

И. Костов

Й. Минчева-Стефанова

СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Кристаллохимия

Парагенезис

Систематика

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МЫСЛЬ

СОВЕТСКИЕ
МУЗЕИ



Музей истории и культуры
Москвы

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МЫСЛЬ

I. Kostov
J. Minčeva-Stefanova

**SULPHIDE
MINERALS**

**Crystal Chemistry
Parageneses and
Systematics**

Sofia, 1981
PUBLISHING HOUSE OF THE BULGARIAN
ACADEMY OF SCIENCES

И. Костов
Й. Минчева-Стефанова

СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Кристаллохимия

Парагенезис

Систематика

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук В. Б. Александрова и
канд. геол.-мин. наук А. Д. Генкина

МОСКВА «МИР» 1984



Костов И., Минчева-Стефанова И.

Сульфидные минералы. Кристаллохимия, парагенезис, систематика. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. — 281 с., ил.

Новая книга известного болгарского минералога академика И. Костова и И. Минчевой-Стефановой посвящена важному классу минералов — сульфидам и их аналогам (арсениды, селениды, теллуриды и т. п.). Детально рассмотрены кристаллохимические особенности сульфидов, изложены оригинальные представления об их образовании и ассоциациях и на этой основе предложена классификация сульфидов. Табличное приложение к книге содержит важнейшие химические и кристаллохимические данные 515 минеральных видов.

Для минералогов, геохимиков, кристаллохимиков, специалистов по изучению рудных месторождений и технологии минерального сырья, преподавателей, аспирантов и студентов геологических вузов.

К 1904020000—230
041(01)—84 117—84, ч. 1

Редакция литературы по геологии

Иван Костов, Йорданка Минчева-Стефанова

СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Кристаллохимия, парагенезис, систематика

Старший научный редактор В. С. Краснова. Младший научный редактор А. В. Швыряева. Художник В. И. Шаповалов. Художественный редактор А. В. Лисицын. Технический редактор Э. И. Резник. Корректор А. Я. Шехтер.

ИБ № 3891

Сдано в набор 30.08.83. Подписано к печати 28.10.83. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 1. Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 8,75 бум. л. Усл. печ. л. 17,50. Усл. кр.-отг. 17,50. Уч.-изд. л. 19,54. Изд. № 5/2769. Тираж 1350 экз. Зак. 1544. Цена 3 р. 30 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, П3105, Нагатинская ул., д. 1.

© Иван Костов, Йорданка Минчева-Стефанова, 1981

c/o Jusantor, Sofia

© Перевод на русский язык, «Мир», 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Авторы весьма польщены тем, что их коллеги из Советского Союза сочли данную книгу достойной перевода на русский язык. Отдавая себе отчет в высоком уровне проводимых в СССР исследований в области минералогии сульфидов, авторы воспринимают оказанную им честь с вполне понятным волнением и с надеждой, что содержание книги оправдает доверие, оказанное авторам учеными СССР.

Хотя данная книга появилась в печати всего лишь год назад, в ней уже сейчас можно обнаружить несколько устаревшие данные по тому или иному вопросу. Поэтому мы сочли необходимым при подготовке русского издания внести отдельные исправления, заполнить некоторые пробелы, а также дополнить список природных сульфидов вновь открытыми минералами. В своей основе, однако, книга осталась такой же, какой она была опубликована издательством Болгарской Академии наук в Софии. Авторы тем не менее осознают, что даже и в настоящем виде книга не будет лишена отдельных противоречий, пропусков и ошибок. Они будут весьма благодарны за все доведенные до их сведения замечания.

Мы пользуемся случаем выразить свою признательность А. Д. Генкину из ИГЕМ АН СССР и В. Б. Александрову из ИМГРЭ МинГео СССР не только за выполненный ими перевод, но и за предложенные исправления текста книги.

*И. Костов
И. Минчева-Стефанова
София
Январь 1983 г.*

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

В настоящее время число сульфидных минералов, включая близкие к ним виды и некоторые сульфиды, не получившие еще названия, достигает приблизительно 500. Их значение как важнейших рудных минералов известно с древнейших времен, и мы не будем на этом останавливаться. В наше время многие из сульфидов имеют и другие области применения — как диамагнитные, парамагнитные и антиферромагнитные полупроводники, оптически активные кристаллы и т. п. Этим объясняется большое число исследований, выполненных в течение последних десятилетий и посвященных как собственно природным сульфидным минералам, так и их искусственно полученным аналогам.

Объем материала, посвященного изучению сульфидов, огромен и не поддается обобщению, так как рассредоточен по многочисленным работам в самых разных областях науки — минералогии, петрографии, экономики месторождений полезных ископаемых, химии, физической химии, физики твердого тела, металлургии и т. д. Возможно, именно поэтому известно лишь небольшое число публикаций, где проводились бы обобщения тех или иных проблем, связанных с сульфидами в целом. Здесь следует отметить недавно вышедшую и весьма исчерпывающую книгу Вогана и Крейга [19], посвященную в основном проблемам физики и физической химии сульфидов, но содержащую в то же время некоторые данные о свойствах сульфидов, их термодинамике и фазовых равновесиях. В этой книге кратко рассмотрены также и вопросы методики исследования. Недостатком этой прекрасной в целом работы является отсутствие данных по природным сульфосолям и подобным им соединениям, составляющим приблизительно половину всех сульфидов и производных от них соединений. До выхода этой книги Американским минералогическим обществом был опубликован обзор в форме кратких заметок по минералогии сульфидов (Ribbe P. H., 1974), написанный в очень сжатой форме.

Следовало попытаться собрать воедино данные по кристаллохимии и парагенетическим трендам сульфидов и родственных им минералов и разработать по возможности более ес-

тественную их систематику. С этой целью был предпринят сравнительный анализ кристаллических структур и связанных с ними данных об этих минералах, диаграмм природных фазовых отношений, выявленных при изучении природных ассоциаций и систем искусственных соединений. Таким образом, если книга Вогана и Крейга прежде всего предназначалась для исследователей в области физики твердого тела и физической химии, то предлагаемая нами работа должна быть полезна специалистам по геологическим наукам, особенно минерологам, геохимикам, петрологам, исследователям рудных месторождений, и ученым, работающим в смежных областях науки, а также для студентов. Из-за того, что нам пришлось иметь дело с обширным материалом, в книге, несомненно, остались некоторые упущения; авторы с благодарностью воспримут соответствующие замечания. В конце монографии приведен очень большой список литературы, из которой читатель может почерпнуть сведения по истории исследования рассматриваемых минералов и более подробные данные о самих минералах.

Авторы хотели бы выразить свою признательность за любезно предоставленные прекрасные фотографии, иллюстрирующие наиболее интересные особенности сульфидных минералов, проф. П. Рамдору и проф. Г. Моху из Гейдельбергского университета, проф. В. Туфару из Марбургского университета (ФРГ), А. Д. Генкину и Н. Н. Мозговой из Института геологии рудных месторождений, минералогии и геохимии Академии наук СССР в Москве, Н. С. Рудашевскому из института «Гипроникель» в Ленинграде, проф. Сугаки из университета Тохоку (Сендай, Япония), д-ру Г. Тишendorфу из Геологической комиссии ГДР, проф. Х. Т. Папунену из университета Турку (Финляндия), проф. И. С. Оену из Амстердамского университета и д-ру Е. Маковицкому из Копенгагенского университета. Авторы благодарят Американское минералогическое общество и издательства Economic Geology Publishing Company, Springer-Verlag, Heidelberg, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele und Obermiller), Stuttgart, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, за разрешение использовать в данной книге ряд рисунков с соответствующими ссылками. Такие ссылки отсутствуют лишь для широко известных рисунков, а также в случае внесенных нами значительных изменений или для оригинальных фигур. Авторы благодарят также проф. Х. Штрунца из Технического университета в Западном Берлине, академика АН УССР проф. А. А. Поваренных, проф. Дж. Р. Крейга из Университета штата Виргиния, США, проф. И. Сунагава из университета Тохоку и д-ра А. Като из Музея естественных наук в Токио за полезные обсуждения, критические замечания и ценные предложения. Мы весьма обязаны также всем нашим кол-

легам по работе, особенно проф. В. Новацкому, которые любезно предоставили оригиналы иллюстраций, а также Д. Даскаловой, Е. Михневой, С. Антоновой и Л. Пановой за техническую помощь. За критический просмотр текста авторы благодарят также Е. Паунову и Н. Чакалову. Кроме того, авторы признательны Издательству Болгарской Академии наук за прекрасное техническое оформление книги.

Январь 1981 г.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Название данной монографии «Сульфидные минералы» следует понимать в самом широком смысле, так как в нее включены сведения о таких сходных с сульфидами соединениях, как селениды, теллуриды, антимониды, арсениды и висмутиды, а также природные сульфосоли (сульфоселениды, сульфоантимониды и сульфовисмутиды). Кроме того, в ней рассматриваются и некоторые окисульфиды и гидроокисульфиды, а также отдельные хлорсодержащие соединения. Как уже упоминалось, в книге описано около 500 самостоятельных соединений, большая часть которых образована металлами, полуметаллами и неметаллами, а именно группы Pt-Pd, Ni-Fe, Ag-Au-Cu, Hg, Bi-Sb-As и Te-Se-S, класс самородных элементов, а также некоторые интерметаллические соединения. Минералы самородные элементы связаны с классом сульфидов интерметаллическими соединениями, многие из которых введены в данную книгу для удобства изложения и для того, чтобы избежать слишком громоздких классификационных построений.

Среди названных веществ подавляющее большинство составляют соединения Ni, Co и Fe, затем Cu, Ag и Pb и, наконец, таких металлов, как Hg, Tl, Sn, Mo, Zn, Mn, W, V и других, входящих в состав лишь ограниченного числа рассматриваемых минералов. Количество минералов, содержащих металлы группы платины, также довольно значительно. Здесь заметна тенденция к образованию соединений преимущественно с полуметаллами, главным образом с As, в меньшей степени с Sb и Bi, а также с Te, в то время как для большей группы других сульфидных минералов, содержащих в качестве основных катионов Ni, Co и Fe, характерно обогащение в первую очередь серой, затем мышьяком; сравнительно часто встречается селен. Соединения с медью, а особенно с серебром и золотом чаще всего содержат в качестве одного из главных компонентов Te. В случае когда сульфидные минералы образуются в условиях повышенного окислительного потенциала, кислород может входить в решетку, начиная от незначительных примесей и вплоть до образования сравнительно редко встречающихся истинных окисульфидов (например, сарабаунт $\text{Ca}(\text{SbO})_{10}\text{S}_6$).

Принимая во внимание сродство элементов к мышьяку, теллуру, селену и сере (тиофильность), а также парагенетические тренды рассматриваемых минералов в природных условиях, один из авторов [66] этой книги предложил схему классификации минералов, основанную как на кристаллохимии, так и на геохимическом поведении соответствующих элементов. Однако с тех пор было получено не только много новых данных по кристаллохимии этих соединений и условиям их образования, но и само число известных соединений более чем удвоилось. Необходимо было учесть если не всю, то хотя бы большую часть новой информации. Это привело к уточнению предложенной ранее схемы и воплощению в ней новых идей, связанных с систематикой этих минералов, столь различных по составу и структуре. Прежде всего следовало попытаться навести порядок во всем многообразии структурных схем, а также учесть результаты экспериментальных исследований сульфидных систем, близких к природным. Эти два аспекта — кристаллохимию и парагенетические тренды — мы рассматриваем как определяющие при систематике сульфидных минералов; столь же важны эти аспекты и для геологов. Мы надеемся, что новые принципы, развиваемые в данной монографии, помогут ученым-геологам лучше представить себе процесс кристаллизации того или иного сульфидного минерала в определенной природной ассоциации и геологической обстановке. В следующих разделах книги эти два аспекта излагаются в систематической форме с тем, чтобы в конце монографии использовать их для общей систематики сульфидных минералов.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Общие замечания

Как подчеркивал Пирсон [12], одной из основных задач кристаллохимии является классификация структурных типов и установление взаимосвязей между ними. Сам Пирсон для систематики структур в качестве главного признака выбрал плоскостность (двумерную) в распределении атомов; вторым признаком служила координация атомов. Принимая во внимание большое разнообразие типов химической связи, меняющейся от ковалентной до металлической, он абстрагировался от различий анионов и катионов, подразделяя атомные сетки на три основных типа: треугольные (3^6 — индекс означает число треугольников или вообще многоугольников, сходящихся в каждой неэквивалентной вершине), шестиугольные (6^3) и смешанные треугольно-шестиугольные (3636), а также квадратные (4^4) — и, кроме того, некоторые другие типы. Таким образом, структуры сульфидных минералов могли рассматриваться как комбинации подобных сеток, содержащих внутри многоугольников внедренные атомы другого сорта. Уравнивая два сорта атомов — катионы и анионы, — он во многих случаях приходил и к изменению координационных полиэдров, как, например, в случаях структур никелина $NiAs$, молибденита MoS_2 и мелонита $NiTe_2$, в основе которых лежит гексагональная плотнейшая упаковка. В структуре никелина атомы никеля окружены по октаэдру атомами As, а каждый атом мышьяка — шестью атомами Ni, расположенными в вершинах тригональной призмы. Структура молибденита связана со структурой $NiAs$ сходным положением атомов молибдена, занимающих центры тригональных призм из атомов серы, а структура мелонита — аналогичным характером окружения атомов никеля, которые, как и в $NiAs$, находятся в октаэдрической координации по отношению к 6 Te. Классификация структурных типов по Пирсону применяется главным образом для сплавов, поскольку используемые в ней понятия плотнейших кубических и гексагональных распределений атомов позволяют выводить производные структуры, заполняя те или иные тетраэдрические и (или) октаэдрические пустоты этих упаковок.

