отвечающего по составу той или иной сульфосоли, может быть результатом ее распада при изменении физико-химических условий. В этом случае поспешная дискредитация минерала даже вредна, поскольку не только приводит к номенклатурной путанице, но и к потере важной информации, позволяющей использовать подобные смеси, в том числе структуры распада, для минералотермометрических целей. Поэтому во всех случаях попытки дискредитации минерала как смеси должны сопровождаться описанием структурных взаимоотношений отдельных ее компонентов. Желательны и опыты по гомогенизации при нагревании, например, в запаянных ампулах.

Идентичность дебаеграммы той или иной сульфосоли дебаеграмме известного ранее минерала часто не может служить доказательством ее дискредитации по крайней мере по двум причинам: 1) дебаеграммы многих сульфосолей, особенно близких по составу, похожи; 2) дебаеграмма материала, состав которого не подтвержден химическим анализом (даже при ссылке, как это часто делается, на типичное месторождение или типичный образец, послуживший для выделения рассматриваемой сульфосоли в качестве самостоятельного минерального вида), может относиться к другой сульфосоли, находившейся в тесной ассоциации с дискредитируемой или содержавшейся в другом образце из того же месторождения.

Совершенно неверным представляется стремление «уточнения» формул сульфосолей по рентгеновским данным без химического анализа именно того минерала, который исследовался рентгенографически. Примеры подобного неудачного использования рентгенографических данных приведены в работе; большое их число можно найти в «Системе минералогии» (Дэна и др., 1950) и других минералогических справочниках.

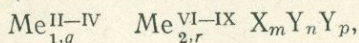
При использовании химических анализов как основы для вывода формул сульфосолей или интерпретации рентгеноструктурных данных крайне нежелательно усреднение результатов нескольких анализов, даже из одного месторождения, особенно выполненных в разное время и на разных образцах, поскольку каждый из анализов может относиться к самостоятельной сульфосоли (например, анализы «клапротита», «козалита» и т. д.).

Большая осторожность необходима и при использовании отрицательных результатов синтеза как доказательства отсутствия той или иной сульфосоли в природе. Особенно сомнительны выводы, основанные на опытах без тщательного контроля получающихся веществ, в отрыве от диаграммы состояния. Примерами неудачных попыток привлечения экспериментальных данных служат результаты рентгенографического изучения неравновесных образцов в системе  $PbS - Bi_2S_3$ , положенные в основу заключения о невозможности использования дебаеграмм для диагностики висмутовых сульфосолей свинца (Доливо-Добровольская и др., 1966), или выводы Е. В. Нафилда (Nuffield, 1947) о необходимости дискредитировать ряд висмутовых сульфосолей меди, поскольку они не получаются сплавлением из элементов. Отрицательный результат эксперимента очень легко получить при попытке синтеза сульфосолей из расплава, поскольку большинство из них плавится инконгруэнтно. Кроме того, опыты могут проводиться и при других условиях, не отвечающих полю устойчивости той или иной сульфосоли.

## ВЫВОДЫ

1. К висмутовым, сурьмяным и мышьяковым сульфосолям принадлежат минералы, являющиеся в химическом отношении аналогами солей кислородных кислот, в которых роль кислорода выполняет сера (иногда селен и частично теллур), и которые отличаются от солей кислородных кислот значительной долей ковалентности связи.

С учетом кристаллохимических особенностей катионов и различной роли атомов серы (в радикалах или дополнительных) кристаллохимическую формулу мышьяковых, сурьмяных и висмутовых сульфосолей, вслед за В. Новацким (Newacki, 1969), следует писать в виде:



где  $Me_1 = Ag, Cu, Hg, \dots$ ,  $Y = S + Se + (Te)$ ,  $Me_2 = Pb, Fe, Mn, \dots$ ,  $X = As + Sb + Bi$ ,  $n + p = 1/2q + r + 3/2m$ .

Среди висмутовых сульфосолей число сложных минералов значительно превосходит то, которое в настоящее время при исследованиях принимается во внимание. Для них характерны целочисленные отношения между катионами, полуметаллами (при появлении сурьмы), а иногда S и Se, отражающие ступенчато-изоморфный характер химического состава этих минералов. Поэтому их систематика должна быть многомерной, учитывающей по возможности всю сложность их состава. Сказанное относится к систематике сурьмяных, мышьяковых сульфосолей, а также любых других сложных по составу минералов.

2. При решении вопросов изоморфизма следует иметь в виду, что статистическое распределение примесей не является общим случаем. Оно отвечает лишь определенным физико-химическим условиям, прежде всего относительно высокой температуре. Снижение последней ведет к образованию упорядоченных твердых растворов и к их распаду с образованием соединений, связанных ступенчато-изоморфными отношениями. Законы эпитаксического срастания минералов в структурах распада закладываются упорядоченным распределением изоморфных примесей в твердых растворах.

3. В работе собран весь известный в настоящее время материал по экспериментальному изучению висмутовых сульфосолей и связанных с ними систем. Его рассмотрение показывает, что разные методы синтеза могут приводить к разным результатам, что связано прежде всего со специфическим состоянием вещества, например, в тонких пленках, или с явлениями инконгруэнтного испарения и растворения. Отрицательный результат эксперимента поэтому может не только свидетельствовать об отсутствии той или иной фазы в природе, но и быть связан с тем, что в ходе эксперимента не воспроизведены необходимые физико-химические условия.

4. Полученные результаты необходимы минералогам и геохимикам для выяснения форм нахождения в природе висмута, серебра, меди и других элементов, входящих в состав рассмотренных сульфосолей, для диагностики отдельных минералов, расшифровки основных особенностей состава сульфосолей, разработки более совершенных методов их систематики, исследования условий рудообразования и решения многих других вопросов.

Кроме того, они представляют определенный интерес для металлургов, занимающихся разработкой технологических процессов выплавления цветных и тяжелых металлов из их руд и схем их рафинирования. В этом отношении заслуживают внимания данные не только о поверхности ликвидуса рассмотренных, особенно сложных, систем, но и о степени сродства определенных элементов в этих условиях к сере и селену.

Наконец, все висмутовые, сурьмяные и мышьяковые сульфосоли обладают ценными электрофизическими свойствами и могут служить, вероятно, в качестве новых сложных полупроводниковых соединений (Wernick, 1959; Горюнова, 1963; Угай, 1965; Абрикосов и др., 1967). Каковы здесь перспективы, можно видеть хотя бы на примере прустита, привлечшего к себе внимание исследователей уникальными электрофизическими и оптическими свойствами, вызвав необходимость его синтеза и выращивания крупных монокристаллов (см., например, Hulme et al., 1967; Bardsley et al., 1969; Trevelyan, 1969<sub>1,2</sub>; Бадиков и др., 1971).

*Приложения*

---

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРЕСЧЕТА  
ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ СУЛЬФОСОЛЕЙ  
(Таблицы I—XV)

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ  
ДЛЯ МЫШЬЯКОВЫХ, СУРЬМЯНЫХ  
И ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ  
(Таблица XVI)

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ  
ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ  
(Таблицы XVII—XXXI)

Таблица 1

## Результаты пересчета анализов природных висмутовых сульфоселей свинца

№ анализа	Название минерала		Формула и степень округления (отклонения от идеальной)	Месторождение	Литературный источник
	первоначальное	окончательное (и идеализированная формула)			
110/146*	Беегерит	Беегерит $Pb_6Bi_2S_9$	$Pb_{5,95}Bi_{2,08}S_{8,63}$ (a)**	Юлия, Алтай	Солодовникова, 1927
112/148 Д	»		$Pb_{6,00}Bi_{1,91}S_{8,05}$ (-2,13% $Cu_2S$ )*** (a  )	Болтик Лоуд, Колорадо	Koenig, 1881
109/144	Гунгаррит	Гунгаррит $Pb_4Bi_2S_7$	$Pb_{3,93}Bi_{2,09}S_{7,03}$ (a  ) (-1,20% $Ag_2S$ ; 0,37% $FeS_2$ ; 0,99% $ZnS$ )	Лейк Гунгарри, Австралия	Simpson, 1923—1924
108/145	Вартаит		$Pb_{3,88}Bi_{1,98}S_{6,57}$ (a) (-1,31% $Cu_2S$ ; 1,15% $Ag_2S$ ; 0,37% $FeS_2$ )	Окна де Фер, СРР	Loczka, 1926
104/138	Лиллианит	Лиллианит $Pb_3Bi_2S_6$	$Pb_{2,88}Bi_{2,07}S_{5,96}$ (a) (-0,78% $ZnS$ ; 0,64% $FeS_2$ ; 0,47% $CuFeS_2$ )	Гладхаммер, Швеция	Johansson, 1924 <sub>1</sub>
100	»		$Pb_{2,90}Bi_{2,03}S_{6,06}$ (a) (-0,63% $Cu_2S$ ; 0,54% $CuFeS_2$ ; 0,11% $ZnS$ )	То же	Там же
101/140	Лиллианит	Лиллианит $Pb_3Bi_2S_6$	$Pb_{2,90}Bi_{2,06}S_{6,03}$ (a) (-1,40% $Cu_2S$ )	Гладхаммер, Швеция	Flink, 1910
94/104	Козалит		$Pb_{2,98}Bi_{1,91}S_{6,02}$ (a) (-17,62% Bi; 8,23% $ZnS$ ; 1,14% $FeS$ ; 0,54% $CuFeS_2$ ; 0,14% MnS)	Нордмаркен, Швеция	Walker, Thomson, 1921
105/142	Лиллианит		$Pb_{2,97}Bi_{2,04}S_{6,15}$ (a) (-2,53% $Ag_2S$ )	Букука, Восточное Забай- калье	Онтоев, 1959
1-В	»		$Pb_{3,15}Bi_{1,92}S_{6,39}$ (б)	Караоба, Центральный Ка- захстан	Нечелюстов и др., 1960

99	Бурсаит	Бурсаит $Pb_5Bi_4S_{11}$	$Pb_{5,00}Bi_{4,00}S_{11,00}$ (—5,62% Bi; 4,73% ZnS; 4,24% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Бурса, Турция	Fleischer, 1956
65/114	Козалит	Козалит $Pb_2Bi_2S_5$	$Pb_{2,00}Bi_{2,00}S_{4,94}$ (—0,19% Cu <sub>2</sub> S)	(a!!)	Кораоба, Центральный Казахстан	Ермилова, Сендерова, 1955
64/110	»		$Pb_{2,00}Bi_{2,05}S_{5,02}$ (—1,44% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Нордмаркен, Швеция	Sjögren, 1878—1879
63/106	»		$Pb_{1,92}Bi_{2,04}S_{4,97}$ (—2,08% FeS)	(a!!)	То же	Там же
2-B	»		$Pb_{2,03}Bi_{1,80}S_{4,92}$ (—1% Ag <sub>2</sub> S)	(a)	Джида, РСФСР	Повилайтис, Мозгова, Сендерова, 1969
66/125-C	»		$Pb_{2,09}Bi_{1,92}S_{5,16}$	(a)	Карибу, Британская Колумбия, Канада	Warren, 1939
69	»	$(Pb, Cu_2, Ag_2)Bi_2S_5$	$(Pb, Cu_2, Ag_2)_{1,91}Bi_{2,08}S_{5,04}$	(a)	Караоба, Центральный Казахстан	Головинов, Барановский, Сендерова, 1965
		$Pb_5Bi_6S_{14}$	$Pb_{5,00}Bi_{5,80}S_{13,55}$ (—1,47% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,94% Ag <sub>2</sub> S; 0,85% Bi; 0,37% ZnS; 0,22% CdS; 0,18% Cu <sub>2</sub> S)	(a)		
62/99	Виттит	Виттит $Pb_5Bi_6(S, Se)_{14}$	$Pb_{4,88}Bi_{6,11}(S, Se)_{14,01}$ (—0,58% Bi; 0,60% FeS <sub>2</sub> ; 0,39% ZnS; 0,32% (Cu, Ag) <sub>2</sub> S), S:Se = 7:2		Фалун, Швеция	Johansson, 1924 <sub>2</sub>
47/86	Галенобисмутит	$Pb_3Bi_4S_9$	$Pb_{2,94}Bi_{4,12}S_{9,16}$ (—8,0% Bi; 3,2% FeS <sub>2</sub> )	(a!)	Карибу, Британская Колумбия, Канада	Warren, Davis, 1940
32/87	Канницарит	Бисмутотинтинит**** $Pb_5Bi_8S_{17}$	$Pb_{5,00}Bi_{8,13}S_{17,40}$ (—0,58% FeS <sub>2</sub> )	(a)	Вулкано, Липарские о-ва	Wolfe, 1938
51/97	Вейбуллит	Бисмутоселентинтинит $Pb_5Bi_8(S, Se)_{17}$	$Pb_{5,00}Bi_{8,05}(S, Se)_{17,10}$ (—4,54% Bi; 0,38% Ag <sub>2</sub> S), S:Se = 2:1	(a!!)	Фалун, Швеция	Genth, 1886

Таблица I (окончание)

% анализа	Название минерала		Формула и степень округления (отклонения от идеальной)	Месторождение	Литературный источник
	первоначальное	окончательное (и идеализированная формула)			
54/91	Вейбуллит	Бисмутоселентин-тинант $Pb_5Bi_8(S, Se)_{17}$	$Pb_{5,00}Bi_{8,16}(S, Se)_{16,45}$ (-37,06% Bi), S:Se = 22:1 (a)	Фалун, Швеция	Atterberg, 1874
44/82	Галенобисмутит	Галенобисмутит $PbBi_2S_4$	$Pb_{1,00}Bi_{1,96}S_{4,06}$ (a!)	Нордмаркен, Швеция	Sjögren, 1878—1879
45/81	»		$Pb_{1,00}Bi_{1,98}S_{3,99}$ (a!)	Гладхаммер, Швеция	Johansson, 1924 <sub>1</sub>
46/79	»		$Pd_{1,00}Bi_{2,00}S_{4,00}$ (a!)	Нордмаркен, Швеция	Wickman, 1948
43/83 B	»		$Pb_{1,00}Bi_{1,97}S_{3,99}$ (a!)	То же	Sjögren, 1878—1879
48/94	Вейбуллит	Вейбуллит $PbBi_2(S, Se)_4$	$Pb_{1,00}Bi_{2,07}(S, Se)_{4,02}$ (-0,54% FeS <sub>2</sub> ), S:Se = 6,63:1 ≈ 7:1 (a)	Фалун, Швеция	Wickman, 1948
49/95	»	То же	$Pb_{1,00}Bi_{2,09}(S, Se)_{3,88}$ (-0,73% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,28% ZnS), S:Se = 7:2 (a)	То же	Там же
50/96	»	Вейбуллит $PbBi_2(S, Se)_4$	$Pb_{1,00}Bi_{2,00}(S, Se)_{3,85}$ (-1,97% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,10% Cu <sub>2</sub> S), S:Se = 1,65:1 ≈ 5:3 (a)	» »	Weibull, 1885
52/93	»		$Pb_{0,91}Bi_{2,08}(S, Se)_{4,08}$ (-0,69% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,27% Cu <sub>2</sub> S; 0,25% ZnS), S:Se = 5,11:1 ≈ 5:1 (a)	» »	Wickman, 1948

34/65	Селенистый чивиа-тит	Чивиатит $Pb_2Bi_6(S, Se)_{11}$	$Pb_{1,92}Bi_{6,20}S_{11,23}$ (a) (-1,07% $Cu_2S$ ; 0,95% $CuFeS_2$ ; 0,52% $ZnS$ ; 0,17% $Ag_2S$ ), S:Se = 2,30:1 $\approx$ 7:3	Фалун, Швеция	Johansson, 1924 <sub>2</sub>
30/63	Канницарит	Канницарит	$Pb_{1,00}Bi_{3,86}S_{6,79}$ (a) (-4,56% Bi; 1,09% $FeS_2$ )	Вулкано, Липарские о-ва	Zambonini et al., 1925
31/62	Бончевит	Канницарит $PbBi_4S_7$	$Pb_{1,00}Bi_{3,92}S_{6,97}$ (a) (-5,37% Bi; 1,08% $Cu_2S$ )	Родопы, НРБ	Kostov, 1958
29	»		$Pb_{1,09}Bi_{3,90}S_{6,92}$ (б) (-0,84% Bi; 0,54% $CuFeS_2$ )	Караоба, Центральный Ка-захстан	Нечелюстов, Лебедев, 1967
53/92	Вейбуллит	Селенистый канни-царит $PbBi_4(S, Se)_7$	$Pb_{1,04}Bi_{4,01}(S, Se)_{7,07}$ (a!!) (-4,76% Bi; 2,88% $CuFeS_2$ ; 0,48% $Cu_2S$ ), S:Se = 2:1	Фалун, Швеция	Walker, Thomson, 1921

\* Здесь и в табл. VI, IX в знаменателе указан номер анализа, использованный ранее (Годовиков, 1965<sub>1</sub>).

\*\* (a) — отклонение на 1 ф. е. не превышает 0,05 любого элемента (a! — еще меньше, a!! — формула пересчитывается на идеальный состав с отклонениями не больше 0,01 ф. е.);

(б) — отклонение лежит в пределах 0,05—0,1; (с) — 0,1—0,15; (з) — более 0,15 ф. е.

\*\*\* Во всех таблицах в скобках указаны вычтенные при пересчете анализа минералы-примеси в вес. %.

\*\*\*\* См. описание тинтинита на стр. 71.

Таблица II

Результаты пересчета анализов висмутовых сульфосолей меди

№ анализа	Название минерала		Формула и степень округления (отклонения от идеальной)	Месторождение	Литературный источник
	первоначальное	окочательное (и идеализированная формула)			
163	Виттихенит	Виттихенит $Cu_6Bi_2S_8$	$Cu_{6,01}Bi_{2,00}S_{5,84}$ (a!) (-0,96% PbS)	Колкихирка	Lindgren, 1935
166	»		$Cu_{5,80}Bi_{2,11}S_{6,18}$ (a) (-0,75% $FeS_2$ ; 0,19% $ZnS$ )	Король Давид, Виттихен, ФРГ	Petersen, 1881

Таблица II (продолжение)

№ анализа	Название минерала		Формула и степень округления (отклонения от идеальной)	Месторождение	Литературный источник
	первоначальное	окончательное (и идеализированная формула)			
164	Виттихенит	Виттихенит $\text{Cu}_6\text{Bi}_2\text{S}_8$	$\text{Cu}_{5,91}\text{Bi}_{2,06}\text{S}_{6,06}$ (—17,04% Bi; ср. из двух) (a)	Нойглюк, Виттихен, ФРГ	R. Schneider, 1856
165	»		$\text{Cu}_{6,00}\text{Bi}_{2,05}\text{S}_{5,96}$ (a!!)	То же	Там же
167	»		$\text{Cu}_{5,70}\text{Bi}_{2,12}\text{S}_{6,06}$ (б)	» »	Sandberger, 1868 (D. L., № 8, 138)*
168	»		$\text{Cu}_{5,81}\text{Bi}_{1,99}\text{S}_{5,68}$ (—3,13% Fe в виде окислов?) (б)	Даниэль, Виттихен, ФРГ	Hilger, 1865
170	»		$\text{Cu}_{5,79}\text{Bi}_{2,09}\text{S}_{5,78}$ (—14,05% Bi; 8,35% CuFeS <sub>2</sub> ) (a)	Нойглюк, Виттихен, ФРГ	Weltzien, 1854
169-C	»		$\text{Cu}_{6,16}\text{Bi}_{1,95}\text{S}_{5,98}$ (—20,16% Bi; 9,56% CuFeS <sub>2</sub> ) (a)	То же	Там же
1	»		$\text{Cu}_{5,80}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_{5,98}$ (a)	Бьют, Монтана, США	Springer, Demirsoy, 1969
2	»		$\text{Cu}_{5,86}\text{Bi}_{2,08}\text{S}_{6,06}$ (a)	Виттихен, ФРГ	Там же
3	»		$\text{Cu}_{5,86}\text{Bi}_{2,08}\text{S}_{6,06}$ (a)	Даниэль, Виттихен, ФРГ	» »
808-B	Клапротит		$\text{Cu}_{5,56}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{6,12}$ (—18,21% Bi; 1,94% CuFeS <sub>2</sub> ) (б)	Церес, Вормвальд, ФРГ	Petersen, 1881

805	Клапротит	Клапротит I $\text{Cu}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$	$\text{Cu}_{4,05}\text{Bi}_{1,91}\text{S}_{4,87}$ (—4,99% Bi; 2,78% $\text{CuFeS}_2$ )	(a)	Даниэль, Виттихен, ФРГ	Schneider, 1866 (D. L., № 1, 139)
806	»		$\text{Cu}_{3,87}\text{Bi}_{2,09}\text{S}_{5,08}$ (—5,34% Bi; 3,15% $\text{CuFeS}_2$ )	(a)	То же	Там же (D. L., № 2, 139)
807	»		$\text{Cu}_{4,20}\text{Bi}_{1,81}\text{S}_{4,81}$ (—8,40% Bi)	(б)	Хадэ, Япония	Harada, 1936 (Дэна и др., 1950, № 4, стр. 500)
801	»	Клапротит II $\text{Cu}_6\text{Bi}_4\text{S}_9$	$\text{Cu}_{5,96}\text{Bi}_{4,00}\text{S}_{9,00}$ (—6,16% Bi; 5,78% $\text{CuFeS}_2$ )	(a!!)	Даниэль, Виттихен, ФРГ	Petersen, 1868
802-B	»		$\text{Cu}_{5,86}\text{Bi}_{4,10}\text{S}_{9,02}$ (2,89% Bi; 5,46% $\text{CuFeS}_2$ )	(a)	То же	Там же
803-C	»		$\text{Cu}_{6,32}\text{Bi}_{4,00}\text{S}_{9,08}$ (6,92% Bi; 5,54% $\text{CuFeS}_2$ )	(a)	Танненбаум, Саксония	Schneider, 1856 (D. L., № 8, 134)
804-C	»		$\text{Cu}_{6,20}\text{Bi}_{3,90}\text{S}_{8,97}$ (—2,00% Bi)	(a!)	Иммоока, Япония	Harada, 1936 (Дэна и др., 1950, № 3, стр. 500)
152	Эмплектит		ЭМПЛЕКТИТ $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$	$\text{Cu}_{2,02}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{3,94}$	(a!!)	Танненбаум, Саксония
151	»	$\text{Cu}_{1,94}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{3,96}$		(a!!)	То же	Там же (D. L., № 1, 134)
150	»	$\text{Cu}_{1,98}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{4,02}$		(a!!)	» »	Guillemain, 1900 (D. L., № 7, 134)
149	»	$\text{Cu}_{2,02}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{4,04}$		(a!!)	» »	Там же (D. L., № 8, 134)
154	»	$\text{Cu}_{1,91}\text{Bi}_{2,08}\text{S}_{4,08}$ ( $\text{Cu}:\text{Ag} > 20:1$ )		(a)	Баица Бихор, СРР	Krenner, 1884 (D. L., № 6a, 134)
156	»	$\text{Cu}_{1,95}\text{Bi}_{2,08}\text{S}_{4,16}$ (—3,35% FeS; 0,15% ZnS)		(a)	Рудник Миссури, Колорадо, США	Hillebrand, 1883—1884

Таблица II (окончание)

№ анализа	Название минерала		Формула и степень округления (отклонения от идеальной формулы)	Месторождение	Литературный источник	
	первоначальное	окончательное (и идеализированная формула)				
155-B	Эмплектит	Эмплектит $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$	$(\text{Cu}, \text{Ag})_{2,07}\text{Bi}_{1,92}\text{S}_{4,17}$ (Cu:Ag = 10:1)	(a)	Телемаркен, Швеция	Daw, 1879
157-B	»		$\text{Cu}_{2,13}\text{Bi}_{1,92}\text{S}_{3,94}$	(б)	Христоф, Шварцвальд, ФРГ	Petersen, 1881
б/н	»		$\text{Cu}_{2,06}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{3,96}$	(a!)	Танненбаум, ГДР	Годовиков, Федорова, 1969 <sub>1</sub>
1/1	»		$\text{Cu}_{1,95}\text{Bi}_{2,05}\text{S}_{4,00}$	(a)	Йогангеоргенштадт, Саксония	Springer, Demirsoy, 1969
2/1	»		$\text{Cu}_{1,97}\text{Bi}_{2,05}\text{S}_{3,88}$	(a)	Аннаберг, Саксония	Там же
3/1	Клапротит		$\text{Cu}_{1,99}\text{Bi}_{2,02}\text{S}_{3,98}$	(a!)	Виттихен, ФРГ	» »
23	Эмплектит		$\text{Cu}_{2,08}\text{Bi}_{1,90}\text{S}_{3,70}$	(б)	Адрасман, Узб. ССР	Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971
159	Купробисмутит	Купробисмутит $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$	$(\text{Cu}, \text{Ag})_{6,08}\text{Bi}_{8,00}\text{S}_{14,96}$ (Cu:Ag = 20:1; -7,03% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,24% ZnS)	(a!)	Рудник Миссури, Колорадо, США	Hillebrand, 1883—1884
161	»		$(\text{Cu}, \text{Ag})_{5,92}\text{Bi}_{8,00}\text{S}_{14,88}$ (Cu:Ag = 5:1; -1,95% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,12% ZnS)	(a)	То же	Там же
33	Догначкаит		$\text{Cu}_{6,00}\text{Bi}_{8,16}\text{S}_{15,24}$ (-25,16 Bi)	(a!)	Баица Бихор, СРР	Krenner, 1884 (Дэна и др., 1950, стр. 262)

162	Купробисмутит	$(\text{Cu}, \text{Ag})_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{11}$	$(\text{Cu}, \text{Ag})_{3,90}\text{Bi}_{6,00}\text{S}_{11,10}$ ( $\text{Cu}:\text{Ag} = 1:1$ ; $-0,32\%$ $\text{CuFeS}_2$ ; $0,12\%$ $\text{ZnS}$ )	(a!)	Рудник Миссури, Колорадо, США	Hillebrand, 1883—1884
34	Догначкаит	Догначкаит $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$	$\text{Cu}_{2,00}\text{Bi}_{4,04}\text{S}_{7,06}$ ( $-5,06\%$ Bi)	(a!)	Баица Бихор, СРР	Krenner, 1884 (Дэна и др., 1950, стр. 262)
36-Д	Виттихенит	$\text{Cu}^{2+}\text{Bi}_4\text{S}_7$	$\text{Cu}_{1,04}\text{Bi}_{3,96}\text{S}_{6,47}$	(б)	Копиапо, Чили	Domeyko, 1879 (D. L., 137)

\* Здесь и далее в скобках указаны номер анализа и страница по Doelter, Leitmeier, 1926.

Таблица III

Результаты пересчета анализов висмутовых сульфосолей серебра

№ анализа	Название минерала		Формула и степень округления (и идеализированная формула)	Месторождение	Литературный источник	
	первоначальное	окончательное (и идеализированная формула)				
142	Матильдит	Матильдит (шапбахит) $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$	$\text{Ag}_{2,00}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_{4,08}$ ( $-4,69\%$ PbS)	(a!)	Лейк Сити, Колорадо	Genth, 1885 (Минералы, 1960, № 7, стр. 379)
141	»		$\text{Ag}_{2,08}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_{4,89}$ ( $-5,30\%$ PbS)	(d)*	Матильда, Перу	Rammelsberg, 1876 (D. L., № 3, 264)
136-С	»		$\text{Ag}_{2,00}\text{Bi}_{2,06}\text{S}_{4,08}$ ( $-2,98\%$ PbS)	(a)	» »	Там же, (D. L., № 3, 264)
1	»		$(\text{Ag}_{1,90}\text{Cu}_{0,04})_{1,94}\text{Bi}_{2,18}\text{S}_{3,88}$	(б)	Тары-Эжан	Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971
2	»		$\text{Ag}_{1,98}\text{Bi}_{2,06}\text{S}_{4,00}$	(a!)	Дарасун, Восточное Забайкалье	Сахарова, 1969
3	»		$\text{Ag}_{1,90}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{3,96}$	(a)	Кэмсел, Канада	Harris, Thorpe, 1969

Таблица III (окончание)

№ анализа	Название минерала		Формула и степень округления (отклонения от идеальной)	Месторождение	Литературный источник
	первоначальное	окончательное (и идеализированная формула)			
19-B	Пленаргирит	Матильдит (шапбахит) $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$	$\text{Ag}_{1,85}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{4,32}$ (б)	Шапбах, ФРГ	Sandberger, 1882 (D. L., № 2, 269)
20-D	То же		$\text{Ag}_{1,85}\text{Bi}_{2,00}\text{S}_{5,32}$ (д)	» »	Там же (D. L., № 1, 269)
144	Матильдит	Аргентобисмутит $\text{Ag}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$	$\text{Ag}_{5,85}\text{Bi}_{8,07}(\text{S}, \text{Se})_{15,56}$ (S:Se = 16:1) (а)	Нишизава, Япония	Wada, 1904 (D. L., № 8, 264)
145-D	»	Ag-айкинит $\text{Ag}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$	$\text{Ag}_{2,18}\text{Pb}_{1,91}\text{Bi}_{2,10}\text{S}_{6,15}$ ( $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ после вычитания 35,39% PbS) (б)	О'Брайен, Канада	Walker, 1921
172	Павонит	Павонит $\text{Ag}_2\text{Bi}_6\text{S}_{10}$	$\text{Ag}_{2,00}\text{Bi}_{6,00}\text{S}_{10,00}$ (а!!) (-14,3% $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ ; 4,1% $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; 3,7% $\text{CuFeS}_2$ ; 0,45% $\text{ZnS}$ )	Серре Бонет, Боливия	Nuffield, 1954

\* Избыток серы, возможно, является следствием того, что ее количество определялось по разности до 100%.