— Существенная роль ионной связи в значительном количестве сульфидных минералов находит свое отражение в их свойствах. В них хорошо выполняется правило валентности Пирсона $\Sigma/N=8$, где $\Sigma=n_e+b_a-b_c$ (n_e — общее количество валентных электронов, b_a — число электронов, участвующих в анион-анионной связи, b_c — число электронов, образующих катион-катионные связи, плюс число неподеленных валентных электронов из катионов, N — общее число анионов; все числа рассчитываются на одну формульную единицу). Основываясь на этом правиле, Такеути [482] выделил три группы сульфидов: полианионные с $n_e/N < 8$, нормальные с $n_e/N = 8$ и поликатионные сульфиды с $n_e/N > 8$; кроме того, сюда же были отнесены также сульфосоли металлов. В полианионных сульфидах такие элементы, как As, Sb и Bi, вместе с серой играют роль анионов. Примерами могут служить такие пары минералов, как пирит FeS_2 — кобальтин CoAsS , леллингит FeAs_2 — арсенопирит FeAsS , а также лаутит CuAsS и т. п. Для таких сульфидов характерно присутствие в формульной единице двух анионов: S_2 , AsS , SbS , BiS , Te_2 и т. п. В основе структур нормальных сульфидов лежит чаще всего кубическая или гексагональная плотнейшая упаковка анионов, как, например, в молибдените. Исключения составляют антимонит Sb_2S_3 , брэггит $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$, куперит PtS и миллерит NiS . Примерами типичных поликатионных сульфидов могут служить реальгар AsS , хизлевудит Ni_3S_2 и пентландит $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$. Следует отметить, что металлические сульфиды (как интерметаллические соединения) построены по принципу плотнейшей упаковки (домейкит Cu_3As , арсенопалладинит Pd_3As , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, паркерит $\text{Ni}_3(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{S}_2$ и шандит $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$).

Структуры сульфосолей широко обсуждались в минералогической литературе и для их систематизации предлагались различные схемы. Россом [438] была предложена структурная классификация сульфидов, основанная на различии в типах плотнейшей упаковки — кубической (*ccp*) и гексагональной (*hcp*), из которых выводились производные структуры, как это делалось выше. При выводе структур сульфосолей он исходил из структур простейших сульфидов, таких, как PbS и FeS_2 . Костов [67, 301] делал упор на полимеризацию металлических и полуметаллических составляющих природных сульфосолей, рассматривая, согласно этой структурной схеме, состав каждого сульфида как сумму двух соответствующих составных частей. Это можно продемонстрировать на примере сульфосолей свинца, где конечными членами являются PbS (галенит) и Bi_2S_3 (висмутин). Так, PbBi_2S_4 (галенобисмутит) $\rightarrow \text{PbBi}_4\text{S}_7$ (бончевит) + $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (козалит); $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (козалит) $\rightarrow \text{PbBi}_2\text{S}_4$ (галенобисмутит) + $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ (лиллиант) и т. д.

Конечно, эта схема применима и к другим сульфосолям, металлическими компонентами в которых являются Ag_2S или Cu_2S или, реже, другие (Tl_2S , HgS и т. д.). Когда имеются два металлических компонента, их сумму следует применять так, как это сделано в случае трех серебросвинцовых сульфосолей — фрейеслебенита $\text{Ag}_2\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$, овихнита $\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{15}$ и андорита $\text{Ag}_2\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{S}_{12}$, причем формула овихнита с отношением $(\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}) : \text{Sb}_2\text{S}_3 = 2 : 1$ получается как сумма формул первого и последнего минералов, где это соотношение составляет соответственно 3 : 1 и 1 : 1. Многие природные сульфосоли нестехиометричны, так же как и некоторые другие сульфидные минералы. Отклонения от указанных выше правил могут рассматриваться с точки зрения образования вакансий или внедрения дополнительных атомов. Замещения между полуметаллическими составляющими более ограничены, и в этом случае наблюдается тенденция к замещениям $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, но не в обратном направлении.

Хельнер [256] вывел структурную схему для большого числа сульфосолей, положив в основу структуру галенита PbS , ориентированную вдоль различных ее осей [001], [110] и [111], и делая упор на тесные структурные связи и постепенные переходы в гомологических сериях сульфосолей. Согласно Хельнеру, большая часть сульфидных структур может быть выведена из плотнейших анионных упаковок, в которых атомы металлов занимают тетраэдрические и (или) октаэдрические пустоты. Подобно многим другим авторам, он не делает различия между сульфидными и родственными им минералами, с одной стороны, и сульфосолями — с другой. По его классификации существует пять групп с различным формульным фактором $f_1^{\Sigma} = f_1^t + f_1^0$, где f_1^t — отношение числа атомов металла или полуметалла, занимающих тетраэдрические позиции, к числу атомов серы, f_1^0 — соответствующее отношение для октаэдрически координированных атомов. Таким образом, выделяются следующие группы: с металлическими атомами в тетраэдрических позициях, со смешанной тетраэдрической и октаэдрической координацией атомов металлов; с октаэдрической координацией металлических атомов; с любым из трех перечисленных случаев координации атомов металла, но лишь с частью атомов серы, участвующей в плотнейшей упаковке; наконец, структуры, не попадающие в предыдущие четыре группы.

В структурах сульфосолей координационные полиэдры, занятые Ag , Cu , Hg и редко атомами других металлов, имеют двойную, тройную или четверную координацию, а Pb , Tl и, реже, другие атомы характеризуются координационным числом от шести до десяти. Общая формула сульфосолей может быть представлена как $(M_2^+ M_2^{2+})_n R_m S_p$, где M^+ и M^{2+} — позиции

одновалентных и двухвалентных металлов, R—As, Sb или Bi в пирамидальной RS_3 -координации, а S — сера, иногда Se и Te. Структурный принцип классификации сульфосолей, основанный на соотношении между координационными полиэдрами одно- и двухвалентных металлов (M), с одной стороны, и трехвалентных (R) — с другой, был предложен Такеути и Саданагой [485]. Вместо атомных радиусов, которые могут изменяться в широких пределах, они положили в основу квантовое число для валентной оболочки атома на одну формульную единицу, величины $\bar{n}(M)$ = среднее квантовое число и $\Sigma \bar{n}(M)/\Sigma \bar{n}(R)$ = общее главное квантовое число атомов, начиная от металлов и кончая полуметаллами. На соответствующей диаграмме выделялись четыре поля: одно для структур медьсодержащих соединений, в которых присутствовали тетраэдры CuS_4 в чистом виде или в комбинации с RS_3 -пирамидами, второе содержало серебросодержащие сульфосоли с ковалентными связями, третье — сульфосоли свинца, обнаруживающие тесную связь со структурным типом PbS, и, наконец, четвертое включало сульфосоли с высоким содержанием полуметаллов.

Классификация Такеути и Саданаги хорошо обоснована, так как базируется не только на кристаллохимических, но и на геохимических принципах. Ее можно использовать для рациональной систематизации рассматриваемых минералов как таковых, а не только для систематического рассмотрения их структурных схем. Хорошо известна также структурная классификация Новацкого [393], в основу которой положена величина $\varphi = p/m$, где p — количество атомов серы, а m — трехвалентных атомов в формульной единице. Исходя из этой величины, можно вывести геометрические и топологические характеристики возможных сочетаний пирамидальных радикалов. Однако, как отмечал Такеути [482], значение φ не обязательно коррелируется со спецификой структуры сульфосолей. Структурная классификация Новацкого включает в себя шесть групп, сменяющихся в такой последовательности: $\varphi \geq 4$ — изолированные или связанные между собой пирамиды RS_3 или тетраэдры RS_4 ; $\varphi = 3$ — также островные или соединенные пирамиды RS_3 или тетраэдры RS_4 ; $2 < \varphi < 3$ — конечные группировки, а также бесконечные цепочки или спирали из этих же структурных единиц; $\varphi = 2$ — кольца, конечные группировки, а также бесконечные цепочки и спирали; $1 < \varphi < 2$ — островные группировки или бесконечные ленты и слои из пирамид RS_3 ; $\varphi = 1$ — структура с RM- и RR-связями между пирамидами RS_3 и тетраэдрами RS_4 .

Хотя во многих отношениях классификация Новацкого рациональна, она, как нам кажется, не вполне отражает состав сульфосолей: медные, свинцовые и серебросодержащие минералы попадают почти во все классификационные группы. Общий

же принцип этой системы, а именно разделение изолированных, конечных (островных), а также одно-, двух- и трехмерных бесконечных построек из полуметаллических радикалов, несомненно, является правильным, так как он выявляет значение неизометричности кристаллических структур рассматриваемых минералов.

Маковицкий [322] также уделял значительное внимание типу полимеризации полуметаллических полиэдров в структурах сульфосолей. Он выделял помимо изолированных пирамид и их конечных группировок одиночные и двойные цепочки, ленты и слои (сетки), которые могут иногда встречаться совместно в той или иной конкретной структуре. Группы, богатые полуметаллами, со средним их содержанием и бедные ими, логически разделялись в этой классификации, но, так же как и у Новацкого, к сульфосолям оказались ошибочно отнесенными минералы групп тетраэдрита — теннантита и энаргита. Идеализированные формулы сульфосолей предпочтительны для классификации, позволяя, как это отмечалось выше [67, 301], вывести закономерности ступенчатого изменения состава минерала.

Более ранние попытки Новацкого [392] вывести структуры сульфосолей из структур сульфидов и родственных им минералов развивают представление Хельнера, где в основу положены главным образом структуры пирита, марказита, сфалерита, вюртцита и галенита. Из них выводились структуры других сульфидов и сульфосолей — кобальтина, герсдорфита, ульманнита, арсенопирита, гудмундита, лаутита, теннантита (биннита), энаргита, гратонита, маррита, зелигманита и других.

В систематике минералов, предложенной Поваренных [420, 108] и вытекающей из классификации структур неорганических соединений Бокия [3], сульфиды и сульфосоли не разделяются. Основными признаками для этой систематики служили координация и типы сочленения радикалов (изолированные, цепочечные, слоистые, трехмерный каркас) с последующим разделением некоторых структурных типов на «простые» и «сложные». Подобный подход мог бы рассматриваться как более правильная основа для классификации сульфидных и близких к ним минералов в том случае, если к нему добавить подразделение минералов в соответствии с их химизмом. Иначе такая систематика будет отражать лишь распределение структурных мотивов. Существуют и другие систематики сульфидов и близких к ним минералов, но в них на первый план выступает тот или иной аспект тех схем, которые мы вкратце рассмотрели выше. Как видно из изложенного, общей тенденцией является подразделение минералов в первую очередь по степени конденсации структурных единиц, начиная от изолированных спорадических групп через одномерные (цепочечные) и двумерные (слоистые)

группировки к трехмерным каркасам (см. также [318]). Во вторую очередь учитывается взаимосвязь между структурными типами, и в частности вывод более сложных структур из простейших.

Предлагаемая систематика сульфидных структур

Принимая во внимание огромное разнообразие структур минералов вообще и сульфидных минералов в частности, одним из авторов настоящей книги был предложен метод [68, 303, 304] для разделения главнейших структурных типов или рангов, основанный на неизометричности кристаллических решеток и использующий рациональные унифицированные структурно-генетические обозначения этих решеток. Метод позволяет избежать громоздкого и в значительной мере искусственного подразделения структурных мотивов, тем более что многие структуры слагаются несколькими структурными единицами с изменяющейся, а иногда и производной симметрией и различной степенью полимеризации. Последний процесс проявляется и в анионных, и в катионных единицах, взятых как отдельно, так и совместно, что в результате приводит к модели, не всегда отражающей структуру в целом. Общая картина, как правило, зависит от неизометричности всей кристаллической постройки, что проявляется в несколько загрубленном, но наглядном виде в осевых отношениях соответствующих истинных элементарных ячеек или субъячеек.

Осевые отношения кристаллов с поворотной симметрией (тетрагональных, гексагональных и тригональных) c/a могут быть сопоставлены с соответствующими отношениями кристаллов низших сингоний, например $2c/(a+b)$, $2b/(c+b)$ и $2a/(a+c)$. Кристаллы с отношениями менее $\sim 0,8$ обозначаются как относящиеся к аксиальному, или А-типу, структуры их могут быть одномерными, или цепочечными; кристаллы с отношением, превышающим $\sim 1,2$, относятся к планарному, или Р-типу, с двумерными (слоистыми) структурами, и, наконец, те, которые имеют промежуточные величины отношений между 0,8 и 1,2, составляют псевдоизометрический или (I)-тип, характеризующийся развитием трехмерного каркаса. Псевдоизометричность последнего типа для низкосимметричных структур может проявляться как вдоль оси c , так и вдоль двух других осей, a или b ; одно из непсевдоизометричных направлений при этом является слегка планарным, а другое — слегка аксиальным. Если добавить еще истинно *изометричные* структуры, обозначаемые как I-тип, все многообразие структурных типов или рангов

можно свести к следующим:

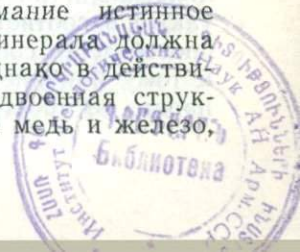
Аксиальные	A, A ^c , A ^b , A ^a
Планарные	P, P ^c , P ^b , P ^a
Псевдоизометрические	(I), (I) ^c , (I) ^b , (I) ^a
Изометрические	I

Примеры таких важнейших структурных типов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Примеры главных структурных типов

Минерал	Состав	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	Осевое отношение	Тип
Миллерит	NiS	R3m	9,62	—	3,15	0,327	A
Антимонит	Sb ₂ S ₃	Pbnm	11,20	11,28	3,83	0,341	A ^c
Ливингстонит	HgSb ₄ S ₈	A2/a	15,125	4,00	21,48	0,218	A ^b
Бетехтинит	Cu ₂₁ Pb ₃ S ₁₅	Immm	3,86	14,67	22,80	0,206	A ^a
Молибденит	MoS ₂	P6 ₃ /mmc	3,16	—	12,28	3,886	P
Ксантоконит	Ag ₃ As ₃ S ₃	C2/c	11,99	6,21	17,08	2,341	P ^c
Дюфренуазит	Pb ₂ As ₂ S ₅	P2 ₁ /m	7,90	25,74	8,37	3,164	P ^b
Вейсбергит	TlSb ₂	P1	11,8	6,4	6,1	1,888	P ^a
Брэггит	(Pt, Pd, Ni)S	PA ₂ /m	6,38	—	6,57	1,033	(I)
Стефанит	Ag ₃ Sb ₄ S ₄	Cmc2 ₁	7,64	12,43	8,28	0,825	(I) ^c
Костибит	CoSb ₃	Pmn2 ₁	3,60	4,87	5,84	1,032	(I) ^b
Бурнонит	CuPbSbS ₃	Pn2 ₁ m	8,16	8,71	7,79	0,989	(I) ^a
Галенит	PbS	Fm3m	5,94	—	—	1,000	(I)

Существуют структуры с истинным отношением осей, формально попадающим в ложный главный структурный тип. Для них следует выбирать подъячейки или кратно уменьшенные параметры в соответствии с ярко выраженными характерными физическими свойствами: наличием или отсутствием спайности, двупреломлением, анизотропией и т. п., которые дают представление о силе связи в структуре. Типичным примером может служить халькопирит CaFeS₂ с симметрией I42d и параметрами a=5,25 и c=10,32 Å. Если принять во внимание истинное осевое отношение c/a=1,96, структура этого минерала должна была бы быть отнесена к планарному типу. Однако в действительности она геометрически выводится как двоякая структура сфалерита с замещением атомов цинка на медь и железо.