Таблица IV

Результаты пересчета химических анализов висмутовых сульфосолей меди и серебра

№ анализа	Название	Формула (идеализированная)		Cu:Ag	Формула расчетная и степень округления	Месторождение	Литературный источник
		(Cu, Ag) <sub>6</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub>	$\text{Cu}_5\text{AgBi}_8\text{S}_{15}$				
161	Купробисмутит	(Cu, Ag) <sub>6</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub>	$\text{Cu}_5\text{AgBi}_8\text{S}_{15}$	5:1	$(\text{Cu}_{4,96}\text{Ag}_{0,96})_{5,92}\text{Bi}_{8,00}\text{S}_{14,88}$ (а) (-1,95% $\text{CuFeS}_2$ ; 0,12% $\text{ZnS}$ )	Миссури, Колорадо, США	Hillebrand, 1883—1884

10	Фаза IV	(Cu, Ag) <sub>4</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	Cu <sub>3</sub> AgBi <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	4:1	(Cu <sub>3,37</sub> Ag <sub>0,79</sub> ) <sub>4,16</sub> Bi <sub>5,91</sub> S <sub>10,28</sub> (a)	Адрасман, Узб. ССР	Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971
162	Купробисмутит		Cu <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	1:1	(Cu <sub>2,04</sub> Ag <sub>1,86</sub> ) <sub>3,90</sub> Bi <sub>6,00</sub> S <sub>11,10</sub> (a!) (—0,32% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,12% ZnS)	Миссури, Колорадо, США	Hillebrand, 1883—1884
2	Фаза I	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	Ag <sub>7</sub> Cu <sub>3</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> ) <sub>5</sub>	3:7	(Ag <sub>7,00</sub> Cu <sub>3,00</sub> Pb <sub>0,40</sub> ) <sub>10,40</sub> (Bi <sub>4,16</sub> S <sub>6,78</sub> ) <sub>5</sub> (a)	Адрасман, Узб. ССР	Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971
11	Сульфовисмутид меди и серебра	(Cu, Ag) <sub>4</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub>	Cu <sub>3</sub> AgBi <sub>10</sub> S <sub>17</sub>	3:1	(Cu <sub>3,08</sub> Ag <sub>0,92</sub> ) <sub>4,00</sub> Bi <sub>10,16</sub> S <sub>17,28</sub> (a!) (—8,06% S!)	Джида, РСФСР	Шадлун и др., 1969
9	Фаза III		Cu <sub>12</sub> Ag <sub>8</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub> )	3:2	(Cu <sub>11,70</sub> Ag <sub>8,10</sub> Pb <sub>0,90</sub> ) <sub>20,70</sub> (Bi <sub>10,00</sub> S <sub>16,36</sub> ) <sub>5</sub> (a)	Адрасман, Узб. ССР	Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971
8	» »		Cu <sub>14</sub> Ag <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub> ) <sub>7</sub>	4:3	(Cu <sub>15,05</sub> Ag <sub>11,20</sub> Pb <sub>2,66</sub> ) <sub>28,91</sub> (a) (Bi <sub>10,00</sub> S <sub>15,90</sub> ) <sub>7</sub>	Северный Каз. ССР	Там же
7	Фаза II		Cu <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub>	1:1	(Ag <sub>2,01</sub> Cu <sub>1,73</sub> Pb <sub>0,21</sub> ) <sub>3,98</sub> Bi <sub>10,00</sub> S <sub>15,64</sub> (a)	То же	» »
6	» »		Cu <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub>	1:1	(Ag <sub>2,21</sub> Cu <sub>1,90</sub> Pb <sub>0,03</sub> ) <sub>4,14</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>16,05</sub> (a)	Адрасман, Узб. ССР	» »
4	Фаза I	(Ag, Cu) <sub>4</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub>	Ag <sub>8</sub> Cu <sub>4</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	1:2	(Ag <sub>8,31</sub> Cu <sub>3,81</sub> Pb <sub>0,48</sub> ) <sub>12,60</sub> (Bi <sub>9,60</sub> S <sub>15,42</sub> ) <sub>3</sub> (a—б)	То же	» »
3	» »		Ag <sub>5</sub> CuBi <sub>10</sub> S <sub>17</sub>	1:3	(Ag <sub>3,04</sub> Cu <sub>0,99</sub> Pb <sub>0,10</sub> ) <sub>4,13</sub> Bi <sub>9,60</sub> S <sub>16,58</sub> (a)	» »	» »
5	» »	(Ag, Cu) <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>10</sub>	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>3</sub> (Bi <sub>6</sub> S <sub>10</sub> ) <sub>5</sub>	3:7	(Ag <sub>7,30</sub> Cu <sub>3,15</sub> Pb <sub>0,50</sub> ) <sub>10,90</sub> (Bi <sub>5,81</sub> S <sub>9,13</sub> ) <sub>5</sub> (a)	Северный Каз. ССР	» »

Таблица V

Результаты пересчета химических анализов природных висмутовых сульфосолей меди и свинца, висмутитина и висмутовых сульфосолей свинца с примесью меди

№ анализа	Мол. содержание, %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название		
	Cu <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	по классификации Мура	
Отношение Cu:Pb = 1:1 (ряд айкинит — висмутит)								
10/1	26,1	50,7	23,2	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(a—б)	Тары-Экан (Минцер, 1969)	Айкинит	Айкинит
1/[333]*	25,0	50,8	24,2	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(a!!!)	Березовский завод, Урал (Hermann, 1858)	»	»
2/[334]	24,7	50,2	25,1	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (—1,03% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Акчагыл, Каз. ССР (Цигикалова, 1959)	»	»
4/[329]	24,8	50,2	25,0	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(a!!)	Березовский завод, Урал (Guillemin, 1900)	»	»
3/[330]	24,8	50,0	25,2	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (—0,28% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Гладхаммер, Швеция (Johansson, 1924 <sub>1</sub> )	»	»
5/[328]	25,4	49,2	25,4	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(a!!)	Березовский завод, Урал (Guillemin, 1900)	»	»
6/[327]	24,2	50,5	25,3	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(a!!)	То же	»	»
7-B/[332]	25,5	50,0	24,5	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(a!!)	» »	»	»
8-B/[334]	26,7	49,5	23,8	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (—3,20% Bi)	(б)	» »	»	»
8/IM	27,4	47,0	25,6	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(а)	Джида, РСФСР (Повилайтис, Мозгова, Бородаев и др., 1969)	»	»
9	26,0	48,0	26,0	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(б)	Невьянская Середина, Урал (Сорокин, Мелкозеров, 1965)	»	»
26/2	24,7	48,5	26,8	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(а)	Джида, РСФСР (Повилайтис, Мозгова, Сендерова, 1969)	»	»
10	23,9	49,2	26,9	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(б)	Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	»	»
25/2	25,1	45,6	29,4	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(б)	Адрасман, Узб. ССР (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971)	»	»

11	23,2	46,9	30,6	$Cu_{14}Pb_{14}(Bi_6S_{16})_3^{**}$	(a)	То же	Айкинит	8 <sup>7</sup> -айкинит
12	21,9	48,3	29,8	$Cu_{14}Pb_{14}(Bi_6S_{16})_3$	(a)	Булуктайское месторождение, Бурятия (Коржинский, Францкая, 1959)	»	»
12a	22,2	45,2	32,7	$Cu_4Pb_4(Bi_2S_5)_3$	(a)	Спишко-Гемерское Рудногорье, ЧССР (Kurčik, Schneider, Varček, 1969, № 7)	»	5 <sup>4</sup> -айкинит
13	22,1	42,5	35,4	$Cu_6Pb_6Bi_{10}S_{24}$	(a!!)	Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	Хаммарит	4 <sup>3</sup> -айкинит
14/[323]	21,4	42,2	36,5	$Cu_6Pb_6Bi_{10}S_{24}$ (—8,67% Bi)	(a!)	То же (Johansson, 1924 <sub>1</sub> )	Минерал «X»	»
15/[324]	19,6	43,2	37,2	$Cu_2Pb_2Bi_4S_9$	(б)	То же	Хаммарит	3 <sup>2</sup> -айкинит
16	19,5	42,4	38,1	$Cu_2Pb_2Bi_4S_9$	(б)	То же (Welin, 1966)	»	»
5/IM	22,6	41,2	36,2	$Cu_2Pb_2Bi_4S_9$	(б—в)	Джида, РСФСР (Повилайтис, Мозгова, Бородаев и др., 1969)	»	»
5/1	21,6	38,1	40,2	$Cu_2Pb_2Bi_4S_9$	(a—б)	То же	»	»
17	18,0	37,5	44,5	$Cu_4Pb_4Bi_{10}S_{21}$	(a)	Гладхаммер, Швеция (Johansson, 1924 <sub>1</sub> )	Линдстремит	5 <sup>3</sup> -айкинит
18/[75]	17,2	36,9	45,9	$Cu_4Pb_5Bi_{10}S_{21}$	(a!)	Добшина, ЧССР (Paděra et al., 1955)	Рецбаниит	7 <sup>4</sup> -айкинит
19	18,1	35,1	46,8	$Cu_5Pb_4Bi_{10}S_{21}$	(a)	Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	Линдстремит	»
20/[322]	16,8	33,4	49,8	$Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$	(a!!)	То же (Johansson, 1924 <sub>1</sub> )	»	2 <sup>1</sup> -айкинит
21/[321]	16,6	33,1	50,3	$Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$	(a!!!)	Джида, РСФСР (Смольянинов, 1940)	»	»
3/1	16,0	31,2	52,8	$Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$	(б)	Северо-Коунрадское, Каз. ССР (Бородаев, Мозгова, Вяльсов, 1970)	»	»
22	13,2	30,4	56,3	$Cu_2Pb_2Bi_8S_{15}$	(в)	Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	»	5 <sup>2</sup> -айкинит
23	13,0	26,9	60,1	$Cu_4Pb_4(Bi_6S_{11})_3$	(a)	То же	Рецбаниит	11 <sup>4</sup> -айкинит
24/[320]	12,1	24,4	63,5	$Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{18}$ (—0,62% CuFeS <sub>2</sub> )	(a)	То же (Johansson, 1924 <sub>1</sub> )	Гладит	3 <sup>1</sup> -айкинит
2/1	12,0	23,0	65,1	$Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{18}$	(б)	Северо-Коунрадское, Каз. ССР (Бородаев, Мозгова, Вяльсов, 1970)	»	»
25	12,9	23,6	63,5	$Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{27}$	(a)	Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	»	»

Таблица V (продолжение)

№ анализа	Мол. содержание, %			Формулы и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название		
	Cu <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	по классификации Мура	
25а	9,3	18,5	72,2	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>16</sub> S <sub>27</sub>	(а)	Спишско-Гемерское Рудногорье, ЧССР (Kurčik, Schneider, Varček, 1969, № 1, 2)	Айкинит	9 <sup>2</sup> -айкинит
27/[29]	4,7	13,6	81,7	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>8</sub> S <sub>13</sub> ) <sub>3</sub>	(а-б)	Синалоа, Мексика (Mellville, 1892)	»	7 <sup>1</sup> -айкинит
28/[25]	4,1	8,6	87,3	Bi <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> Pb <sub>x</sub> S <sub>3</sub>		Кьеннер, Норвегия (Goldschmidt, 1911)	»	Cu — Pb-висмутин
29	3,9	7,2	88,9	Bi <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> Pb <sub>x</sub> S <sub>3</sub>		Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	»	»
30/[124]	3,1	7,6	89,3	Bi <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> Pb <sub>x</sub> S <sub>3</sub>		Караоба, Каз. ССР (Ермилова, 1960)	»	»
31/[22]	3,1	7,7	89,2	Bi <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> Pb <sub>x</sub> S <sub>3</sub>		Окна де Фер, СРР (Koch, 1930)	»	»
32/[17]	2,0	4,3	93,7	Bi <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> Pb <sub>x</sub> S <sub>3</sub>		Белуха, Восточное Забайкалье (Янишевский, 1940)	»	»
33/[16]	1,9	4,0	94,1	Bi <sub>2-x</sub> Pb <sub>x</sub> Cu <sub>x</sub> S <sub>3</sub>		Квебек, Канада (Hoffmann; 1896)	»	»
34/[11]	6,3	1,7	98,0	Bi <sub>2-x</sub> Pb <sub>x</sub> Cu <sub>x</sub> S <sub>3</sub> (-1,31% CuFeS <sub>2</sub> )		Окна де Фер, СРР (Koch, 1930)	Висмутин	»
Отношение Cu:Pb=2:1								
35/[35]	17,1	18,4	64,5	Cu <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>18</sub> ) <sub>2</sub>	(а)	Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (Чухров и др., 1961)	»	?
36/[28]	11,2	10,8	78,0	Cu <sub>2</sub> PbBi <sub>14</sub> S <sub>23</sub>	(а)	То же	»	?
Отношение Cu:Pb≈4:3								
37/[326]	26,5	43,5	30,0	Cu <sub>16</sub> Pb <sub>13</sub> (Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub> ) <sub>3</sub>	(а <sup>1</sup> )	Джида, РСФСР (Минералы, 1960)	Айкинит	?

8/1	26,4	43,4	30,2	$\text{Cu}_{16}\text{Pb}_{13}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_3$	(a)	Джида, РСФСР (Повилайтис, Мозгова, Сендерова, 1969)			
38	16,4	25,3	58,3	$\text{Cu}_4\text{Pb}_3\text{Bi}_{14}\text{S}_{26}$	(a!)	Гладхаммер, Швеция (Welin, 1966)	Линдстремит	?	
Отношение $\text{Cu}:\text{Pb}=4:5$									
100-B	13,8	31,8	54,4	$\text{Cu}_4\text{Pb}_5\text{Bi}_{16}\text{S}_{31}$	(a—б)	Караоба, Центральный Казахстан (Нечелюстов и др., 1969, обр. КО-137)	Рецбаниит	?	
Отношение $\text{Cu}:\text{Pb}=2:3$									
39/[71]	11,1	34,2	54,7	$\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$	(a!)	Окна де Фер, СРР (Koch, 1930)	»	Рецбаниит	
40/[72]	11,0	34,0	56,0	$\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$	(a!)	То же	»	»	
41/[70]	11,0	32,9	56,1	$\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$	(a!)	Гладхаммер, Швеция (Johansson, 1924 <sub>1</sub> )	»	»	
Единичные (неповторяющиеся) отношения $\text{Cu}:\text{Pb}$									
26/[32]	7,0	18,0	75,0	$\text{Cu}_6\text{Pb}_8(\text{Bi}_6\text{S}_{10})_{11}$	(a)	Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (Чухров и др., 1961)	Висмутин		
42/[143]	4,2	71,2	24,6	$\text{Cu}_2\text{Pb}_{17}(\text{Bi}_2\text{S}_6)_6$	(a!)	Гладхаммер, Швеция (Walker, Thompson, 1921)	Лиллианит	Купролиллианит	
43/[130]	8,8	61,9	29,3	$\text{Cu}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_6\text{S}_{16}$	(б)	Карибу, Канада (Warren, 1939)	Козалит	?	
43а	14,0	58,8	27,2	$\text{Cu}_2\text{Pb}_4\text{Bi}_4\text{S}_{11}$ — по анализу	(a)	Лайм Крик, Британская Колумбия, Канада (Kingston, 1868)	Нафилдит	Нафилдит	
44/[153]	11,8	58,9	29,4	$\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$ — по рентгену	(c)				
	45,5	25,0	29,5	$\text{Cu}_{18}\text{Pb}_5(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_2$	(a)	Гладхаммер, Швеция (Lindström, 1887)	Лиллианит	?	
45/[111]	5,1	61,1	33,9	$\text{Cu}_2\text{Pb}_{11}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_6$	(б)	Мак-Елрой, Канада (Walker, 1921)	Козалит	Купрокозалит	
46-B/[100]	9,8	53,3	36,8	$\text{Cu}_6\text{Pb}_{15}(\text{Bi}_{10}\text{S}_{24})_2$	(б)	Банца Бихор, СРР (Frenzel, 1874)	»	?	
Висмутовые сульфосоли свинца, содержащие примесь меди									
47-Д/[148]	3,6	83,2	13,2	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot 4 \text{Pb}_6\text{Bi}_2\text{S}_9$	(a)	Болтик Лоуд, Колорадо, США (Koenig, 1881)	Беегерит	Купробеегерит	
48/[140]	2,7	71,9	25,4	$(\text{Pb}, \text{Cu})_2\text{Bi}_2\text{S}_6$	(a!)	Гладхаммер, Швеция (Flink, 1910)	Лиллианит	Купролиллианит	

Таблица V (окончание)

№ анализа	Мол. содержание, %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название	
	Cu <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	по классификации Мура
Висмутовые сульфосоли свинца, содержащие примесь меди							
49/[139]	1,3	73,2	25,5	(Pb, Cu <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (a!) (—0,52% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,07% ZnS)	Гладхаммер, Швеция, (Flink, 1910)	Лиллианит	Купролиллианит
50	2,7	62,4	34,8	(Pb, Ag <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (б)	Караоба, Каз. ССР (Годовиков, Барановский, Сендерова, 1965)	Козалит	Аргентокупрокозалит
51/[93]	0,7	46,3	53,0	(Pb, Cu <sub>2</sub> ) Bi <sub>2</sub> (S, Se) <sub>4</sub> (б) (—1,25% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,25% ZnS)	Фалун, Швеция (Wickman, 1948)	Вейбуллит	Вейбуллит
52/[64]	4,2	34,1	61,7	(Pb, Cu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>11</sub> (a) Cu <sub>2</sub> FePb <sub>4</sub> (Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub> ) <sub>2</sub> (б) (—3,36% CuFeS <sub>2</sub> )	Чиввиато, Перу (Rammelsberg, 1853)	Чиввиатит	Чиввиатит
53/[62]	2,8	31,1	66,1	(Pb, Cu <sub>2</sub> ) Bi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> (a)	Родопы, НРБ (Kostov, 1958)	Бончевит	Купроканницарит
54/[92]	1,4	31,8	66,8	(Pb, Cu <sub>2</sub> ) Bi <sub>4</sub> (S, Se) <sub>7</sub> (a!)	Фалун, Швеция (Walker, Thomson, 1921)	Вейбуллит	Купроселенканницарит
Анализы, при пересчете которых необходимо допустить Cu <sup>2+</sup>							
55/[336]	27,5	53,9	18,6	Cu <sub>6</sub> <sup>2+</sup> Pb <sub>6</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> = =Cu <sub>6</sub> <sup>2+</sup> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> ·Pb <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> (a)	Березовский завод, Урал (Charman, 1847)	Айкинит	
56/[126]	6,3	62,3	31,4	Cu <sup>2+</sup> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> (б)	Окна де Фер, СРР (Tokody, Vavripesz, 1935)	Козалит	
57/[120]	15,2	52,0	32,8	Cu <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Pb <sub>8</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>27</sub> (a!)	Догнеча, СРР (Koch, 1948)	»	

\* В табл. V и VII в квадратных скобках — номера, использованные для этих анализов ранее (Годовиков, 1965).

\*\* Формулы даны в приведенном виде до четного коэффициента при Bi, а не в виде содержимого элементарной ячейки, как это можно определить, используя показатели Z<sup>n</sup> Мура.

Таблица VI

Результаты пересчета химических анализов природных висмутовых сульфосолей серебра и свинца, серебро- и висмутсодержащего галенита, свинецсодержащего матильдита и висмутовых сульфосолей свинца с примесью серебра

№ анализа	Мол. содержание, %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название	
	Ag <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	окончательное
Отношение Ag:Bi=1:1							
1/157	1,6	96,1	2,3	Pb <sub>1-2x</sub> Ag <sub>x</sub> Bi <sub>x</sub> S	Баевка, Средний Урал (Нестерова, 1958)	Галенит	
2/156	1,8	95,8	2,4	Pb <sub>1-2x</sub> Ag <sub>x</sub> Bi <sub>x</sub> S	Букука, Восточное Забайкалье (Онтоев и др., 1960)	»	Матильдогаленит
3/155	3,5	93,9	2,6	Pb <sub>1-2x</sub> Ag <sub>x</sub> Bi <sub>x</sub> S (-0,63% ZnS; 0,37% FeS <sub>2</sub> )	То же	»	»
4/151	1,4	93,2	5,3	Pb <sub>1-2x</sub> Ag <sub>x</sub> Bi <sub>x</sub> S (-1,88% ZnS)	Оридди, Сардиния (Rossetti, 1950)	Тинит	»
5/152	4,0	91,3	4,6	Pb <sub>1-2x</sub> Ag <sub>x</sub> Bi <sub>x</sub> S (-1,54% Bi; 0,23% ZnS)	Букука, Восточное Забайкалье (Онтоев и др., 1960)	Галенит	»
6/150	7,7	84,6	7,8	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>11</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>15</sub> (a)	Ледвилл, Колорадо (Чарман, Stevens, 1933)	»	
7/147	14,7	70,5	14,8	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> (a11)	Урей, Колорадо (Koenig, 1885)	Беегерит	
8/149	19,8	67,1	13,1	Ag <sub>6</sub> Pb <sub>10</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>19</sub> (a11)	Трежери, Колорадо (Genth, 1886)	»	
9-Д	25,6	45,1	29,2	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (б)	О'Брайен, Канада (Walker, 1921)	Матильдит	
10-Д	41,2	23,7	35,1	Ag <sub>14</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>12</sub> S <sub>29</sub> (a1)	Трежери, Колорадо (Genth, 1876)	Ширмерит	
11	42,1	22,6	35,3	Ag <sub>8</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (б)			
				Ag <sub>8</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> (б)	То же	»	
				(-7,80% Bi; 0,18% (Zn, Fe) S)			
				(-7,02% Bi; 0,30% (Zn, Fe) S)			

Таблица VI (окончание)

№ анализа	Мол. содержание, %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название	
	Ag <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	окончательное

## Отношение Ag:Bi=1:1

12	42,7	14,1	43,2	Ag <sub>6</sub> PbBi <sub>6</sub> S <sub>18</sub> (б)	Матильда, Перу (Rammelsberg, 1876)	Матильдит	Пломбоматильдит
13	46,1	8,4	45,4	Ag <sub>10</sub> PbBi <sub>10</sub> S <sub>21</sub> =PbS·5 Ag <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (з)	То же	»	»
14	45,6	7,3	47,1	2 PbS·13 Ag <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (б)	Лейк Сити, Колорадо (Genth, 1886)	»	»

## Остальные анализы (в порядке уменьшения содержания Ag)

15/131	15,3	51,8	32,9	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (б)	Янки Герл, Колорадо (Pearce, 1883—1884)	Серебристый козалит	
16/134	13,0	58,1	28,9	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> = =Ag <sub>2</sub> S·2 Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (б)	Беллорд, США (Emmons et al., 1927)	Лиллианит — прорастания висмутита, галенита, аргенита	
17-B/141	8,2	66,8	25,0	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>8</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> (a!!)	Лиллиан, Колорадо (H. F. Keller, H. A. Keller, 1885)	Лиллианит	Аргентолиллианит (?)
18/112	5,1	63,9	31,0	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>12</sub> Bi <sub>12</sub> S <sub>31</sub> = =Ag <sub>2</sub> S·6 Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (a)	Козала, Мексика (Genth, 1868)	Козалит	Аргентокозалит
19/121	4,7	65,0	30,0	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>16</sub> Bi <sub>16</sub> S <sub>41</sub> = =Ag <sub>2</sub> S·8 Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (a—б)	То же	»	»
20/142	3,2	71,9	24,8	Ag <sub>2</sub> Pb <sub>24</sub> Bi <sub>16</sub> S <sub>49</sub> = =Ag <sub>2</sub> S·8 Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (a)	Букука, Восточное Забайкалье (Онгоев, 1959)	Лиллианит	Аргентолиллианит
21/144	1,4	77,9	20,6	(Pb, Ag <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (a)	Лейк Гунгарри, Австралия (Simpson, 1923—1924)	Гунгаррит	Аргентогунгаррит

Таблица VII

## Результаты пересчета химических анализов природных висмутовых сульфосолей меди, серебра и свинца

№ анализа	Содержание, мол. %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название		
	Cu <sub>2</sub> S+Ag <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	окончательное	
О т н о ш е н и е Me <sup>+</sup> :Pb=1:1								
1/[116]	25,2	49,3	25,4	(Ag, Cu) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (-6,33% Bi; 9,62% FeS <sub>2</sub> )	(a!) Янки Герл, Колорадо (Pearce, 1883—1884)	Козалит	Аргентоайкинит	
2	20,5	40,6	38,9	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	(a) Адрасман, Узб. ССР (Минцер, 1967)	Бенжаминит	Бенжаминит (серебро-хаммарит)	
3	20,5	40,3	39,3	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	(a) То же	»	То же	
4	21,6	39,0	39,4	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	(a) » »	»	» »	
5/[89]	18,9	43,2	37,9	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> (-6,31% Bi)	(б) Най, Невада, США (Shannon, 1924)	»	» »	
6/[105]	22,4	43,7	33,9	(Cu, Ag) <sub>6</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>24</sub> (-4,03% кварца и CuFeS <sub>2</sub> ; 2,04% Bi; 0,30% ZnS)	(a!) Аляска, Колорадо (Genth, 1886)	Аляскаит	» »	
7/[78]	17,3	33,7	49,0	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (-0,33% ZnS)	(a!) То же (Koenig, 1885)	»	Серебро-линдстремит	
7a	16,9	32,8	50,3	(Ag, Cu) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(a) Каптар-Хана (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971, № 16)	Фаза VII	То же	
8/[69]	15,2	29,7	55,1	(Cu, Ag) <sub>8</sub> Pb <sub>8</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>19</sub> ) <sub>3</sub> (-6,10% Bi; 4,72% CaCO <sub>3</sub> ; 0,19% ZnS)	(a) Баица Бихор, СРР (Frenzel, 1874)	Рецбаниит		
О т н о ш е н и е Me <sup>+</sup> :Pb=6:5								
9/[102]	24,0	39,3	36,8	(Cu, Ag) <sub>6</sub> Pb <sub>5</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>23</sub> (-0,86% ZnS)	(a) Гладиятор, Колорадо (Genth, 1886)	Козалит		
10/[68]	16,3	27,2	56,5	(Cu, Ag) <sub>18</sub> Pb <sub>15</sub> (Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub> ) <sub>8</sub>	(a!) Баица Бихор, СРР (Frenzel, 1874)	Рецбаниит		
11/[37]	16,1	25,8	58,1	(Cu, Ag) <sub>18</sub> Pb <sub>15</sub> (Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub> ) <sub>8</sub>	(a!) Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (Чухров и др., 1961)	Висмутин		

Таблица VII (продолжение)

№ анализа	Содержание, мол. %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название	
	Cu <sub>2</sub> S+Ag <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	окончательное
Отношение Me <sup>+</sup> :Pb=3:2							
12/[124]	30,2	38,9	30,9	(Ag, Cu) <sub>6</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub> (-9,01% SiO <sub>2</sub> ; 1,87% FeS <sub>2</sub> ; 0,89% ZnS)	(б) Лорето, Мексика (Le Neve Foster, 1883—1884)	Свинцово-серебря- ный сульфобисму- тит	Бисмутодиафорит
Беррииты (см. текст)							
Б I	25,0	33,3	41,7	(Cu, Ag) <sub>8</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>22</sub>	Нордмаркен, Швеция (Nuffield, Har- gis, 1966)	Берриит	Берриит I
35	27,6	33,3	39,2	Cu <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(а) Тары-Экан (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971, № 20)	Фаза VIII	Берриит
36	28,4	32,2	39,4	Cu <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(б) Адрасман (там же, № 21)	» »	»
37	27,7	33,0	39,3	Cu <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(а) То же (№ 17)	» »	»
38	27,6	33,0	39,4	Cu <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(а) » » (№ 18)	» »	»
39	28,0	32,3	39,7	Cu <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(а) » » (№ 19)	» »	»
40	27,4	32,6	40,0	Cu <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	(а1) Каптар-Хана (там же, № 22)	» »	»
Б	26,6	33,3	40,0	(Cu, Ag) <sub>8</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Среднее из берриита I и берриита II		»
Б II	27,8	33,3	38,9	Cu <sub>7</sub> Ag <sub>3</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>14</sub> S <sub>32</sub>	(а) Ивигтут, Гренландия (Kagur-Møller, 1966)	Берриит	Берриит II
Отношение Me <sup>+</sup> :Pb=2:1							
13/[115]	31,7	35,1	33,2	(Cu, Ag) <sub>2</sub> PbBi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	(б) Комсток, Колорадо (Hillebrandt, 1883—1884)	Козалит	
14/[85]	27,0	22,8	50,2	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb(Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (-2,76% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,51% ZnS)	(б) Аляска, Колорадо (Koenig, 1885)	Аляскаит	
15/[76]	25,7	21,6	52,7	(Ag, Cu) <sub>2</sub> Pb(Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (-1,18% ZnS)	(б) То же (Koenig, 1881)	»	

16-B/[77]	23,6	26,1	50,4	$(Ag, Cu)_2Pb(Bi_2S_4)_2$	(a)	Серре Бонет, Боливия (Ahlfeld, 1926)	Аляскаит
17/[38]	19,8	19,8	58,3	$(Cu, Ag)_2PbBi_6S_{11}$ $(Cu, Ag)_{10}Pb_5(Bi_{14}S_{29})_2$ (-0,33% CuFeS <sub>2</sub> )	(б) или (a)	Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (Чухров и др., 1961)	Висмутин

Отношение Me<sup>+</sup>:Pb=4:1

41	31,6	15,4	53,0	$(Cu, Ag)_8Pb_2Bi_{14}S_{27}$	(a)	Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971, № 14)	Фаза VI
19	24,5	12,1	63,4	$(Ag, Cu)_4PbBi_{10}S_{18}$ (-3,13% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,45% ZnS; 0,44% FeAsS)	(a)	Серре Бонет, Боливия (Nuffield, 1954)	Смесь павонита с айкинитом (14,3%), висмутином (4,1%), халькопиритом (3,7%) и сфалеритом (0,45%)

Отношение Me<sup>+</sup>:Pb=5:1; 14:3

42	32,9	14,1	52,9	$(Cu, Ag)_{10}Pb_2Bi_{16}S_{31}$	(a)	Адрасман, Узб. ССР (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971, № 13)	Фаза VI
43	32,3	13,8	53,8	$(Cu, Ag)_{10}Pb_2Bi_{16}S_{31}$	(a)	Северо-Коунрадское месторождение, Каз. ССР (там же, № 15)	» »
18-Д	27,2	11,9	61,0	$(Cu, Ag)_{14}Pb_3(Bi_6S_{11})_5$ (-1,02% Bi; 0,44% CuFeS <sub>2</sub> )	(a)	Джида, РСФСР (аналитик О. А. Карпушина)	.