и, таким образом, сокращенное отношение $c'/a=0,91$ ($c'=1/2c$) хорошо укладывается в пределы для типичного псевдоизометричного распределения атомов. Еще более ярким примером может служить маухерит $Ni_{11}As_8$ с пространственной группой $P4_21,2-P4_32,2$ и параметрами элементарной ячейки $a=6,86$ и $c=21,87$ Å, формально попадающий в разряд резко планарных, а в действительности относящийся к псевдоизометричным, обладающим псевдоячейкой с $c'=1/4c$, с характерным для этого типа отношением осей.

Другим примером подобных исключений является структура киновари HgS (пространственная группа $P3_21-P3_21$, $a_h=4,15$, $c_h=9,50$ Å) с истинным осевым отношением $c_h/a_h=2,29$, опять-таки формально относящаяся к планарному типу. Однако для киновари характерно распределение атомов Hg и S по спирали, и наличие тройных винтовых осей позволяет сократить втрое период c , причем осевое отношение становится равным $c'_h/a_h=0,76$, т. е. типичным для аксиальных структур. Это хорошо согласуется с совершенной спайностью киновари по $\{10\bar{1}0\}$ и цепочечным расположением атомов в его структуре. С другой стороны, валлисит $PbTiCuAs_2S_5$ (пространственная группа $P\bar{1}$, $a=9,21$, $b=8,52$, $c=7,98$ Å) с формальной точки зрения псевдоизометричен с $2a/(c+b)=1,196$, $2b(a+c)=0,991$, $2c/(a+b)=0,900$. Как легко увидеть, этот минерал почти идеально псевдоизометричен (I)^b вдоль оси b с отношением около 1,000, слегка планарный вдоль оси a и слабо аксиальный вдоль оси c , но в двух последних случаях также соответствует интервалу для псевдоизометричных структур. Тем не менее минерал обладает совершенной спайностью по $\{001\}$, что говорит о слабости связей в этом направлении, так что подъячейка с сокращенными параметрами a и b относится к типичным планарным структурам Pc . Угол β в моноклинных, или α , β и γ в триклинных структурах, вообще говоря, служит показателем степени искажения соответствующих ячеек; часто эти углы приближаются к 90 и 120° , и сами ячейки являются псевдокубическими, псевдотетрагональными, псевдоромбическими или псевдогексагональными.

Дальнейшее подразделение структур внутри каждого из главных структурных типов или рангов может проводиться в соответствии с такими специфическими чертами, как отношение металлических компонентов к полуметаллическим или неметаллическим (тип соединения) и характер химической связи, а также в соответствии с типами координационных полиэдров и способом их соединения между собой. Отнесение структуры к тому или иному структурному типу можно выразить либо просто ее пространственной группой симметрии, либо вводя

числовые или буквенные обозначения, как это было сделано Пирсоном [12]. Недостаток этих обозначений состоит в том, что структуры с различной симметрией могут иметь одинаковые обозначения. Так, например, структуры галенита и сфалерита, по Пирсону, относятся к одному типу $cF4$ (cF отражает наличие гранцентрированной кубической решетки Бравэ, а 4 — число формульных единиц в элементарной ячейке). Однако первый из этих минералов относится к пространственной группе $Fm\bar{3}m$, а второй — к $F\bar{4}3m$. Вюртцит, никелин и высокотемпературный халькозин имеют одно и то же обозначение $hP2$ по Пирсону (hP обозначает гексагональную решетку Бравэ), однако для вюртцита характерна пространственная группа $P6_3mc$, а два других минерала относятся к пространственной группе $P6_3mtc$, но различаются между собой по формулам. Лучше отвечало бы поставленной цели и более информативно было бы сочетание главного структурного типа или ранга с обозначением пространственной группы симметрии. Так, для соединений типа пирита полный символ выглядел бы как $I - Pn\bar{3}(FeS_2)$, для соединений типа антимонита $A^c - Pbnm(Sb_2S_3)$ а типа никелина (I) — $P6_3/mmc(NiAs)$ и т. п.

Использование аксиального, планарного, псевдоизометрического и изометрического рангов имеет не только геометрический смысл, но и является важным с кристаллогенетической точки зрения. Минералы являются продуктами динамического хода геологических процессов и имеют свою историю. При данном составе и одной и той же структуре они могут кристаллизоваться в морфологически различном виде, отражающем условия образования в определенной геологической обстановке. Так, минералы с аксиальной структурой могут иметь внешний облик, габитус, соответствующий форме их элементарных ячеек, в частности таблитчатый вдоль направления главной оси, хотя более логичным является их развитие в антисимметричной форме по отношению к этим ячейкам. Планарный минерал обычно должен был бы быть таблитчатым в направлении перпендикулярном, или почти перпендикулярном, к оси, вдоль которой чередуются плоскости, однако он может развиваться в форме призмы, вытянутой в этом направлении, если тому благоприятствуют условия кристаллизации. Намечается общая обратная морфогенетическая тенденция антисимметричного роста аксиальных кристаллов в условиях резкого пересыщения и высоких скоростей кристаллизации, а симметричный рост характерен для слабого пересыщения и медленной кристаллизации. В противоположность этому для планарных кристаллов характерна прямая зависимость, т. е. они образуются уплощенными в случае низких и призматическими в случае высоких пересыщений или же при соответствующих скоростях роста. Должны также учиты-

ваться и тонкие особенности механизма роста. Так, при слабом пересыщении и низкой скорости кристаллизации рост кристалла идет преимущественно за счет добавления отдельных атомов или их группировок согласно дислокационному механизму. При высоких пересыщении и скорости преобладающим является автоэпитаксиальный (аккреционный) механизм нарастания уже сформированных кристаллитов и (или) кластеров. Послойный рост, по-видимому, характерен для промежуточных условий кристаллизации.

Псевдоизометричные минералы должны проявлять морфогенетические тенденции как аксиальных, так и планарных кристаллов в зависимости от преобладания аксиальных или соответственно планарных черт их структурного мотива. Изменения морфологии (габитуса) четко проявляются также и для изометричных кристаллов (например, для пирита). В этом случае первостепенную роль также играет скорость кристаллизации. Большое влияние на морфогенетические особенности сульфидных минералов оказывают примеси, которые также, по-видимому, следует учитывать и при симметричных морфогенетических тенденциях у планарных кристаллов. При интерпретации изменений габитуса в зависимости от генезиса сульфидных минералов можно было бы указать и другие факторы, но они, по-видимому, являются второстепенными по отношению к описанному выше влиянию главных структурных типов и ими можно пренебречь при общем рассмотрении данного вопроса.

В то время как перечисленные выше главные структурные типы можно соотнести с тем, что Ниггли [391] удачно назвал «генотипом», для «фенотипа», т. е. для характеристики габитуса сульфидных или любых других минералов, можно также ввести соответствующие обозначения, добавляя к символу структурного ранга в виде подстрочных значков индексы габитусных форм или зон. Так, для аксиального типа структуры A^c габитусы могут быть $A^c_{[uvw]}$, $A^c_{(hkl)}$, $A^c_{[uvw](hkl)}$ и $A^c_{(hkl)[uvw]}$, что означает соответственно удлинение по $[uvw]$, таблитчатость по (hkl) , вытянутость по $[uvw]$ одновременно с уплощением по (hkl) , или уплощение по (hkl) с одновременным удлинением по $[uvw]$. Псевдоизометричные кристаллы с промежуточным развитием призматического и таблитчатого габитуса обозначаются как A^c_i [304]. Для осевых кристаллов, имеющих поворотную симметрию, изменения габитуса происходят вдоль главных осей, так что достаточно использовать обозначения вида $A_{(001)}$, A_i , $A_{[101]}$. Аналогичные обозначения применимы и к другим структурным рангам.

Подразделение на аксиальный, планарный, псевдоизометрический и изометрический структурные ранги находится в хорошем соответствии с законом Бравэ, развитым позже Доннеем и

Харкером, а также согласуется с концепцией Хартмана о периодических цепочках связей. Подобная систематизация структур сульфидов и родственных им минералов дает также фундаментальную структурно-геометрическую основу для интерпретации поведения этих минералов в природных процессах. Выделенные структурные ранги определенным образом связаны со свойствами сульфидных минералов и должны приниматься во внимание при классификации сульфидных минералов *per se*, а

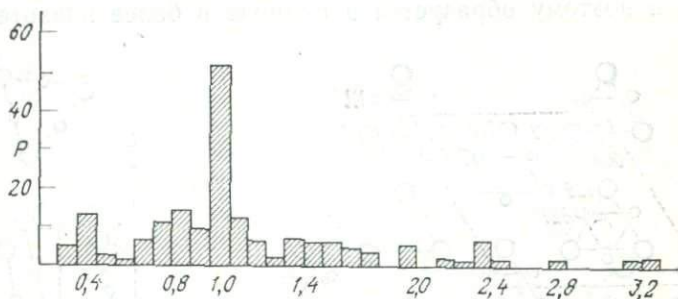


Рис. 1. Гистограмма анизотричности структур сульфидов и близких к ним минералов.

не только при систематизации их структур. На рис. 1 представлена общая гистограмма анизотричности сульфидов и близких к ним минералов. На ней можно увидеть, что существует определенная тенденция распределения минералов по рангам: аксиальные имеют максимумы при отношении осей 0,4 и 0,8; плоскостные — в области отношений 1,4; 2,0; 2,4; 2,8; 3,2, т. е. приблизительно через интервалы 0,4.

Сульфиды и родственные им минералы

Аксиальные типы. Среди приблизительно 350 сульфидных и близких к ним минералов (арсенидов, антимонидов, селенидов, теллуридов и т. д.) существует 15 ярко выраженных представителей с аксиальным типом структур. Не считая сульфидов полуметаллов и отеманита, имеющих формулу A_2X_3 , типично аксиальными являются структуры миллерита и киновари (оба минерала имеют формулу типа $AХ$), а также бетехтенит и некоторые щелочные сульфиды (расвумит и эрдит) с несколько более сложным составом.

Структура миллерита, $\beta\text{-NiS}$, $R3m$, $a=9,62$, $c=3,15$ Å, $Z=9$, была уточнена Грайсом и Фергусоном [240] на основе более раннего определения атомного мотива. Как Ni, так и S нахо-

дятся в пятерной координации (тетрагональная пирамида) с расстояниями Ni—S 2,261 и 2,383 Å при среднем расстоянии 2,31 Å, соответствующем принятому обычно для ковалентных связей двухвалентного никеля в пятерной координации. Следующими ближайшими соседями являются два атома никеля на расстояниях Ni—Ni 2,534 и 3,150 Å (рис. 2). Пятерная координация атомов никеля считается обычно более устойчивой, чем шестерная, характерная для структурного типа никелина α -NiS, и поэтому образуется в природе в более низкотемпера-

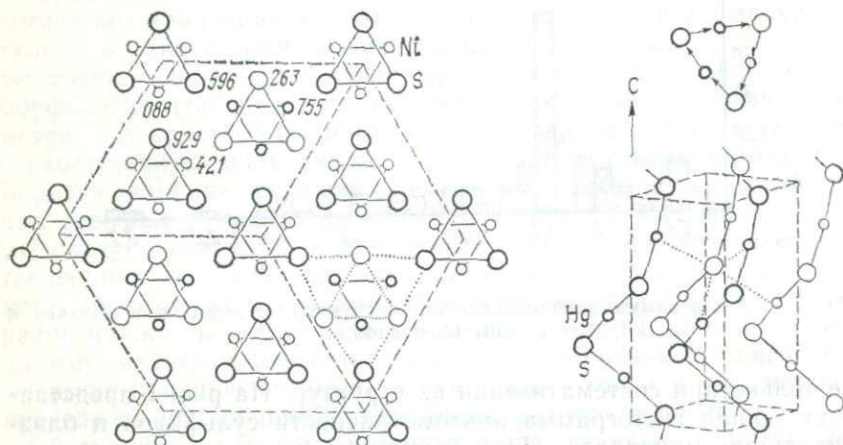


Рис. 2. Схема структур миллерита (слева) и кинноваря (справа).

турных условиях. Структуру миллерита можно представить как состоящую из треугольников Ni_2 и S_3 , лежащих на различных уровнях, как это показано на рис. 2, или как комбинацию колонок из тригональных призм, смещенных одна относительно другой на $1/3c$. Хотя миллерит с его отношением c/a и характерным расположением атомов представляет собой типичный аксиальный минерал, он обладает совершенной спайностью по $\{10\bar{1}1\}$ и $\{01\bar{1}2\}$, связанной, очевидно, со спецификой химической связи и расположения двух типов атомов.

Кинноварь HgS , $P3_21$, $a=4,15$, $c=9,50$ Å, $Z=3$ служит единственным примером структуры, построенной из спиральных цепочек $S-Hg-S-Hg-S$, объединенных слабыми связями $Hg-S$ таким образом, что атомы Hg имеют координацию $2+4$ и их можно рассматривать как обладающие линейной sp -гибридизацией. Расстояния $Hg-S$ в спиральных цепочках составляют 2,39 Å, а между соседними спиральными — от 3,10 до 3,3 Å. Структура формально может быть выведена из галенитовой путем искажения последней и смещений атомов металла (рис. 2). Совер-

шенная спайность по $\{10\bar{1}0\}$ отражает аксиальный характер этой структуры.