Отношение Me<sup>+</sup>:Pb=6

44	31,1	10,2	58,7	$(Ag, Cu)_6Pb(Bi_6S_{11})_2$	(a)	Каптар-Хана (Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971, № 11)	Фаза V
45	28,8	11,1	60,1	$(Ag, Cu)_6Pb(Bi_6S_{11})_2$	(б)	То же	» »

Отношение Me<sup>+</sup>:Pb < 1:1

20/[73]	8,5	36,9	54,6	$(Cu, Ag)_6Pb_{13}(Bi_{10}S_{19})_4$ после исключения автором 5% CaCO <sub>3</sub> и 4,44% CuFeS <sub>2</sub>	(a)	Баица Бихор, СРР (Frenzel, 1874)	Рецбаиит
21-C/[129]	11,3	58,7	30,0	$(Cu, Ag)_2Pb_8Bi_6S_{16} =$ $= (Cu, Ag)_2S \cdot 3 Pb_2Bi_2S_5$	(б)	Гоцеделчевско, НРБ (Запрянова, Христова, 1960)	Козалит

Таблица VII (окончание)

№ анализа	Содержание, мол. %			Формула и степень округления	Месторождение, литературный источник	Название		
	Cu <sub>2</sub> S+Ag <sub>2</sub> S	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			первоначальное	окончательное	
Отношение Me <sup>+</sup> :Pb < 1:1								
22/[118]	7,3	59,8	32,9	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>16</sub> (-5,27% Bi; 1,46% FeS <sub>2</sub> )	(a)	Окна де Фер, СРР (Koch, 1930)	Козалит	
23а	9,2	63,3	27,6	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>7</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>17</sub>	(a)	Алис Арм, Канада (Drummond et al., 1969)	Нейит	Нейит
23/[119]	10,4	56,7	32,9	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (0,41% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Окна де Фер, СРР (Loczka, 1926)	»	
24/[109]	6,3	59,6	34,4	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>9</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (1,42% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Мак-Елрой, Канада (Walker, 1921)	»	
25/[113]	6,3	66,4	27,3	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>23</sub> = = (Cu, Ag) <sub>2</sub> S · 2 Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub> (-7,71 Bi; 3,44% FeS <sub>2</sub> ; 1,41, % (Co, Ni) AsS; 1,04% FeAs <sub>3</sub> )	(a)	Кобальт, Канада (Walker, 1921)		
[26/122]	4,8	62,6	32,5	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>12</sub> Bi <sub>12</sub> S <sub>31</sub> = = (Cu, Ag) <sub>2</sub> S · 6 Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (-0,60% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Бергель, Швейцария (Hugi, 1931)	»	
27/[117]	5,4	61,5	33,4	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>11</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (-0,21% FeS <sub>2</sub> )	(a!!)	Букука, Восточное Забайкалье (Барабанов, 1957)	»	
28/[101]	4,5	57,3	38,2	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>15</sub> (Bi <sub>10</sub> S <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> = = (Cu, Ag) <sub>2</sub> S · 5 Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	(a)	Диэ Парк, США (Bankroft, 1910)	Козалит	
29/[128]	4,4	65,4	30,2	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>15</sub> (Bi <sub>6</sub> S <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> (-4,72% Bi; 6,56% FeAsS; 2,28% ZnS; 1,32% FeS)	(a)	Баица Бихор, СРР (Frenzel, 1874)	»	

30/[127]	3,1	65,8	31,1	$(\text{Cu, Ag})_2\text{Pb}_{13}(\text{Bi}_6\text{S}_{16})_2$ (a) (—6,56% FeAsS; 2,30% ZnS; 0,90% FeS)	То же	»
31/[123]	2,5	65,2	32,3	$(\text{Cu, Ag})_2\text{Pb}_{26}\text{Bi}_{26}\text{S}_{66} =$ $= (\text{Ag, Cu})_2\text{S} \cdot 13 \text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (a!!)	Югадзыра, МНР (Каленов, 1962)	Козалит
32/[145]	3,4	76,9	19,7	$(\text{Cu, Ag})_2\text{Pb}_{19}(\text{Bi}_9\text{S}_7)_5$ (a!!) (0,36% FeS <sub>2</sub> )	Окна де Фер, СРР (Loczka, 1926)	Гунгаррит

Анализы, при пересчете которых приходится допускать  $\text{Cu}^{2+}$

33-B/[107]	23,2	42,5	34,3	$(\text{Cu, Ag})_4^+\text{Cu}^{2+}\text{Pb}_5(\text{Bi}_2\text{S}_5)_4$ (a)	Аляска, Колорадо (Koenig, 1885)	Козалит
	22,2	33,3	44,4	(—1,50% CuFeS <sub>2</sub> )		
34/[132]	12,1	45,4	42,5	$(\text{Cu, Ag})_6^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Pb}_{10}(\text{Bi}_6(\text{S, Se}_{14})_3$ (a!!)	Баица Бихор, СРР Grasselly, 1948)	»
	17,6	29,4	52,9	(—3,75% FeS <sub>2</sub> )		

Таблица VIII

Результаты пересчета анализов природных сурьмяно-висмутовых сульфоселей, сурьмянистого висмутита и хоробетсуита

№ анализа	Формула и степень округления	Состав, мол. %			Месторождение, литературный источник	Название по первоисточнику
		MeS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
Кобеллиты (собственно) = сурьмянистые лиллианиты (XPb) <sub>3</sub> (Sb, Bi) <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , где X = Fe, Cu <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> , Bi						
33	(Pb, Ag) <sub>3</sub> (Sb <sub>0,4</sub> Bi <sub>1,6</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (a)	74,1	20,2	5,7	Чават, Узб. ССР (Малахов и др., 1968)	Лиллианит
1/[136]	Fe(Cu <sub>1,8</sub> Ag <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> Pb <sub>10</sub> Sb <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> (S, Se) <sub>24</sub> (a) или (Cu <sub>1,5</sub> Ag <sub>0,5</sub> ) <sub>2</sub> Pb <sub>5</sub> SbBi <sub>3</sub> (S, Se) <sub>12</sub> (a)	75,2	18,4	6,3		Иллиярви (Borgström, 1910)
2—5	Fe <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Pb <sub>14</sub> Bi <sub>2</sub> [(Sb <sub>0,9</sub> Bi <sub>1,1</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ] <sub>7</sub> S (a) или, если вычесть 5,42% CuFeS <sub>2</sub> , (Ag, Cu) <sub>4</sub> Pb <sub>16</sub> [(Sb, Bi) <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ] <sub>9</sub> (a!)	72,0	15,2	12,7	Урей, Колорадо (Н. F. Keller, Н. А Keller, 1885)	Кобеллит
6	Pb <sub>3</sub> SbBiS <sub>6</sub> (a!)	66,4	22,9	10,8	То же, см. ниже	»
7	Pb <sub>3</sub> SbBiS <sub>6</sub> (—2,80% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,81% FeS)(a!)	74,5	12,8	12,7	Не известно (Rammelsberg, 1875)	»
8-B	FePb <sub>5</sub> (Sb <sub>1,86</sub> Bi <sub>2,14</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>12</sub> (a!)	74,1	13,1	12,8	Хвена, Швеция (Flink, 1914)	»
	(—5,90% (Co, Fe)AsS)	74,1	13,8	12,0	То же (Rammelsberg, 1875)	»
9	FePb <sub>9</sub> Bi <sub>2</sub> (Sb <sub>3,60</sub> Bi <sub>4,40</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>25</sub> (a)	76,8	12,7	10,5	То же	»
Висмутовые буланжериты Pb <sub>5</sub> (Sb, Bi) <sub>4</sub> S <sub>11</sub>						
[10/[133]	Pb <sub>5</sub> (Bi, Sb) <sub>4</sub> (S, Se, Te) <sub>11</sub> (a!)	72,0	24,1	3,9	Болиден, Швеция (Ödman, 1941)	Селенистый козалит
	(—1,71% Bi; 1,26% Ag <sub>2</sub> S; 0,37% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,28% FeS)					
11	Pb <sub>5</sub> (Bi, Sb) <sub>4</sub> S <sub>11</sub> (a) (—1,63% Cu <sub>2</sub> S; 6,84% S)	71,7	22,8	5,5	Бинненталь, Швейцария (Graeser, 1963)	Гиссенит
12	Pb <sub>5</sub> (Sb, Bi) <sub>4</sub> S <sub>11</sub> (a!)	72,5	3,0	24,4	Р. Сох (Чвилева, Новороссова, 1965)	Буланжерит
13	Pb(Sb, Bi) <sub>4</sub> S <sub>11</sub> (a!)	72,8	2,9	24,3	То же	»
	(0,43% FeS <sub>2</sub> ; 0,30% ZnS)					

Сульфосоли состава  $Me_7(Bi, Sb)_6S_{16}$

34	$FePb_6Sb_2Bi_4S_{16}$	(a)	[70,0]	[20,0]	[10,0]	Корунка, ЧССР (Häber, Stresko, 1969)	Кобеллит
----	------------------------	-----	--------	--------	--------	--------------------------------------	----------

Сурьмяные козалиты  $Me_2(Bi, Sb)_2S_5$

36	$Pb_2(Sb_{0,86}Bi_{1,14})_2S_5$	(a!)	66,5	19,2	14,3	Восток-2, Приморье (Нечелустов, Мымрин, 1968)	»
9	$Pb_2(Sb_{0,67}Bi_{1,33})_2S_5$	(a)	64,9	22,3	12,8	См. выше	См. выше
2—5	$(Ag, Cu)_4Pb_{16}[(Sb_{0,67}Bi_{1,33})_2S_5]_9$	(a)	66,4	22,6	11,0	» »	» »

Сульфосоли с формулой  $Me_9(Bi, Sb)_{10}S_{24}$

35	$Pb_9Sb_9BiS_{24}$	(a!)	64,1	32,4	3,4	Караоба, Каз. ССР (Нечелустов и др., 1969)	Козалит
14	$Ag_2Pb_8(Bi, Sb)_{10}S_{24}$ (0,32% $FeS_2$ )	(a!)	63,6	30,1	6,2	Сохондо (Годовиков, Кочеткова, 1972)	Минерал Y

Висмутовые джемсониты  $FePb_4(Sb, Bi)_6S_{14}$  ( $Me_5(Sb, Bi)_6S_{14}$ )

37	$Pb_5Sb_2Bi_4S_{14}$ , точнее $(Pb, Fe, Cu)_5Sb_2Bi_4S_{14}$	(a!)	61,3	25,3	13,4	Спишско-Гемерское Рудногорье, ЧССР (Kurčik, Schneider, Varček, 1969)	Рецбаниит (?)
38	$FePb_4Sb_2Bi_2S_{14}$	(б—e)	60,3	12,7	27,0	То же	Bi-джемсонит
39	$FePb_4(Sb_{4,67}Bi_{1,33})_6S_{14}$	(a)	63,3	8,0	28,6	» »	»
40	$FePb_4(Sb_{5,33}Bi_{0,67})_6S_{14}$	(a)	63,7	4,2	32,1	» »	»
41	$FePb_4(Sb_{9,6}Bi_{0,4})_6S_{14}$	(a)	63,6	2,3	34,0	» »	»

Сульфосоли с формулой  $Me_3(Sb, Bi)_4S_9$

42	$Pb_3SbBi_3S_9$ (—2,40% $CuFeS_2$ ; 2,36% Bi; 1,31% $FeS_2$ )	(a!)	59,6	31,1	9,2	Устарасай, Узб. ССР (Назирова, 1968)	Козалит
43	$Cu_2Pb_8[(SbBi_3)_4S_9]_3$	(a)	59,5	30,2	10,3	Спишско-Гемерское Рудногорье, ЧССР (Kurčik, Schneider, Varček, 1969)	Рецбаниит
44	$Cu_2Pb_8[(Sb_{2,28}Bi_{1,72})_4S_9]_3$	(a)	59,4	17,8	22,8	То же	»

Таблица VIII (окончание)

№ анализа	Формула и степень округления	Состав, мол. %			Месторождение, литературный источник	Название по первоисточнику	
		MeS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
Висмутовые тинтинаниты Pb <sub>5</sub> (Bi, Sb) <sub>8</sub> S <sub>17</sub>							
15/[88]	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>0,5</sub> Bi <sub>7,5</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	(a)	55,6	40,0	4,4	Нее, Монтана, США (Shannon, 1920 <sub>1</sub> )	Бисмутоплагионит
16-B	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>1,6</sub> Bi <sub>6,4</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	(a!!)	57,1	33,3	9,6	Устарасай, Узб. ССР (Годовиков, Кочеткова, Колонин, Богданова, 1971)	Висмутовый джемсонит
17-Д	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>2,2</sub> Bi <sub>5,8</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub> (—3,38% Bi; 2,20% CuFeS <sub>2</sub> ; 0,63% BiTeS; 0,34% FeS)	(a)	57,5	30,7	11,8	То же	»
18	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>2,4</sub> Bi <sub>5,6</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	(a)	55,6	31,0	13,4	Хвена, Швеция (Harris et al., 1968)	Висмутовый тинтинанит
19	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>3,8</sub> Bi <sub>4,4</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub> (—3,14% Bi; 1,08% FeS)	(a)	57,5	25,4	17,1	Сохондо, РСФСР (Годовиков, Кочеткова, 1972)	Висмутовый джемсонит
20	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>17</sub>	(e)	55,5	22,2	22,3	Релей, США (Harris et al., 1968)	Кобеллит
21	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>4,4</sub> Bi <sub>3,6</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub> (—8,05% Bi; 1,77% FeS; 0,86% CuFeS <sub>2</sub> )	(a)	56,2	19,4	24,5	Устарасай, Узб. ССР (Сахарова, 1955)	Висмутовый джемсонит
22	Pb <sub>5</sub> (Sb <sub>4,4</sub> Bi <sub>3,6</sub> ) <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	(e)	55,6	19,2	25,2	Россланд, Канада (Harris et al., 1968)	Кобеллит
Сурьмяный галенобисмутит Pb(Sb, Bi) <sub>2</sub> S <sub>4</sub>							
23	Pb(Sb <sub>1,33</sub> Bi <sub>0,67</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (—45,5% SiO <sub>2</sub> ; 6,18% S; 2,3% BaSO <sub>4</sub> ; 2,30 Ag <sub>2</sub> S; 0,54% CuFeS <sub>2</sub> )	(a)	49,4	16,1	34,5	Гранадина, Перу (Raimondi, 1878)	Кобеллит
Висмутовые цинкениды Pb <sub>6</sub> (Bi, Sb) <sub>14</sub> S <sub>27</sub>							
24/[84]	Pb <sub>6</sub> (Sb <sub>0,87</sub> Bi <sub>13,13</sub> ) <sub>14</sub> S <sub>27</sub>	(a!!)	45,4	50,4	4,2	Кварцбург, США (Shannon, Short, 1927)	Галенобисмутит
25/[74]	Pb <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub> Bi <sub>12</sub> S <sub>27</sub> (—9,05% Bi; 0,87% FeS)	(a!)	46,5	45,8	7,7	Устарасай, Узб. ССР (Сахарова, 1955)	Минерал типа рещбаниита

Устараситы  $Pb(Bi, Sb)_6S_{10}$

45	$Pb_6(Sb_{2,33}Bi_{11,67})_{14}S_{27}$	(a!!)	45,9	44,8	9,3	То же (Назирова, 1968)	Галенобисмутит
----	----------------------------------------	-------	------	------	-----	------------------------	----------------

Сульфосоли с формулой  $Me_3(Bi, Sb)_8S_{15}$

46	$Cu_2Pb_2(Sb_{0,57}Bi_{7,43})_8S_{15}$	(a)	43,1	52,7	4,3	Спишско-Гемерское Рудногорье, (Курџик, Schneider, Varček, 1969)	ЧССР   Айкинит
----	----------------------------------------	-----	------	------	-----	-----------------------------------------------------------------	----------------

Устараситы  $Pb(Bi, Sb)_6S_{10}$

26-B/[61]	$Pb(Bi, Sb)_6S_{10}$ (—5,91% Bi; 2,65% $CuFeS_2$ ; 1,05% $FeS_2$ ; 0,35% $FeAsS$ )	(б)	26,9	69,3	3,8	Устарасай, Узб. ССР (Сахарова, 1955)	Устарасит
27-C/[60]	$Pb(Bi, Sb)_6S_{10}$ (—4,66% Bi; 0,86 $FeS_2$ ; 0,53 $FeS$ )	(a)	24,4	69,8	5,8	То же	»

Сурьмянистые висмутины и хоробетситы

28/[26]	$(Bi, Sb)_2S_3$ (—3,89% $PbS$ ; 0,60% $FeS_2$ )	(a)	7,9	87,3	4,8	То же	Висмутин
29/[23]	$(Bi, Sb)_2S_3$	(a)	—	92,6	7,4	Тасна, Боливия (Peacock, 1933)	»
30/[33]	$(Bi, Sb)_2S_3$	(б)	—	83,4	16,6	Никозари, Мексика (Koenig, 1912)	»
31	$(Bi, Sb)_2S_3$	(a!!)	—	60,7	39,3	Хоробетсу, Япония (Hayase, 1955)	Хоробетсит
32	$(Sb, Bi)_2S_3$	(a!!)	—	44,7	55,3	То же	»

Таблица IX

## Результаты пересчета висмутовых сульфосолей, содержащих железо

№ анализа	Формула		Месторождение, литературный источник	Название по первоисточнику
	по анализу	округленная (и степень округления)		
28/31	$Cu_{2,00}Fe_{2,00}Bi_{11,92}S_{20,74}$	$Cu_2Fe_2(Bi_4S_7)_3$ (a!!)	Корнуолл, Англия (Warrington, 1845)	Висмутин
2/34*	$Cu_{3,84}Fe_{1,04}Bi_{10,21}S_{18,60}$	$Cu_4FeBi_{10}S_{18}$ (a)	Окна де Фер, СРР (Grasselly, 1948)	»
73/108	$Fe_{1,00}Pb_{1,88}Bi_{2,05}S_{6,06}$	$FePb_2Bi_2S_6$ (a!!)	Нордмаркен, Швеция (Lundström, 1874—1875)	Козалит
107/137	$Fe_{3,84}Pb_{4,34}Bi_{2,23}S_{11,52}$	$Fe_4Pb_4Bi_2S_{11}$ (б)	Ильинское месторождение, РСФСР (Еникеева, 1959)	Лиллианит

Автор отмечает неоднородность материала и примеси значительных количеств эмплектита, самородного висмута и теллурида висмута.

Таблица X

## Результаты пересчета анализов сульфосолей, описанных как блеклые руды

№ анализа	Название по первоисточнику, литературный источник	Месторождение	Формула и степень округления
144	Теннантит (Macivor, 1874)	Бинненталь, Швейцария	$(Cu, Ag)_6As_2S_8$ (энаргит) (a!!)
145	То же (Kenngot, 1856—1857)	То же	$(Cu, Ag)_6As_2S_8$ (энаргит) (a!!)
146	Тетраэдрит (Bouška, Čech, 1956)	Короужне, ЧССР	$Cu_2Pb_2Sb_2S_8$ (бурнонит) (б)
147	Блеклая руда (Нестерова, 1960)	Алгачинское, Восточное Забайкалье	$Cu_4Sb_2S_7$ (a!!) (—7,84% FeS; 2,35% ZnS; 10,00% PbS)
148	Тетраэдрит (Babanek, 1885)	Пршибрам, ЧССР	$(Ag, Cu)_4Sb_2S_7$ (a) (—7,89% CuFeS <sub>2</sub> ; 2,98% ZnS; 12,47% PbS)
149	То же (Doelter, Leitmeier, 1926, стр. 174, № 6)	Алтар, Чили	$Cu_2^+Cu_8^{2+}(Sb_3As)_4S_{15}$ (a!!) (—4,04% CuFeS <sub>2</sub> ; 10,82% ZnS)
150	То же (Svanberg, 1847)	Гердсион, Швеция	$(Cu, Ag)_2^+Cu_8^{2+}Sb_4S_{15}$ (a) (—5,98% CuFeS <sub>2</sub> ; 9,64% ZnS)
151	То же (Doelter, Leitmeier, 1926, стр. 175, № 18)	Нью Джерси, США	$Cu_{18}Sb_4S_{15}$ (a) (—18,72% CuFeS <sub>2</sub> ; 1,64% ZnS)
152	То же (Mallet, 1884)	Грейт Истерн, Колорадо, США	$Cu_2^+Cu_5^{2+}(Sb_3S_6)_2$ (a!!) —4,53% CuFeS <sub>2</sub> ; 10,64% ZnS)
153	Теннантит (Магакьян, 1952)	Кавказ	$Cu_4(As, Sb)_2S_5$ (a) (—1,76% CuFeS <sub>2</sub> ; 6,54% ZnS)
154	То же (Genth, 1853)	Макайн, Северная Каролина, США	$(Cu, Ag)_4AsSbS_5$ (a) (—1,42% Fe; 2,53% Zn—вторичные продукты)

Таблица X (окончание)

№ анализа	Название по первоисточнику, литературный источник	Месторождение	Формула и степень округления
155	Тетраэдрит (Kinoshita, Takimoto, 1944)	Кутосан, Хоккайдо, Япония	$\text{Cu}_6\text{Sb}_3\text{AsS}_9$ (Sb-синнерит) (a) (—0,67% CuFeS <sub>2</sub> ; 3,51% FeS; 4,07% ZnS)
156	Теннантит (Waltershausen, 1855)	Бинненталь, Швейцария	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ (синнерит) (a) (—0,82% Fe; 2,75% Pb)
157	Фурнетит (Mène, 1860)	Ардиллатс, Рона, Франция	$\text{Cu}_6(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_9$ (Sb-синнерит) (a) (—1,57% Cu; 3,00% Fe; 13,85% PbS)
158-С	Теннантит (Doelter, Leitmeier, 1926, стр. 189, № 15)	Сан Педро, Чили	$\text{Cu}_6(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_9$ (Sb:As=3:7) (Sb-синнерит) (a) (—2,00% Fe)
159-В	Тетраэдрит (Пилипенко, 1915)	Западный Алтай	$(\text{Cu}, \text{Ag})_4^+\text{Cu}_4^{2+}(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_9$ (Sb:As=2:1) (a) (—7,69% FeS <sub>2</sub> ; 6,87% ZnS; 0,31% PbS)
160-В	То же (Doelter, Leitmeier, 1926, стр. 182, № 19)	Фортуна, Чили	$\text{Cu}_2^+(\text{Cu}, \text{Hg})_5^{2+}(\text{Sb}_2\text{S}_6)_2$ (a)

Таблица XI

## Результаты пересчета анализов сульфосолей, содержащих марганец

Формула, название по первоисточнику	Месторождение, степень округления анализа при пересчете	Литературный источник
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Sb}_2\text{S}_4$ ; Fe:Mn > 20:1; бертьерит	Марке ди Рави	(a) Fornaseri, 1941
	Бая Сприе, СРР	(a) Krenner, 1928
	Зопхито, СССР	(a) Романова, 1957
	» »	(b) Сахарова, 1959 (ан. 2)
$\text{MnFe}_3(\text{Sb}_2\text{S}_4)_4$ ; Fe:Mn ≈ 3:1; бертьерит	Браунсдорф, ГДР	(b) Rammelsberg, 1860 (D. L., № 11, 587)
	Сан Антонио, США	(b) Rammelsberg, 1875 (D. L., № 18, 588)
$\text{MnFe}_2(\text{Sb}_2\text{S}_4)_3$ ; Fe:Mn = 2:1; марганецсодержащий бертьерит $(\text{Cu}^{2+}, \text{Ag})_3(\text{Mn}, \text{Fe})_6\text{Pb}_4(\text{Sb}_2\text{S}_6)_4$ или точнее	Тырныауз, Северный Кавказ	Свешникова, Ракчеев, 1969
	$\text{Cu}_2^+\text{Ag}_4\text{Mn}_9\text{Fe}_3\text{Pb}_8(\text{Sb}_2\text{S}_6)_8$ ; [дюрофельдит]*	Ирисмачай, Перу
$\text{Cu}_2\text{MnPb}_2\text{Sb}_2\text{S}_7$ ; бурнонит	Капник, СРР	(b—c) Tschermak, 1866 (D. L., № 31, 471)
$\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ ; [самсонит]	Андреасберг, ГДР	(a!) Fraatz, 1910 (D. L., № 1, 287)

\* В квадратных скобках — названия малодостоверных минеральных видов.

Таблица XII

## Различные варианты формул однометалльных\* сульфоселей меди

Ради- калы	Варианты формул при разных валентностях катиона			
	Me <sup>+</sup> , X <sup>3+</sup>	Me <sup>2+</sup> , X <sup>3+</sup>	Me <sup>+</sup> , Me <sup>2+</sup> , X <sup>3+</sup>	Me <sup>+</sup> , X <sup>5+</sup>
X <sub>2</sub> S <sub>20</sub> X <sub>2</sub> S <sub>12</sub>			(Ag, Cu) <sub>32</sub> <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup> Sb <sub>2</sub> S <sub>20</sub> Ag <sub>15</sub> Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> S <sub>12</sub> Cu <sub>7</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>12</sub> (a!!)**	
X <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	(Ag, Cu) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> **** (Cu, Ag) <sub>16</sub> (As, Sb) <sub>2</sub> S <sub>11</sub>  (Cu, Ag) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>			
X <sub>2</sub> S <sub>10</sub>	(Ag, Cu) <sub>14</sub> (As, Sb) <sub>2</sub> S <sub>10</sub>  (Ag, Cu) <sub>14</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>10</sub>		Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>6</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>10</sub>	
X <sub>4</sub> S <sub>19</sub>			Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>12</sub> <sup>2+</sup> As <sub>4</sub> <sup>3+</sup> S <sub>19</sub> Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>12</sub> <sup>2+</sup> (As, Sb) <sub>4</sub> <sup>3+</sup> S <sub>19</sub>	
X <sub>2</sub> S <sub>9</sub>			Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>5</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>9</sub> Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>5</sub> <sup>2+</sup> (As, Sb) <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>9</sub>	
X <sub>2</sub> S <sub>8</sub>		Cu <sub>5</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>8</sub>	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>4</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (As, Sb) <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S	Cu <sub>6</sub> <sup>+</sup> As <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>8</sub> Cu <sub>6</sub> <sup>+</sup> (As, Sb) <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>8</sub>
X <sub>2</sub> S <sub>7</sub>			Cu <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> As <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>7</sub> или Cu <sub>6</sub> <sup>+</sup> As <sup>3+</sup> As <sup>5+</sup> S <sub>7</sub>	
X <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	Cu <sub>6</sub> <sup>+</sup> (Sb, As) <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>6</sub>  Cu <sub>6</sub> <sup>+</sup> Bi <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>6</sub>			
X <sub>4</sub> S <sub>11</sub>	Cu <sub>10</sub> <sup>+</sup> (Sb, As) <sub>4</sub> S <sub>11</sub>			
X <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Cu <sub>4</sub> <sup>+</sup> (As, Sb) <sub>2</sub> <sup>3+</sup> S <sub>5</sub>			

(Me) и полуметалла (X)		Название минерала по первоисточнику	Литературный источник
Me <sup>+</sup> , Me <sup>2+</sup> , X <sup>5+</sup>	Me <sup>2+</sup> , X <sup>5+</sup>		
		Полибазит » [Регнолит]***	Еникеев, Сквалецкая, 1958 Frondel, 1963 (D. L., № 1с; 218)
		Пирсеит Полибазит »	(D. L., № 1—6; 274) (D. L., № 1—3, 6, 8, 10—12; 270); Frondel, 1963 (D. L., № 5, 7; 270)
$\text{Cu}_6^+ \text{Cu}_2^{2+} \text{As}_2^{5+} \text{S}_{10}$		Энарцит Полибазит »	(D. L., № 5, 7; 122) (D. L., № 9; 270); Staples, Warren, 1946; Card, 1920 (D. L., № 4; 270)
$\text{Cu}_{10}^+ \text{Cu}_4^{2+} \text{As}_4^{5+} \text{S}_{19}$ $\text{Cu}_{10}^+ \text{Cu}_4^{2+} (\text{As}, \text{Sb})_4 \text{S}_{19}$		Энарцит »	(D. L., № 30; 124) (D. L., № 26; 124)
$\text{Cu}_6^+ \text{Cu}^{2+} \text{As}_2^{5+} \text{S}_9$ $\text{Cu}_6^+ \text{Cu}^{2+} (\text{As}, \text{Sb})_2^{5+} \text{S}_9$	$\text{Cu}_4^{2+} \text{As}_2^{5+} \text{S}_9^{**}$	» » [Регнолит]	(D. L., 28, 29; 124) (D. L., № 1, 4, 24, 25, 27, 31; 122—124) (D. L., № 16; 218)
$\text{Cu}_4^+ \text{Cu}^{2+} \text{As}_2^{5+} \text{S}_8$ $\text{Cu}_4^+ \text{Cu}^{2+} \text{As}_2^{5+} \text{S}_8$		Энарцит [Регнолит] Энарцит » Фаматинит Люционит	(D. L., № 12; 122) (D. L., № 1; 218) (D. L., № 5, 6, 8, 9, 11, 14, 18, 20, 22, 23, 33, 36, 122—124); Магакьян, 1952; Эфендиев, 1957); Sunagava, 1953 (D. L., № 2, 3, 10, 13, 15, 16, 32, 122—124); Исаенко, 1960; Manasse, 1919 (D. L., № 1—4, 5в, 6; 130); Терзиев, 1966; Ahlfeld, Munos, Reyes, 1938 Gaines, 1957; Minato et al., 1954
		Фаматинит	(D. L., № 7; 130)
		[Стилотипит] Виттихенит	Stevanovic, 1903 (D. L., № 3; 219) (D. L., № 2, 3, 5а, 6а, 7, 8, 9; 138); Lindgren, 1935; Springer, Demirsoy, 1969 (1—3)
		[Стилотипит]	(D. L., № 4; 219)
		Энарцит	(D. L., № 34; 124)

Таблица XII (окончание)

Ради- калы	Варианты формул при разных валентностях катиона			
	Me <sup>+</sup> , X <sup>3+</sup>	Me <sup>2+</sup> , X <sup>3+</sup>	Me <sup>+</sup> , Me <sup>2+</sup> , X <sup>3+</sup>	Me <sup>+</sup> , X <sup>5+</sup>
X <sub>6</sub> S <sub>14</sub>	Cu <sub>10</sub> <sup>+</sup> As <sub>6</sub> <sup>3+</sup> S <sub>14</sub>			
X <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	Cu <sub>8</sub> <sup>+</sup> As <sub>4</sub> <sup>3+</sup> S <sub>9</sub>			
X <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Sb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>			
	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>			
X <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Sb <sub>4</sub> S <sub>7</sub>			
	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Bi <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	Cu <sup>2+</sup> Bi <sub>4</sub> S <sub>7</sub>		

\* В таблице приведены не только формулы медных сульфосолей, в которых медь может выступать представлялось целесообразным.

\*\* Эти формулы получены при пересчете анализов, исключенных первоначально из рассмотрения из-за

\*\*\* В квадратных скобках — названия «недостовверных» и «сомнительных» минералов.

\*\*\*\* Ag и Cu, так же как и полуметаллы в смешанных сульфосолях, объединены вместе как изоморфные

Таблица XIII

Одновалентная и двухвалентная медь в некоторых многометалльных сложных сульфосолях

№ пп	Радикал	Формула, категория округления, название по первоисточнику	Литературный источник
1	X <sub>2</sub> S <sub>12</sub>	Cu <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>4</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>12</sub>	(a); эпигенит (D. L., стр. 172)
2	X <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	(б); энаргит (D. L., № 19; 123)
3	X <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	Cu <sub>2</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>6</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	(б); эмплектит (D. L., № 3; 431)
4	X <sub>10</sub> S <sub>27</sub>	Cu <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Pb <sub>8</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>27</sub>	(a!); козалиит Koch, 1948 (см. № 57/[120], табл. V)
5	X <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	(Cu, Ag) <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup> Pb <sub>5</sub> (Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ;	козалиит Koenig, 1885 (см. № 33-B, табл. VII)
6	X <sub>6</sub> S <sub>14</sub>	Cu <sub>6</sub> <sup>+</sup> Cu <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Pb <sub>10</sub> (Bi <sub>6</sub> (S, Se) <sub>14</sub> ) <sub>3</sub> ;	селенистый козалиит Grassely, 1948 (см. № 34, табл. VII)

(Me) и полуметалла (X)		Название минерала по первоисточнику	Литературный источник
Me <sup>+</sup> , Me <sup>2+</sup> , X <sup>5+</sup>	Me <sup>2+</sup> , X <sup>5+</sup>		
		Синнерит	Магито, Nowacki, 1964
		»	Там же
		Халькостибит	(D. L., № 1,2,4—7; 132); Penfield, Frenzel, 1897
		Эмплектит	(D. L., 1,2,5,6а,7,8,9; 134); Springer, Demirsoy, 1969(№ 1:3); Бородаев, Мозгова, Свешникова, 1971 (№ 23)
		Халькостибит	(D. L., № 3; 132)
		[Догначкаит]	(D. L., стр. 136)
		Медно-висмутосурьмяная руда	(D. L., стр. 137)

в виде катионов разной валентности, но и формулы медно-серебряных сульфосолей, привлечение которых чрезмерно высокого против стехиометрического содержания серы.

лишь для удобства написания формул.

Таблица XIV

Сульфосоли Pb, Hg и Ag, при пересчете анализов которых приходится допускать пятивалентное состояние полуметалла

№ пп	«Радикал»	Формула, категория округления, название по первоисточнику	Избыток серы (в %), если принять полуметалл трехвалентным	Литературный источник
1	X <sub>2</sub> S <sub>19</sub>	Ag <sub>28</sub> As <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>19</sub> (a!); полибазит	1,28	Frondel, 1963
2	X <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	Pb <sub>8</sub> As <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>11</sub> (a!); иорданит	1,65	(D. L., № 10, 425)
3	X <sub>2</sub> S <sub>10</sub>	Pb <sub>5</sub> As <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>10</sub> (б); иорданит	1,52	Kawai, 1925
4	X <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	Pb <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>8</sub> (а); буланжерит, (эпибуланжерит)	4,59 2,88	(D. L., № 41, 445) (D. L., № 42, 445)
5	X <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	(Ag, Cu) <sub>2</sub> <sup>+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> (Sb <sub>2</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> * (б); андорит, Ag:Cu≈5:1	10,05	(D. L., № 3, 293)
6		Pb(Sb, Bi) <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>6</sub> (б); кобеллит, Sb:Bi≈2:1	6,27	Raimondi, 1878
7	X <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	Hg <sup>2+</sup> Sb <sub>2</sub> <sup>3+</sup> Sb <sub>2</sub> <sup>5+</sup> S <sub>9</sub> (а); ливингстонит	4,20	Niizeki, Buerger, 1957 <sub>1</sub>
8	X <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	Hg <sup>2+</sup> Sb <sub>5</sub> <sup>3+</sup> Sb <sup>5+</sup> S <sub>11</sub> (а); ливингстонит	5,04	(D. L., № 1, 372)

\* Этот минерал помещен в данную таблицу, поскольку медь в нем находится в резко подчиненном количестве по сравнению с серебром и даже двухвалентное ее состояние не может объяснить столь большого избытка серы, если анализ пересчитывать из предпосылки, что вся сурьма трехвалентна.