Как и в случае киновари, структура отеманита Sn_2S_3 формально может быть выведена из структуры типа $\text{NaCl}(\text{PbS})$, фрагменты которой составлены в отеманите в колонки, тянущиеся вдоль направления $[001]$. Минерал ромбический, $a =$

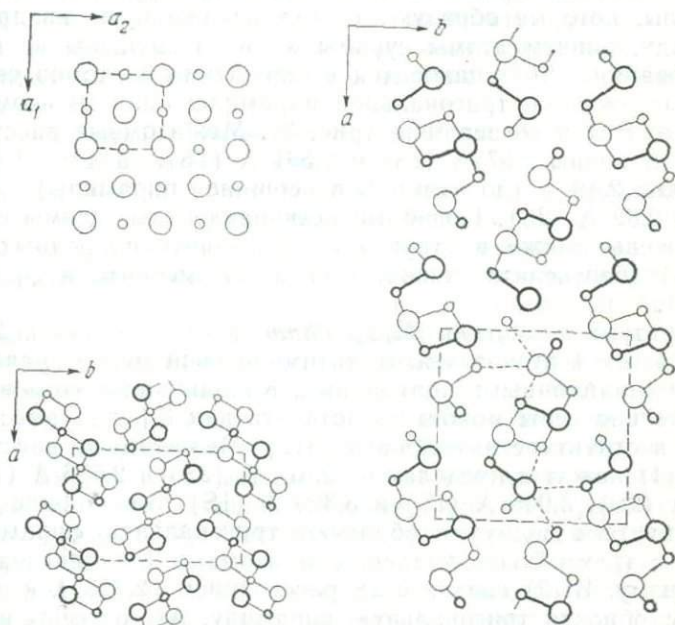


Рис. 3. Атомный мотив типа NaCl (вверху слева), структуры отеманита (внизу слева) и антимонита (справа).

$= 8,864$, $b = 14,02$, $c = 3,747$ Å, $Z = 4$, в его структуре имеются два неэквивалентных типа атомов олова: $\text{Sn}(1)$ с координацией 6 и $\text{Sn}(2)$ с координацией 3 относительно S (рис. 3). Расстояния $\text{Sn} - \text{S}$ лежат в пределах 2,54—2,74 Å. Можно провести аналогию между структурами отеманита и сульфидов полуметаллов антимонита и висмутинна, изоструктурных между собой.

Структура антимонита Sb_2S_3 неоднократно уточнялась, причем изменялся также и выбор ориентировки ячейки. Первоначально была выбрана решетка с федоровской группой $Pbnt$ и параметрами $a = 11,20$, $b = 11,28$ и $c = 3,83$ Å, $Z = 4$. В ходе последующей ревизии структуры Бейлисс и Новацкий [148] поменяли местами оси a и c , так что этот минерал можно отнести к структурным типам A^c или A^b . Мы в этой книге, следуя устак-

новившейся традиции, предпочли отнести антимонит к первому из этих типов. В структуре можно выделить полимерные ленты $(Sb_4S_6)_n$, строение каждой из которых можно опять-таки формально вывести из мотива типа NaCl. Эти ленты, соединяясь, образуют складчатые слои, параллельные (010). Уплощенные цепочки тянутся вдоль оси c кристаллов. В структуре имеются два типа атомов сурьмы: Sb^{5+} находится в окружении пяти атомов серы, которые образуют слегка искаженную квадратную пирамиду, причем атомы сурьмы немного смещены из центра ее основания. Sb^{3+} находится в окружении 3 атомов серы по слабо искаженной тригональной пирамиде; один из атомов серы находится в ее вершине (рис. 3). Межатомные расстояния $Sb(1)-S$ равны 2,57 Å (2S) и 2,581 Å (1S), а для $Sb(2)$ составляют: 2,49 Å (до атома S в вершине пирамиды), 2,68 Å (2S) и 2,82 Å (2S). Подобные неэквивалентные атомы сурьмы обнаружены также в структурах некоторых природных сульфоселей (бертьерита, ливингстонита, джемсонита и фрейесленбита).

Структура *висмутина* Bi_2S_3 , $Pbnm$, $a=11,115$, $b=11,25$, $c=3,97$ Å, $Z=4$ отличается от антимонитовой менее правильными координационными полиэдрами. Координацию атомов $Bi(1)$ относительно серы можно представить как 3+3+1 вместо 3++2+1 в структуре антимонита [312]. Межатомные расстояния для $Bi(1)$ лежат в пределах от 2,674 Å (2S) и 2,686 Å (1S) до 3,067 Å (2S), 3,045 Å (1S) и 3,329 Å (1S). Ближайшие атомы серы вместе с висмутом образуют тригональную пирамиду, а вместе с тремя более удаленными атомами S — тригональную антипризму. $Bi(2)$ связан с 2S расстоянием 2,758 Å и с 1S — 2,542 Å, образуя тригональную пирамиду. Атомы серы на расстояниях 2,972 Å дополняют эту пирамиду до тетрагональной.

Вакабаяшилит $(As, Sb)_{11}S_{18}$, $P2_1$ или $P2_1/m$, $a=25,17$, $b=6,48$, $c=25,24$ Å, $\beta=120^\circ$, $Z=6$ найденный вместе с антимонитом, реальгаром и аурипигментом в кварцевых жилах на руднике Нисиномаки в Японии, обладает резко выраженной псевдогексагональностью и относится к аксиальному A^b -типу в соответствии с отношением $2b/(a+c)$ и тонковолокнистым характером минерала.

Бетехтинит $Cu_{21}Pb_2S_{15}$, $Immm$, $a=3,86$, $b=14,67$, $c=22,80$ Å, $Z=4$ встречается в виде игольчатых кристаллов и относится к аксиальному A^a структурному типу. Его структура складывается треугольниками и тетраэдрами из атомов серы вокруг атомов Cu; атомы Pb окружены шестью атомами S, располагающимися в вершинах треугольной призмы. Эти призмы соединены в колонки, параллельные удлинению кристаллов [204].

Структурами аксиального типа A^c обладают редкие щелочные сульфиды расвумит KFe_2S_3 и эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$. Первый

из них характеризуется федоровской группой Pmm , $a=9,12$, $b=11,08$, $c=5,47$ Å, второй — $C2/m$ или Cc , $a=10,68$, $b=9,08$, $c=5,50$ Å, $\beta=92^\circ 23'$. Оба минерала найдены в Хибинском массиве, СССР, в виде игольчатых и призматических кристаллов. Для минерала *патронита* $V(S_2)_2$, $C2/c$, $a=6,78$, $b=10,42$, $c=12,11$ Å, $\beta=100^\circ 48'$, $Z=8$ характерно цепочечное расположение вдоль оси c прямоугольных группировок $V^{4+}[S_2]_2$ с расстояниями $S-S$ 2,035 Å для одной пары и 3,14 Å для другой. Для этого своеобразного минерала не известны кристаллические формы, и противоречие между осевым отношением и структурным типом, возможно, связано с необходимостью сокращения параметра c .

Минерал *омейит* $OsAs_2$, $Pnmm$ или $Pnn2$, $a=5,41$, $b=6,17$, $c=3,02$ Å, $Z=2$ должен, скорее всего, относиться к типу A^c , если только подъячейка, которую можно получить сокращением периодов первых двух параметров, не заставит отнести его к псевдоизометрическому типу, как и минерал иридарсенит $IrAs_2$.

Планарные типы. По сравнению с аксиальными структуры планарного типа, которых насчитывается около 30, более широко представлены среди сульфидов и сходных с ними минералов. Большая часть этих структур может быть выведена из плотноупакованной гексагональной структуры $NiAs$ (никелина) путем изъятия части слоев атомов металла или же обмена местами между атомами двух сортов. Вычитая атомы металла в каждом втором слое, можно получить структурную схему CdI_2 , которая является основой строения ряда планарных сульфидных соединений AX_2 . Некоторые другие планарные структуры, главным образом соединений состава AX , можно получить из структурного типа $NaCl(PbS)$; структуры ковеллина, вулканиита, рикардита и некоторых сульфидов полуметаллов более своеобразны.

Непосредственно из структуры $NiAs$ выводится структура *смитита* Fe_9S_{11} , $R\bar{3}m$, $a_h=3,47$, $c_h=34,5$ Å, сложенная пакетами пирротинового состава, наложенными один на другой с пропуском каждого четвертого октаэдрического слоя (рис. 4). В хорошем соответствии со структурой кристаллы имеют тонко таблитчатый или чешуйчатый габитус и совершенную спайность по $\{0001\}$. Смитит образуется ниже $75^\circ C$ и был искусственно получен вместе с моноклинной фазой Fe_3S_4 (полиморфная модификация грейгита) в виде вростков в гексагональном пирротине $3C(Fe_7S_8)$ [231]. Тем же типом структуры, но с внедренными в нее бруситовыми слоями, обладают минералы *валлерит* $2(Fe, Cu)S \cdot 3(Mg, Fe)(OH)_2$, *хаапалаит* $2(Fe, Mg)S \cdot (Mg, Fe) \cdot (OH)_2$ и *точилинит*, в которых изменяется лишь количественное соотношение сульфидного и гидратного компонентов; все эти минералы типично планарные. В точилините сульфидные и

бруситовые слои имеют либо одну и ту же (точилинит-I), либо различную (точилинит-II) элементарную ячейку. Для точилинита и медистого точилинита были предложены формулы, которые в идеализированном виде могут быть представлены как $\text{Fe}_{0,8}\text{S} \cdot \text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2$ и $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cu}_{0,2})\text{S} \cdot \text{Mg}_{0,8}\text{Al}_{0,2}(\text{OH})_2$ [382].

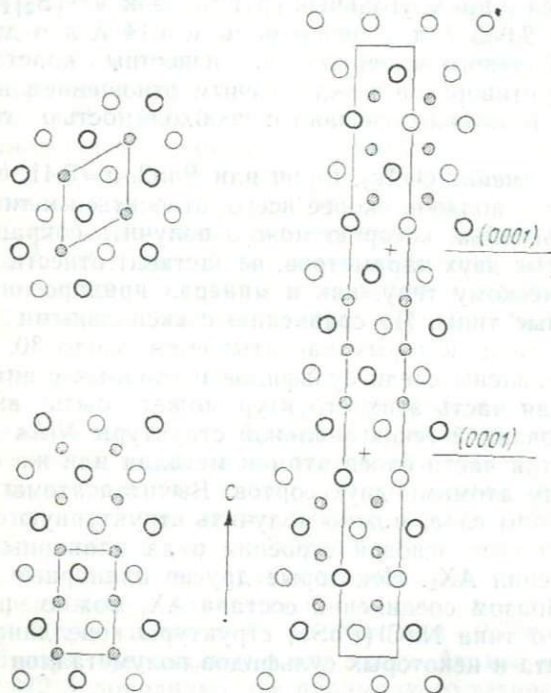


Рис. 4. Схематические проекции структуры пирротина вдоль оси c и перпендикулярно к ней (слева). Справа — проекция структуры смитита [222].

В соответствии с преобладающим в гидроксильном слое металлом различают Mg -, Fe -, Mn-Fe -, Al-Mg - и Ca -члены ряда с хорошо доказанным изоморфизмом железо — марганец и железо — алюминий [55]. Соотношение сульфидных и гидроксильных слоев значительно изменяется, в связи с чем была предложена общая формула $(\text{CuFeS}_2) \cdot n(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})(\text{OH})_2 \cdot m\text{Al}(\text{OH})_3$, где n варьирует от 0,89 до 2,33, а m — от 0 до 0,5 (Schot et al., 1982). Прямая зависимость между содержаниями Mg и Al и обратная между содержанием Al и общим коэффициентом гидроксильных слоев свидетельствует о наличии независимой составляющей $\text{Al}(\text{OH})_3$, как это и отра-

жено в приведенной выше общей формуле [55]. Минерал характеризуется дефицитом железа, причем вакансии упорядочены. *Макинавит*, с общей формулой FeS и ограниченным замещением Ni железом и в небольших количествах кобальтом и медью, встречается в виде тетрагональных пластинок, что соответствует характеру его структуры и параметрам решетки $a=5,20$, $c=10,04$ Å, $Z=8$. В этом минерале металлы неизменно присутствуют в избытке по отношению к сере. Его структура может быть выведена из халькопиритовой тем же путем, каким выводилась структура смитита из пирротиновой.

Обогащенный Co макинавит (кобальтовая разновидность) был найден в медно-никелевых сульфидных рудах Иоко-Довыренского массива, СССР, и образует три генерации, тесно ассоциирующиеся с пентландитом, магнетитом, реже с пирротинном, халькопиритом и кубанитом [73]. Макинавитовые слои из соединенных по ребрам (Cu, Fe)-тетраэдров, перемежающиеся с более сложными слоями из полиэдров полуметаллов, образуют структуру *хальгаллита* $\text{Ti}_2(\text{Cu, Fe, Ag})_{6,35}\text{SbS}_4$ [330]. Аналогичный по составу *рохаит* $\text{Ti}_2\text{Cu}_{8,67}\text{Sb}_2\text{S}_4$ — псевдотетрагональный, $P222$, $Pmm2$ или $Pm\bar{m}m$, с параметрами $a=2b=2 \cdot 3,80$, $c=20,99$ Å.

Типично слоистой структурой типа CdI_2 обладает *мелонит*, NiTe_2 , $P\bar{3}m1$, $a=3,842$, $c=5,266$ Å, $Z=1$. В ней атомы Te распределены по закону плотнейшей гексагональной упаковки, а атомы Ni находятся в октаэдрических пустотах между всеми слоями этой упаковки. Расстояния Ni—Te в среднем составляют около 2,6 Å, а Te—Te 3,5 Å. *Киткаит* NiSeTe изоструктурен с мелонитом и имеет параметры решетки $a=3,716$, $c=5,126$ Å; таким образом, размеры ячейки соответствуют замещению половины атомов теллура на атомы селена. К тому же типу CdI_2 относится структура *берндтита* SnS_2 , $P\bar{3}m1$, $a=3,638$, $c=5,88$ Å, $Z=1$, где слои из октаэдров SnS_6 соединяются между собой более слабыми вандерваальсовыми связями. Расстояния Sn—S в среднем составляют 2,56 Å, а S—S 3,638 и 3,65 Å внутри октаэдрического слоя и 3,58 Å между соседними слоями. Тот же тип формулы имеет парараммельсбергит NiAs_2 , $Pbca$, $a=5,753$, $b=5,799$, $c=11,407$ Å, $Z=8$ структура которого также является производной от типа NiAs . В противоположность своей полиморфной модификации — раммельсбергиту, являющемуся псевдонизометричным, парараммельсбергит достаточно определенно принадлежит к планарному Pc -типу, о чем свидетельствует, в частности, его совершенная спайность по $\{001\}$.