Таблица XV

Соотношения между различными двухвалентными катионами в сульфосолях

Отношение Me <sup>2+</sup> :Pb	Формулы, в которые входят только двухвалентные катионы	Формулы, в которые входят двух- и одновалентные катионы
3:1		$Cu_2^+Cu_6^{2+}Fe_2(Bi_2S_6)_3$ эмплектит; A-158 (D. L., № 3, 341)
7:4		$Cu_2^{2+}Ag_4Mn_9Fe_3Pb_8(Sb_2S_6)_8$ [дюрфельдит]; A-35 (Raimondi, 1878)
4:3	$Tl_4^{2+}Pb_3(As_2S_4)_7$ хатчинсонит*; A-62, 61a ** (Takéuchi et al., 1965)	$Cu_4^+Cu_4^{2+}Fe_3As_3S_{12}$ эпигенит; A-140 (Petersen, 1869)
1:1	$Fe_4Pb_4Bi_2S_{11}$ лиллианит; A-107 (Ени-кеева, 1959) $Cu_3^{2+}Pb_3Bi_2S_9$ (?) айкинит; A-126 (Chapman, 1847)	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Fe_2As_2S_8$ энаргит; A-109 (D. L., № 19, 123) $Cu_8^+Fe_3Pb_5(Sb_2S_{10})_2$ [ричмондит]; A-37 (D. L., стр. 482)
3:5	$Fe_3Pb_5(Sb_2S_5)_4$ джемсонит; A-180 (Matherny, 1956)	
1:2	$Fe_2Pb_4(Sb_2S_5)_3$ джемсонит; A-170 (Genth, 1879—1880) $FePb_2Bi_2S_6$ козалил; A-73 (Lundström, 1874—1875) $MnFe_2(Sb_2S_4)_3$ марганецсодержащий бертьерит (Свешникова, Ракчеев, 1969)	$Cu_2^+MnPb_2Sb_2S_7$ бурнонит; A-152 (Tschermak, 1866)
1:3	$FePb_3(Sb_2S_5)_2$ джемсонит; A-172 (Shannon, 1925); A-173 (Schaffgotsch, 1836); A-177 (Novarese, 1902); A-178 (Pichler, 1877) $MnFe_3(Sb_2S_4)_4$ бертьерит; A-301, 302 (Rammelsberg, 1860, 1875)	
2:7	$Fe_2Pb_7Sb_{10}S_{26}$ джемсонит; A-184 (D. L., № 3, 434)	
1:4	$Fe_2Pb_8(Sb_2S_5)_5$ джемсонит; A-174, 175 (Zincken, Rammelsberg, 1849) $FePb_4Sb_6S_{14}$ джемсонит; A-185, 191 (D. L., № 1, 2, 434); A-186 (Wait, 1880); A-187, 192 (D. L., № 17, 18, 435); A-9 (Kupčik, Schneider, Varček, 1969); A-188 (Schaller, 1914); A-189 (D. L., № 11, 435) $FePb_4(Sb, Bi)_6S_{14}$ висмутовый джемсонит; A-38-41 (Kupčik, Schneider, Varček, 1969) $FePb_4Sb_4S_{11}$ буланжерит; A-47 (Helmhacker, 1875) $Cu^{2+}Pb_4Bi_4S_{11}$ козалил; A-70 (Tokady, Vavrinecz, 1935)	$Cu_4^+Cu_2^{2+}Pb_8Bi_{10}S_{27}$ козалил; A-88 (Koch, 1948) $(Cu, Ag)_2^+FePb_4Bi_2S_9$ беергерит; D-111 (Koenig, 1885) $(Cu, Ag)_4^+Fe_4Pb_{16}[(Sb, Bi)_2S_5]_{11}$ джемсонит; A-171 (Raimondi, 1878) $Cu_2^+FePb_4(Bi_3S_{15})_2$ чивиятит; A-35 (Rammelsberg, 1853)
1:5	$FePb_5[(Bi, Sb)_2S_6]_2$ кобеллит; B-16 (Rammelsberg, 1875)	$Cu_6^+Cu_2^{2+}Pb_{10}(Bi_6(S, Se)_{14})_3$ селенистый козалил; A-68 (Grasselly, 1948) $(Cu, Ag)_4^+Cu^{2+}Pb_5(Bi_2S_5)_4$ козалил; B-76 (Koenig, 1885)
1:6	$FePb_6Bi_4Sb_2S_{16}$ кобеллит; A-34 (Haber, Stresko, 1969)	$(Cu, Ag)_2^+FePb_6(Sb_2S_5)_4$ джемсонит; A-181 (Stelzner, 1873)

Таблица XV (окончание)

Отношение Me <sup>2+</sup> :Pb	Формулы, в которые входят только двухвалентные катионы	Формулы, в которые входят двух- и одновалентные катионы
2:9	Fe <sub>2</sub> Pb <sub>9</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>23</sub> (?) семсейит; А-36 (Koch, 1957)	
1:9	FePb <sub>9</sub> (Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> джемсонит; А-176 (Zerharovich, 1867)	
1:10		(Cu, Ag) <sub>2</sub> <sup>+</sup> FePb <sub>10</sub> ((Bi, Sb) <sub>2</sub> (S, Se) <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> селенистый лиллианит; А-15 (Borgström, 1910)
1:13		Cu <sub>4</sub> <sup>+</sup> FePb <sub>13</sub> [(Sb, As) <sub>6</sub> S <sub>17</sub> ] <sub>2</sub> джемсонит; Д-194 (Покровский, 1941 <sub>2</sub> )

\* Названия сульфоселей даны по первоисточнику.

\*\* Номер анализа и ссылка.

Таблица XVI

Кристаллохимические данные для некоторых природных сульфидов и сульфосолей  
(Nowacki, 1969, с необходимыми дополнениями и изменениями)\*

Название	Номер по Хею (Heu, 1962) и (или) литературный источник	Валовая формула	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	Z	Простран- ственная груп- па	Полная расшифров- ка структу- ры	$\Phi^{2*}$	Структур- ный тип <sup>3*</sup>
I. Простые сульфиды											
Антимонит	3.7.9. (Ščavničar, 1960)	$Sb_2S_3$	11,25	11,33	3,84		4	$Pbnm$	+	1,5	V.a <sub>2</sub>
Аурипигмент	3.7.3 (Morimoto, 1954)	$As_2S_3$	11,46	9,57	4,22	90°30'	4	$P2_1/n$	+	1,5	V.a <sub>3</sub>
Висмутин	3.7.11 (Nowacki, 1969)	$Bi_2S_3$	11,15	11,29	3,98		4	$Pbnm$	+		
Галенит	3.6.3	$PbS$	5,94				4	$Fm3m$	+		
Гетчеллит	П. 216 <sup>4*</sup> (Weissberg, 1965)	$AsSbS_3$	11,85	8,99	10,16	116 27	8	$P2_1/a$			
Гуанахуатит	3.7.13а (Годовиков, 1962; Годовиков, Кляхин, 1966)	$Bi_2Se_3$	4,15		28,8			$R3m$			
Икунолит	3.7.13б	$Bi_4(S, Se)_3$	4,15		39,19		1 ромб.	$R\bar{3}m$			
Лайтакариит	3.7.13с	$Bi_4(Se, S)_3$	4,23		39,93		1 ромб.	$R\bar{3}m$			
Реальгар	3.7.2 (Ito et al., 1952)	$As_4S_4$	9,27	13,50	6,56	106 37	4	$P2_1/n$	+		
Хоробетсуит	3.7.23	$(Bi, Sb)_2S_3$	11,23	11,27	3,91		4	$Pbnm$	+		
II. Мышьяковые сульфосоли											
Баумгауэрит-I	5.6.3 (Nowacki, 1969; Engel, Nowa- cki, 1969)	$Ag_{0,6}Pb_{11,6}As_{15,7}S_{36}$	22,80	8,36	7,89	$\alpha=90\ 03$ $\beta=97\ 16$ $\gamma=89\ 55$	1	$P1$	+	2,2 <sub>5</sub>	III.a <sub>1</sub>
Баумгауэрит-II	Rösch, Hellner, 1959	$Ag_{0,6}Pb_{11,6}As_{15,7}S_{36}$	$2 \times$ $\times 22,75_5$	8,30 <sub>5</sub>	7,90 <sub>2</sub>	$\alpha=\gamma=90$ $\beta=97\ 30$	1	$P\bar{1}$			

Баумгауэрит (Z)	(Le Bihan, 1961 <sub>1</sub> , 1962)	Pb <sub>10</sub> As <sub>18</sub> S <sub>36</sub>	22,78	8,33	7,90	$\begin{cases} \alpha=\gamma=90 \\ \beta=97\ 24 \end{cases}$	1	$P\bar{1}$	+	2,0	
Биннит (теннантит)	5.1.1; 5.2.19 (Wuensch et al., 1966; Pauling, Neuman, 1934)	(Cu, Fe, Ag) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	10,232				2	$\bar{1}43m$	+	3,2 <sub>5</sub>	I.c <sub>1</sub>
Валлисит	Nowacki, 1964; Nowacki, Burri, et al., 1967; Takéuchi et al., 1968	CuTlPbAs <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	8,98 <sub>3</sub>	7,76 <sub>1</sub>	7,98 <sub>0</sub>	$\begin{cases} \alpha=65\ 33 \\ \beta=65\ 30 \\ \gamma=73\ 55 \end{cases}$	2	$P\bar{1}$	+	2,5	III.a <sub>1</sub>
Виннит	5.6.17a (Jambor, 1967)	Pb <sub>2</sub> (Sb, As) <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (Sb:As=5:3)	8,44	26,2	7,9		8	$P2_1cn,$ $Pmcn$		2,5	
Врбаит	5.5.2 (Frondel, 1941; Caye et al., 1967; Nowacki, 1968, 1969)	Tl <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> As <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>20</sub>	13,35	23,32	11,23		4	$Cmca$	+	2,0	
Гатчит	5.6.10 (Nowacki, Kunz, 1961; Nowacki et al., 1961; Berry, 1966; Nowacki, Burri et al., 1967; Marumo, Nowacki, 1967 <sub>3</sub> ; Nowacki, 1967 <sub>2</sub> ; Nowacki, 1968)	AgTlPbAs <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	9,22	7,84	8,06	$\begin{cases} \alpha=66\ 25 \\ \beta=65\ 17 \\ \gamma=74\ 54 \end{cases}$	2	$P\bar{1}$	+	2,5	III.a <sub>1</sub>
Геокронит	5.6.25 (Jambor, 1967; Roland, 1968 <sub>1</sub> )	Pb <sub>5</sub> (As, Sb) <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Pb <sub>28-x</sub> (As, Sb) <sub>12</sub> S <sub>46-x</sub> (0,8 < x < 1,4)	9,0	31,9	8,5	118 00	6	$2P_1/m$		4,0	
Герстлейт	5.0.1	(Na, Li) <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub> S <sub>17</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5,6	22—23	4,9	97		$mk1 (?)$		1,7	
Грейтонит	5.6.9 (Rösch, 1963; Nowacki, Engel et al., 1967; Burkart-Baumann et al., 1968; Roland, 1968 <sub>1</sub> ; Ribar, Nowacki, 1969)	Pb <sub>9</sub> As <sub>4</sub> S <sub>15</sub>	17,758		7,807		1 ромб.	$R3m$	+	3,75	I.c <sub>1</sub>

Таблица XVI (продолжение)

Название	Номер по Хью (Hew, 1962) и (или) литературный источник	Валовая формула	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	Z	Пространственная группа	Полная расшифровка структуры	$\varphi^{**}$	Структурный тип <sup>3*</sup>
Гуэтардит	Jambor, 1967	$Pb_9(Sb, As)_{16}S_{33}$ (Sb:As=10:9)	20,0	7,94	8,72	101°35'	1	$P2_1/a$		2,0 <sub>6</sub>	
Дюфренуазит	5.6.6 (Marumo, Nowacki, 1967 <sub>2</sub> ; Jambor, 1967; Ribar et al., 1969)	$Pb_2As_2S_5$	7,90	25,74	8,37	90 21	8	$P2_1$	+	2,5	III.a <sub>2</sub>
Зелигманнит	5.7.1 (Leineweber, 1956; Hellner, Leineweber, 1956)	$CuPbAsS_3$	8,081	8,747	7,636		4	$Pmn2_1$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Имхофит	Burri et al., 1965	(Cu)Tl, As, S	8,77	24,51	11,44	107	—	—	0 <sup>5*</sup>	2,6	
Иорданит	5.6.8 (Wuensch, Nowacki, 1966; Jambor, 1967; Roland, 1968 <sub>2</sub> )	$Pb_{13}As_7S_{23}(?)$	8,96	31,92	8,45	117 50	2	$P2_1/m$	0	3,3 (?)	I.c <sub>1</sub>
Ксантоконит	5.2.5 (Engel, Nowacki, 1968)	$Ag_3AsS_5$	12,00	6,26	17,08	110 00	8	$C2/c$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Лазаровичит	6.3.1a	$Cu_3AsS_4$	5,28				1	$P\bar{4}3m$		4,0	
Лаунайит	Jambor, 1967	$Pb_{22}(Sb, As)_{26}S_{61}(?)$ (Sb:As=12:1)	42,6	8,04	32,3	102 05	4	$(C2, Cm, C2/m)$		2,3 (?)	
Лаутит	3.1.10 (Marumo, Nowacki, 1964)	$CuAsS$	11,356	3,754	5,453		4	$Pnma$	+	1,0	VI
Ленгенбахит	5.7.14 (Nowacki, 1967 <sub>2</sub> ; Nowacki, 1968; Nowacki, Burri et al., 1967)	$Cu_6Ag_7Pb_{37}As_{23}S_{78}$ или $Cu_5Ag_{11}Pb_{34}As_{14}S_{78}$	$2 \times$ $\times 35,10$	$2 \times$ $\times 5,75_5$	36,92	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \gamma = 90 \\ \beta = 92 \text{ } 35 \end{array} \right.$	4	$P1; P\bar{1}$	0	3,39 или 3,2 <sub>5</sub>	
Лорандит	5.5.1 (Knowles, 1965; A. Zemann, J. Zemann, 1959)	$TlAsS_2$	12,239	11,338	6,144	104 36	8	$P2_1/a$	+	2,0	IV.a <sub>3</sub>

Люцит	6.3.2 (Marumo, Nowacki, 1967 <sub>1</sub> )	$Cu_3AsS_4$	5,33 <sub>2</sub>	10,570			2	$\bar{1}42m$	+	4,0	I.b <sub>2</sub>
Маррит	34.4.7 (Wuensch, Nowacki, 1963, 1967)	$AgPbAsS_3$	7,2705	12,6319	5,9853	91 13,7	4	$P2_1/a$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Медокит	Jambor, 1967	$Pb_{17}(Sb, As)_{16}S_{41}$ (?) (Sb:As=9:2)	27,2	34,1	8,12		4	( $Pba2, Pbam$ )		2,5 <sub>6</sub> (?)	
Новацкиит	Marumo, Burri, 1965; Marumo, 1967	$Cu_6Zn_3As_4S_{12}$	13,44		9,17		1 ромб.	$R3$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Пирсеит	5.2.6 (Fron del, 1963)	$(Ag, Cu)_{16}(As, Sb)_2S_{11}$ (As:Sb=1:4,15)	12,81	7,41	11,91	90 00	2	$C2/m$		5,5	
Плейферит	Jambor, 1967	$Pb_{16}(Sb, As)_{18}S_{43}$ (?) (Sb:As=8:1)	45,4	8,29	21,3	92 30	4	$mk1$		2,4 (?)	
Полибазит	5.2.12 (Fron del, 1963)	$(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$ (Sb:As=1:13,9)	26,08	15,04	23,84	90 00	16	$C2m$		5,5	
Прустит	5.2.4 (Harker, 1939; Engel, Nowacki, 1966)	$Ag_3AsS_3$	10,82		8,69		2 ромб.	$R3c$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Ратит-I	5.6.4 (Marumo, Nowacki, 1965)	$(Pb, Tl)_3(As, Ag)As_4S_{10}$	25,16	7,94	8,47	100 28 $\alpha=\gamma=90$	4	$P2_1/a$ Трикл.	+	2,5	III.a <sub>1</sub>
Ратит-II	(Le Bihan, 1961 <sub>2</sub> , 1962; Jambor, 1967)	$Pb_9As_{13}S_{28}$	8,43	70,9	7,91	90 00		$P2_1$	+	2,1 <sub>5</sub>	
Ратит-III	5.6.5в (Le Bihan, 1962)	$Pb_3As_5S_{10}$	24,52	7,91	8,43	90 00		$P2_1$	+	2,0	
Синнерит	Marumo, Nowacki, 1964; Nowacki et al., 1964	$Cu_{1,4}As_{0,9}S_{2,1}$	(3,72)	(3,70)	(5,24)	$\alpha=\beta=\gamma=90$	(1)	Трикл.	0	2,3 <sub>3</sub>	
Склероклаз-I	5.6.1 (Iitaka, Nowacki et al., 1961; Nowacki et al., 1964)	$(Pb, Tl)As_2S_4$	(19,62)	(7,89)	(4,19)	(90 00)	4	$(P2_1/n)$	0	2,0	IV.a <sub>3</sub>
Склероклаз-II	Rösch, Hellner, 1959	$PbAs_2S_4$	19,4	8,30	7,82		8	$P2_12_12_1$		2,0	

Таблица XVI (продолжение)

Название	Номер по Хейо (Hey, 1962) и (или) литературный источник	Валовая формула	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	Z	Пространственная группа	Полная расшивка структуры	$\varphi^{2*}$	Структурный тип <sup>3*</sup>
Кубический PbAs <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Rösch, Hellner, 1959	PbAs <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	10,6				—	$\bar{1}43m$		2,0	
Тригональный PbAs <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	То же	PbAs <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	6,9	7,19			—	$P\bar{3}1c$ , $P312$ , $P31c$		2,0	
Смитит	5.2.1 (Hellner, Berglafi, 1964)	AgAsS <sub>2</sub>	17,23	7,78	15,19	101°12'	24	$A2/a$	+	2,0	IV.a <sub>1</sub>
Соллит	5.6.5 (Nowacki et al., 1961)	Структурная смесь трех компонентов	{ 8,38	2 × 7,89				1 ромб.			
			{ 8,38	25,61	7,89	90 25		2 мон.	+		
Сорбит	Jambor, 1967	Pb <sub>17</sub> (Sb, As) <sub>22</sub> S <sub>50</sub> (?) (Sb:As=3:1)	44,9	8,28	26,4	113 25	4	( $C2$ , $Cm$ , $C2/m$ )		2,2 <sub>7</sub> (?)	
Стеррит	То же	Pb <sub>12</sub> (Sb, As) <sub>10</sub> S <sub>27</sub> (?) (Sb:As=12:5)	28,4	42,6	8,20		8	( $Pba2$ , $Pbam$ )		2,7 (?)	
Сульванит	6.4.1 (Trojer, 1966)	Cu <sub>3</sub> (As, V)S <sub>4</sub>	5,26				1	$P\bar{4}3m$	+	4,0	I.b <sub>2</sub>
Сурьмянистый баумгауэрит	Jambor, 1967	Pb <sub>3</sub> (As, Sb) <sub>4,18</sub> S <sub>8,68</sub> (As:Sb=100:33) или Pb <sub>3</sub> (As, Sb) <sub>4,20</sub> S <sub>8,58</sub> (As:Sb=100:99,93)	23,2	8,33	8,02	97 30 <sub>2</sub>	—	—	—	2,0 <sub>8</sub>	
Твиннит	То же	Pb(Sb, As) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (Sb:As=3:2)	19,6	7,99	8,60	90 00	8	( $Pnmm$ )		2,0	
Трехманнит	5.2.2 (Nowacki, Kunz, 1961; Nowacki, Bahezre, 1963; Roland, 1968 <sub>2</sub> ; Matsumoto, Nowacki, 1968)	AgAsS <sub>2</sub>	13,98		9,12		6	$R\bar{3}$	+	2,0	IV.a <sub>1</sub>
Хатчинсонит	5.5.3 (Takéuchi et al., 1964)	(Tl, Pb) <sub>2</sub> As <sub>5</sub> S <sub>9</sub>	10,81	35,36	8,16		8	$Pbca$	+	1,8	V.a <sub>3</sub>

Энаргит	6.3.1 (Nowacki, 1969; Pauling, Weinbaum, 1934)	$Cu_3AsS_4$	6,47	7,44	6,19		2	$Pnm2_1$	+	4,0	I.b <sub>2</sub>
III. Сурьмяные сульфосоли											
Андорит	5.7.15	$AgPbSb_3S_6$	12,98	19,15	$12 \times$ $\times 4,26$		12	$Pmma$ (?)		2,0	
Арамайонт	5.2.18	$Ag(Sb, Bi)S_2$	7,78	8,81	8,36	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha=100^{\circ}22' \\ \beta=90^{\circ}00' \\ \gamma=103^{\circ}54' \end{array} \right.$	6	$P\bar{1}$		2,0	
Бертьерит	5.8.3 (Buerger, Hahn, 1955; Романова, 1957)	$FeSb_2S_4$	11,44	14,12	3,76		4	$Pnam$	+	2,0	IV.a <sub>3</sub>
Буланжерит	5.6.19 (Dornberger-Schiff, Höhne, 1962; Jambor, 1967)	$Pb_5Sb_4S_{11}$ (?)	(21,6)	(23,5)	(8,1)	100 48	8	$(P2_1/a)$	(+) <sup>6*</sup>	2,7 <sub>5</sub>	
Бурнонит	5.7.5 (Hellner, Leineweber, 1956; Leineweber, 1956)	$CuPbSbS_3$	8,16 <sub>2</sub>	8,710 <sub>5</sub>	7,810 <sub>5</sub>		4	$Pnm2_1$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Виннит	См. раздел II данной табл.										
Висмутовый робинсонит	Jambor, Lachance, 1968	$Pb_{8,92}(Sb, Bi)_{12}S_{25}$ (Sb:Bi=100:69)	16,49	17,62	3,976	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha=95^{\circ}42' \\ \beta=96^{\circ}11' \\ \gamma=91^{\circ}14' \end{array} \right.$		Трикл.		2,08	
Врбаит	См. раздел II данной табл.										
Гаухекорнит	5.8.11	$Ni_9(Bi, Sb)_2S_8$ (?)	7,35		5,40			Тетр.		4,0(?)	
Геокронит	См. раздел II данной табл.										
Герстлейит	То же										
Гетероморфит	5.6.17	$Pb_7Sb_8S_{19}$	11,95	8,33	14,21	106 30	1	$C2/c$		2,3 <sub>8</sub>	
Геттардит	См. раздел II данной табл.										
Гиссенит	5.6.32в (Graeser, 1963)	$CuPb_9Bi_6Sb_{1,5}S_{30}$ (?)	34,5	38,3	4,08		0	$P2_12_12_1$ (?)	0	4,0	

Таблица XVI (продолжение)

Название	Номер по Хейо (Хейо, 1962) и (или) литературный источник	Валовая формула	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	Z	Пространственная группа	Полная расшифровка структуры	$\varphi^{2\theta}$	Структурный тип**
Джемсонит	5.8.7 (Niizeki, Buerger, 1957 <sub>2</sub> ; Koch et al., 1960)	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$	15,57	18,98	4,03	$91^\circ 48'$	2	$P2_1/a$	+	2,3 <sub>3</sub>	
Диафорит	5.7.20 (Hellner, 1958 <sub>2</sub> ; Williams, 1968)	$\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$	15,849	17,914	5,901	$116^\circ 25_5$	4	$P2_1/a$	(+)	2,6 <sub>7</sub>	
Кобеллит (?) (висмутовый тинтинант)	5.8.7в (Harris et al., 1968)	$\text{Pb}_5(\text{Bi}, \text{Sb})_8\text{S}_{17}$ (Bi:Sb=(0—1,6):1)	22,60	34,08	4,02		4	$Pnmm$		2,1 <sub>3</sub>	
Лаунайт	См. раздел II данной табл.										
Ливингстонит	5.4.4 (Niizeki, Buerger, 1957 <sub>1</sub> )	$\text{HgSb}_4\text{S}_8$	30,25	4,00	21,48	$104^\circ 12'$	8	$A2/a$	+	2,0	IV.a <sub>1</sub>
Медокит	См. раздел II данной табл.										
Менегинит	5.7.4 (Euler, Hellner, 1960; Aicard et al., 1968)	$\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$	11,363	24,057	$24 \times \times 4,128$		24	$Pn2_1m$	(+)	3,43	I.c <sub>1</sub>
Миаргирит	5.2.8 (Knowles, 1964)	$\text{AgSbS}_2$	12,862	4,411	13,220	$98^\circ 38'$	8	$C2/c$	+	2,0	IV.a <sub>3</sub>
Накасит	5.7.15а (Ito, Muraoka, 1960)	$\text{Ag}_3\text{Pb}_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{24}$	13,02	19,18	$24 \times \times 4,26$	$90^\circ 00'$	24	$mk1$		2,0	
Овихиит	5.7.18 (Тимофеевский, 1968; Williams, 1968)	$\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{15}$	22,82	27,20	8,19		8	Ромб.		2,5	
Пирсент	См. раздел II данной табл.										
Плагнионит	5.6.15	$\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$	13,4	11,9	19,77	$107^\circ 13'$	4	$C2/c$		2,1 <sub>3</sub>	

Плейферит	См. раздел II данной табл.											
Полибазит	То же											
Пираргирит	5.2.9 (Engel, Nowacki, 1966)	$Ag_3SbS_3$	11,04		8,72			2 ромб.	$R\bar{3}c$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Пиростилпнит	5.2.10 (Kutoglu, 1968)	$Ag_3SbS_3$	6,84	15,84	6,24	117°09'		4	$P2_1/c$	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Рамдорит	5.7.16	$Ag_4Pb_6Sb_{13}S_{23}$ (?)	12,99	19,21	$6 \times$ $\times 4,29$			6	$Pnma, Pn2a$		2,3(?)	
Робинсонит	5.6.21 (Jambor, 1967)	$Pb_3Sb_4S_9$ (?), возможно, $Pb_7Sb_{12}S_{25}$	16,51	17,62	3,97	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha=96\ 04 \\ \beta=96\ 22 \\ \gamma=91\ 12 \end{array} \right.$		1	Трикл.		2,25 <sub>5</sub> (?)	
Самсонит	5.8.1 (Hrušková, Sypeček, 1969)	$Ag_4MnSb_2S_6$	10,31	8,07	6,62	92 41		2	$P2_1/n$ $Pnma$ (?)		3,0	
Самдтит (?)	5.133	Сходна с андоритом-рамдо- ритом	13,03	19,15	$4 \times$ $\times 4,29$			—			2,0	
Семсейит	5.6.18	$Pb_9Sb_8S_{21}$	13,51	11,89	24,53	105 45		4	$C2/c$		2,6 <sub>3</sub>	
Сорбиит	См. раздел II данной табл.											
Стефанит	5.2.11	$Ag_5SbS_4$	7,72	12,34	8,50			4	$Cmc2_1$		4,0	I.b <sub>1</sub>
Стеррит	См. раздел II данной табл.											
Стибнолюционит	6.3.2	$Cu_3SbS_4$	5,38		10,76			2	$\bar{4}2m$	+	4,0	I.b <sub>2</sub>
Стибиоэнаргит	6.3.3а	$Cu_3SbS_4$	—	—	—	—		2	$Pnm$	+	4,0	I.b <sub>2</sub>
Сурьмянистый баумгауэрит	См. раздел II данной табл.											
Тетраэдрит	5.1.2 (Wuensch, 1963, 1964)	$(Cu, Ag, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	10,3908					2	$\bar{4}3m$	+	3,2 <sub>5</sub>	I.c <sub>1</sub>
Твиннит	См. раздел II данной табл.											
Тинтинаит	(Harris et al., 1968)	$Pb_5Sb_8S_{17}$	22,30	34,00	4,04			4	$Pnnm$		2,1 <sub>3</sub>	
Физелиит	5.7.17 (Williams, 1968)	Близка к $Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$ (?)	13,14	19,23	8,72			2	$Pnmm$ (?)		2,2 <sub>5</sub> (?)	

Таблица XVI (окончание)

Название	Номер по Хью (Heu, 1962) и (или) литературный источник	Валовая формула	$\bar{a}_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$	Z	Пространственная группа	Полная расшифровка структуры	$\varphi^{**}$	Структурный тип <sup>3*</sup>
Фрейеслебенит	5.7.19 (Hellner, 1957)	AgPbSbS <sub>3</sub>	7,53	12,79	5,95	92°14'	4	P2 <sub>1</sub> /a	+	3,0	I.a <sub>1</sub>
Фюллёпит	5.6.13	Pb <sub>3</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>15</sub>	13,39	11,69	16,90	94 42	4	C2/c		1,8 <sub>8</sub>	
Халькостибит	5.1.3 (Hofmann, 1933 <sub>1</sub> )	CuSbS <sub>2</sub>	6,01	3,78	14,46		4	Pnam	+	2,0	IV.a <sub>3</sub>
Цинкениит	5.6.14 (Koch, 1957; Sadanaga, Takeda, 1964; Harris, Brooker, 1966; Harris, 1965; Clark, 1967)	Pb <sub>6</sub> Sb <sub>14</sub> S <sub>27</sub> (?)	44,06		8,60		12	P6 <sub>3</sub> , P6 <sub>3</sub> /m		1,9 <sub>3</sub>	
IV. Висмутовые сульфосоли											
Айкинит	5.7.13 Wickman, 1953)	CuPbBiS <sub>3</sub>	11,65	4,00	11,30		4	Pnma	+	3,0	II.a <sub>1</sub>
Арамайонит	См. раздел III данной табл.										
Бенжаминит	5.7.24 (Минцер, 1967)	(Ag, Cu) <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	(13,34)	(4,06)	(20,25)	(104)		mkl		2,2 <sub>5</sub> (?)	
Берриит I	Nuffield, Harris, 1966	(Cu, Ag) <sub>6</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>22</sub>	12,72	4,02	58,07 (c:2=29,04)	102 30	3	P2 <sub>1</sub> /m, P2 <sub>1</sub>		2,2	
Берриит II	Karup-Moller, 1966	Ag <sub>3</sub> Cu <sub>7</sub> Pb <sub>6</sub> Bi <sub>14</sub> S <sub>32</sub>	12,707	4,021	28,92	102 36	1	P2 <sub>1</sub> , P2 <sub>1</sub> /m		2,2 <sub>8</sub>	
Висмутовый робинсонит	См. раздел III данной табл.										
Виттихенит	5.1.8	Cu <sub>3</sub> BiS <sub>3</sub>	7,68	10,33	6,70		2	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>		3,0	
Галенобисмутит	5.6.27 (Iitaka, Nowacki, 1962; Wickman, 1952; Назирова, 1968)	PbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	11,79	14,59	4,10		4	Pnam	+	2,0	IV.a <sub>4</sub>

Гиссенит	См. раздел III данной табл.												
Гладит (3 <sup>1</sup> -айкиннит)	5.7.9 (Welin, 1966; Moore, 1967)	CuPbBi <sub>5</sub> S <sub>9</sub>	33,66	11,45	4,02			—	<i>Pbnm</i>			1,8	
Кобеллит	См. раздел III данной табл.												
Козалит	5.7.11	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub> или CuPb <sub>7</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>22</sub> (?)	19,101	23,913	4,061				<i>Pbnm</i>	+		2,5	III.a <sub>3</sub>
Куплюмбулуит	5.7.26 (п. 212; Курčik, Makovický, 1968)	(Cu, Ag) <sub>2</sub> Pb <sub>7</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	37,5	4,07	41,6	96 48	7					2,8 <sub>3</sub>	
Купробисмутит	5.1.6a	CuBiS <sub>2</sub>	17,65	3,93	15,24	100 30	6		<i>C2/m</i>			2,0	
Лиллианит	5.6.32 (Сырицо, Сендерова, 1964; Малахов и др., 1968)	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	31,0	12,3	4,15							3,0	
Матильдит ромбический (?) (тригональный, кубический)	5.2.16 (Wernick, 1960; Harris, Thorpe, 1969)	AgBiS <sub>2</sub>	3,945	4,08	5,70		4		ромб.			2,0	
		AgBiS <sub>2</sub>	8,12		19,02		2		<i>P3m1</i>				
		AgBiS <sub>2</sub>	5,65						кубич.			2,0	
Минерал Велина (5 <sup>3</sup> -айкиннит)	5.2.17 (Welin, 1966; Moore, 1967)	Cu <sub>3</sub> Pb <sub>3</sub> Bi <sub>7</sub> S <sub>15</sub>	56,07	11,57	4,05				<i>Pbmm</i>			2,1	
Минерал Купчика и Маковицкого	Курčik, Makovický, 1968	Cu <sub>4</sub> (Ag, Pb, Bi)Bi <sub>5</sub> S <sub>11</sub>	27,21	3,94	17,58	93 54	4		<i>A2/m</i>			2,2	
Нафилдит	Kingston, 1868	Cu <sub>4</sub> Pb <sub>10</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>27</sub> , скорее Cu <sub>2</sub> Pb <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub>	14,61	21,38	4,03		1		<i>Pnam</i>			2,7	
Павонит	5.2.17a	AgBi <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	13,35	4,03	16,34	94 30	4		<i>mkl</i>			1,6 <sub>7</sub>	
Хаммарит (3 <sup>2</sup> -айкиннит)	5.7.12 (Welin, 1966; Moore, 1967)	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	33,45	11,58	4,01				<i>Pbnm</i>			2,2 <sub>5</sub>	
Эмплектит	5.1.6 (Hofmann, 1933; Курčik, 1965 <sub>3</sub> ; Nowacki, 1969)	CuBiS <sub>2</sub>	6,15	14,55	3,92		4		<i>Pnam</i>	+		2,0	IV.a <sub>3</sub>

\* В таблицу не включены минералы, для которых кристаллохимические данные отсутствуют.