Кристаллические структуры минералов *калаверита* AuTe_2 , его диморфной модификации *креннерита*, а также *ильванита* AgAuTe_4 построены по принципу искаженного типа CdI_2 (рис. 5). Калаверит характеризуется симметрией $C2/m$ или $C2$,

$a=7,19$, $b=4,408$, $c=5,08$ Å, $\beta=90^{\circ}30'$, $Z=2$. Как Te, так и Au находятся в тетраэдрической координации с межатомными расстояниями Au—2Te (2,67 Å)+4Te (2,98 Å) и Te—3Au+3Te (от 3,19 до 3,47 Å). Другие два минерала, креннерит и сивьянит, имеют сопоставимые с приведенными выше межатомные

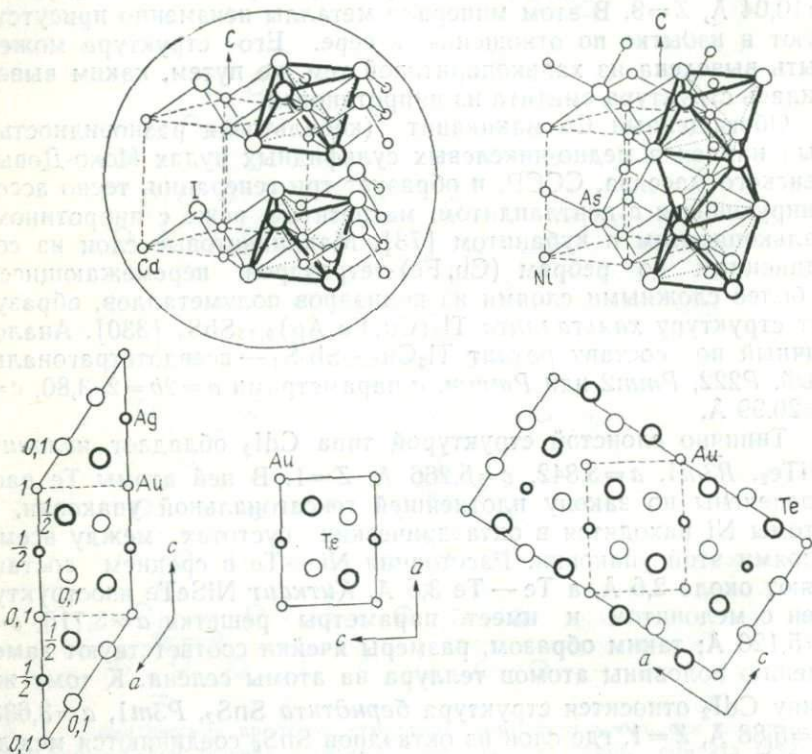


Рис. 5. Общие черты структур типов CdI₂ и NiAs (вверху). Внизу — схемы структур сивьянита (слева), креннерита (в середине) и калаверита (справа).

расстояния, но эти минералы обладают совершенной спайностью по {001} и {010} соответственно. В то же время калаверит лишен спайности, и его кристаллы обычно имеют призматический габитус с удлинением вдоль оси b , что формально согласуется с осевым отношением $2b/(a+c)=0,72$ Å. Можно выбрать подъячейку с вдвое уменьшенным параметром a ($\sim 3,6$ Å), что переведет этот минерал в псевдоизометрический тип (I)^b. Креннерит ромбический, $Pma2$, $a=16,54$, $b=8,817$, $c=4,458$ Å, $Z=8$. В его основе лежит искаженная сверхструктура калаверита, но, чтобы привести его решетку в соответствие со структурным ран-

гом, нужно опять-таки перейти к подъячейке с параметрами $a/4$ и $b/2$, согласующейся с псевдоизометрическим (1)^c-типом структуры. Совершенная спайность по {001} легко объясняется наличием в структуре резко выраженного зигзагообразного расположения октаэдрических лент, однако габитус кристаллов, близкий к псевдоизометричному, подчеркивает псевдоизометричность этого минерала. Это относится также и к сильваниту, обладающему симметрией $P2/c$, $a=8,96$, $b=4,49$, $c=14,62$ Å, $\beta=145^\circ 26'$, $Z=2$, в основе которого снова лежит сверхструктура калаверитового типа вследствие упорядоченного распределения атомов золота и серебра. Оба атома находятся в искаженных октаэдрах из шести атомов Te. Межатомные расстояния Ag—Te колеблются от 2,67 до 3,19 Å, а Au—Te—от 2,27 до 3,25 Å. В структуре имеются 2 неэквивалентных атома Te; координационную сферу Te(1) составляют 2Ag и 1Au, а Te(2)—2Au и 1Ag. Расстояние Te(1)—Te(2) равно 2,89 Å. Несмотря на совершенную спайность по {001}, кристаллы этого минерала, так же как и в предыдущих случаях, близки к псевдоизометричным, и, следовательно, как сам минерал, так и его структура также должны классифицироваться на базе сокращенных параметров элементарной ячейки. Роль стабилизирующих примесей в структурах рассмотренных минералов играют, по-видимому, такие металлы, как, например, медь, приводящие к некоторому искажению стехиометрии минералов.

Структуры трех упомянутых выше минералов рассмотрены нами в разделе планарных типов, чтобы показать ход рассуждений, к которому следует прибегать для отнесения структуры к надлежащему типу, особенно когда мы задаемся целью формального установления взаимосвязей между структурами.

Карлинит Tl_2S , $R3$, $a_h=12,20$, $c_h=18,17$ Å, $Z=27$ обладает инвертированной структурой типа иодида кадмия, где Tl образует слегка искаженную гексагональную плотнейшую упаковку, а сера заполняет каждый второй октаэдрический слой. В структуре прекрасно выражена планарность, и минерал имеет совершенную базальную спайность.

Существует пять возможных политипов молибденита MoS_2 —три гексагональных и два ромбоэдрических. Однако только два из них встречены в природе: гексагональный $2H$, $P6_3/mmc$, $a_h=3,160$, $c_h=12,294$ Å, $Z=2$ и ромбоэдрический $3R$ $R\bar{3}m$, $a_h=3,163$, $c_h=18,37$ Å, $Z=3$. Экспериментально было показано [389], что рост кристаллов $3R$ -молибденита происходит на винтовых дислокациях, возникающих за счет внутренних напряжений из-за наличия примесей, в частности Re, а отчасти также Sn, Ti, Bi, Fe и W. Эти примеси, по-видимому, часто встречаются в природных политипах молибденита. В основе структуры политипа $2H$ лежит гексагональная упаковка с чередованием

слоев $\overline{S}\overline{V}\overline{S}\overline{V}\overline{S}\overline{V}$. Вторая структура ($3R$) характеризуется чередованием $\overline{V}\overline{A}\overline{V}\overline{A}\overline{S}\overline{A}\overline{S}\overline{V}\overline{S}\overline{V}\overline{A}$. Подчеркнутые в обозначениях упаковок слои заняты атомами Mo. Каждый атом Mo окружен 6 атомами S на расстоянии 2,35 Å, располагающимися в вершинах тригональной призмы. Следующими ближайшими соседями являются 6 Mo на расстоянии 3,16 Å (рис. 6). Расстояния S—S составляют 2,98 Å (1S) и 3,16 Å (6S) в каждом из слоев и

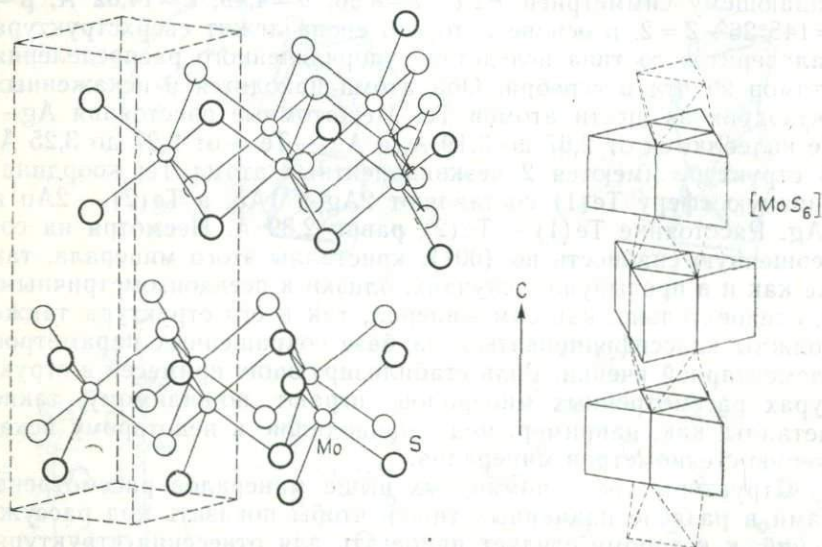


Рис. 6. Структура молибденита. Справа показана колонка из полиэдров.

3,66 Å — между соседними слоями. Структуру можно рассматривать как производную от структуры типа NiAs, если в последней поменять местами атомы и удалить атомы металла из каждого второго слоя. В структуре NiAs атомы металла находятся в октаэдрической координации, а полуметалла — в тригональных призмах; именно эти призмы в структуре молибденита заняты атомами Mo.

Подобно тому как структура антимонита сходна с искаженной структурой NaCl, так и в случае изотипных *тетрадимита* $\text{V}_2\text{Te}_2\text{S}$ и *теллуробисмутита* V_2Te_3 можно представить их атомное строение как искаженную сверхструктуру типа NaCl. Оба минерала ромбоэдрические, $R\overline{3}m$, с почти идентичными параметрами, равными соответственно $a_h=4,326$ и $a_h=4,384$ Å, $c_h=30,07$ и $c_h=30,60$ Å, $Z=3$. Обе структуры типично слоистые, причем слои в структуре тетрадимита чередуются по схеме $\overline{S}\overline{A}\overline{V}\overline{S}\overline{A}\overline{V}\overline{S}\overline{A}\overline{V}\overline{S}\overline{A}\overline{V}\overline{S}$, где подчеркнуты позиции атомов

S, а курсивом выделены атомы Bi. Атомы висмута окружены по октаэдру 3 S на расстоянии 3,06 Å и 3 Te на расстоянии 3,13 Å (рис. 7). Каждый атом S в свою очередь находится в октаэдрическом окружении 6 Bi. Расстояния Te—Te между соседними слоями составляют 3,70 Å, что отражает ослабленность соответствующих связей и проявляется в совершенной спайности минерала по {0001}. Однако эти расстояния несколько короче, чем

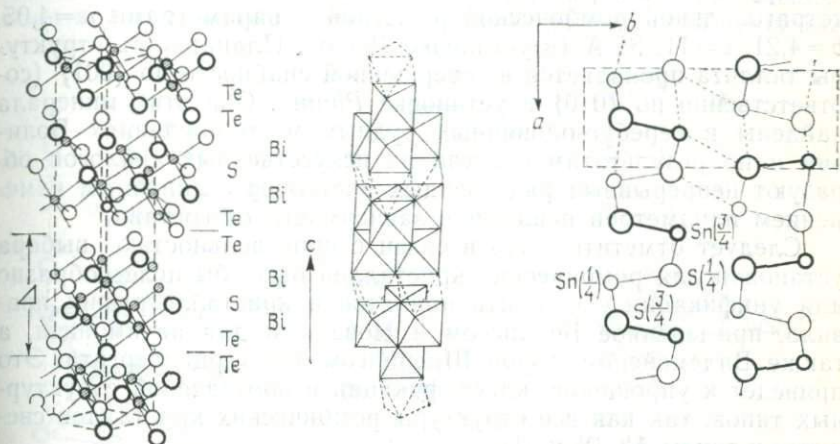


Рис. 7. Структура тетрадимита (слева) и ее полиэдрическое изображение (в середине). Справа — структура герценбергита [512].

обычно наблюдаемые при вандерваальсовых связях, и структуру можно схематически изобразить как искаженную кубическую плотнейшую упаковку с заполненными октаэдрическими пустотами. Полинг [412] приписывал тетрадимиту формулу $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{13}\text{S}_8$ при параметрах решетки $a_h=4,25$, $c_h=29,60$ Å, рассматривая этот минерал как нормальное валентное соединение, причем Bi имеет три ковалентные связи, а Te и замещающие его элементы — две; эти связи резонируют между тремя или шестью позициями.

Теллуритомит Sb_2Te_3 изоструктурен с теллуrowисмутитом, хотя его параметры заметно меньше: $a_h=4,258$, $c_h=30,516$ Å. Структура цумонта Bi_2Te_2 , $P\bar{3}m1$, $a_h=4,422$, $c_h=24,05$ Å, $Z=3$ также построена по принципу кубической плотнейшей упаковки, причем двенадцать моноатомных слоев уложены в структуре аналогично постройке теллуrowисмутита; минерал обладает совершенной спайностью по {0001}. Верлит Bi_4Te_3 рассматривают как 21-слойный аналог цумонта. Отчетливо планарная структура герценбергита SnS , $Pbnt$, $a=4,334$, $b=11,20$, $c=3,987$ Å также относится к деформированному типу

NaCl с атомами олова, находящимися в искаженных октаэдрах с 3 S на расстояниях 2,665 и 2,627 Å, и тремя следующими атомами серы на расстояниях 3,27—3,39 Å (рис. 7). Ориентировку ячейки мы принимаем по Видемейеру и фон Шнерингу [512], т. е. принадлежащую к P^b -типу, в то время как первоначально минерал был описан в другой установке: $Pnma$, $a=3,989$, $b=4,339$, $c=11,20$ Å, т. е. относился к P^c -типу. Тиллит $PbSnS_2$, изоструктурный герценбергиту, обладает сходной с ним псевдотетрагональной ромбической решеткой с параметрами $a=4,05$, $b=4,21$, $c=11,35$ Å (в установке $Pnma$). Планарность структуры тиллита проявляется в совершенной спайности по $\{001\}$ (соответственно по $\{010\}$ в установке $Pbnt$). Оба этих минерала найдены в серебро-оловянных рудных месторождениях Боливии и по результатам синтеза их искусственных аналогов образуют непрерывный ряд твердых растворов с линейным изменением параметров решетки в зависимости от состава.

Следует отметить, что в связи с произвольностью выбора установки для ромбических кристаллов было бы целесообразно для унификации соблюдать принятое в кристаллографии правило, примененное Бейлиссом и Новацким для антимонита, а также Видемейером и фон Шнерингом для герценбергита. Это приведет к упрощению классификации и обозначений структурных типов, так как все структуры ромбических кристаллов сведутся к типам A^b , P^b и $(I)^a$.

Ковеллин CuS — единственный в своем роде минерал среди сульфидов, который при простейшей формуле имеет сравнительно сложную структуру. Уточнение ее было выполнено Эвансом и Коннертом [224], подтвердившими ранее известные данные (рис. 8). Структура характеризуется симметрией $P6_3/mmc$, $a=3,794$, $c=16,341$ Å, $Z=6$, причем атомы меди занимают две различные позиции и отличаются по валентности. В позиции $Cu(1)$ медь двухвалентна и находится в треугольной координации с расстояниями $Cu(1) - S$, равными 2,1905 Å. В другой позиции, $Cu(2)$, медь одновалентна и имеет тетраэдрическую координацию с расстояниями $Cu(2) - S$ от 2,302 Å (3 S) до 2,331 Å (1 S). Два слоя связанных между собой вершинами тетраэдров соединяются сеткой из треугольников $Cu(1)$ с образованием сложных пакетов, которые в свою очередь объединяются между собой гантельными группами S_2 . Расстояния $S - S$ в такой гантели составляют 2,071 Å, т. е. короче, чем для аналогичных пар атомов серы в структурах пирита и марказита, однако длиннее, чем аналогичное расстояние в патроните.

Синтетический клокманит (α - $CuSe$) изоструктурен ковеллину, $P6_3/mmc$, $a=3,939$, $c=17,25$ Å, $Z=6$, однако в его структуре упорядоченные слои Cu_2Se_2 чередуются с разупорядоченными слоями $CuSe$ [215]. Нукундамит Cu_5FeS_2 , заменивший в систе-

матике минералов идаит, обладает симметрией, соответствующей ковеллину, однако позиции атомов Fe в структуре ковеллинового типа пока еще не выяснены.

К тому же типу соединений AX относится вулканит CuTe, имеющий, однако, другую структуру ($Pm\bar{3}m$, $a=3,10$, $b=4,02$, $c=6,86$ Å, $Z=12$) с отчетливо выраженной планарностью (Pc для данной установки). В этой структуре атомы Te располагаются в узлах объемноцентрированной ромбической решетки.

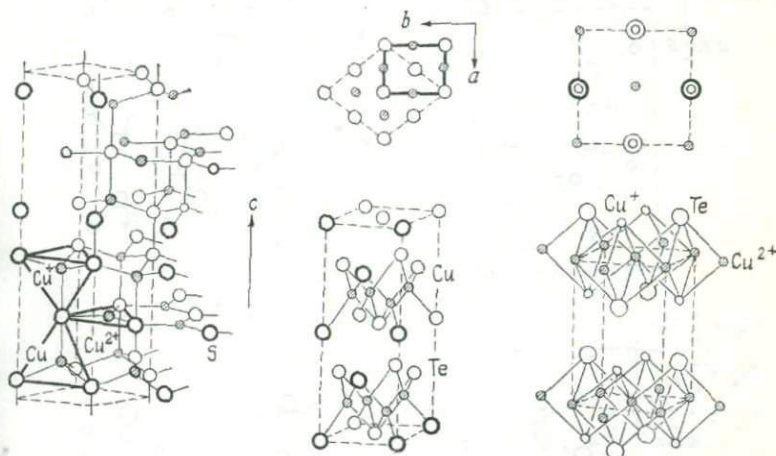


Рис. 8. Структура ковеллина (слева), вулканита (в середине) и рикардита (справа).

Атомы меди находятся в тетраэдрической координации с расстояниями Cu—Te 2,63 и 2,72 Å и образуют слои, параллельные (001) (рис. 8). То же планарной, но с совершенно другой симметрией является структура *рикардита* $Cu_{2-x}Te$, а именно $P4/nmm$, $a=3,98$, $c=6,12$ Å, $Z=2$. Атомы Cu, как и в ковеллине, занимают неэквивалентные, отчасти статистически заполненные позиции (рис. 8).

Можно проследить некоторое сходство между структурами сульфидов полуметаллов аурипигмента, реальгара и гетчеллита. *Аурипигмент* As_2S_3 и *реальгар* AsS относятся к одной и той же пространственной группе $P2_1/n$, первый из них имеет параметры элементарной ячейки: $a=11,475$, $b=9,577$, $c=4,256$ Å, $\beta=90^\circ 41'$, второй: $a=9,325$, $b=13,571$, $c=6,577$ Å, $\beta=106^\circ 23'$, в обоих случаях $Z=4$. Структура реальгара состоит из корытообразных дискретных молекул As_4S_4 с ковалентной связью; между собой молекулы соединены силами Ван-дер-Ваальса (рис. 9). Межатомные расстояния As—S внутри каждой группы As_4S_4 варь-

ируют от 2,228 до 2,247 Å, а расстояния As—As от 2,566 до 2,571 Å. В то же время расстояния между соседними группами превышают 3,4 Å. Структура аурипигмента построена по сходному принципу, причем в этом случае основными единицами служат группы As_2S_2 с такими же, как у реальгара, межатомными расстояниями; к ним добавляются дополнительные атомы

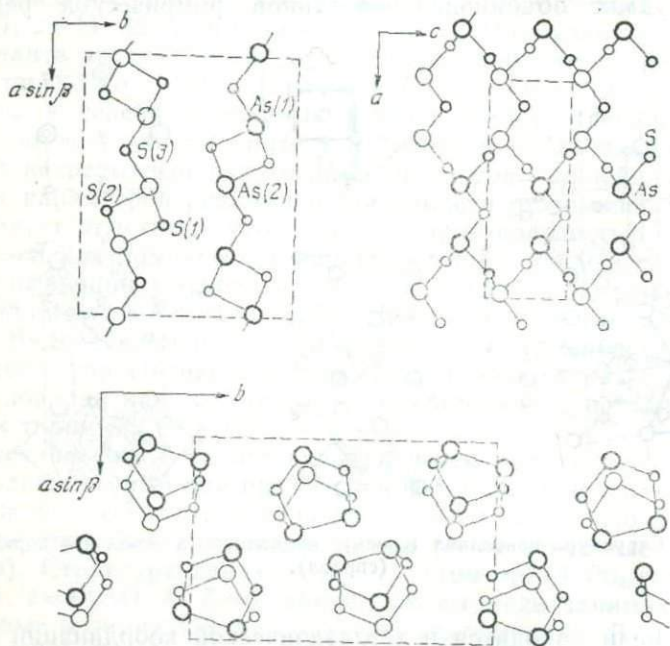


Рис. 9. Структура аурипигмента (вверху) и реальгара (внизу) [374].

серы (рис. 9). Но в случае аурипигмента группы As_2S_2 образуют параллельную $\{010\}$ сетку с шестью независимыми расстояниями As—S, лежащими в пределах от 2,243 до 2,308 Å. У обоих минералов наблюдается совершенная спайность по $\{010\}$, и оба они относятся к типу P^b . Гетчеллит $SbAsS_3$ также моноклинный, но относится к пространственной группе $P2/a$, $a=11,85$, $b=8,99$, $c=10,16$ Å, $\beta=116^\circ 27'$. Структура его сложена слоями, параллельными $\{001\}$, составленными из зубчатых восьмичленных колец, ориентированных перпендикулярно слоям. Характерные для этого минерала простые и полисинтетические двойники, а также спайность вдоль $\{001\}$ свидетельствуют о его принадлежности к структурному типу P^c .

Псевдоизометрические типы. Как можно увидеть на рис. 1, большинство структур сульфидов и близких к ним минералов относятся к изометрическим или псевдоизометрическим. Большая их часть построена по принципу структур NiAs, NaCl и ZnS (сфалерита). Кроме того, довольно широко представлены структуры, производные от FeS₂ (марказита) и AB₂X₄ (шпинели); число остальных типов невелико.

Значительное количество природных соединений изоструктурны никелину NiAs, $P6_3/mmc$, $a=3,619$, $c=5,034$ Å, $Z=2$. Наиболее известным из них является пирротин. В основе структу-

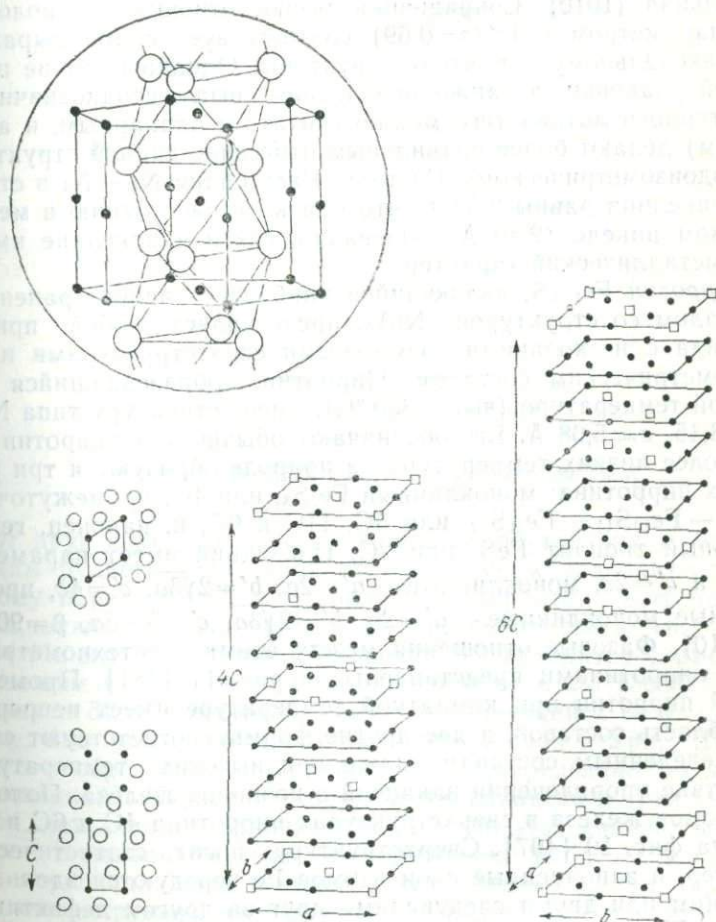


Рис. 10. Структура NiAs (вверху в круге) и ее проекции вдоль оси c и перпендикулярно к ней (слева). В середине и справа — структура пирротина [497].

ры никелина лежит плотнейшая упаковка из атомов As, причем все октаэдрические пустоты заняты атомами Ni. Каждый из атомов Ni находится в октаэдрическом окружении 6 As, каждый атом As окружен 6 Ni, но располагающимися в вершинах тригональной призмы (рис. 10). Ni-октаэдры соединяются общими гранями, образуя колонки вдоль оси c . Осевое отношение $c/a = 1,39$, что свидетельствует в пользу слегка планарного мотива, однако соединенные металлическими связями колонки из октаэдров, по-видимому, делают эту структуру более аксиальной, чем планарной, о чем свидетельствует заметная спайность, параллельная $\{10\bar{1}0\}$. Сокращенное осевое отношение с половинным параметром c ($c'/a = 0,69$) соответствует слабо выраженному аксиальному характеру структуры. Однако наличие плотнейшей упаковки, а также отмеченная выше неоднозначность структурного мотива (его можно считать и планарным, и аксиальным) делают более правильным отнесение данной структуры к псевдоизометрическому (I)-типу. Расстояния Ni—Ni в структуре никелина равны 2,52 Å, что близко к расстоянию в металлическом никеле (2,49 Å). Очевидно, связи в никелине имеют интерметаллический характер.

Пирротин $Fe_{1-x}S$, являющийся наиболее распространенным минералом со структурой NiAs, представляет собой пример сульфида с несколькими возможными сверхструктурами и нестехиометрическим составом. Пирротин, образовавшийся при высокой температуре (выше 300 °C), имеет структуру типа NiAs с $a \approx 3,45$, $c \approx 5,08$ Å. Его обозначают обычно как пирротин 1С. При более низких температурах в природе образуются три различных пирротина: моноклинный Fe_7S_8 , или 4С; промежуточные Fe_9S_{10} — $Fe_{10}S_{11}$ — $Fe_{11}S_{12}$, или 5С, 11С и 6С, и, наконец, гексагональный троилит FeS, или 2С. Последний имеет параметры $a' = 3a$ и $c' = 2c$, моноклинный — $a' = 2a$, $b' = 2\sqrt{3}a$, $c' = 4c$, промежуточные моноклинные — $a' = 2a$, $b' = 2\sqrt{3}a$, $c' = 5-6a$, $\beta = 90^\circ 00'$ (рис. 10). Фазовые отношения между этими нестехиометрическими пирротинами представлены на рис. 11 [381]. Промежуточный пирротин при комнатной температуре имеет непрерывную область составов, а две другие формы соответствуют строго определенным составам даже при высоких температурах вследствие упорядочения вакансий в позициях железа. Положения атомов железа в сверхструктурах пирротина 4С и 6С показаны на фиг. 10 [497]. Сверхструктура носит статистический характер, и заполненные слои атомов Fe чередуются вдоль оси c с одним или двумя следующими друг за другом дефектными слоями. Подобные структуры интерпретируются как доменные [309]. Если в пирротине 4С имеются полностью вакантные позиции железа, то в пирротине 6С они заполнены наполовину. Ис-

следования природных промежуточных пирротинов показывают, что 5С, 11С и 6С более распространены, чем пирротины с нецелочисленными или несоразмерными сверхструктурами, причем последние обнаруживают тенденцию к распаду на две упорядоченные структуры (с целым числом слоев или соразмерные) типа 4С или 2С [362].

В хорошо известном Талнахском медном месторождении троилит, гексагональный пирротин и моноклинный пирротин сме-

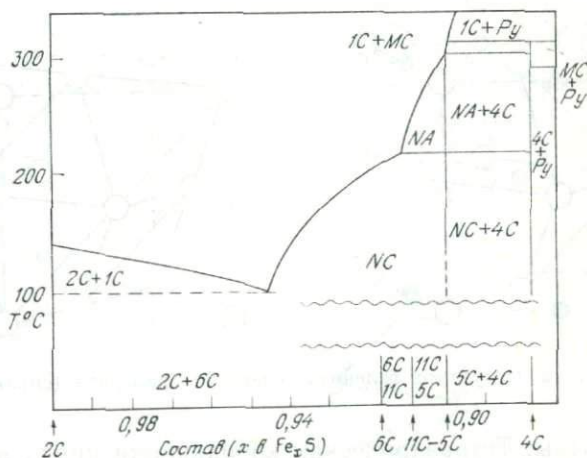


Рис. 11. Фазовая диаграмма пирротинов [385].