\*\* Фактор  $\phi = S: (As + Sb + Bi)$ , где  $S$  — число атомов серы,  $As + Sb + Bi$  — суммарное число атомов  $As + Sb + Bi$  в формуле минерала.

\*\*\* Структурный тип по классификации В. Новацкого, рассматриваемой подробно в тексте (см. также рис. 15).

\*\*\*\* Ссылки на А. С. Поваренных (1966) с указанием страницы.

\*\*\*\*\* Индекс 0 означает, что параметры ячейки определены по пространственной группе.

\*\*\*\*\* (+) — установлена псевдоструктура.

Таблица XVII

## Рентгенограммы соединений типа гунгаррита (фаза II)

Фаза II				Пластинчатый «лиллианит» (Сырицо, Сен- дерова, 1964)		Фаза II				Пластинчатый «лиллианит» (Сырицо, Сен- дерова, 1964)	
Годовиков, Кля- хин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малевский и др. (1963)				Годовиков, Кля- хин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малевский и др. (1963)			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
5	3,71	1,5	3,74	2	3,67	3	1,304	—	—	—	—
4	3,51	1	3,52	1	3,49	4	1,299	—	—	2	1,295
10	3,38	10	3,39	10	3,36						
5	3,33	—	—	—	—	4	1,240	1	1,240	2	1,231
3	3,08	1	3,10	1	3,06	3	1,212	2	1,211	2	1,207
4	2,98	—	—	2	2,98	7	1,207	2	1,191	2	1,197
9	2,93	6	2,94	6	2,91	7	1,191	—	—	3	1,187
9	2,84	5	2,84	4	2,82	3	1,170	—	—	—	—
2	2,61	—	—	—	—	4	1,155	—	—	1	1,149
1	2,40	—	—	—	—	4	1,135	—	—	—	—
2	2,31	—	—	—	—	3	1,130	1	1,130	—	—
2	2,22	—	—	—	—	4	1,121	—	—	3	1,123
7	2,17	2,5	2,18	3	2,16	1	1,113	—	—	—	—
5	2,14	—	—	2	2,14	1	1,101	—	—	—	—
10	2,09	4,2	2,10	9	2,09	2	1,089	—	—	—	—
7	2,06	—	—	—	—	3	1,065	—	—	—	—
8	2,03	2	2,04	6	2,03	2	1,053	—	—	—	—
4	1,953	1,5	1,962	3	1,941	6	1,045	—	—	1	1,041
4	1,893	3	1,892	2	1,884	7	1,029	2	1,031	2	1,027
4	1,842	1	1,843	1	1,833	2	1,021	—	—	—	—
5	1,827	—	—	—	—	7	1,017	—	—	—	—
6	1,780	—	—	—	—	7	1,003	1	1,007	2	1,003
9	1,762	1,6	1,764	10	1,764	2	1,005	—	—	—	—
3	1,740	—	—	—	—	2	0,994	—	—	—	—
4	1,717	1	1,713	2	1,712	3	0,991	—	—	—	—
4	1,701	—	—	—	—	10	0,937	3,5	0,930	8	0,936
4	1,637	—	—	2	1,638	1	0,978	—	—	—	—
4	1,671	1	1,669	2	1,665	1	0,976	—	—	—	—
1	1,625	—	—	—	—	5	0,970	1	0,972	2	0,970
2	1,554	—	—	—	—	2	0,959	—	—	—	—
1	1,519	—	—	—	—	2	0,949	—	—	—	—
4	1,437	—	—	—	—	2	0,944	—	—	—	—
5	1,463	—	—	3	1,467	4	0,932	—	—	—	—
5	1,449	1	1,450	—	—	4	0,929	—	—	—	—
4	1,419	1	1,422	1	1,409	3	0,927	—	—	—	—
7	1,393	—	—	6	1,330	4	0,924	—	—	—	—
2	1,338	—	—	—	—	8	0,922	2	0,923	2	0,923
2	1,380	—	—	—	—	6	0,919	—	—	—	—
5	1,359	—	—	—	—	3	0,912	—	—	—	—
8	1,349	3	1,347	8	1,339	4	0,905	—	—	—	—
6	1,341	—	—	—	—	2	0,903	—	—	—	—
2	1,320	—	—	—	—			1	0,892	2	0,891
4	1,313	3	1,311	4	1,304			1,5	0,882	2	0,881
								1,5	0,818	—	—

Таблица XVIII

Результаты рентгеноструктурного исследования синтетических соединений системы  $PbS-Bi_2S_3$ 

Фаза	Принятая формула	Сингония	Параметры ячейки				Плотность		Литературный источник
			a	b	c	Z	изм.	выч.	
Фаза I (галенит и твердые растворы $Bi_2S_3$ в галените)	$Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S^*$	Кубич.	5,933— —0,0029x± ±0,0017 Å (x=мол. % $Bi_2S_3$ )						Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон (1967)
Фаза II (гунгаррит)	$Pb_9Bi_4S_{15}$	Ромб.	13,87	31,79	4,45	4	7,2**		Павлюченко (1969)
	$6Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S \cdot Bi_2S_3^*$ (17,5 мол. % $Bi_2S_3$ )	<i>Bbmm</i>	13,70	31,36	4,44	4	7,13	7,165	Otto, Strunz (1968)
Фаза III (лиллианит)	$Pb_3Bi_2S_6$	Ромб.	13,5	20,7	4,16	4	7,06**	7,09	Кляхин, Дмитриева (1968)
	$3Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S \cdot Bi_2S_3^*$ (27,3% $Bi_2S_3$ )	<i>Bbmm</i>	13,52	20,61	4,11	4	7,0±0,05	7,07	Otto, Strunz (1968)
Козалит***	$Pb_2Bi_2S_5$	Ромб. <i>Bbmm</i>	19,04	23,81	4,05	8	6,22—7,02	6,86	Berry (1939)
Фаза 2	$Pb_3Bi_4S_9$ (?) или	Монокл. <i>P2/m</i>	4,13	4,10	15,5	$\beta=99^\circ 00'$			Graham et al. (1953)
	$Pb_3Bi_8S_{15}$ (?)	<i>C2/m</i>	7,07	4,10	15,5	$\beta=99^\circ 00'$			
Фаза 3		Монокл. <i>P2/m</i>	4,11	4,08	18,58	$\beta=93^\circ 35'$			
		<i>F2/m</i>	7,03	4,08	37,46	$\beta=93^\circ 35'$			
		Ромб. <i>Pnam</i>	11,73	14,47	4,08	4	7,14**	7,22	Параметры по Morimoto (устное сообщение Дж. Крейга, 1967)
Фаза IV (галенобисмутит)		Ромб. (?)	13,22	23,20	4,03	4	6,6	6,81	

\* Формулы даны по Отто и Штрунцу.

\*\* Измерено на синтетических образцах в Отделе экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР.

\*\*\* Козалит в таблице приведен условно, так как соединение  $Pb_2Bi_2S_5$  до сих пор никем не синтезировано.

Таблица XIX

## Рентгенограммы фазы III и природного лиллианита

Фаза III				Лиллианит (Онтоев, 1959)		Фаза III				Лиллианит (Онтоев, 1959)	
Годовиков, Кля- хин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малецкий и др. (1963)				Годовиков, Кля- хин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малецкий и др. (1963)			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	4,07	1	4,06	—	—	8	1,326	2,5	1,336	6	1,326
2	3,62	1	3,67	—	—	5	1,294	1	1,304	3	1,288
8	3,47	10	3,51	4	3,50	3	1,266	—	—	—	—
7	3,36	3	3,40	8	3,36	5	1,219	1,5	1,228	—	—
3	3,308	—	—	—	—	4	1,198	1	1,207	—	—
3	3,02	—	—	—	—	4	1,182	1	1,192	—	—
5	2,97	1,5	3,00	5	2,97	5	1,169	1	1,177	—	—
8	2,88	5	2,90	10	2,89	4	1,127	—	—	—	—
5	2,75	3	2,77	7	2,76	4	1,121	—	—	—	—
3	2,67	1	2,70	—	—	4	1,107	—	—	—	—
4	2,33	1	2,36	2	2,35	4	1,095	—	—	—	—
9	2,13	6,5	2,15	9	2,13	4	1,063	1	1,068	—	—
10	2,04	10	2,06	10	2,03	4	1,050	1	1,057	—	—
8	1,956	5,5	1,971	3	1,946	1	1,034	—	—	—	—
6	1,871	1	1,892	—	—	6	1,029	1	1,034	—	—
6	1,814	1	1,833	—	—	5	1,017	—	—	—	—
5	1,760	1,5	1,775	—	—	3	1,004	—	—	—	—
5	1,742	1,5	1,754	4	1,757	4	0,993	—	—	—	—
1	1,707	—	—	—	—	5	0,981	—	—	—	—
1	1,685	—	—	—	—	5	0,979	—	—	—	—
2	1,652	—	—	—	—	5	0,975	—	—	—	—
3	1,621	1	1,638	—	—	3	0,968	—	—	—	—
3	1,519	1	1,528	—	—	2	0,952	—	—	—	—
2	1,433	—	—	—	—	2	0,943	—	—	—	—
4	1,458	1,5	1,456	—	—	5	0,933	1	0,937	—	—
6	1,433	1	1,427	3	1,449	2	0,919	1,5	0,921	—	—
2	1,414	—	—	—	—	6	0,917	1	0,915	—	—
2	1,393	1	1,393	—	—	3	0,912	—	—	—	—
4	1,379	—	—	—	—	3	0,910	—	—	—	—
2	1,349	—	—	—	—	—	—	1	0,879	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	0,833	—	—

Таблица XX

## Рентгенограммы фазы IV и природного галенобисмутита

Фаза IV				Галенобисму- тит (Михеев, 1957)		Фаза IV				Галенобисму- тит (Михеев, 1957)	
Годовиков, Кля- хин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малецкий и др. (1963)				Годовиков, Кля- хин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малецкий и др. (1963)			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
6	3,62	2	3,62	4	3,67	2	1,502	1	1,557	—	—
10	3,44	8,5	3,45	10	3,47	2	1,522	1	1,523	3	1,510
—	—	—	—	1	3,39	—	—	1	1,493	—	—
—	—	—	—	3	3,25	5	1,449	4	1,446	6	1,451
5	3,00	3	3,00	7	3,03	3	1,411	1	1,407	6	1,415
—	—	2	2,87	—	—	3	1,378	1,5	1,379	6	1,378
4	2,74	2,5	2,75	4	2,79	2	1,355	1,5	1,350	—	—

Таблица XX (окончание)

Фаза IV				Фаза IV							
Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон (1967)		Малевский и др. (1963)		Галенобисмутит (Михеев, 1957)		Годовиков, Кляхин, Федорова, Лейбсон (1967)				Галенобисмутит (Михеев, 1957)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	2,63	1	2,65	3	2,66	3	1,329	1,5	1,329	—	—
6	2,45	3	2,45	7	2,47	2	1,301	1	1,291	—	—
2	2,38	1,5	2,35	6	2,38	3	1,240	—	—	—	—
4	2,23	1,5	2,24	3	2,26	2	1,202	1	1,201	—	—
4	2,19	1,5	2,18	3	2,19	1	1,173	1,5	1,172	—	—
9	2,05	10	2,04	3	2,06	3	1,097	1	1,097	—	—
—	—	—	—	3	2,02	3	1,057	2	1,055	—	—
10	1,959	9	1,95	7	1,975	1	1,037	2	1,034	—	—
—	—	—	—	3	1,905	—	—	1	1,014	—	—
3	1,873	3	1,87	6	1,882	1	0,991	1	0,992	—	—
6	1,753	4	1,77	7	1,662	4	0,978	—	—	—	—
2	1,721	4,5	1,74	3	1,729	1	0,952	—	—	—	—
2	1,700	—	—	3	1,699	2	0,941	—	—	—	—
1	1,641	1	1,63	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица XXI

Рентгенограмма синтетического канницарита  $PbBi_4S_7$  (фаза V)

I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	3,84	3	2,09	3	1,457	1	1,124
2	4,88	3	2,07	3	1,428	1	1,113
1	3,88	3	2,04	3	1,415	1	1,105
10	3,74	4	2,00	2	1,403	2	1,097
3	3,45	4	1,99	2	1,378	3	1,066
6	3,23	4	1,96	2	1,346	3	1,053
2	3,18	4	1,93	2	1,333	1	1,037
2	3,03	5	1,89	2	1,305	3	1,033
8	2,93	1	1,82	2	1,280	2	1,015
3	2,84	6	1,77	2	1,253	4	1,003
3	2,79	4	1,74	3	1,243	2	0,994
3	2,75	4	1,707	3	1,228	4	0,973
3	2,69	3	1,661	1	1,217	2	0,966
3	2,49	2	1,560	2	1,210	2	0,964
7	2,40	—	—	2	1,203	2	0,951
2	2,34	1	1,544	2	1,194	3	0,937
8	2,30	1	1,524	2	1,185	2	0,930
6	2,22	4	1,514	3	1,173	3	0,922
5	2,15	2	1,492	3	1,159	3	0,913
3	2,11	5	1,432	4	1,151	1	0,911

Таблица XXII  
Рентгенограммы фазы I ( $Pb_{1-x}Bi_{2x/3}Se$ ) и клаусталита

hkl	Состав фазы I, мол. % PbSe										Клаусталит (Михеев, 1957)	
	100		95		92		90		89		I	d/n
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n		
111	6	3,505	6	3,492	5	3,496	6	3,479	5	3,470	2	3,52
200	10	3,040	10	3,023	10	3,026	10	3,013	10	3,016	10	3,05
220	9	2,153	10	2,141	10	2,141	10	2,135	10	2,132	9	2,16
311	7	1,838	6	1,832	5	1,832	5	1,825	5	1,824	5	1,840
222	7	1,759	7	1,729	7	1,749	8	1,743	7	1,742	5	1,764
400	7	1,525	6	1,516	7	1,516	7	1,510	6	1,514	2	1,526
331	5	1,401	2	1,395	2	1,392	3	1,387	2	1,388	1	1,400
420	9	1,363	9	1,353	10	1,356	10	1,352	9	1,347	5	1,366
422	8	1,246	8	1,241	9	1,240	9	1,237	8	1,233	4	1,247
333, 511	5	1,200	2	1,170	1	1,168	1	1,167	1	1,165	2	1,175
440	5	1,030	2	1,074	5	1,073	7	1,071	3	1,071	2	1,079
531	4	1,033	2	1,027	2	1,030	2	1,025	1	1,023	1	1,032
600, 442	8	1,017	8	1,013	9	1,013	8	1,010	7	1,003	2	1,018
620	8	0,965	5	0,963	7	0,961	8	0,959	5	0,923	2	0,965
622	3	0,932	4	0,918	7	0,917	7	0,915	5	0,912	3	0,920
444	8	0,883	2	0,878	2	0,878	2	0,876	2	0,872	1	0,882
711, 551	4	0,856	2	0,854	2	0,853	1	0,851	1	0,846	1	0,856
640	6	0,848	3	0,844	4	0,844	3	0,842	2	0,833	2	0,847
Параметр $a_0, kX$	6,113		6,093		6,070		6,070		6,051		6,110	

Таблица XXIII  
Рентгенограммы фазы II (твердого раствора на базе  $Pb_5Bi_4Se_{11}$ )

Состав фазы, мол. % PbSe							
68		70		71		72	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	4,114					3	4,145
		10	3,877	4	3,806		
10	3,579	9	3,575	10	3,474	10	3,593
9	3,167	8	3,163	9	3,170	9	3,170
3	3,060	5	3,074	5	3,071	5	3,093
5	2,990	5	2,974	9	2,990	9	3,013
3	2,914	4	2,827	9	2,907	9	2,929
8	2,795	2	2,756	1	2,689	6	2,818
1	2,557	2	2,557			1	2,567
1	2,336	1	2,336	1	2,364	2	2,399
8	2,296	9	2,296	9	2,233	6	2,304
8	2,205	3	2,206	10	2,141	6	2,210
9	2,102	8	2,106	9	2,113	9	2,124
3	2,036	2	2,068	8	2,077		
4	1,919	2	1,930	3	1,947	3	1,939
3	1,889	1	1,891	1	1,855	1	1,894
3	1,821	1	1,824	2	1,830		
6	1,788	2	1,793	2	1,805	6	1,811
2	1,759	2	1,757	2	1,764	2	1,765

Таблица XXIII (окончание)

Состав фазы, мол. % PbSe							
68		70		71		72	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	1,720	1	1,725	2	1,737	2	1,725
2	1,687	1	1,681	2	1,710	2	1,692
4	1,580	3	1,538	1	1,593	2	1,534
1	1,553	1	1,533	3	1,529		
2	1,521	1	1,519	3	1,507	1	1,526
8	1,492	3	1,493	3	1,484	2	1,497
4	1,460	1	1,463	2	1,461	4	1,470
2	1,421	2	1,420	3	1,433	2	1,430
3	1,369	2	1,363	3	1,331		
4	1,337			3	1,343	3	1,340
1	1,303						
2	1,267	2	1,269	2	1,275	2	1,273
2	1,253					1	1,255
2	1,239			4	1,240	1	1,241
2	1,229	2	1,229	4	1,222	2	1,216
3	1,212	2	1,213	1	1,206		
2	1,152					2	1,155
2	1,061			2	1,075	2	1,061
2	1,045			4	1,059		
2	1,014			3	1,016	2	1,018
2	0,937			3	0,997	1	0,938
2	0,943			4	0,949	2	0,946
2	0,930						

Таблица XXIV

Рентгенограммы фазы III (PbBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>)

Образец получен пирсинтезом		Образец получен в гидро- термальных условиях		Образец получен пирсинтезом		Образец получен в гидро- термальных условиях	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	5,25	2	8,13	3	1,751	2	1,758
4	4,20	2	5,36	—	—	1	1,666
10	3,92	—	—	1	1,578	1	1,573
2	3,55	10	3,96	2	1,533	2	1,524
1	3,16	1	3,55	2	1,492	1	1,491
9	3,06	—	—	1	1,448	1	1,436
—	—	8	3,07	1	1,411	—	—
1	2,74	2	2,99	5	1,357	3	1,350
3	2,61	4	2,75	5	1,323	2	1,322
6	2,31	2	2,64	—	—	1	1,300
6	2,24	4	2,30	1	1,259	—	—
9	2,06	4	2,25			2	1,239
1	1,964	2	2,07			1	1,201
2	1,847	3	1,975			1	1,176
2	1,795	2	1,830			1	1,029
		—	—			1	1,013

Таблица XXV  
Рентгенограмма фазы IV ( $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$ )

$I$	$d/n$	$I$	$d/n$	$I$	$d/n$
7	5,02	1	2,66	3	1,703
10	4,20	9	2,27	2	1,572
8	3,55	9	2,06	2	1,527
10	3,04	8	1,933	1	1,344
2	2,79	3	1,861		

Таблица XXVI  
Результаты рентгеноструктурного и электронографического (\*) исследования отдельных фаз в системе  $\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Фаза	Сингония, пространственная группа	Параметры, Å				Плотность		Литературный источник
		$a$	$b$	$c$	$Z$	изм.	выч.	
(I) $\text{PbSe}$	Куб.	6,122	—	—	4	8,08—8,22	8,22	Early (1950)
$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$	Триг.	4,22	—	16,42				(*) Агаев и др.
(III) $\text{PbBi}_2\text{Se}_4$	»	4,16	—	39,20				(*) Агаев, Семилетов (1968)
(IV) $\text{PbBi}_4\text{Se}_7$	Ромб.	4,20	14,6	32,67				Павлюченко (1969)
	»	11,63	11,76	4,06	4	$8 \pm 0,3$	7,8	Верещагин и др. (1964)
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	Триг.	4,14	—	28,55 ( $5 \times 5,71$ ) 28,59	3	$7,48 \pm 0,03$		Dönges (1951)
		4,14						Schubert et al. (1953)
	Куб.	5,98	—	—	4		9,00	(*) Семилетов (1954)
$\text{BiSe}$	Триг.	4,20	—	22,84	6	$8 \pm 0,03$	8,26	Годовиков, Ильяшева, Кляхин и др. (1965)

Таблица XXVII

Параметры элементарной ячейки (в  $kX$ ) и плотность синтетических и природных соединений системы  $Cu_2S-Bi_2S_3$

Соединение	Сингония, пространственная группа	a	b	c	$\beta$	Z	Плотность		Литературный источник
							изм.	выч.	
$Cu_3BiS_3$ (виттихенит)	Ромб., $P2_12_12$	6,55	7,55	10,79		4	6,3	6,5	Strunz (1966) Nuffield (1947)
		6,69	7,66	10,31			6,01	6,19	
$CuBiS_2$ (эмплектит)	Ромб., $D_{2h}^{16}$ — $Pnma$	6,14	3,90	14,54		4	6,3—6,5	6,43	Hofmann (1933 <sub>1</sub> )
$Cu_6Bi_8S_{15}$ (?) (купробисмутит)	Мон., $C_{3h}^2$ — $C2/n$	17,65 (3×5,88)	3,93	15,24	$100^\circ 13'$	1	6,31	6,44	Nuffield (1952)
$Cu_3Bi_5S_9$ (догначкаит)	Мон., $C_{3h}^2$ — $C2/m$	13,08	4,00	14,70	99 24,5	2	6,62	6,63	Там же
$Cu_2Bi_4S_7$ (догначкаит)		13,24	4,03	25,5 (2×12,75)	92 14	4	6,6	6,71	Павлюченко (1969)

Таблица XXVIII

Рентгенограммы промежуточных фаз системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  и их природных аналогов

Фаза II (10 мол.% $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )		Фаза III (12 мол.% $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )		Виттихенит (фаза V)				Эмплектит (фаза VI)				Купробисмутит (фаза VII)				Догначконт (синтетический)			
				синтетический (27 мол.% $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )		Berry, Thomp- son, 1962		синтетический $\text{CuBiS}_2$		Berry, Thomp- son, 1962		синтетический		Berry, Thomp- son, 1962		37,5 мол.% $\text{Bi}_2\text{S}_3$		25 мол.% $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{CuBiS}_2$	
I	d/n	I	d/n	I	/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
								2	9,03										
				2	8,53			2	8,20										
				2	7,24			3	7,15	5	7,33								
		1	6,36	2	6,46			1	6,37					2	6,24	1	6,53		
				2	5,71	1	5,68	1	5,41							1	5,63	1	5,99
		1	5,17	2	5,22	1	5,22												
				1	4,82			2	4,76	2	4,72								
				6	4,58	4	4,55	1	4,44			3	4,29	3	4,31	3	4,52	5	4,74
1	4,12			1	4,10							1	4,03						
				6	3,84	3	3,83	1	3,96			1	3,91						
								2	3,66	1/2	3,65	4	3,63	4	3,65				
				2	3,60	1	3,62					8	3,59	1	3,47	6	3,61	8	3,66
6	3,41	7	3,47					1	3,44			3	3,44			10	3,46	10	3,51
1	3,27			3	3,32	1	3,34									5	3,31	5	3,32
		5	3,23	3	3,18	3	3,19	10	3,21	9	3,23	5	3,18	4	3,23	3	3,18	4	3,19
								3	3,12	7	3,13							2	3,11
				10	3,03	8	3,03	10	3,06	10	3,05	10	3,05	10	3,10				
		4	3,00	2	2,95	1	2,96					2	2,96	1/2	2,96	8	2,95	7	2,93
												2	2,89						
2	2,83	10	2,84	10	2,86	10	2,85	2	2,85	1/2	2,83	4	2,84	1	2,86	9	2,83	9	2,85
				1	2,79	1/2	2,81	2	2,74	1/2	2,73	1	2,76						
		2	2,62	9	2,65	4	2,66					9	2,70	6	2,73	4	2,67	1	2,63
		5	2,54	2	2,53		2,53	1	2,60	1/2	2,61	4	2,55	1	2,53	3	2,51	3	2,56
						1/2	2,49					1	2,48	1/2	2,49				



Таблица XXVIII (окончание)

Фаза II (10 мол.% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )		Фаза III (12 мол.% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )		Виттихенит (фаза V)				Эмплектит (фаза VI)				Купробисмутит (фаза VII)				Догначкаит (синтетический)			
				синтетический (27 мол.% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )		Беггу, Томп- сон, 1962		синтетический CuBiS <sub>2</sub>		Беггу, Томп- сон, 1962		синтетический		Беггу, Томп- сон, 1962		37,5 мол.% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		25 мол.% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -CuBiS <sub>2</sub>	
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
				1	1,324					1	1,320	1	1,323					4	1,324
4	1,295	1	1,293	2	1,297	1	1,293	2	1,304	1/2	1,290	5	1,309			1	1,314	2	1,311
7	1,231	2	1,273	2	1,269	2	1,272			1/2	1,272	3	1,273			1	1,293		
				2	1,254	1	1,255	1	1,254	1/2	1,266	3	1,267			1	1,269	1	1,286
										1/2	1,255	1	1,256					1	1,269
												1	1,247						
												3	1,239					1	1,242
		2	1,227	2	1,229	1	1,230			1	1,226	1	1,223						
1	1,211							3	1,221			1	1,223						
3	1,202	2	1,206	4	1,202	1/2	1,204	3	1,205	1	1,209	1	1,204					1	1,208
						1/2	1,197			1	1,192								
		2	1,185	1	1,184	1/2	1,135	3	1,188			1	1,181					3	1,181
				1	1,172	1/2	1,176	4	1,165	1	1,163	4	1,165			2	1,159		
		2	1,153	3	1,156	1	1,159					4	1,150			2	1,148	1	1,152
5	1,144	2	1,142	2	1,130	1/2	1,133					1	1,133					1	1,134
3	1,122											1	1,123						
										1/2	1,114	3	1,114						
								2	1,109	1/2	1,100	2	1,102						
				1	1,038	1/2	1,090	1	1,095	1/2	1,091	1	1,091			1	1,091		
1	1,033	1	1,031	2	1,073	1	1,077	1	1,035			1	1,035						
								1	1,074	1/2	1,075	1	1,075						
1	1,067			1	1,064	1/2	1,060	1	1,054	1/2	1,056	2	1,059						
				1	1,043	1/2	1,033			1/2	1,041	1	1,047						
2	1,033	1	1,035					1	1,033			4	1,040						

			1	1,027	1	1,020					2	1,026				
		1	1,017	3	1,017						2	1,013				
								3	1,013		2	1,011				
								3	1,001	1	1,002	3	1,001		1	1,001
3	0,992	2	0,991	2	0,990	1	0,991					1	0,996			
				1	0,976	1/2	0,979	1	0,932	1/2	0,931	1	0,938			
		2	0,971	1	0,963			2	0,972	1/2	0,973					
				2	0,962	1	0,962	1	0,953	1/2	0,952					
1	0,952			1	0,954											
3	0,946			1	0,942			2	0,949							
				2	0,937	1	0,933	2	0,935							
								2	0,929	1/2	0,920					
						1/2	0,817			1/2	0,910					
						1/2	0,814									
						1/2	0,789									
						1/2	0,782									

Таблица XXIX

Сравнение дебаграммы сульфосоли  $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$  с дебаграммами эмплектита и купробисмутита

Эмплектит (Berry, Thompson, 1962)		Сульфосоли $\text{Cu}^+\text{Cu}_2^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$				Купробисмутит (Berry, Thompson, 1962)	
I	d/n	пирсинтетическая		гидротермальная		I	d/n
		I	d/n	I	d/n		
5	7,38	1	6,41	2	6,50		
		3	5,62	3	5,71	2	6,24
		3	5,45	3	5,47		
2	4,72			2	3,91	3	4,31
		3	3,77	5	3,83		
1/2	3,65	4	3,63	5	3,70	4ш	3,65
		5	3,52	6	3,52		
		4	3,42	4	3,44	1	3,47
		2	3,31	1	3,34		
9	3,23	6	3,18	4	3,22	4	3,23
7	3,13	10	3,10	8ш	3,11	10	3,10
10	3,05	3	2,93	2	3,03		
		7	2,87	8	2,89	1/2ш	2,96
				1	2,83	1ш	2,86
		10	2,75	10	2,77		
1/2	2,73	2	2,71	3	2,70	6	2,73
1/2	2,61	2	2,56	2	2,60	1	2,53
		2	2,51	2	2,52	1/2	2,49
1/2	2,42	8	2,43	6	2,44		
		5	2,29	4	2,29	1/2	2,30
1	2,25			1	2,23		
		5	2,16	4	2,16		
		7	2,06	6	2,07	2	2,09
						1/2	2,00
2	1,965	9	1,960	8	1,966	3	1,961
		2	1,926	2	1,929		
3	1,863	9	1,865	10	1,865	1/2	1,877
				3	1,825	1/2	1,831
3	1,804	3	1,806	3	1,804		
2	1,759	3	1,751	3	1,753		
		3	1,731	3	1,729		
1/2	1,716					3	1,719
		3	1,630	4	1,690		
3	1,658	3	1,650	3	1,670		
1/2	1,616	3	1,618	3	1,624		
		4	1,605	4	1,602		

Таблица XXX

Дебаграммы синтезированных в гидротермальных условиях и эталонных висмутовых сульфоселей меди \*

Виттихенит		Эмплектит				Купробисмутит				Догначкаит				Фаза I			
1		2		3		4		5		6		7		8		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
		1	5,63	20	4,70	20	4,72	35	5,00					4	5,81	2	4,32
		1	5,22	20	3,61	5	3,65	20	4,31	30	4,31	20	4,70	20	4,70	2	4,03
40	4,56	4	4,55	22	3,55			23	4,00			25	3,86			6	3,56
30	3,86	3	3,83	20	3,45			20	3,82			45	3,64	40	3,65	2	3,46
15	3,62	1	3,62	30	3,37			40	3,71			100	3,50	100	3,51	2	3,21
25	3,40			85	3,22	90	3,23	80	3,64	40	3,65	25	3,30	25	3,31	3	3,17
20	3,34	1	3,34	95	3,12	70	3,13	25	3,54			45	3,13	15	3,13	6	3,11
50	3,17	3	3,19	100	3,06	100	3,05	40	3,46	10	3,47	20	3,11	10	3,09	4	3,05
85	3,03	8	3,03	17	2,829	5	2,83	32	3,42			30	2,96	40	2,97	2	2,86
30	2,95	1	2,96	12	2,720	5	2,73	90	3,22	40	3,23	50	2,831	55	2,835	2	2,74
100	2,96	10	2,85	15	2,578			100	3,10	100	3,10			5	2,733	4	2,67
20	2,317	1/2	2,81	16	2,419	5	2,42	70	3,00	5	2,96	8	2,655	5	2,663	4	2,515
55	2,650	4	2,66	16	2,336			23	2,92			12	2,529	10	2,542	4	2,414
20	2,576	2	2,53	50	2,332	50	2,34	40	2,86	10	2,86	10	2,406	5	2,410	1	2,297
		1/2	2,49	30	2,250	10	2,25	80	2,73	60	2,73	15	2,336	5	2,344	2	2,246
25	2,400	3	2,39	50	2,163	40	2,17	22	2,572	10	2,53	22	2,290	25	2,295	8	2,149
		1/2	2,34			20	1,965	15	2,523			37	2,116	30	2,122	2	2,117
		1/2	2,23					17	2,436	5	2,49	12	2,053	10	2,053	2	2,035
20	2,178	2	2,17					25	2,397			25	2,014	30	2,013	2	2,017
		1/2	2,10					25	2,302	5	2,30			15	2,004	2	1,996
15	2,044	2	2,05					90	2,177	20	2,17	12	1,933	15	1,993	10	1,944
25	1,993	2	1,99					35	2,09	20	2,09			10	1,975	1	1,913
20	1,921	1/2	1,910					25	1,993	5	2,00	21	1,913	20	1,920	2	1,839
25	1,897	3	1,895					40	1,956	30	1,961	10	1,850	10	1,854	2	1,813
25	1,825	3	1,821					20	1,896			5	1,816	5	1,820	2	1,732
25	1,763	3	1,762					20	1,872					8	1,763	4	1,732
20	1,737							25	1,832			12	1,747	20	1,750	6	1,714

\* Дебаграмма сульфосоли  $\text{Cu}+\text{Cu}_{12}^{2+}\text{Bi}_3\text{S}_7$ , приведена в табл. XXIX.1, 3, 5, 7 — отвечают образцам, синтезированным гидротермальным путем; 2, 4, 6, 8 — эталонные дебаграммы: 2 — виттихенита (Nuffield, 1947), 4 — эмплектита (Berry, Thompson, 1962), 6 — купробисмутита (Berry, Thompson, 1962), 8 — синтетического  $\text{CuBi}_3\text{S}_8$  (Sugaki, Shima, 1965).