няют друг друга по мере движения от внутренних к внешним частям рудного тела. Троилит относится к талнахит-моихукистовому парагенезису, а моноклинный пирротин встречается в ассоциации с халькопиритом. Интересно отметить, что на руднике Макимайн в Японии пирротин 6С находится совместно с выпавшим из твердого раствора пирротинином 2С [365]. Особый пирротин 5С с формулой Fe_9S_{10} , отличающийся от указанного выше, был найден в гидротермальных жилах в Ури, Швейцария; он образовался при 160—170 °С (определено по жидким включениям). Характер упорядочения вакансий в этом пирротине 5С детально не изучен; возможно, что этот минерал метастабилен. В названном выше месторождении найдены две генерации пирротина: одна в виде редких крупных призм пирротина 5С, ассоциирующегося с гематитом, а другая — в форме многочисленных тонких (около 0,1 мм) гексагональных пластинок пирротина 4С, покрывающих выделения кальцита и адуляра и образовавшихся, по-видимому, при 71—79 °С [220].

Как уже отмечалось, многие изометрические и псевдоизометрические структуры выводятся из структур типа NaCl (PbS) и ZnS (сфалерита). На рис. 12 показаны эти две важнейшие кубические структуры — галенита PbS, имеющего симметрию $Fm\bar{3}m$, $a=5,93 \text{ \AA}$, $Z=4$, и сфалерита ZnS, $F\bar{4}3m$, $a=5,41 \text{ \AA}$, $Z=4$. Межатомные расстояния Pb—S равны 2,965 Å, атомы свинца находятся в октаэдрической координации, причем октаэдры соединены между собой общими ребрами и вершинами. Расстояния Zn—S составляют 2,35 Å; связи в значительной ме-

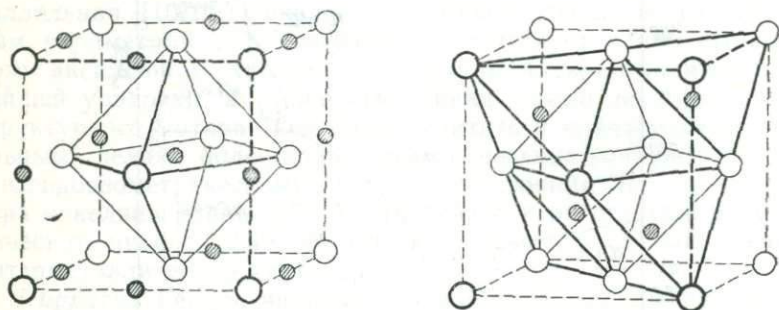


Рис. 12. Структура галенита (слева) и сфалерита (справа).

ре ковалентны. Тетраэдрическая координация цинка в структуре сфалерита хорошо объясняется с позиций донорно-акцепторного механизма: Zn^{2+} теряет два валентных s -электрона в пользу S^{2-} , сохраняя свою 10-электронную d -оболочку, и для образования криптоподобной конфигурации нуждается в восьми электронах. Эти недостающие четыре электронные пары цинк получает от четырех соседних атомов S^{2-} , расположенных по вершинам тетраэдра [2]. Структура сфалерита является родоначальником большого числа производных структур, получаемых заменой обонх входящих в нее элементов или только цинка на другие элементы, вычитанием части анионов или катионов, а также внедрением дополнительных интерстициальных атомов металла.

Структура *пирита*, несмотря на другой тип формулы, может быть геометрически выведена из структуры типа PbS путем замены каждого атома S на гантельную группу S_2 , причем оси гантелей направлены вдоль тройных осей кубической ячейки. Подобно тому как это имело место в сфалерите, двухвалентное железо в пирите, отдавая два валентных s -электрона, получает шестизэлектронную оболочку и нуждается в 12 электронах (6 пар), чтобы приобрести криптоновую 18-электронную обо-

лочку. Это осуществляется путем объединения двух S в гантельные группы $[S_2]^{2-}$, которые и дают шесть пар донорных электронов [2]. Тот же механизм привлекается при интерпретации изотипной структуры сперрилита $PtAs_2$ и гомеотипной структуры кобальтина $CoAsS$. В сперрилите 10-электронная обо-

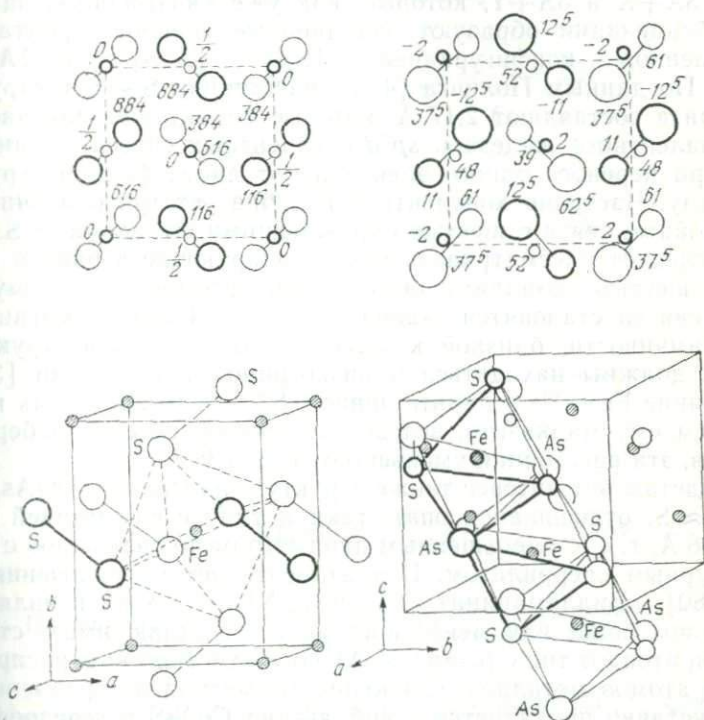


Рис. 13. Структурные схемы пирита и ульманита (вверху слева и справа), а также марказита и арсенипирита (внизу слева и справа).

лочка Pt отдает четыре электрона гантельным группам $[As_2]^{4-}$. В кобальтине три из девяти внешних электронов атомов Co обобществляются с аналогичными группами $[AsS]^{3-}$. Пирит имеет симметрию $Ra\bar{3}$, $a=5,42 \text{ \AA}$, $Z=4$, сперрилит при той же симметрии обладает несколько большим параметром a ($5,97 \text{ \AA}$) (рис. 13). Симметрия кобальтина ниже, $Rca2_1$, или еще более низкая, триклинная, в зависимости от условий кристаллизации этого минерала. Структура пирита может также быть выведена путем искажения структуры типа CaF_2 .

Как и в случае сфалерита, пирит и его диморфная модификация марказит служат структурными прототипами очень большого числа соединений типа AX_2 , AXY и AY_2 , где A — Fe, Ni,

Со и металлы платиновой группы, $X—S$, $Y—As$, Sb или Bi . Во всех этих структурах атомы металла находятся в октаэдрическом окружении спаренных анионов. В структурах типа пирита октаэдры соединяются общими вершинами, а в структурах типа марказита — двумя общими ребрами. Атомы X и Y окружены $3A+X$ и $3A+Y$, которые, как уже указывалось, за счет sp^3 -гибридизации образуют заполненные внешние орбитали с завершённой конфигурацией: $[S_2]^{2-}$, $[AsS]^{3-}$ и $[As_2]^{4-}$ [515]. По данным Полинга [413], расстояния $S—S$ в структуре пирита составляют 2,17 Å, которые характерны для частично ковалентного железа и sp^3d -ковалентных связей, возникающих при переносе одного электрона от дисульфидной группы к железу. Частично ковалентное Fe образует три одиночные и три двойные связи с шестью окружающими его атомами S. Эти связи следует рассматривать как резонирующие в равной мере между шестью позициями окружающих атомов, и поэтому все шесть связей становятся эквивалентными. Судя по магнитной восприимчивости, близкой к нулю, атомы железа в структуре пирита должны находиться в низкоспиновом состоянии [390]. Расстояние $Fe—Fe$ в пирите равно 3,82 Å, в то время как в диморфном ему марказите, вследствие обобществления ребер октаэдров, эти расстояния уменьшаются до 3,38 Å.

Представляет интерес также структура *платарсита* $Pt(As, S)_2$, где $As \approx S$, относящаяся опять-таки к типу с симметрией $Ra\bar{3}$, $a=5,788$ Å, т. е. с уменьшенным параметром по сравнению с изоструктурным сперриллитом. В платарсите нет упорядочения As и S [480]. Вилламанинит $Cu_{0,60}Fe_{0,23}Ni_{0,03}S_2$, хотя и является минералом более или менее постоянного состава, имеет структуру пиритового типа ($a=5,694$ Å) со статистическим распределением атомов металлов. Снижение симметрии по сравнению с $Ra\bar{3}$ отчетливо проявляется у кобальтина $CoAsS$ и герсдорфита $NiAsS$; структура сурьмяного члена этого же ряда — ульманнита $NiSbS$ относится к пространственной группе $P2_1\bar{3}$ с параметром $a=5,876 \div 5,920$ Å (рис. 13). Сходной с ульманнитовой является структура *майченерита* $PdBiTe$ также с симметрией $P2_1\bar{3}$ и расстояниями $Pd—Te$ 2,72 Å, $Pd—Bi$ 2,77 Å и $Te—Bi$ 2,91 Å. Каждый из атомов окружен по октаэдру $3Bi+3Te$ [186].

Высокотемпературный *кобальтин* имеет симметрию $Ra\bar{3}$ и характеризуется разупорядочением атомов As и S , однако ниже 850 °C он переходит в псевдокубическую ромбическую модификацию с пространственной группой $Rca2_1$. Кобальтин почти всегда строго стехиометричен и не дает изменений состава по зонам, однако склонен к двойникованию, сохраняя без изменения размеры элементарной ячейки. *Герсдорфит* изменяет свою структуру от разупорядоченной кубической с пространственной группой $Ra\bar{3}$ (герсдорфит II) через упорядоченную кубическую

($P2_13$, герсдорфит I) до триклинной ($P1$, герсдорфит III) с изометричной элементарной ячейкой ($a=5,685 \text{ \AA}$) со статистическим распределением S и As, но со значительными смещениями атомов из идеальных позиций структуры пирита, что и снижает симметрию до триклинной [149] (рис. 14). Эти три модификации можно различать, основываясь на рефлексах (001) и (110): у структур $Pa\bar{3}$ эти рефлексы отсутствуют, в случае $P2_13$

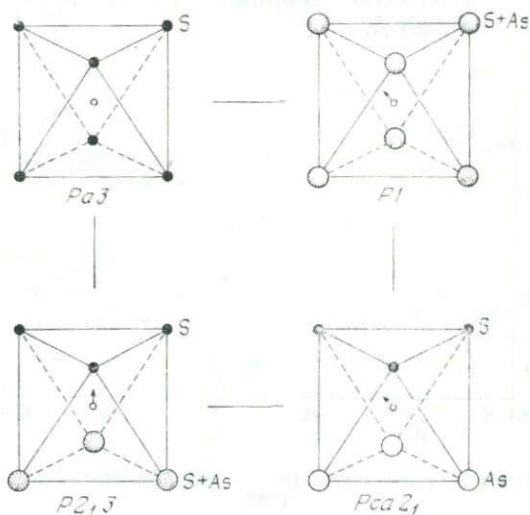


Рис. 14. Структурные изменения герсдорфита, проявляющиеся в характере октаэдрического окружения иона металла [147].

наблюдается рефлекс (110) при отсутствии (001); совместное присутствие обоих рефлексов указывает на некубическую решетку $Pca2_1$ в случае кобальтина и $P1$ в случае герсдорфита соответственно с упорядоченным или неупорядоченным распределением атомов неметаллов [147]. Взаимосвязь этих полиморфных модификаций и степень растворимости в твердом состоянии $CoAsS$ и $NiAsS$ показаны на рис. 15 и 16. *Крутовит* $Ni_{1-x}As_2$, найденный на уран-кобальт-висмутовом руднике в Яхимове, Чехословакия, представляет собой структурный аналог кубического упорядоченного герсдорфита, $P2_13$, $a=579 \text{ \AA}$ [36]. Как уже отмечалось выше, сюда же относится и майченерит $PdBiTe$, $P2_13$, $a=6,646 \text{ \AA}$, обнаруженный в ассоциации с Ni-Fe и Cu-сульфидами и родственными им соединениями в Садбери, Канада, Мончегорске и на Октябрьском месторождении в СССР, Хитуре, Финляндия, и Меренский риф в Витватерсранде, Юж-

ная Африка. Тестибиопалладит, хотя и имеет сходную формулу $PdSbTe$, характеризуется симметрией $Ra3$, $a=6,57 \text{ \AA}$. В образцах мишенерита из Камбалды, Западная Австралия, отчетливо проявлено зональное строение. Внутреннее ядро сложено тестибиопалладитом, затем к периферии следуют мишенерит, окаймленный алтантом; симметрия структур при этом меняется следующим образом: $Ra3 - P2_13 - Fm3m$ [263]. Инсизваит $PtBi_2$ и его мышьяковистая разновидность, найденные близ водопада Инсиза в Южной Африке, имеют пространственную группу $Ra3$ с $a=6,625 \text{ \AA}$.

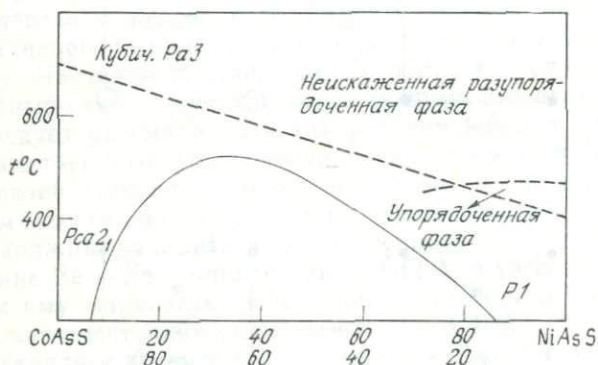


Рис. 15. Диаграмма растворимости в твердом состоянии $CoAsS$ и $NiAsS$ [147].

В марказите FeS_2 , $Pnnt$, $a=4,445$, $b=5,425$, $c=3,388 \text{ \AA}$, $Z=2$ атомы Fe располагаются в узлах объемно-центрированной ромбической решетки, а атомы серы окружают по октаэдру атомы железа с расстояниями $Fe-S$ от 2,235 до 2,255 \AA . Атомы S находятся в тетраэдрическом окружении одного атома S и трех атомов Fe. Марказит и сходные с ним соединения относятся к псевдоизометрическому (I)^a-типу, хотя осевые отношения неизометричны: $2a/(b+c)=1,01$, $2b/(a+c)=1,34$, $2c/(a+b)=0,69$, т. е. свидетельствуют о тенденции кристаллов к аксиальности или планарности. Структура марказита может быть выведена из структуры $NiAs$ путем упорядоченного изъятия половины атомов Ni. Тесная структурная взаимосвязь марказита с пиритом, с одной стороны, и с пирроотином — с другой, хорошо объясняет широкое распространение эпитаксиальных или топоаксиальных нарастаний или взаимных прорастаний этих минералов [26]. Аллоклазит $CoAsS$ имеет структуру марказитового типа, но моноклинную симметрию $P2_1$, $a=4,66$, $b=5,60$, $c=3,41 \text{ \AA}$, $\beta=90^{\circ}02'$. Это относится также и к костибиту $CoSbS$,

однако он характеризуется пространственной группой $Pn2_1m$. Структура аллоклазита состоит из гофрированных слоев Co-октаэдров; каждый октаэдр $[\text{CoAs}_3\text{S}_3]$ имеет общее ребро As—S с двумя другими октаэдрами того же слоя, при этом возникают октаэдрические цепочки, тянущиеся вдоль оси c . Каждый атом As или S в свою очередь окружен по тетраэдру 3Co и 1S (или соответственно 1As), причем тетраэдры разных сортов вклиниваются одни между другими; общими являются связи As—S длиной 2,311 Å [206]. Превращение аллоклазита в кобальтин

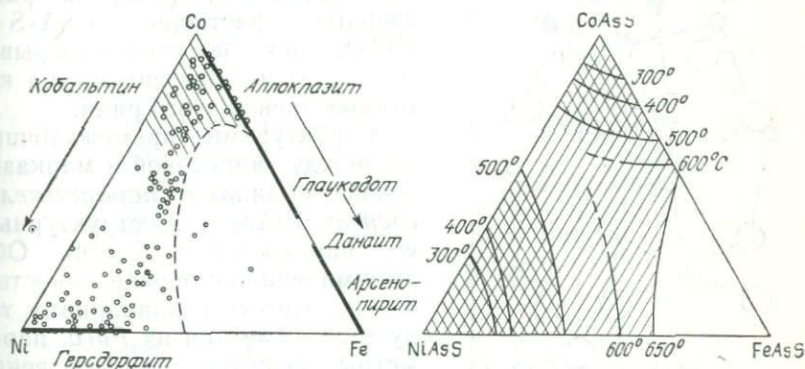


Рис. 16. Смесь кобальтина, герсдорфита и арсенопирита (слева по [34], справа по [292]).

объясняется так же, как и переход марказит — пирит. Разупорядоченный кобальтин, как уже указывалось, является кубическим $Pm\bar{3}$, а упорядоченный — ромбическим $Pca2_1$. Превращение упорядоченного аллоклазита в упорядоченный кобальтин требует лишь небольшой перестройки атомного мотива. Рентгенограммы порошка обеих фаз легко различить по величинам $d_{(110)}$, равным $\sim 3,58$ Å для аллоклазита и 5,60 Å для упорядоченного кобальтина. У разупорядоченного кобальтина эти две линии отсутствуют; в то же время часто встречающийся вместе с этими минералами арсенопирит отличается от них сильной линией с $d = 2,664$ Å.

Идеальный состав арсенопирита выражается формулой FeAsS , однако его состав варьирует от $\text{FeAs}_{0,9}\text{S}_{1,1}$ до $\text{FeAs}_{1,1}\text{S}_{0,9}$. Как отмечали Моримото и Кларк [363], увеличение содержания As приводит к переходу от триклинной симметрии к почти моноклинной, причем метрика элементарной ячейки приближается к ромбической. Для этого минерала применялись различные кристаллографические установки, однако псевдоизометричность соединений марказитового типа лучше всего отражается уста-

новкой $P2_1c$, $a=5,744$, $b=5,675$, $c=5,785$ Å, $\beta=112^\circ 10'$, $Z=4$ (рис. 13). Расстояние Fe—As равно 2,35 Å, Fe—S 2,25 Å, As—S 2,33 Å. Расстояние между двумя соседними атомами Fe, разделенными ребром S—S, составляет 2,79 Å, а в случае атомов Fe, разделенных ребром As—As, 3,53 Å. Атомы кобальта, по-видимому, стабилизируют более высокосимметричную форму арсенопирита, на что указывает существование его разновидности — *глаукодота* с симметрией $Sttt$.

Как отмечали Иксер, Стэнли и Воган [268], в ряду твердых растворов $CoAsS$ — $FeAsS$ нет заметного разрыва; различается лишь симметрия конечных членов этого ряда.

Структурами, промежуточными между пиритовой и марказитовой, обладают *парараммельсбергит* $NiAs_2$ и изоструктурный ему паракостибит $CoSbS$. Оба этих минерала с определенностью можно отнести к планарному типу Pc . Симметрия их $Pbca$, параметры решетки соответственно $a=5,753$ и $5,81$, $b=5,799$ и $5,96$, $c=11,407$ и $11,71$ Å, $Z=8$. Каждый атом Ni в парараммельсбергите октаэдрически окружен атомами As, а каждый As тремя Ni и одним As. Пары атомов As вместе с атомами Ni образуют

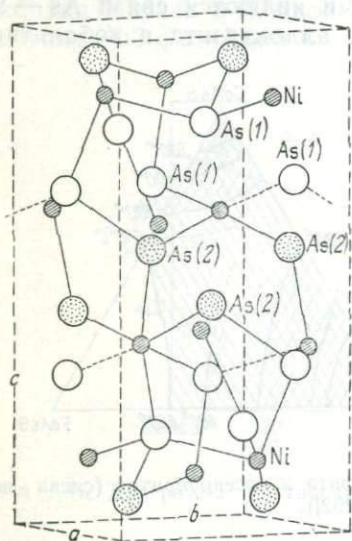


Рис. 17. Структура раммельсбергита [228].

цепочки, параллельные всем трем осям решетки (рис. 17). *Раммельсбергит* $NiAs_2$ изоструктурен с марказитом, $a=4,79$, $b=5,79$, $c=3,54$ Å, и представляет собой более высокотемпературную полиморфную модификацию $NiAs_2$, относящуюся к псевдосимметрическому (I)^a-типу. Основными структурными мотивами паракостибита являются двойные по общему ребру октаэдры $Co(Sb,S)_6$; такие пары связаны между собой вершинами. Пары $[SbS]^{3-}$ содержат ковалентные связи длиной 2,482 Å.

По своей структуре сравним с пиритом *скуттерудит* $CoAs_3$, несмотря на различие в типе формул этих минералов. Как и в структуре пирита, каждый атом Co окружен по октаэдру 6As; связываясь по вершинам, эти октаэдры образуют мотив, сходный с пиритовым (рис. 18). Структура скуттерудита, однако, обладает не примитивной, а объемно-центрированной решеткой, пространственная группа минерала $Im\bar{3}$, $a=8,213$ Å, $Z=8$. Атомы As в его структуре находятся в вершинах почти идеального

икосаэдра; атомы кобальта располагаются вне этого полиэдра и окружены 6As с расстояниями Co—As 2,35 Å. Ближайшими соседями каждого из атомов As являются 2Co и 2As, находящиеся на расстоянии около 2,46 Å, вторую координационную сферу образуют четыре других атома As, удаленные от центрального атома на 3,12 Å. Для структуры скуттерудита характерны

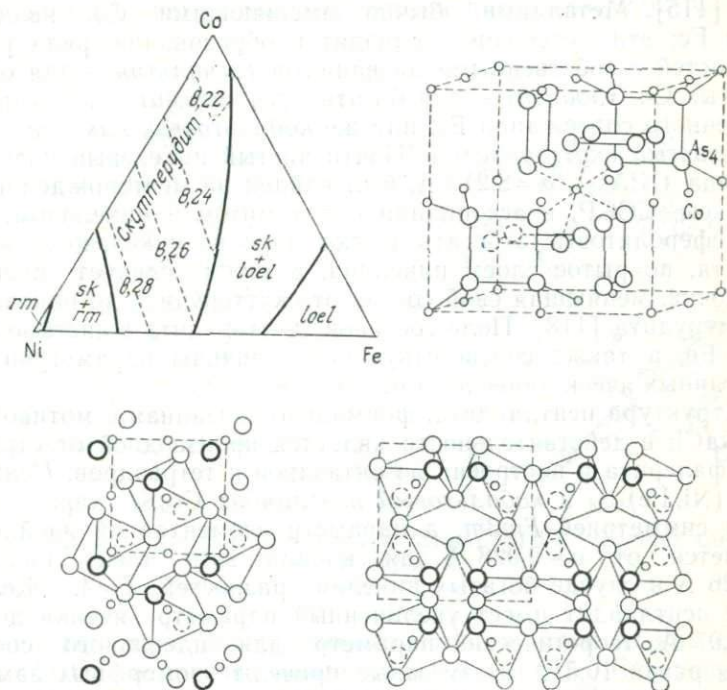


Рис. 18. Смешимость скуттерудита, раммельсбергита и леллингита [436] и структура скуттерудита (вверху). Сравнение структур пирита и скуттерудита (внизу).

квадраты из атомов As, причем на элементарную ячейку приходится шесть таких квадратов, расположенных в середине каждого ребра ячейки и каждой ее грани; при этом атомы Co занимают центры всех восьми октантов элементарной ячейки. Комплексный анион As_4^{4-} с двумя парами донорных электронов, окружающих каждый атом As, может создать ковалентные связи с восемью соседними атомами, если он располагается в центре куба. Поскольку каждому Co^{3+} нужно только шесть электронных пар из окружающих его восьми октантов, два из них остаются свободными и возникает шестерная октаэдрическая координация [2].

Скуттерудит имеет переменный состав $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}) (\text{As}, \text{S})_{3-x}$ (где $x < 0,1$), незначительно нарушающий его стехиометрию, в него также входят такие элементы, как Cu , Bi (в челютите или висмутсодержащем шмальтине), а также S . Эти элементы, как правило, обнаруживаются в сферолитовых выделениях с отчетливой зональностью, образующихся при быстрой кристаллизации [115]. Металлами, обычно замещающими Co , являются Ni и Fe ; эти замещения приводят к образованию ряда разновидностей с собственными названиями (*шмальтин* — для обогащенных Co , *хлоантит* — для богатых Ni , *чатамит* — в случае повышенного содержания Fe , или же *кобальтовый*, *никелевый* или *железистый скуттерудиты*). Почти чистый никелевый член этого ряда (NiAs_3), $a = 8,213 \text{ \AA}$, был найден на месторождении Хову-Аксы, СССР, в ассоциации с доломитом и никелином, причем сферолитовые агрегаты имеют ядро из никелевого скуттерудита, покрытое слоем никелина, а затем следует внешняя оболочка, меняющая свой состав от скуттерудита до никелевого скуттерудита [118]. Поле составов скуттерудита в системе $\text{Co}-\text{Ni}-\text{Fe}$, а также соответствующие величины параметров элементарных ячеек приведены на рис. 18.

Структура пентландита, формально связанная с мотивом типа NaCl , в действительности является производной от структуры сфалерита и построена из октаэдров и тетраэдров. *Пентландит* $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ и *кобальтовый пентландит* Co_9S_8 характеризуются симметрией $Fm\bar{3}m$, а параметр элементарной ячейки изменяется от $a = 9,928 \text{ \AA}$ для кобальтового члена ряда до $10,026 \text{ \AA}$ в случае богатых никелем разновидностей, $Z = 4$. Железистый пентландит имеет увеличенный параметр ячейки до $a = 10,07 \text{ \AA}$; теоретический параметр для идеального состава Fe_9S_8 равен $10,5 \text{ \AA}$. Возможные пределы изоморфных замещений хорошо отображены Райли [431] в виде двух трендов на диаграмме, связывающей содержание Co с отношением Fe/Ni . Эта диаграмма отражает тип заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот в структуре. Оба ряда берут начало при $\text{Fe}:\text{Ni} \approx 0,8$. С увеличением содержания Co они расходятся: это отношение понижается для парагенезисов, обогащенных Co и Ni , и, наоборот, повышается в случае обогащения Fe и Co . Состав природных пентландитов изменяется в пределах ограниченной области вблизи линии $\text{Co}_9\text{S}_8 - \text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{4,5}\text{S}_8$ (рис. 19). Это объясняется образованием кластеров из тетраэдров, для которых справедливо следующее соотношение d -электронов металлов: $1/2[\text{Fe}^{2+}(d^6) + \text{Ni}^{2+}(d^8) = \text{Co}^{2+}(d^7)]$ [423]. По уточненным данным, структура Co_9S_8 образована октаэдрами CoS_6 и кластерами из восьми тетраэдров CoS_4 , чередующихся в трехмерном шахматном порядке (типа NaCl) (рис. 19 и 20). Атомы серы образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой Co

занимает половину тетраэдрических и одну восьмую октаэдрических пустот. Расстояния $\text{Co}(1) - \text{S}$ в октаэдрах равны 2,359 Å, т. е. несколько больше, чем в CoS (2,34 Å), CoS_2 (2,32 Å) и CoCo_2S_4 (2,22 Å). Октаэдрический кобальт в пентландите, очевидно, находится в низкоспиновом состоянии. $\text{Co}(2)$ в тетраэдрической координации характеризуется расстояниями $\text{Co}(2) - \text{S}$ 2,12 Å (1S) и 2,21 Å (3S). Три ближайших к $\text{Co}(2)$ других атома $\text{Co}(2)$ отстоят от него на расстояние 2,52 Å. Ато-