Таблица XXXI

Сопоставление дебаграмм синтетических и природных матильдита ( $\text{AgBiS}_2$ ) и павонита ( $\text{AgBi}_3\text{S}_5$ )

Матильдит $\text{AgBiS}_2$				Матильдит (шапбахит)				Павонит $\text{AgBi}_3\text{S}_5$				Галенит			
Harris, Thorpe (1969)		Сахарова (1969)		Graham (1951)		Berry, Thompson (1962)		Harcourt (1942)		Nuffield (1954)		Шадлун и др. (1969)		Berry, Thompson (1962)	
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
3	6,311					2	6,33								
		5	4,04							2	5,36	1	5,36		
		10	3,65							1	4,03	1	4,05		
2	3,453					3	3,45	10	3,42	1/2	3,85	1	3,84		
8	3,302	9	3,19	6	3,32	6	3,33	10	3,23	6	3,53	3	3,62		
2	3,166			1	3,18	2	3,18			6	3,44	3	3,43	9	3,44
1	3,074					4	2,93	10	2,95	6	3,33	3	3,33		
10	2,827	9	2,87	10	2,83	10	2,85	10	2,82	3	2,96	2	3,15	10	2,98
		7	2,81							10	2,84	3	2,97		
		3	2,63									10	2,85		
2	2,532	4	2,59			1/2	2,59			1/2	2,53	1	2,63		
		2	2,51									1	2,49		
1	2,356	1	2,36									1	2,31		
		2	2,23							3	2,25	3	2,25		
1	2,149	2	2,16			1/2	2,15			2	2,19	2	2,19		
						3	2,10			3	2,10	2	2,11	8	2,10
5	2,029	3	2,02	3	2,03	2	2,04	9	2,03						
		4	1,99												
6	1,966	4	1,97	5	1,963	4	1,973	9	2,00	7	2,01	9	2,01		
										1/2	1,963				
		2	1,89							2	1,893	3	1,838		
		1	1,82									1	1,802		
										1	1,753				

Матильдит $\text{AgBiS}_2$				Матильдит (шапбахит)				Павонит $\text{Ag}_3\text{S}_5$				Галенит			
Harris, Thorpe (1969)		Сахарова (1969)		Graham (1951)		Berry, Thompson (1962)		Harcourt (1942)		Nuffield (1954)		Шадлун и др. (1969)		Berry, Thompson (1962)	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
2	1,729	7	1,77			2	1,737	9	1,73	3	1,721	4	1,725	5	1,791
						1/2	1,74							3	1,710
3	1,709			3	1,711	4	1,716	9	1,705			1	1,669		
1	1,671			1/2	1,670	1	1,631					1	1,641		
1	1,650	1	1,64	1	1,643	1	1,653	2	1,640	3	1,637	1	1,641		
1/2	1,600	4	1,59	2	1,533	1	1,653								
						1/2	1,556								
2	1,530	2	1,53							1/2	1,434			2	1,436
1 (β)	1,463	1	1,49			1	1,432	2	1,476	1/2	1,457				
												1	1,430		
2	1,412	4	1,41	1	1,41	2	1,419	1	1,410	2	1,423	1	1,419		
		2	1,33												
2	1,333	1	1,36			1	1,363	1	1,355					3	1,361
		1	1,34	4	1,322	3	1,324	4	1,320	1/2	1,315	1	1,314	4	1,321
		2	1,30												
2	1,232	2	1,23	1/2	1,235	1	1,290								
						1	1,266	1	1,255	3	1,272	4	1,266		
3	1,246			2	1,249	1	1,249								
1/2	1,225									1/2	1,201	1	1,206	4	1,206
1/2	1,175					1	1,209	1	1,205	3	1,162	5	1,162		
1	1,161			1/2	1,160	1/2	1,163							3	1,137
						1	1,139								
2	1,125					1	1,126			1/2	1,126				
										1/2	1,114	2	1,110		
1/2	1,101							1	1,04	1/2	1,100	1	1,093	2	1,050
1/2	1,037														
										1	1,009	4	1,003	3	1,003



## ЛИТЕРАТУРА

- Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. Изд-во «Наука», 1967.
- Агаев К. А., Семилетов С. А. Электронографическое исследование структуры  $PbBi_2Se_4$ .— Кристаллография, 1968, 13, вып. 2.
- Агаев К. А., Талибов А. Г., Семилетов С. А. Электронографическое исследование структуры  $Pb_2Bi_2Se_5$ .— Кристаллография, 1966, 11, вып. 5.
- Алабужев Б. А. Установка дифференциального и производного термического анализа.— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969.
- Александров Л. Н. Кинетика образования и структуры монокристаллических пленок полупроводников.— В кн. «Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводников». Ч. I. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1968.
- Бабко А. К., Лисецкая Г. С. О равновесии реакций образования тиосолей олова, сурьмы, мышьяка в растворе.— Ж. неорг. хим., 1956, 1, № 5.
- Бадиков В. В., Годовиков А. А. Поведение различных материалов при перекристаллизации галенита в гидротермальных условиях.— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии 1968—1969 гг.». Новосибирск, 1969.
- Бадиков В. В., Богданов С. В., Годовиков А. А., Зубринов И. И., Шелопут Д. В. Монокристаллы прустита как материал для акусто-оптических устройств.— Акустич. журн., 1971, 17, вып. 2.
- Барabanов В. Ф. Козалит с Букукинского месторождения.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 5.
- Барabanов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во ЛГУ, 1961.
- Бегларян М. Л., Абрикосов Н. Х. Исследование системы  $Bi_2S_3-Bi_2Se_3$ .— Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Белов Н. В., Победимская Е. А. Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1966, № 20, вып. 3.
- Бетехтин А. Г. Иорданит.— В кн. «Минералы СССР». Т. 2. Изд-во АН СССР, 1940.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Бокий Г. Б. Принципы кристаллохимической систематики арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов.— В кн. «Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов». Новосибирск, 1964.
- Бокий Г. Б. Опыт систематики структур арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов.— В кн. «Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов». Новосибирск, 1964.
- Бокий Г. Б., Романова Е. М., Максимова Н. В. Кристаллические структуры арсеносульфидов и их аналогов.— В кн. «Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов». Новосибирск, 1964.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. Айкинит.— В кн. «Минералы». Т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Вьяльсов Л. Н. Изоморфный ряд висмутинов — айкинит.— Вестник МГУ, 1970, № 1.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Свешникова О. Л. Группа сульфосолей состава  $Ag-Cu-Pb-Bi-S$ .— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 4.
- Васильев Е. К. Замечание к статье А. Ф. Коржинского и Е. В. Францкой «О находке айкинита в молибден-вольфрамовых жилах Будуктайского месторождения Юго-Западного Забайкалья».— Записки Вост.-Сиб. отд. Всес. мин. об-ва, 1962, вып. 4.
- Верещагин Л. Ф., Ицкевич Е. С., Атабаева Э. Я., Попова С. В. О новой модификации  $Bi_2Se_3$ .— Физика твердого тела, 1964, 6, № 7.
- Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. Т. 2. Избр. соч. Т. III. Изд-во АН СССР, 1959.
- Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. Физматгиз, 1962.
- Вольинский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом. Госгеолиздат, 1949.

- Вулкалович М. П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, 1958.
- Годовиков А. А. Некоторые результаты рентгенографического изучения системы  $\text{Bi-Se}$ .— Тезисы докл. на Юбилейном совещании по физ.-хим. анализу, посвященном столетию со дня рождения Н. С. Курнакова. Новосибирск, 1960.
- Годовиков А. А. Рентгенографическое исследование отдельных представителей системы  $\text{Bi-Se}$ .— Ж. структ. хим., 1962, 3, № 1.
- Годовиков А. А. Работы по экспериментальной минералогии и петрографии.— Вестник АН СССР, 1964, № 7.
- Годовиков А. А. Минералы ряда висмутинов — галенит. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1965<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А. О примесях серебра к галениту и серебросодержащем галените некоторых месторождений западных Карпат.— Доклады VII Конгресса Карпато-Балканской геологической ассоциации, 1965<sub>2</sub>, ч. III.
- Годовиков А. А. Об одном из способов получения субсоединений.— В кн. «Исследование природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А. О примесях серебра, висмута и сурьмы к галениту.— Геол. рудн. месторожд., 1966<sub>2</sub>, № 2.
- Годовиков А. А. К систематике свинцово-сурьяно-висмутовых сульфосолей.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VI. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1971<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А. О роли меди и серебра в свинцово-висмутовых минералах.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VI. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1971<sub>2</sub>.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А. Диаграмма состояния системы  $\text{Bi-Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ , лайтакаринит и икулонит.— Геол. рудн. месторожд., 1967, 9, № 4.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А. Новые данные по системе  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-S}$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А. Сурьянный аналог виттихенита — новая фаза системы  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ .— Докл. АН СССР, 1970, 190, № 4.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А. Исследование диаграммы состояния системы  $\text{Bi-Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Si}_3$ .— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VI. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1971.
- Годовиков А. А., Кляхин В. А. Гуанахуатит и парагуанахуатит.— Геол. и геофиз., 1966, № 7.
- Годовиков А. А., Колонин Г. Р. О самородном висмуте как геологическом термометре. I. Морфологические особенности природного висмута.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. II. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1964<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А., Колонин Г. Р. О самородном висмуте как геологическом термометре. II. Морфологические и микроскопические особенности искусственного висмута.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. II. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1964<sub>2</sub>.
- Годовиков А. А., Колонин Г. Р. Экспериментальные исследования особенностей выделения висмута и возможности его использования как геологического термометра.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 2.
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В. Висмутосодержащие минералы Сохондинского месторождения.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VII. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1972.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Рентгенографическое исследование системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ .— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. IV. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1966.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Исследование диаграммы состояния системы  $\text{PbS-AgSbS}_2$  при температуре выше  $480^\circ\text{C}$ .— Тезисы докл. на VIII Всес. совещании по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система  $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1969<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система  $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$  при температуре выше  $480^\circ\text{C}$ .— Докл. АН СССР, 1969<sub>2</sub>, 185, № 1.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Использование метода Зоммерлада для синтеза сульфосолей сложного состава.— Докл. АН СССР, 1970, 190.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система  $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$  при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970 гг.)». Новосибирск, 1971<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Субсолидусная часть системы  $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970 гг.)». Новосибирск, 1971<sub>2</sub>.
- Годовиков А. А., Птицын А. Б. Синтез медно-висмутовых сульфосолей в гидротермальных условиях.— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969.

- Годовиков А. А., Птицын А. Б. Гидротермальный синтез висмутовых сульфосолей меди в кислых растворах и в окислительной обстановке.— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970 гг.)». Новосибирск, 1971.
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н. Система  $Cu_2S-PbS-Bi_2S_3$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969<sub>1</sub>.
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н. Термографические исследования эмплектита.— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969<sub>2</sub>.
- Годовиков А. А., Ферьянчик Ф. А. Находка в СССР редкого селенида висмута — лайтакариита.— Геол. и геофиз., 1960, № 10.
- Годовиков А. А., Ферьянчик Ф. А. О селениде висмута — лайтакариите.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. I. Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1963.
- Годовиков А. А., Барановский С. Н., Сендерова В. М. Некоторые электрические свойства козалита Кара-Обинского месторождения.— Докл. АН СССР, 1965, 163, № 1.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А., Федорова Ж. Н. Уточнение диаграммы состояния системы  $Bi-Se$ .— Геол. и геофиз., 1966, № 1.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А., Федорова Ж. Н. Некоторые аспекты гидротермального эксперимента с позиций диаграмм состояния.— Геол. рудн. месторожд., 1967, 9, № 3.
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Лаврентьев Ю. Г. О систематике сульфотеллуридов и теллуридов висмута.— Записки Всес. мин. об-ва, 1971, ч. 100, вып. 4.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н., Лейбсон Р. М. Экспериментальное исследование системы  $PbSe-Bi_2Se_3$ .— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. V. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1967.
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н., Богданова В. И. Искусственный субтеллурий висмута, близкий к хедленту.— Докл. АН СССР, 1966, 169, № 4.
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н., Колонин Г. Р. О рентгенограммах минералов ряда  $PbS-Bi_2S_3$ .— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. V. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1967.
- Годовиков А. А., Кляхин В. А., Федорова Ж. Н., Лейбсон Р. М. Экспериментальное исследование системы  $PbS-Bi_2S_3$ .— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. V. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1967.
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Колонин Г. Р., Богданова В. И. О минералах висмута Устарасайского месторождения.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VI. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1971.
- Годовиков А. А., Федорова Ж. Н., Павлюченко В. С., Птицын А. Б. Новая синтетическая висмутовая сульфосоль меди —  $Cu+Cu_2^{2+}+Bi_3S_7$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970 гг.)». Новосибирск, 1971.
- Годовиков А. А., Калинин Д. В., Киркинский В. А., Кляхин В. А., Колонин Г. Р. Об интерпретации результатов экспериментальных исследований.— В кн. «Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Т. I. Изд-во «Наука», 1971.
- Годовиков А. А., Белицкий И. А., Букин Г. В., Калинин Д. В., Киркинский В. А., Кляхин В. А., Колонин Г. Р. Некоторые результаты работ лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР за 1964 г.— Геол. и геофиз., 1965, № 9.
- Годовиков А. А., Ильяшева Н. А., Кляхин В. А., Кузнецов Г. Н., Павлюченко В. С., Попова Н. Н., Федорова Ж. Н. Новые данные по физико-химическому изучению системы  $Bi-Se$ .— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. III. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1965.
- Годовиков А. А., Белицкий И. А., Богданова В. И., Калинин Д. В., Киркинский В. А., Кляхин В. А., Колонин Г. Р., Малиновский И. Ю. Некоторые результаты работ лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР за 1965 г.— Геол. и геофиз., 1966, № 8.
- Годовиков А. А., Бадиков В. В., Белицкий И. А., Богданова В. И., Букин Г. В., Калинин Д. В., Киркинский В. А., Кляхин В. А., Колонин Г. Р., Кузнецов Г. Н., Малиновский И. Ю., Ненашева С. Н. Некоторые результаты работ лаборатории экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР за 1966 г.— Геол. и геофиз., 1967, № 8.
- Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, 1963.
- Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. Изд-во «Советское радио», 1968.
- Григорьев Д. П. О соотношении и наименовании сульфидов и сульфосолей в минералогической систематике.— Изв. высш. учебн. завед., серия геол. и разв., 1965, № 4.
- Григорьев Д. П. Вероятное соотношение ионной и ковалентной связи мышьяка в различных минералах и изменчивость связей в процессах минералообразования.— В кн. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965<sub>2</sub>.
- Григорьев Д. П. Структурные химические формулы минералов — сульфосолей (тиосолей).— Докл. АН СССР, 1966, 167, № 5.
- Григорьев Д. П. Онтогенез химических примесей в минералах.— Вестник ЛГУ, 1967, № 6.

- Денисов Е. И., Гринзайд Е. Л., Надеждина Л. С., Беспаленкова Е. К. Микроопределение кислорода в сульфиде сурьмы.— Ж. анал. хим., 1967, 22, вып. 6.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. I—V. Изд-во «Мир», 1965—1966.
- Долго-Добровольская Е. М., Романов Д. П., Франк-Каменецкий В. А. Некоторые дифракционные и кристаллохимические особенности висмутосульфидов свинца.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, ч. 95, № 4.
- Доломанова Е. И. Оловянно-вольфрамовые месторождения Ингодинского рудного узла и их генетические особенности.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 23.
- Дуброва И. В., Филлимонова А. А. О сульфоантимонитах свинца из месторождений Северного Кантау (Средняя Азия).— Геол. рудн. месторожд., 1962, № 3.
- Дьячкова И. Б. Об изоморфизме минералов в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ .— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. I, пт. I. ИЛ, 1950.
- Елагина Е. И. Исследование системы  $\text{PbSe—Bi}_2\text{Se}_3$ .— В кн. «Вопросы металлургии и физики полупроводников». Изд-во АН СССР, 1961.
- Еникеев М. Р., Сквалецкая Л. В. Редкие сульфосоли серебра из Алтын-Топкана.— Труды Среднеазиатск. ун-та, 1958, вып. 102, геол. науки, кн. 8.
- Еникеева Г. Н. Гипогенная минерализация полиметаллических месторождений Центрального Казахстана.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1959, 23.
- Ермилова Л. П., Висмутин.— В кн. «Минералы». Т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
- Ермилова Л. П., Сендерова В. М. О находке козалита в Центральном Казахстане.— Докл. АН СССР, 1955, 105, № 6.
- Заварицкий А. Н. Петрография.— В кн. «Успехи геолого-географических наук в СССР за двадцать пять лет». Изд-во АН СССР, 1943.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
- Запрянова Н., Христова Р. Козалитът от Гоцеделчевско.— Списание Бълг. геол. дружество, 1960, 21, № 1.
- Ильшева Н. А., Годовиков А. А. Сравнение величин твердости, полученных для галенита и сфалерита на приборах различных марок.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. IV. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1966.
- Исаенко М. П. Энаргит в медно-молибденовых и медно-колчедановых рудах Армении.— Изв. высш. учебн. завед., серия геол. и разв., 1960, № 2.
- Каленов А. Д. Козалит из Восточной Монголии.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 2.
- Киркинский В. А. Об аналогии некоторых свойств веществ в тонких пленках и при отрицательных давлениях.— Докл. АН СССР, 1970, 192, № 2.
- Киркинский В. А., Ряпосов А. П., Якушев В. Г. Фазовая диаграмма трисульфида мышьяка до давления 20 килобар.— Изв. АН СССР, неорг. матер., 1967, 3, № 10.
- Кляхин В. А. Гидротермальный синтез минералов ряда  $\text{PbS—Bi}_2\text{S}_3$ . Новосибирск, 1968.
- Кляхин В. А., Бадиков В. В. Об определении плотностей тяжелых минералов пикнометрическим методом.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. III. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1965.
- Кляхин В. А., Дмитриева М. Т. Новые данные о синтетическом и природном лиллианите.— Докл. АН СССР, 1968, 178, № 1.
- Кляхин В. А., Якушев В. Г. Определение плотности минералов из микронавесок методом Руденко и Василевского.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. V. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1967.
- Колонин Г. Р. О структурах разложения свинцово-висмутовых сульфосолей.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. III. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1965.
- Колонин Г. Р. О самородном висмуте как геологическом термометре. III. Природа двойникования висмута.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. IV. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1966.
- Коржинский А. Ф., Францкая Е. В. О находке айкинита в молибден-вольфрамовых жилах Булуктайского месторождения Юго-Западного Забайкалья.— Записки Вост.-Сиб. отд. Всес. мин. об-ва, 1959, вып. 2.
- Костов И. К вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолей.— Записки Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, № 3.
- Костов И. Висмутовый джемсонит или сахарвант — новый минеральный вид.— Труды Мин. музея АН СССР, 1959, вып. 10.
- Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. Изд-во «Мир», 1969.
- Кузьмина И. П. Экспериментальное изучение образования  $\text{PbS}$  и  $\text{ZnS}$  в водных растворах хлористых солей.— Геол. рудн. месторожд., 1961, № 1.
- Куллеруд Г. Обзор и оценка современных исследований сульфидных систем, имеющих геологическое значение.— В кн. «Проблемы эндогенных месторождений». Вып. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Лемлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношение основных термодинамических параметров для части системы  $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ .— Геохимия, 1961, № 2.

- Магакьян И. Г. Энэргит и теннантит из руд медного месторождения.— Записки Всес. мин. об-ва, 1952, ч. 81, вып. 4.
- Малахов А. А., Назирова Р., Лихойдова И. И. Лиллианит из кварц-редкометалльных жил рудопроявления Чавата.— Докл. АН Узб. ССР, 1968, № 4.
- Малевский А. Ю. Об изоморфном вхождении таллия в галенит.— Докл. АН СССР, 1966, 169, № 6.
- Малевский А. Ю. Исследование системы  $\text{Cu—Bi—S}$ .— В кн. «Тезисы докл. на VIII Всес. совещании по эксперим. и техн. минералогии и петрографии». Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1968.
- Малевский А. Ю., Рихтер Т. Л., Верес Г. И. О свинцово-висмутовых сульфосолях и изоморфном замещении в них серы селеном.— Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 18.
- Марфунин А. С., Мкртчян А. Р. Мессбауэровские спектры  $\text{Fe}^{57}$  в сульфидных минералах.— Геохимия, 1967, № 10.
- Минералы. Справочник под ред. Э. М. Бонштедт-Куплетской и Ф. В. Чухрова. Т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
- Минцер Э. Ф. Бенжаминит —  $(\text{Cu, Ag})_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ .— Докл. АН СССР, 1967, 174, № 3.
- Минцер Э. Ф. Геохимические особенности поведения висмута в гипогенных процессах.— В кн. «Форма нахождения и особенности распределения висмута в гидротермальных месторождениях». Изд-во «Наука», 1969.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Михеев В. И., Шафрановский И. И. О совпадении теоретических и генетических типов кристаллов цинковой обманки.— Записки Всес. мин. об-ва, 1948, ч. 77, вып. 4.
- Назирова Р. О галеновисмутите и козалите в Чаткальских горах.— Узб. геол. ж., 1968, № 2.
- Ненашева С. Н. Фазовая диаграмма системы  $\text{AgBiS}_2\text{—PbS}$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1970—1971 гг.)». Новосибирск, 1972.
- Ненашева С. Н., Пеньков И. Н., Сафин И. А. Исследование искусственного миаргирита ( $\text{AgSbS}_2$ ) методом ядерного квадрупольного резонанса.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 1.
- Нестерова Ю. С. К вопросу о химическом составе галенитов.— Геохимия, 1958, № 7.
- Нестерова Ю. С. О химических исследованиях блеклых руд.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 4.
- Нечелюстов Г. Н., Лебедев В. С. О первой находке бончевита в СССР.— Докл. АН СССР, 1967, 174, № 3.
- Нечелюстов Г. Н., Мырзин В. А. О новой находке кобеллита в СССР.— Докл. АН СССР, 1968, 181, № 5.
- Нечелюстов Г. Н., Минцер Э. Ф., Попова Н. Н. Висмут в грейзеновых месторождениях.— В кн. «Форма нахождения и особенности распределения висмута в гидротермальных месторождениях». Изд-во «Наука», 1969.
- Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. Об изоморфизме селена и теллура в галените.— Геохимия, 1962, № 11.
- Онтоев Д. О. Лиллианит Букукинского месторождения и условия его образования.— Докл. АН СССР, 1959, 126, № 4.
- Онтоев Д. О. Особенности висмутовой минерализации в некоторых вольфрамовых месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды Мин. музея АН СССР, 1964, вып. 15.
- Онтоев Д. О., Ниссенбаум П. Н., Организова Н. И. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе  $\text{PbS—Ag}_2\text{S—Bi}_2\text{S}_3$ .— Геохимия, 1960, № 5.
- Павлюченко В. С. Параметры элементарных ячеек синтетических сульфосолей.— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.)». Новосибирск, 1969.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс в реальгаре.— Докл. АН СССР, 1963, 153, № 3.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс в аурипигменте.— Докл. АН СССР, 1964, 156, № 1.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс в прустите и пираргирите.— Физика твердого тела, 1964, 6, № 3.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс в бурноните.— Докл. АН СССР, 1965, 161, № 6.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Изучение стефанита методом ядерного квадрупольного резонанса.— Докл. АН СССР, 1966, 168, № 5.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс ядер  $\text{Sb}^{121, 123}$  в стефаните,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ .— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 3.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А. Ядерный квадрупольный резонанс ядер  $\text{As}^{75}$  в  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .— Кристаллография, 1966, 11.
- Пеньков И. Н., Сафин И. А., Ненашева С. Н. Исследование халькостибита ( $\text{CuSbS}_2$ ) методом ядерного квадрупольного резонанса.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 3.
- Пилипенко П. П. Минералогия Западного Алтая. Томск, 1915.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во «Наукова Думка», 1966.

- Поваренных А. С.* Основные черты кристаллохимии меди и серебра.— В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Повилайтис М. М., Мозгова Н. Н., Сендерова В. М.* Минералы висмута в Джидинском молибдено-вольфрамовом месторождении (Западное Забайкалье).— Записки Всес. мин. об-ва, 1969, ч. 98, вып. 6.
- Повилайтис М. М., Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Сендерова В. М., Ронами Г. Н.* Первая находка хаммарита в СССР.— Докл. АН СССР, 1969, 187, № 4.
- Покровский П. В.* Гунгаррит.— В кн. «Минералогия Урала». Т. II. Изд-во АН СССР, 1941.
- Покровский П. В.* Джемсонит.— В кн. «Минералогия Урала». Т. II. Изд-во АН СССР, 1942.
- Полякова О. П.* Геокронит из Смирновского месторождения (Восточное Забайкалье).— Труды Мин. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
- Радкевич Е. А., Лобанова Г. М., Томсон И. Н., Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Хетчиков Л. Н., Александров А. И., Соляников В. П., Смирнов С. И.* Геология свинцово-цинковых месторождений Приморья.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 34.
- Радкевич Р. О.* О связи проблемы кристаллохимии природных сульфосолей с проблемой рудообразования и о роли математических методов в минералогической кристаллографии.— Мин. сб. Львовск. мин. об-ва, 1967, вып. 4, № 21.
- Радонова Т. Г.* Беегерит из рудника Радка Панагюрского района.— Докл. Болг. Акад. наук, 1961, 14, № 3.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Реми Г.* Курс неорганической химии. Т. I. ИЛ, 1963.
- Романова Е. М.* О структуре бертьерита с месторождения Зопхито (Зап. Кавказ).— Записки Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 4.
- Ряпосов А. П., Кучер Л. И.* Опыт эксплуатации лабораторного автоклава для гидротермального синтеза.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VI. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1971.
- Самойлович Л. А.* О соотношении  $P-T-F$  свойств водных растворов хлористых солей при высоких давлениях и температурах.— Записки Всес. мин. об-ва, 1963, вып. 5.
- Самойлович Л. А., Новожилова Ж. В.* Соотношение термодинамических параметров  $P-T-F$  для водных растворов хлористых солей при высоких давлениях и температурах.— В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
- Сафин И. А., Пеньков И. Н.* Ядерный квадрупольный резонанс в стибните.— Докл. АН СССР, 1962, 147, № 2.
- Сахарова М. С.* О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения.— Труды Мин. музея АН СССР, 1955, вып. 7.
- Сахарова М. С.* Минеральный состав и особенности рудообразования ферберит-антимонитовых месторождений Горной Рачи.— Геол. рудн. месторожд., 1959, № 2.
- Сахарова М. С.* О находке  $\beta$ -матильдита в Восточном Забайкалье.— Докл. АН СССР, 1969, 187, № 2.
- Свешникова О. Л., Ракчеев А. Д.* Марганецсодержащий бертьерит из Тырнауза (Северный Кавказ).— Труды Мин. музея АН СССР, 1969, вып. 19.
- Семилетов С. А.* Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев состава  $Bi-Se$  и  $Bi-Te$ .— Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954, вып. 10.
- Семилетов С. А., Пинскер З. Г.* Электронографическое исследование системы сплавов  $Bi-Se$ .— Докл. АН СССР, 1955, 100, № 6.
- Серебряная Н. Р.* Об изоморфном вхождении таллия в кристаллическую структуру галенита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1962, ч. 92, вып. 2.
- Синдеева Н. Д., Годовиков А. А.* Об изоморфизме между серой и теллуrom в галените.— Докл. АН СССР, 1959, 127, № 2.
- Смирнова Н. Л., Белов Н. В.* Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии.— Геохимия, 1969, № 11.
- Смольянинов Н. А.* Особенности минералогии Джидинского месторождения.— Труды Ин-та геологии АН СССР, мин. серия, 1940, вып. 39, № 8.
- Соболев В. С.* Кристаллохимия двойных солей и их роль в петрологии и минералогии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 5.
- Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1949.
- Солодовникова Л. Л.* Беегерит из рудника Юлия Минусинского уезда Енисейской губернии.— Докл. АН СССР, 1927, № 18.
- Сорокин Ю. П., Мелкозеров Ю. Н.* Айкинит из месторождения «Невьянская середовина».— Записки Всес. мин. об-ва, 1965, 94, № 6.
- Сырцо Л. Ф., Сендерова В. М.* К вопросу о существовании лиллианита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1964, 93, вып. 4.
- Талдыкин С. И.* О геокроните из Восточного Забайкалья.— Материалы ВСЕГЕИ, 1959, вып. 26.
- Терзиев Г. И.* О люционит-фаматинитовой серии минералов.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 3.

- Тимофеевский Д. А. О сульфоантимонидах свинца и серебра группы овихинита месторождений Восточного Забайкалья.— Записки Всес. мин. об-ва, 1967, ч. 96, вып. 1.
- Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. Изд-во «Высшая школа», 1965.
- Федорова Ж. Н. Исследование диаграммы состояния системы  $Cu_2S-Bi_2S_3$ .— В кн. «Экспериментальные исследования по минералогии (1970—1971 гг.)». Новосибирск, 1972.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. Металлургиздат, 1962.
- Хетчиков Л. Н. К вопросу о содержании висмута в галените.— Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1958, вып. 9.
- Хитаров Н. И., Маскалюк А. А. Экспериментальные данные к вопросам генезиса свинцового оруденения.— Сов. геология, 1955, № 43.
- Цигикалова Т. Н. Об айкините из месторождения Акчагыл.— В кн. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». Изд-во АН СССР, 1959.
- Чвилева Т. Н., Новороссова Л. Е. О висмутсодержащем буланжерите.— В кн. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». Изд-во «Наука», 1965.
- Чернышев Л. В., Анфилогов В. Н., Пастушкова Г. М., Сутурина Т. А. Исследование системы  $Fe-Zn-S$  в гидротермальных условиях.— Геол. рудн. месторожд., 1968, 10.
- Чухров Ф. В. О галените с октаэдрической отдельностью из месторождения Акчагыл в Казахстане.— Записки Всес. мин. об-ва, 1944, ч. 73, вып. 2—3.
- Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Янченко М. Т. О содержании свинца в висмутинах из Северо-Коундарского месторождения.— Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 2.
- Шадлун Т. Н. Козалит.— В кн. «Минералы СССР». Т. II. Изд-во АН СССР, 1940.
- Шадлун Т. Н., Онтоев Д. О., Басова Г. В., Вьяльсов Л. Н., Муравьева И. В. Сульфовисмутид меди и серебра из Джидинского месторождения.— Записки Всес. мин. об-ва, 1969, ч. 98, вып. 4.
- Шахов Ф. Н. Главнейшие рудообразующие минералы. Томск, изд-во Зап.-Сиб. геол. упр., 1941.
- Шорт М. Н. Микроскопическое определение рудных минералов. ОНТИ, 1934.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Под ред. А. С. Поваренных. Госгортехиздат, 1962.
- Щербина В. В. О влиянии давления на изоморфные замещения.— В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Щербина В. В. Принципы сочетания катионов и анионов при образовании сульфосолей.— Геохимия, 1967, № 11.
- Щербина В. В. Причины ограничения изоморфизма.— Геохимия, 1969, № 11.
- Эрастов Ю. В. Метод автоматического регулирования лабораторных печей сопротивления.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. II. Новосибирск, изд-во «Наука» СО АН СССР, 1964.
- Эфендиев Г. Х. Гидротермальный рудный комплекс северо-восточной части Малого Кавказа. Изд-во АН Азерб. ССР, 1957.
- Янишевский Е. М. Бисмутинит.— В кн. «Минералы СССР». Т. II. Изд-во АН СССР, 1940.
- Ahlfeld Fr. Zinkteallit und Alaskait aus Bolivien.— Cbl. Min. usw., 1926; Ref.: Ahlfeld Fr., Munos Reyes J., 1938.
- Ahlfeld Fr., Munos Reyes J. Mineralogie von Bolivien. Berlin, Verlag von Gebrüder Borntraeger, 1938.
- Aicard P., Picot P., Pierrot R., Poulain P. A. Sur la présence de ménéghinite dans deux gites français.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1968, 91.
- Atterberg. Om ett selenhaltig mineral från Falu grufva.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1874, 2.
- Babaneck F. Ueber das Pribram Fahlerz. Schweiz.— Mineral. und petrogr. Mitt., 1885, 6, H. 1.
- Bankroft H. Notes on tungsten deposits near Deer Park, Washington.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1910, № 430.
- Bardsley W., Davies P. H., Hobden M. V. et al. Synthetic proustite ( $Ag_3AsS_3$ ): a summary of its properties and uses.— Optoelectronics, 1969, 1, № 1.
- Barton P. B., jr., Skinner B. J. Sulfide mineral stabilities.— In: «Geochemistry of hydrothermal ore deposits». N. Y., Holt, Rinehart and Winston, 1967.
- Barton P. B., Toulmin P. III, jr. The electrum tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28.
- Barton P. B., Toulmin P. P. Trace relations involving sphalerite in the  $Fe-Zn-S$  system.— Econ. Geol., 1966, 61, № 5.
- Berry L. G. Studies of mineral sulphosalts. I. Cosalite from Canada and Sweden.— Univ. Toronto Stud., Geol. Ser., 1939, 42.
- Berry L. G. Studies of mineral sulphosalts. IV. Galenobismutite and «lilianite».— Amer. Miner., 1940, 25, № 11.

- Berry L. G. Studies of mineral sulphosalts. VII. A systematic arrangement on the basis of cell dimensions.— Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1943, 48.
- Berry L. G. The crystal structure of covellite,  $\text{CuS}$ , and klockmannite,  $\text{CuSe}$ .— Amer. Mineralogist, 1954, 39.
- Berry L. G. Recent advances in sulfide mineralogie.— Amer. Mineralogist, 1965, 50.
- Berry L. G. Crystallography of hatchite.— Canad. Mineralogist, 1966, 8.
- Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock Atlas.— Mem. Geol. Soc. America, 1962, 85.
- Bloem J., Kröger F. A. The  $\text{P-T-X}$  phase diagram of the lead-sulphur system.— Z. phys. Chem., n. F., 1956, 7, H. 1—2.
- Borgström L. H. Mineralogiska notiser 7—10. 7. Selenhaltig Lillianit från Iilijärvi. 8. Blyglans från Uskela.— Geol. fören. i Stockholm. förhandl., 1910, 32.
- Born L., Hellner E. A structural proposal for boulangerite.— Amer. Mineralogist, 1960, 45, № 11—12.
- Bouška V., Čech F. O některých tetraedritech Českomoravske vysočiny.— Časop. Moravského musea Brně, Vědy přírod., 1956.
- Brett P. R., Kullerud G. The  $\text{Fe-Pb-S}$  system.— Econ. Geol., 1967, 62.
- Bridgman P. W. Effects of pressure on binary alloys. IV. Six alloys of bismuth.— Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1955, 84.
- Brown J. S. Occurrence of jordanite at Balmat, New York.— Econ. Geol., 1959, 54, № 1.
- Brun A.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1881, 4.
- Brunlecher\*. Mineralogie der Kärnten, 1884.
- Bruns H. D., Mallet J. W.\*— Chem. News, 1878, 38.
- Buerger M. J., Hahn T. The crystal structure of berthierite,  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ .— Amer. Mineralogist, 1955, 40.
- Buerger M. J., Wuensch B. J. Distribution of atoms in high chalcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$ .— Science, 1963, 141.
- Buerger N. W. The chalcocite problem.— Econ. Geol., 1941, 36.
- Buhlmann E. Untersuchungen im System  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  und geologische Schlussfolgerungen.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1971, 3.
- Burkart-Baumann I., Ottemann J., Nuber B. Gratonit aus der Lagersätte Rio Tinto, Südspanien.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1968.
- Burri G., Graeser S., Marumo F., Nowacki W. Imhofit, ein neues Thallium—Arsensulfosalz aus dem Lengenbach (Binnatal, Kanton Wallis).— Chimia, 1965, 19.
- Cambi L., Elli M. Processi idrotermali. Sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi. Nota II. Cuprosolfoantimoniti.— Chim. e industria, 1965, 47, № 2.
- Card. Rec. Geol. Surv. New South Wales, 1920, 9 (Дэна и др., 1950, стр. 418).
- Castillo Don Ant. Ueber eine neue Mineral-Species des Wismuths.— Neues Jahrb. Mineral., Petrogr., Geol., Paleontol., 1874.
- Caye R., Picot P., Pierrot R., Permingeat F. Nouvelles données sur la vrbaitte, sa teneur en mercure.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1967, 90.
- Chapman E. J. An examination and analysis of the «nadelierz», or needle ore of bismuth.— Philos. Mag., 1847, 31.
- Chapman C., Stevens R. E. Silver and bismuth-bearing galena, Leadville, Colorado.— Econ. Geol., 1933, 28, № 7.
- Cohen E., Moesveld A. L. Physikalisch-chemische Studien am Wismut. I. Die Enantiotropie des Wismuts.— Z. Phys. Chem., 1913, 85, № 4.
- Coleman R. G. The natural occurrence of galenaclausthalite solid solution series.— Amer. Mineralogist, 1959, 44, № 2.
- Congrès Géologique International. 1 circulaire, Ontario, Canada, 1969.
- Craig J. R. A systematic study of phase equilibria in the  $\text{Ag-Bi-S}$  system and exploration of the geologically significant of the  $\text{Ag-Bi-Pb-S}$  system. Ph. D. Thesis, Lehigh Univ., 1965.
- Craig J. R. Phase relations and mineral assemblages in the  $\text{Ag-Bi-Pb-S}$  system.— Mineral. Deposit., 1967, 1, № 4.
- Craig J. R., Kullerud G. The  $\text{Cu-Pb-S}$  system.— Annual report of the Director Geophysical Laboratory, 1967, Year Book 65.
- Craig J. R., Kullerud G. Phase relations and mineral assemblages in the copper-lead-sulfur system.— Amer. Mineralogist, 1968, 53, № 1—2.
- Daw F. R. W. Emplectite.— Chem. News, 1879, 40.
- Dice C. M., Oldright G. L., Brighton T. B. Process in lead smelters.— AIME Trans., 1936, 121.
- Djurle S. An X-ray study on the system  $\text{Cu-S}$ .— Acta chem. scand., 1958, 12, № 7.
- Djurle S. An X-ray study of the system  $\text{Ag-Cu}$ .— Acta chem. scand., 1958, 12, № 7.
- Doelter C., Leitmeier H. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 4. Erste Hälfte. Dresden, Leipzig, 1926.
- Domeyko I. Mineralogia. 3 ed. Santiago, 1879.
- Dönges E. Über Tellurohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über An-

\* Здесь и далее по: Doelter C., Leitmeier H. (1926).

- tiomon-und Wismut (III)-Tellurid und Wismut (III)-Selenid.—Z. anorg. Chem., 1951, 265, H. 1—3.
- Donnay G., Donnay J. D. H., Kullerud G. Crystal and twin structure of digenite,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ .—Amer. Mineralogist, 1958, 43.
- Dornberger-Schiff K., Höhne E. Zur Symmetrie des Boulangerit.—Chem. Erde, 1962, 21.
- Drummond A. D., Trotter J., Thompson R. M., Gower J. A. Neyte, a new sulphosalt from Alice Arm, British Columbia.—Canad. Mineralogist, 1969, 10, pt. I.
- Earley J. W. Description and synthesis of selenide minerals.—Amer. Mineralogist, 1950, 35.
- Edwards A. B. Texture of the ore minerals and their significance. Melbourne, 1947.
- Emmons, Irving, Loughlin. Leadville mining district, Colorado.—U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1927, 148.
- Emmons S. F., Stockwell C. H., Jones R. H. D. Argentite and acanthite.—Amer. Mineralogist, 1926, 11, № 2.
- Engel P., Nowacki W. Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustit,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und Pyrargyrit,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .—Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1966, H. 6.
- Engel P., Nowacki W. Die Kristallstruktur von Xanthokon,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .—Acta crystallogr., 1968, 24.
- Engel P., Nowacki W. Die Kristallstruktur von Baumhauerit.—Z. Kristallogr., 1969, 129, № 1—4.
- Euler R., Hellner E. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinits  $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$ .—Z. Kristallogr., 1960, 113.
- Fernandez V\*. La Republica. 1873, 13-VII; Ref.: Z. Kristallogr., 1877, 1.
- Fleischer M. New mineral names. Bursaitite.—Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 7—8.
- Flink G. Bidrag till Sveriges mineralogi. II.—Arkiv. kemi, mineral. geol., 1910, 3, H. 6.
- Flink G. Bidrag till Sveriges mineralogi. III.—Arkiv kemi, mineral. geol., 1914, 5, H. 3—5, № 10.
- Fornaseri M. Berthierite from the Marchi di Ravi mine (Gavorrano).—Rend. Soc. mineral. Ital., 1941, 1.
- Fraatz W. Samsonit, ein manganhaltige Silbermineral von St. Andreasberg im Harz.—Zbl. Mineral., 1910.
- Franc L. V., Kupčik V., Makovický E. Die Kristallstruktur von Lillianit,  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ . Ref. 9. Disk.—Tagung der Sektion für Kristallkunde der D. M. G., Bonn, 1967.
- Frenzel A. Cosalit und Rezbanyit.—Neues Jahrb. Mineral., 1874.
- Frenzel G. Idait und «blaubiegender» covellin.—Neues Jahrb. Mineral., 1959, 93.
- Frick H. Chemische Untersuchung des Nadelerzes.—Poggendorffs Ann., 1834, 31.
- Friedrich K. Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Bleiglanz—Magnetkies und Bleiglanz—Schwefelsilber.—Metallurgie, 1907, 4, H. 1.
- Friedrich K. Die Schmelzdiagramme der binären Systeme Schwefelsilber—Kupfersulfür und Bleiglanz—Kupfersulfür.—Metallurgie, 1907, 4, H. 4.
- Friedrich K., Leroux A. Metallurgie. Bd. 3, 1906 (см. Хансен, Андерко, т. 1, 1962).
- Fronde! C. Unit cell and space group of vrbaitite ( $\text{Tl}(\text{As}, \text{Sb})_3\text{S}_5$ ), seligmannite ( $\text{CuPbAsS}_3$ ) and samsonite ( $\text{Ag}, \text{MnSb}_2\text{S}_6$ ).—Amer. Mineralogist, 1941, 25, № 1.
- Fronde! C. Isodimorphism of the polybasite and pearceite series.—Amer. Mineralogist, 1963, 48, № 5—6.
- Fronde! C., Morgan V. Inderite and gerstleyite from the Kramer borate district, Kern County, California.—Amer. Mineralogist, 1956, 41.
- Gaines R. V. Luzonite, famatinite and some related minerals.—Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 11—12.
- Gaudin A. M., Dicke G. The pyrosynthesis, microscope study and iridescent filming of sulphide compounds of copper with arsenic, antimony and bismuth. Pt 2.—Econ. Geol., 1939, 34, № 2.
- Gaudin A. M., McGlashan D. W. Sulfide silver minerals—a contribution to their pyrosynthesis and to their identification by selective iridescent filming.—Econ. Geol., 1938, 33, № 2.
- Geller S., Wernick J. H. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure:  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{AgSbTe}_2$ ,  $\text{AgBiS}_2$ ,  $\text{AgBiSe}_2$ .—Acta crystallogr., 1959, 12.
- Genth F. A. Contributions to mineralogy.—Amer. J. Sci., ser. 2, 1853, 16.
- Genth F. A.\*—Amer. J. Chem. Soc., 1868.
- Genth F. A.—Proc. Amer. Philos. Soc., 1874, 14 (см. Минералы, т. I, 1960, стр. 511).
- Genth F. A. On American tellurium and bismuth minerals.—Proc. Amer. Philos. Soc., 1876, 14.
- Genth F. A. On several spanish minerals.—Amer. Chem. J., 1879—1880, 1.
- Genth F. A. Contributions to mineralogy.—Proc. Amer. Philos. Soc., 1886, 23, № 121.
- Genth F. A.\*—Amer. J. Sci., 1891, 41.
- Genth F. A.—Proc. Amer. Philos. Soc., 23 (см. Минералы, т. I, 1960, стр. 379).
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Wismut und radioaktive Isotope. № 19. Berlin, Verlag Chemie, G. M. B. H., 1927.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Antimon. № 18, Teil B. Gmelin-Verlag, G. M. B. H., 1949.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Arsen. № 17. Verlag Chemie, G. M. B. H., 1952.

- Godovikov A. A. Sulfide systems with water solutions.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, 48, № 1.
- Godovikov A. A. Über der Silber-, Wismut- und Antimonbeimengungen im Bleiglanz.— Z. angew. Geol., 1967, 13, № 3.
- Godovikov A. A., Kolonin G. R. Experimentelle Untersuchungen der Bildungsbedingungen von Wismut und die Möglichkeiten seiner Benutzung als geologisches Thermometer.— Z. angew. Geol., 1966, 12, № 3.
- Godovikov A. A., Iliasheva N. A., Nenasheva S. N. New synthetic copper and silver sulphosalts. (Reports.) IMA—IAGOD Meetings' 70, Tokyo, 1970.
- Goldschmidt V. M. Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet.— Videnskapsselskabet Skrifter. I. Mat.-nat. Kl., 1911, № 1.
- Graeser St. Giessenit — ein neues Pb—Bi-Sulfosalz aus dem Dolomit des Binnatales.— Mineral. und Petrogr. Mitt., 1963, 43.
- Graham A. R. Matildite, aramayoite, miargyrite.— Amer. Mineralogist, 1951, 36, № 5—6.
- Graham A. R., Thompson R. M., Berry L. G. Cannizzarite.— Amer. Mineralogist, 1953, 38, № 5—6.
- Grasselly J. Analyses of some bismuth minerals.— Acta mineral. petrogr. (Szeged), 1948, t. 2.
- Grigoriev D. P. The structure chemistry of the arsenic minerals.— Indian Minerals, 1969, 10, № 12.
- Guertler W. Betrachtungen zur theoretischen Metallhüttenkunde.— Metall-Erz, 1920, 17.
- Guertler W. Versuche zur Feststellung der Verwandtschaftsreihe der Metalle gegenüber Schwefel nach der «mikrostatischen» Methode.— Metall-Erz, 1925, 22.
- Guertler W., Landau G. Beiträge zur Kenntnis des Systems Kupfer — Blei — Schwefel.— Metall-Erz, 1934, 34.
- Guertler W., Meissner K. L. Gleichgewichte zwischen Metallpaaren und Schwefel. I. Das System Kupfer — Blei — Schwefel.— Metall-Erz, 1921, 18.
- Guillemain C. Beiträge zur Kenntniss der natürlichen Sulfosalze.— Z. Kristallogr., 1900, 33.
- Háber M., Streško V. Ein neues Kobellit-Vorkommen in dem Zips-Gömören Erzgebirge.— Geol. Z., 1969, 20, № 1.
- Hak J., Kupka F. Identifikace kobellitu z Hummelu ve Spišskogemerském Rudohoří.— Časop. mineral., geol., 1958, Sv. 3.
- Harada Z. Chemische Analysenresultate von japanischen Mineralien, Zyunei Harada.— J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., 1936 (см. Дэна и др., 1950).
- Harcourt G. A. Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns.— Amer. Mineralogist, 1942, 27.
- Harker D. The application of threedimensional Patterson method and the crystal structures of proustite,  $Ag_3AsS_3$  and pyrargyrite,  $Ag_3SbS_3$ .— J. Chem. Phys., 1939, 4, № 6.
- Harris D. C. Zinckenite.— Canad. Mineralogist, 1965, 8.
- Harris D. C., Brooker E. J. X-ray spectrographic analysis of minute mineral samples.— Canad. Mineralogist, 1966, 8.
- Harris D. C., Thorpe R. I. New observations on matildite.— Canad. Mineralogist, 1969, 9, pt 5.
- Harris D. C., Jambor J. L., Lachance G. R., Thorpe A. I. New observations on kobellite.— Canad. Mineralogist, 1966, 8.
- Harris D. C., Jambor J. L., Lachance G. R., Thorpe R. I. Tintinaite, the antimony analogue of kobellite.— Canad. Mineralogist, 1968, 9, pt. 3.
- Hayase K. Minerals of bismuthinite-stibnite series with special reference to horobetsuite from the Horobetsu Mine, Hokkaido, Japan.— Mineral. J., 1955, 1; Ref.: Amer. Mineralogist, 1955, 43, № 5—6.
- Heier K. Clausthalite and selenium-bearing galena in Norway.— Norsk. geol. tidsskr., 1953, t. 32.
- Hellner E. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. 2. Zur Struktur des Freieslebenite,  $PbAgSbS_3$ .— Z. Kristallogr., 1957, 109.
- Hellner E. A structural scheme for sulfide minerals.— J. Geol., 1958, 66, № 5.
- Hellner E. Über komplex zusammengesetzte Spiessglanze. 3. Zur Struktur des Diaphorits,  $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ .— Z. Kristallogr., 1958, 110.
- Hellner E., Berglaff H. Die Kristallstruktur des Smithits  $AgAsS_2$ .— Naturwissenschaften, 1964, 51, H. 2.
- Hellner E., Leineweber G. Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. 1. Zur Struktur des Bournonits  $CuPbSbS_3$ , und Seligmannits,  $CuPbAsS_3$ .— Z. Kristallogr., 1956, 107.
- Helmhacker R\*.— Berg- und Hüttmänn Jahrbuch, 1875, 13.
- Hermann R. Untersuchungen einiger Wismuterze so wie über Oxysulphuret von Wismut.— Bull. Soc. Imp. Natur. Moscou, 1858.
- Hey M. H. An index of mineral species and varieties, arranged chemically. 3 ed. The Trustees of the British Museum. London, 1962.
- Hilger A. Analyse eines Kupferwismuterzes aus Wittichen im Badischen Schwarzwaldes.— Poggendorffs. Ann., 1865, 125.

- Hillebrand W. F. On an interesting variety of löllingit and other minerals.—Proc. Colorado Sci. Soc., 1883—1884, 1.
- Hoffmann G. Chr. Analysis chimiques relatives à géologie du Canada faites au laboratoire de la commission.—Rapport annuel de la Commission de géologie du Canada, v. VI, Ottawa, 1896.
- Hofmann W. Strukturelle und morphologische Zusammenhänge bei Erzen vom Formeltyp  $ABC_2$ . Die Struktur von Wolfsbergit  $CuSbS_2$  und deren Beziehungen zu der Struktur von Antimonit  $Sb_2S_3$ .—Z. Kristallogr., 1933, 84.
- Hofmann W. Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe.—Z. Kristallogr., 1933, 86, H. 3—4.
- Hofmann W. Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. I. Die Struktur von Zinnsulfur,  $SnS$ , und Teallit,  $PbSnS_2$ .—Z. Kristallogr., 1935, 92.
- Hofmann W. Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. II. Beitrag zur Kristallchemie der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts.—Z. Kristallogr., 1935, 92, H. 3/4.
- Hofmann W. Die Struktur des Miargyrits.—Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., 1938.
- Hrušková J., Syneček V. The crystal structure of samsonite,  $2Ag_2S \cdot MnS \cdot Sb_2S_3$ .—Acta crystallogr., 1969, 25, № 5.
- Hugi E. Über ein schweizerisches Cosalite-Vorkommen.—Mineral. Petrogr. Mitt., 1931, 11.
- Hulme K. F., Jones O., Davies P. H., Hobden M. V. Synthetic proustite ( $Ag_3AsS_3$ ): a new crystal for optical mixing.—Appl. Phys. Letters, 1967, 10, № 4.
- Iitaka Y., Nowacki W. A refinement of pseudocrystal structure of Scleroclase  $PbAs_2S_4$ .—Acta crystallogr., 1961, 14, pt 12.
- Iitaka Y., Nowacki W. A redetermination of the crystal structure of galenobismuthite,  $PbBi_2S_4$ .—Acta crystallogr., 1962, 15, № 7.
- Ito T., Muraoka H. Nakaseite, an andorite-like new mineral.—Z. Kristallogr., 1960, 113.
- Ito T., Morimoto N., Sadanaga R. The crystal structure of realgar.—Acta crystallogr., 1952, 5.
- Jacobson C. A. Encyclopedia of chemical reactions, v. 1. N. Y., Reinhold Publ. Corp., London, Chapman and Hall, Ltd., 1946.
- Jambor J. L. New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario. Parts 1—3.—Canad. Mineralogist, 1967, 9: pt 1 (7—24); pt 2 (Mineral descriptions, 191—213); pt 3 (Syntheses, paragenesis, origin, 505—521).
- Jambor J. L., Lachance G. R. Bismuthian robinsonite.—Canad. Mineralogist, 1968, 9, № 3.
- Johansson K. Bidrag till Gladhammergruvornas mineralogie.—Arkiv. kemi, 1924, 9, № 8.
- Johansson K. Ett par selenförande mineral från Falu gruva.—Arkiv. kemi, 1924, 9, № 9.
- Karup-Møller S. Berryite from Greenland.—Canad. Mineralogist, 1966, 8, pt 4.
- Kato A. Ikunolite a new bismuth mineral from the Ikuno mine.—Japan. Mineral. J., 1959, 2, № 6.
- Kawai.—J. Geol. Soc. Tokyo, 1925, 32, 110; Ref.: Watanabe M., Nakemo O. J., Japan Assoc. Mineral. Petrogr., Econ., Geol. (см. Дэна и др., 1950, стр. 477).
- Keller H. F., Keller H. A. A new variety of kobellite.—J. Amer. Chem. Soc., 1885, 7.
- Kenngott A. Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen. Wien, 1853 (см. Дэна и др., 1950, стр. 444).
- Kenngott A. Übersicht der Resultate mineralogischer Forschungen. 1856—1857.
- Kingson P. W. Studies of mineral sulphosalts. XXI. Nuffieldite, a new species.—Canad. Mineralogist, 1968, 9, № 4.
- Kinoshita K., Takimoto T.—J. Japan. Assoc. Mineral. Petrogr., Econ. Geol., 1944, 31, № 1; Ref.: C. A., 1944, 42, № 64.
- Knowles C. R. A redetermination of the structure of miargyrite,  $AgSbS_2$ .—Acta crystallogr., 1964, 17, pt 7.
- Knowles C. R. A refinement of the structure of lorandite,  $TlAsS_2$ .—Abstract, Paper. Amer. Crystallogr. Assoc. Gatlinburg, 27 June to 2 July 1965; Ref.: Nowacki, 1969.
- Koch S. Einige Wismutminerale aus dem Banater Kontaktgebiet.—Zbl. Mineral., 1930, Abt. A.
- Koch S. Bismuth minerals in the Carpatian Basin.—Publ. Min. Inst. Szeged, 1948, t. 11.
- Koch S. Some rare sulfosalts.—Acta Univ. Szeged. mineral., petrogr., 1957, t. 10; Ref.: C. A., 1957, 52, № 10811 g.
- Koch S., Grasselly G., Padëra K. Contributions to the jamesonite problem.—Acta Univ. szeged. mineral. petrogr., 1960, 13; Ref.: Zbl. Mineral., 1961, 1.
- Koenig G. A. On alaskaite, a new member from the series of bismuth sulphosalts.—Proc. Amer. Philos., Soc., 1881, 19.
- Koenig G. A. Note on cosalite, alaskaite and beegerite.—Proc. Amer. Philos., Soc., 1885, 22.
- Koenig G. A. New observations in chemistry and mineralogy.—J. Acad. Natur. Sci. Philadelphia, ser. 2, 1912, 15, pl. 36.
- Kostov I. Bonchevite, a new mineral.—Mineral. Mag., 1958, 31, № 241.
- Kraček F. C. Phase relations in the system sulfur-silver and the transitions in silver sulfide.—Trans. Amer. Geophys. Union, 1946, 27.
- Křehlik Fr. Chemische Untersuchung des Vrbaitts.—Z. Kristallogr., 1913, 51, H. 4.

- Krenner A.* Emplektit und der sogenannte Tremolit von Rezbanya.— *Foldt. közl. Kötet*, 1884.
- Krenner J.* Mineralogische Mitteilungen aus Ungarn. 7. Berthierit von Felsöbanya.— *Zbl. Mineral.*, 1928, Abt. A.
- Kullerud G.* The FeS—ZnS system geological thermometer.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1953, t. 32
- Kullerud G.* The lead-sulfur system.— *Carnegie Inst. Wash.*, 1965, Yearbook 64.
- Kupčik V.* Beitrag zu der Identification der Bi-Sulfosalze mit Hilfe von Röntgendiffraktionsmethoden.— *Geol. sborn. Slov. akad. ved*, 1965, t. 16, № 1.
- Kupčik V.* Beitrag zum Problem der isomorphen Vertretung von Sb und Bi in Sulfiden und Sulfosalzen.— В кн. «Докл. Карпато-Балканской геол. Ассоциации». 7-ой конгресс. Ч. 3. София, 1965<sub>2</sub>.
- Kupčik V.* Struktur des Emplektit  $\text{CuBiS}_2$ . Ref. 7. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde (D. M. G.), Marburg, 1965<sub>3</sub>; Ref.: Nowacki, 1969.
- Kupčik V., Makovický E.* Die Kristallstruktur des Minerals  $(\text{Pb, Ag, Bi})\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{11}$ .— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1968, № 7.
- Kupčik V., Franc L., Makovický E.* Mineralogical date on a sulphosalt from the Rhodope Mountains, Bulgaria.— *Schweiz. Mineral und petrogr. Mitt.*, 1969, 13, № 2.
- Kupčik V., Matherny M., Varček C.* Prispěvek k problemu štruktúry mineralu «illianit».— *Geol. sborn. Slov. akad. ved*, 1961, 12, č. 1.
- Kupčik V., Schneider A., Varček C.* Chemismus von einigen Bi-Sulfosalzen aus dem Zips-Gömörer Erzgebirge (CSSR).— *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1969, № 10.
- Kupka F., Trdlička Z.* Mineralogicko-chemycky vyzkum kobaltitu ze zideritovych zil rudni oblasti Fichtenhübel.— *Casop. Mineral. Geol.*, 1962, Sv. 7, č. 4.
- Kutoglu A.* Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende)  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .— *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1968.
- Kutoglu A.* Röntgenographische und thermische Untersuchungen im quasibinären System  $\text{PbS—As}_2\text{S}_3$ .— *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1969, № 2.
- Le Bihan M. Th.* Contribution à l'étude structurale des sulfures d'arsenic et de plomb. Structure de la baumhauerite.— *Acta crystallogr.*, 1961, 14.
- Le Bihan M. Th.* Structure de la rathite-II. Comparaison entre les différentes structures connues de sulfures d'arsenic et de plomb.— *Acta crystallogr.*, 1961<sub>2</sub>, 14.
- Le Bihan M. Th.* Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic naturels du gisement du Binn.— *Bull. Soc. franç. mineral. et crystallogr.*, 1962, t. 85.
- Leineweber G.* Struktur-Analyse des Bournonits und Seligmannits mit Hilfe der Superpositions-Methoden.— *Z. Kristallogr.*, 1956, 108, H. 3—4.
- Leitgeb W., Miksch E.* Über die Mischbarkeit der Sulfide von Kupfer, Blei, und Eisen mit metallischen Blei im flüssigen Zustande.— *Metall-Erz.*, 1934, 31.
- Le Neve Foster.* Notes on an a sulpho-bismuthite.— *Proc. Colorado Sci. Soc.*, 1883—1884, 1; Ref.: *Z. Kristallogr.*, 1886, 11.
- Leutwein F., Herrmann A. G.* Kristallchemische und geochemische Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung des Wismuts im Bleiglanz der kiesig blendigen Formation des Freiburger Gangreviers.— *Geologie*, 1954, H. 8.
- Lindgren W.* The silver mine of Colquijirca. Peru.— *Econ. Geol.*, 1935, 30, № 4.
- Lindström G.* Notiz über das Vorkommen von Wismutmineralien bei Gladhammer, Kalmar Län, Schweden.— *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 1887, 9; Ref.: *Z. Kristallogr.*, 1889, 17.
- Loczka J.* Chemische Analyse des Lorandit von Alchar in Macedonien und des Claudetit von Szomalnok in Ungarn.— *Z. Kristallogr.*, 1904, 39, H. 5—6.
- Loczka J.* Mineralanalysen.— *Neues Jahrb. Mineral.*, 1926, 2.
- Lundström C. H.* Analyser a tvenne nya svenska mineraler. B. Ett nytt vismutsvafladt svafvelbly från Nordmarken i Vermland.— *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 1874—1875, 2.
- Macivor R. W.* On native cupreous sulpharseniate.— *Chem. News*, 1874, 30.
- Makovický E.* Bemerkungen zu der Systematik und Mineralogie der Sulfosalze der Metalle der 5. Gruppe.— *Geol. sborn.*, 1968, 18, č. 1.
- Mallet J. W.* Chemische Notizen.— *Z. Kristallogr.*, 1884, 9, H. 5—6.
- Manasse E.*— *Atti Soc. Tosc. Mem.*, 1919 (см. Минералы, 1960, стр. 410).
- Markham N. L.* Plumbian ikonolite from Kingsgate, New South Wales.— *Amer. Mineralogist*, 1962, 47, № 11—12.
- Marumo F.* The crystal structure of nowackiite,  $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ .— *Z. Kristallogr.*, 1967, 124.
- Marumo F., Burri G.* Nowackiite, a new copper zinc arseno-sulfosalt from Lengenbach.— *Chimia*, 1965, 19.
- Marumo F., Nowacki W.* The crystal structure of laulite and of sinnerite, a new mineral from the Lengenbach Quarry.— *Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt.*, 1964, 44, H. 2.
- Marumo F., Nowacki W.* The crystal structure of rathite-I.— *Z. Kristallogr.* 1965, 122.
- Marumo F., Nowacki W.* A refinement of the crystal structure of luzonite,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .— *Z. Kristallogr.*, 1967; 124.
- Marumo F., Nowacki W.* The crystal structure of dufrenoyite,  $\text{Pb}_{16}\text{As}_{16}\text{S}_{40}$ .— *Z. Kristallogr.*, 1967<sub>2</sub>, 124.
- Marumo F., Nowacki W.* The crystal structure of hatchite.— *Z. Kristallogr.*, 1967<sub>3</sub>, 125.

- Matherny M.* Jamesonit z Dúbravy.— Geol. sborn. Slovenska Akad. ved, 1956, Ročh 7, č. 3—4.
- Matsumoto T., Nowacki W.* The crystal structure of trechmannite.— Z. Kristallogr., 1958, 126.
- Mellor J. W.* A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, v. IX (As, Sb, Bi, Nb, Ta). London—N. Y.—Toronto, Longmans, Green and Co, 1947.
- Melloville W. H.* Bismuthinite from Sinaloa, Mexico.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1892, № 90.
- Mène M. Ch.* Note sur une nouvelle espèce de cuivre gris, la Fournetite.— C. r. Acad. sci., 1860, 51.
- Miers H. A.\**— Miner. Soc. London, 1888, 8.
- Minato H., Takano Y., Muraoka H.*— Sci. Papers Coll. Gen Educ., Univ. Tokyo, 1954, 4, № 2 (см. Минералы, 1960, стр. 365).
- Moh G.* Low temperature sulfide synthesis.— Carnegie Inst. Wash., 1963, Yearbook 62.
- Moore P. B.* A classification of sulfosalt structures derived from the structure of aikinite.— Amer. Mineralogist, 1967, 52, № 11—12.
- Morimoto N.* The crystal structure of orpiment ( $As_2S_3$ ) refined.— Mineral. J., 1954, 1.
- Morimoto N.* Djurleite, a new copper sulfide mineral.— Mineral. J., 1962, 3.
- Morimoto N., Koto K.* Phase relations of the Cu—S system at low temperatures: stability of anilite.— Amer. Mineralogist, 1970, 55, № 1—2.
- Morimoto N., Kullerud G.* Polymorphism in digenite.— Amer. Mineralogist, 1963, 48.
- Morimoto N., Koto K., Shimazaki Y.* Anilite,  $Cu_7S_4$ , a new mineral.— Amer. Mineralogist, 1969, 54, № 9—10.
- Nüzeki N., Buerger M. J.* The crystal structure of livingstonite,  $HgSb_4S_8$ .— Z. Kristallogr., 1957, 109, H. 2.
- Nüzeki N., Buerger M. J.* The crystal structure of jamesonite,  $FePb_4Sb_6S_{14}$ .— Z. Kristallogr., 1957, 109, H. 3.
- Nordström Th.* Mineralanalytiska Bidrag. 2. Selenhaltigt mineral från Falun.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1874, 2.
- Nouveau traité de chimie minérale. T. XI. Arsenic, Antimone, Bismuth. Paris, Masson et Cie, 1958.
- Novak F.* Kobellit ze žily Mária u Rožnavy.— Vestn. Ustred. Ustav Geol., 1961, 36, č. 2.
- Novarese V.* Il giacimento antimonifero di Campiglia Soana nel circondario Ivrea.— Boll. R. Com. Geol. Ital., 1902, 23; Ref.: Z. Kristallogr., 1905, 40.
- Nowacki W.* Zur Kristallchemie der Sulfosalze, insbesondere aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis).— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1964, 44.
- Nowacki W.* Über einige Mineralfunde aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis).— Eclogae geol. helv., 1965, 58.
- Nowacki W.* Über die mögliche Identität von «Liveingit» mit Rathit-II.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1967, № 11.
- Nowacki W.* Überblick über einige Sulfid- und Arsenosulfosalz-Kristallstrukturen.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1967, 47, H. 2.
- Nowacki W.* Über Hatchit, Lengenbachit und Vrbait.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1968, № 3—4.
- Nowacki W.* Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze — Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1969, 49, № 1.
- Nowacki W., Bahezre C.* Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis) mit Hilfe der elektronischen Mikrosonde.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1963, 43.
- Nowacki W., Kunz V.* Gitterkonstanten und Raumgruppe von Hatchit und Trechmannit.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1961.
- Nowacki W., Stalder H. A.* Zwei Wismutsulfosalze von Sta. Maria, Val Medel, Kt. Graubünden.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1969, 49, H. 1.
- Nowacki W., Marumo F., Takéuchi Y.* Untersuchungen an Sulfiden aus dem Binnatal (Kt. Wallis, Schweiz).— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1964, 44, H. 1.
- Nowacki W., Burri G., Engel P., Marumo F.* Über einige Mineralstufen aus dem Lengenbach (Binnatal). II.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1967.
- Nowacki W., Itaka Y., Bürki H., Kunz V.* Structural investigation on sulfosalts from the Lengenbach, Binn Valley (St. Wallis). Pt 2.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1961, 41, H. 1.
- Nowacki W., Takéuchi Y., Ohmasa M., Engel P.* Kristallstruktur von Wallisit,  $PbTiCuAs_2S_5$ , dem Cu-Analogen von Hatchit,  $PbTiAgAs_2S_5$  und von Xanthokon,  $Ag_3AsS_3$ .— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1967, 47.
- Nowacki W., Engel P., Matsumoto T. et al.* Die Kristallstruktur von Gratonit  $Pb_9As_4S_{15}$ , Xanthokon  $Ag_3AsS_3$ , Trechmannit  $AgAsS_2$  und Wallisit  $PbTiCuAs_2S_5$ , dem Cu-Analogo von Hatchit  $PbTiAgAs_2S_5$ .— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1967, 47, H. 2.
- Nozato R., Igaki K.* On the equilibrium diagram of the lead-selenium system. I, II.— Naniwa Univ., 1955, A-3.
- Nuffield E. W.* Studies of mineral sulphosalts. XI. Wittichenite (klaprothite).— Econ. Geol., 1947, 42, № 2.
- Nuffield E. W.* Observations on kobellite. Contributions to Canadian mineralogy, Toronto, 1948.

- Nuffield E. W.* Studies of mineral sulphosalts. XVI. Cuprobismuthite.— Amer. Mineralogist, 1952, 37, № 5—6.
- Nuffield E. W.* Benjaminit.— Amer. Mineralogist, 1953, 38, № 5—6.
- Nuffield E. W.* Pavonite, a new mineral.— Amer. Mineralogist, 1954, 39, № 4.
- Nuffield E. W., Harris D. C.* Studies of mineral sulphosalts. XX. Berryite, a new species.— Canad. Mineralogist, 1966, 8, pt 4.
- Öldman O. H.* Geology and ores of the Boliden deposits, Sweden.— Sver. geol. undersökn., Årsbok 35, 1941, № 1 (№ 438).
- Oftedal I.* Om betinggelene for oktaedrisk delbarhet hos vismutrik blyglans.— Norsk geol. tidsskr., 1943, 22, H. 1.
- Oftedal I.* On the occurrence of tellurium in Norwegian galenas.— Norsk geol. tidsskr., 1959, 39, H. 1.
- Otto H. H., Strunz H.* Zur Kristallchemie synthetischer Blei-Wismut-Spiessglanze.— Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 1968, № 1.
- Paděra K.* Beitrag zur Revision der Mineralien aus der Gruppe von Wismutglanz und Aikinit.— Chem. Erde, 1956, 18.
- Paděra K., Bouška V., Pelikán J.* Rezbanyit aus Dobšiná in der Ostslowakei, ČSSR.— Chem. Erde, 1955, 17, H. 4.
- Palache Ch.* Cuprobismutite — a mixture.— Amer. Mineralogist, 1940, 25, № 9.
- Pauling L., Neuman E. W.* The crystal structure of binnite  $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group.— Z. Kristallogr., 1934, 88.
- Pauling L., Weinbaum S.* The crystal structure of enargite,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .— Z. Kristallogr., 1934, 88.
- Peacock M. A.* On bismuthinite.— Z. Kristallogr., 1933, 86.
- Peacock M. A.* Studies of mineral sulphosalts.— IV. Aikinit.— Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1942, № 47.
- Pearce.* Meeting of November 3-rd.— Proc. Colorado Sci. Soc., 1883—1884, 1.
- Penfield S. L., Frenzel A.* On the identity of chalcostibite (wolfsbergite) and guejarite, and on chalcostibite from Huanchaca, Bolivia.— Amer. J. Sci., ser. 4, 1897, 4.
- Petersen Th.* Über die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden.— Poggendorfs Ann., 1868, 134.
- Petersen Th.* Über die Mineralien der barytischen Erzgänge von Wittichen in Baden.— Ann. Phys. Chem., 1869, 136.
- Petersen Th.* Kupfer- und Wismuthmineralien aus dem Spessart.— Neues Jahrb. Mineral., 1881, 1.
- Petersen U.* Application of saturation (solubility) diagrams to problems in ore deposits.— Econ. Geol., 1965, 60, № 5.
- Petrenko G. I.* Über die Legierungen des Silbers mit Thallium, Wismut und Antimon.— Z. anorg. Chem., 1906, 50.
- Pichler A.* Jamesonit von Wiltau.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1877, H. 4.
- Povarennych A. S.* Grundsätze einer kristallchemischen Klassifikation der Sulfide.— Geologie, 1963, 12.
- Povarennych A. S.* Crystallochemistry of complex sulfides of arsenic, antimony and bismuth. Collected abstracts of IMA — IAGOD meetings' 70. Tokyo, 1970.
- Rahlfs P.* Über die kubischen Hochtemperatur-modifikation der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers.— Z. phys. Chem., 1936, 31.
- Raimondi A.* Minéraux du Pérou. Paris, H. Martinet. 1878
- Ramdohr P.* Über Schapbachit, Matildit und den Silber und Wismutgehalt maucher Bleiglänze.— Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl., 1938, № 3—4.
- Ramdohr P.* Les especies mineralogicas Guanajuatita y Paraguanajuatita.— Comité Directivo rara la investigacion de les recursos minerales de Mexico, 1948, Bol. 20.
- Rammelsberg C. F.* Über den Chiviatit, ein neues Mineral aus Peru.— Poggendorfs Ann., 1853, 88.
- Rammelsberg C. F.* Handbuch der Mineralchemie. Leipzig, Verl. Wilh. Engelmann, 1860.
- Rammelsberg C. F.* Handbuch der Mineralchemie. Teil II. Berlin, 1875.
- Rammelsberg C. F.\** — Monatsber. Akad. Berl., 1876.
- Rammelsberg C. F.* Handbuch der Mineralchemie. 2. Aufl., Leipzig, 1886.
- Ramsdell L. S.* The crystallography of acantite,  $\text{Ag}_2\text{S}$ .— Amer. Mineralogist, 1943, 28, № 7—8.
- Reuss A.* Mineralogische Notizen aus Böhmen.— Sitzungber. K. Akad. Wiss. Wien. Math.-naturwiss.-Kl., 1857, 25.
- Ribar B., Nowacki W.* Neubestimmung der Kristallstruktur von Gratonit,  $\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$ .— Z. Kristallogr., 1969, 128.
- Ribar B., Nicca Ch., Nowacki W.* Dreidimensionale Verfeinerung der Kristallstruktur von Dufrenoyisit,  $\text{Pb}_8\text{As}_8\text{S}_{20}$ .— Z. Kristallogr., 1969, 128.
- Roessler F.* Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Kristallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen.— Z. anorg. Chem., 1895, 9.
- Roland G. W.* Synthetic trechmannite.— Amer. Mineralogist, 1968, 53.

- Roland G. W. The system Pb—As—S.—Composition and stability of jordanite. Mineral. Deposit, 1968, 3, № 3.
- Rösch H. Zur Kristallstruktur des Gratonits  $9\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ .—Neues. Jahrb. Mineral., Abhandl., 1963, 99.
- Rösch H., Hellner E. Hydrothermal Untersuchung am System Pb— $\text{As}_2\text{S}_3$ .—Naturwissenschaften, 1959, 46, H. 2.
- Roseboom E. H., jr. High temperature X-ray studies in the system Cu—S (abstr.).—Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71.
- Roseboom E. H., jr. Djurlite,  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ , a new mineral.—Amer. Mineralogist, 1962, 47.
- Roseboom E. H., jr. Reactions in some synthetic and natural copper sulfides between 25 and 200° C (abs).—Econ. Geol., 1964, 59.
- Roseboom E. H., jr. On investigation of the system Cu—S and some natural copper sulfides between 25 and 700° C.—Econ. Geol., 1966, 61, № 4.
- Rosenquist T.—AIME Trans., 1949, 185 (см. Хансен, Андерко, т. 1, 1962).
- Ross V. Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides.—Econ. Geol., 1957, 52, № 7.
- Rossetti V. Minerali di piombo neie granititi di Orridda.—Rend. Assoc. Mineraria Sarda, Iglesias, 1950, t. 55, № 5; Ref.: Periodic mineral., 1951, Anno XX, № 2—3.
- Roy R., Majumdar A. J., Hulbe C. W. The  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{Se}$  transitions as geological thermometers.—Econ. Geol., 1959, 54, № 7.
- Sadanaga R., Takeda H. Diffraction by substructure and its use in structure determination.—Mineral. J., 1964, 4.
- Saito K. Relations between chemical composition and physical properties of galena.—J. Japan. Assoc. Mineral, Petrol., Econ. Geol., 1961, 46, № 5.
- Salanci B. Untersuchungen am System  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ —PbS.—Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1965, H. 12.
- Salanci B., Moh G. H. Die experimentelle Untersuchung des pseudobinären Schnittes  $\text{PbS}$ — $\text{Bi}_2\text{S}_3$  innerhalb des Pb—Bi—S-systems in Beziehung zu natürlichen Blei-Wismut-Sulfosalzen.—Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 1969, 112, H. 1.
- Sandberger F. N. Untersuchungen über die Erzgänge von Wittichen in badischen Schwarzwalde.—Neues Jahrb. Mineral., 1868.
- Sandberger F. N. Untersuchungen über Erzgänge. H. 1. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden, 1882.
- Saslowsky I. I. Die Kontraktion der Mineral.—Z. Kristallogr., 1924, 59.
- Sätterberg. Poggendorffs Ann., 1839, 55; Ref.: Rammelsberg, 1875, S. 100.
- Ščavničar S. The crystal structure of stibnite. A redetermination of atomic position.—Z. Kristallogr., 1960, 114.
- Schaffgotsch F. Analyse eines Jamesonits aus Estermadura.—Poggendorffs Ann., 1836, 38.
- Schaller W. T. Die chemische Zusammensetzung von Jamesonit und Warrenit.—Z. Kristallogr., 1911, 48, H. 6.
- Scheerer Th. Beiträge zur Kenntniss norwegischer Mineralien.—Poggendorffs Ann., 1845, 65.
- Schenck R., Hoffmann I., Knepper W., Völger H. Gleichgewichtsstudien Sulphide, I.—Z. anorg. und allg. Chem., 1939, 240, H. 2.
- Schetelig J. Vismutblyglans fra Skjoldevik pr. Haugesud.—Norsk geol. tidsskr., 1918, 4.
- Schilling O.\* Berg- und Hüttenmännisches. Z., 1961, 20.
- Schneider E. R.—J. prakt. Chem. (2), 1889, 40; Ref.: Mellor, 1947.
- Schneider E. R.—J. prakt. Chem. (2), 1890, 41; Ref.: Mellor, 1947.
- Schneider E. R.—J. prakt. Chem. (2), 1895, 46; Ref.: Mellor, 1947.
- Schneider R. Ueber das Kupferwismuterz von Wittichen.—Poggendorffs Ann., 1856, 97.
- Schneider R. Ueber natürliches und künstliches Kupferwismuterz.—Poggendorffs Ann., 1866, 127.
- Schneiderhöhn H., Ramdohr P. Lehrbuch der Erzmikroskopie. Bd. II. Berlin, 1931.
- Schubert K., Anderko K., Kluge M. et al. Structure of alloy phases  $\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .—Naturwissenschaften, 1953, 40, № 9.
- Shannon E. V. Bismutoplagonite, a new mineral.—Amer. J. Sci., 1920, 1, 49.
- Shannon E. V. Boulangerite, bismutoplagonite, naumanite and silverbearing variety of jamesonite.—Proc. U. S. Nat. Mus., 1920, 58, № 2351.
- Shannon E. V.\*—J. Acad. Sci., 1921, 11.
- Shannon E. V. Benjannite, a new sulphosalt mineral of the klaprotholite group.—Proc. U. S. Nat. Mus., 1924, 65, № 24.
- Shannon E. V.—Amer. Mineralogist, 1925, 10 (см. Дэна и др., 1950).
- Shannon E. V., Short M. N. A reexamination of the lead sulphosalt keeleyite from Bolivia.—Amer. Mineralogist, 1927, 12, № 11.
- Simpson E. S. Goongarrite, a new mineral from Comet Vale, Western Australia.—J. and Proc. Roy. Soc. West. Australia, 1923—1924, 10, № 10.
- Sjögren H. On nagra vismutmineralier från Nordmarks grufvor i Vermland.—Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1878—1879, 4.
- Skinner B. J., Boyd F. R. Jr., England J. L. A highpressure polymorph of chalcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$  (abs).—Trans. Amer. Geophys. Union, 1964, 45.

- Skinner B. J., Jambor J. L., Ross M. Mckinstryite, a new coppersilver sulfide.—Econ. Geol., 1966, 61, № 8.
- Smith G. F. H., Prior G. T. Über Rotsilberminerale aus dem Bennentale in der Schweiz.—Mineral. Mag., 1907, 14.
- Sommerlad H. Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege.—Z. anorg. und allg. Chem., 1897, 15.
- Sommerlad H. Über Versuche zur Darstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers, Kupfers und Bleis auf trockenem Wege.—Z. anorg. und allg. Chem., 1898, 18.
- Springer G., Demirsoy S. Beitrag zur Klärung der Existenz von Klaprothit.—Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1969, № 1.
- Staples A. B., Warren H. V. Minerals from the Highland — Bell silver mine Beaverdell, British Columbia.—Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1946, 50.
- Stelzner A. Jamesonit von der Sierra de Famatina.—Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1873, H. 4.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. 4-te Aufl. Leipzig, Akad. Verl. Geest und Portig K.-G., 1966.
- Sugaki A. Personal communication. 1967.
- Sugaki A., Shima H. Synthetic sulfide minerals (I).—Mem. Fac. Engng., Yamaguchi Univ., 1965, 15, № 1.
- Sugaki A., Shima H. Synthetic sulfide minerals (II).—Mem. Fac. Engng., Yamaguchi Univ., 1965, 15, № 1.
- Sugaki A., Shima H. The phase equilibrium study of the Cu—Bi—S system.—Collected abstracts of IMA — IAGOD Meetings' 70. Tokyo, 1970.
- Sunagawa I. Крупные кристаллы энаргита, найденные в Кайдзе, Япония. Тигаки дзас-си, 1953, 62, № 1; Реф. журн. Геология, 1954, № 1588.
- Svanberg L. Aphthont, en för Sverige ny silveroch kopparmalm. Öfversigt Kgl-vetenskapsakad. förhandl., 1847, Arg. 4, № 3.
- Takéuchi Y., Sadanaga P. Structural principles and classification of sulfosalts.—Z. Kristallogr., 1969, 130, № 4—6.
- Takéuchi Y., Ghose S., Nowacki W. The crystal structure of the thallium-lead sulfosalts hutchinsonite.—Chimia, 1964, 18, № 6.
- Takéuchi Y., Ghose S., Nowacki W. The crystal structure of hutchinsonite,  $(\text{Pb}, \text{Bi})_2\text{As}_5\text{S}_9$ .—Z. Kristallogr., 1965, 121, № 5.
- Takéuchi Y., Ohmasa M., Nowacki W. The crystal structure of wallisite,  $\text{PbTiCuAs}_2\text{S}_5$ , the Cu analogue of hatchite,  $\text{PbTiAgAs}_2\text{S}_5$ .—Z. Kristallogr., 1968, 123.
- Thompson R. M. The probable non-existence of alaskaite.—Amer. Mineralogist, 1950, 35, № 5—6.
- Tischendorf G. Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gängen der fluorytischen Bleiformation Freibergs, insbesondere am halsbrückener Spat. Freiberg. Forschungsh., Berlin, 1955.
- Todd E. W. Notes on the analysis of lead-bismuth minerals.—Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1921, № 12.
- Tokody L., Vavrínez G. A Vasköi ankerit es cosalit.—Földt. közl. (Magyarhóné Földtani Torsulat), 1935.
- Toulmin P. Proustite-pyrargirite solid solutions.—Amer. Mineralogist, 1963, 48, № 7—8.
- Trevelyan B. The acoustic properties of proustite.—Opto-Electronics, 1969, 1, № 1.
- Trevelyan B. The electro-optic effect in proustite.—Opto-Electronics, 1969, 1, № 1.
- Trojer F. J. Refinement of the structure of sulvanite.—Amer. Mineralogist, 1966, 51.
- Tschermak G. Einige Pseudomorphosen.—Sitzber. Wiener. Akad. Wiss., 1866, 53, I Abt.
- Uytenbogaardt W. Names of ore minerals, disqualified by rentgenographic and microscopic research.—Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1949, 71.
- Vaasjoki O. A composition of the minor base metal contents of some Finnish galenas.—Bull. Commiss. géol. Finlande, 1956, 29, № 172.
- Vaasjoki O., Kaitaro S. «Lillianite» from iilijärvi, Orijärvi region.—Bull. Commiss. géol. Finlande, 1951, 24, № 154.
- Van der Veen R. W. Mineragraphy and ore deposition. Hague, 1925.
- Van Hook H. J. The ternary system  $\text{Ag}_2\text{S}—\text{Bi}_2\text{S}_3—\text{PbS}$ .—Econ. Geol., 1960, 55, № 4.
- Varček C. Geokronit aus Nižná Slaná im Zips-Gömörer Erzgebirge.—Geol. sborn., 1965, 16, č. 1.
- Vogel R. Über das System Wismutsulfid-Kupfersulfid und über das Dreistoffsystem  $\text{Bi}—\text{Bi}_2\text{S}_3—\text{Cu}_2\text{S}_3—\text{Cu}_2\text{S}—\text{Cu}$ .—Z. Metallkunde, 1956, 47, № 10.
- Vorma A. Laitakariitti. Uusi Bi—Se-mineraali Orijärveltä.—Geologi, 1959, № 2.
- Vorma A. Laitakarite a new Bi—Se-mineral.—Bull. Commiss. géol. Finlande, 1960, 33, № 188.
- Wada T. \* Minerals of Japan. Tokyo, 1904.
- Wagner B., Wagner C. Determination of the standart free energy of formation of cupfer sulfide at 300°.—J. Electrochem. Soc., 1957, 104.
- Wagner C. Investigation on silver sulfide.—J. Chem. Phys., 1953, 21, № 10.
- Wahlstrom E. E. Octahedral parting on galena from Boulder County, Colorado.—Amer. Mineralogist, 1937, 22, № 8.

- Wait Ch. E.\**.—Trans. Amer. Mining. Engrs., 1880, 8.  
*Walker T. L.* Cosalite from Ontario.—Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1921, № 12.  
*Walker T. L., Thomson E.* An examination of lillianite and galenobismutite.—Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1921, № 12.  
*Waltershausen W. S.* Ein Beitrag zur Kenntniss des Dolomits in den Walliser Alpen.—Poggendorffs Ann., 1855, 4.  
*Warren H. V.* An occurrence of cosalite in British Columbia.—Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1939, № 44.  
*Warren H. V., Davis Ph.* Some bismuth minerals from British Columbia.—Univ. Toronto Stud., Geol. ser., 1940, № 44.  
*Warrington\*.*—Philos. Mag., 1845, 9.  
*Wasserstein B.* Precision lattice measurements of galena.—Amer. Mineralogist, 1951, 36, № 12.  
*Weibull M.* Om selenhaltig galenobismutit från Falu grufva.—Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1885, 7.  
*Weissberg B. G.* Getchellite,  $\text{AsSbS}_3$ , a new mineral from Humboldt country Nevada.—Amer. Mineralogist, 1965, 50, № 11—12.  
*Weitz G., Hellner E.* Über komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ .—Z. Kristallogr., 1960, 113.  
*Welin E.* Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Bismuth bearing sulphosalts from Gladhammar, a revision.—Arkiv Mineral., Geol., 1966, 4, № 5.  
*Weltzien.* Analysen von Mineralien des Großherzogthums. 3. Analyse des Kupferwismuts.—Ann. Chem. Pharm., 1854, 90, H. 2.  
*Wernick J. H.* Semiconducting materials and devices.—U. S. Patents № 2.882.192—2.882.192; 2.882.467—2.882.471, 1959.  
*Wernick J. H.* Constitution of the  $\text{AgSbS}_2$ — $\text{PbS}$ ,  $\text{AgBiS}_2$ — $\text{PbS}$  and  $\text{AgBiS}_2$ — $\text{AgBiSe}_2$  systems.—Amer. Mineralogist, 1960, 45, № 5—6.  
*Wherry, Foshag.*—Washington Acad. Sci. J., 1921, 11 (см. Дэна и др., 1950, стр. 567).  
*Wickman F. E.* Notisher from the notes of the late K. Johansson. III. Galenobismuthite and Weibullite.—Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1948, 70.  
*Wickman F. E.* The crystal structure of galenobismuthite,  $\text{PbBi}_2\text{S}_4$ .—Arkiv. mineral. geol., 1952, 1 (3—4).  
*Wickman F. E.* The crystal structure of aikinite,  $\text{CuPbBiS}_3$ .—Arkiv. mineral. geol., 1953, 1.  
*Wijkerslooth P.* The morphological and optical properties of new Pb—Bi-sulphosalt «Bursaitte», 1955; Ref.: Bull. Soc. franç. mineral., 1956, 79.  
*Williams S. A.* Complex silver ores from Morey, Nevada.—Canad. Mineralogist, 1968, 9.  
*Wolfe C. W.* Cannizzarite and bismuthinite from Vulcano.—Amer. Mineralogist, 1938, 23, № 11.  
*Wuensch B. J.* Conformation of the crystal structure of tetrahedrite,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .—Science, 1963, 141, № 3583.  
*Wuensch B. J.* The crystal structure of tetrahedrite  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .—Z. Kristallogr., 1964, 119.  
*Wuensch B. J., Nowacki W.* Zur Kristallchemie des Sulfosalzes Marrit.—Chimia, 1963, 17.  
*Wuensch B. J., Nowacki W.* The substructure of the sulfosalt jordanite.—Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1966, 46, H. 1.  
*Wuensch B. J., Nowacki W.* The crystal structure of marrite,  $\text{PbAgAsS}_3$ .—Z. Kristallogr., 1967, 125.  
*Wuensch B. J., Takéuchi Y., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of binnite,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ .—Z. Kristallogr., 1966, 123, H. 1.  
*Yamamoto S.* Solid solutions of lead-sulfide-selenide and telluride.—Sci. Repts Tohoku Univ., 1956, 40, № 1.  
*Zambonini F., De Fiore O., Carobbi G.* Su un solfobismutito di piombo di Vulcano (Isole Eolie).—Rend. Acad. Napoli, ser 3-a, 1925, 31.  
*Zemann A., Zemann J.* Zur Kenntnis der Kristallstruktur von Lorandit,  $\text{TIAsS}_2$ .—Acta crystallogr., 1959, 12, pt 12.  
*Zepharovich M. V.* Mineralogische Mitteilungen.—Sitzber. Wiener Akad. Wiss., 1867, 56.  
*Zincken C., Rammelberg C. F.* Beiträge zur Kenntniss von Mineralien des Harzes.—Poggendorffs Ann., 1849, 77.  
*Zsionu V.* Über einige Mineralien des Lahoczaberges bei Recsk (Komital Heves).—Z. Kristallogr., 1925, 62, H. 5—6.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Часть 1. Особенности химического состава природных висмутовых сульфосолей и генетически связанных с ними минералов . . . . .</b>	<b>7</b>
Введение . . . . .	7
Самородные элементы и сульфиды . . . . .	9
Висмутовые сульфосоли свинца (в том числе селенсодержащие) . . . . .	18
Висмутовые сульфосоли меди . . . . .	25
Висмутовые сульфосоли серебра . . . . .	28
Многометалльные висмутовые сульфосоли . . . . .	30
Сурьмяно-висмутовые сульфосоли . . . . .	65
Заключение . . . . .	78
<b>Часть 2. Сопоставление висмутовых сульфосолей с сурьмяными и мышьяковыми . . . . .</b>	<b>83</b>
Распространенность различных сульфосолей в природе . . . . .	83
«Радикалы» сульфосолей . . . . .	88
Отношение в сульфосолях между атомами полуметаллов . . . . .	91
Возможность разных валентных состояний металлов и полуметаллов в висмутовых, сурьмяных и мышьяковых сульфосолях . . . . .	94
Соотношение между катионами в многометалльных сульфосолях . . . . .	96
Заключение . . . . .	102
<b>Часть 3. Кристаллохимические особенности сульфосолей . . . . .</b>	<b>107</b>
Введение . . . . .	107
О валентных состояниях атомов полуметаллов . . . . .	111
Радикалы сульфосолей . . . . .	111
Координация металлических атомов в сульфосолях и возможности изо-морфных замещений . . . . .	118
Заключение . . . . .	123
<b>Часть 4. Результаты экспериментального исследования висмутовых сульфосолей . . . . .</b>	<b>128</b>
Методы экспериментального исследования сульфосолей . . . . .	128
Методика исследования полученных продуктов . . . . .	133
Висмутовые сульфосоли свинца . . . . .	135
Висмутовые сульфосоли меди (система Cu—Bi—S) . . . . .	159
Висмутовые сульфосоли серебра (система Ag—Bi—S) . . . . .	169
Многометалльные висмутовые сульфосоли (системы Cu—Pb—Bi—S и Ag—Pb—Bi—S) . . . . .	176
Заключение . . . . .	186

Часть 5. Сопоставление экспериментальных данных с результатами исследования природных минералов . . . . .	194
Введение . . . . .	194
Самородные элементы . . . . .	195
Простые сульфиды . . . . .	196
Висмутовые сульфосоли свинца (в том числе селенсодержащие) . . . . .	199
Висмутовые сульфосоли меди . . . . .	202
Висмутовые сульфосоли серебра . . . . .	204
Многометалльные висмутовые сульфосоли . . . . .	205
Влияние давления на устойчивость висмутовых сульфосолей . . . . .	208
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>241</b>
Основы систематики висмутовых сульфосолей; принцип многомерности систематики сложных по составу минералов и некоторые аспекты изоморфизма . . . . .	241
Некоторые замечания о состоянии рудообразующих сред . . . . .	220
Методологические замечания по поводу дискредитации минералов . . . . .	220
Выводы . . . . .	221
<b>Приложения . . . . .</b>	<b>223</b>
Результаты пересчета химических анализов сульфосолей . . . . .	223
Рентгеноструктурные данные для мышьяковых, сурьмяных и висмутовых сульфосолей . . . . .	223
Рентгенографические данные для синтетических висмутовых сульфосолей . . . . .	223
<b>Литература . . . . .</b>	<b>285</b>

Александр Александрович Годовиков

**Висмутовые сульфосоли**

*Утверждено к печати  
Институтом геологии и геофизики  
Сибирского отделения АН СССР*

Редактор *Л. А. Шелкановцев*  
Редактор издательства *Т. А. Николаева*  
Художественный редактор *С. А. Литвак*  
Художник *Г. А. Астафьева*  
Технический редактор *В. Д. Прилепская*

Сдано в набор 21/V-1972 г. Подписано к печати 6/XI-1972 г.  
Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Бумага № 2. Усл. печ. л. 26,6.  
Уч.-изд. л. 26,0. Тираж 1000 экз. Т-04292. Тип. зак. 4988.

*Цена 2 р. 07 к.*

Издательство «Наука», 103717 ГСП,  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», 121099,  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

20.07.8

505

У



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •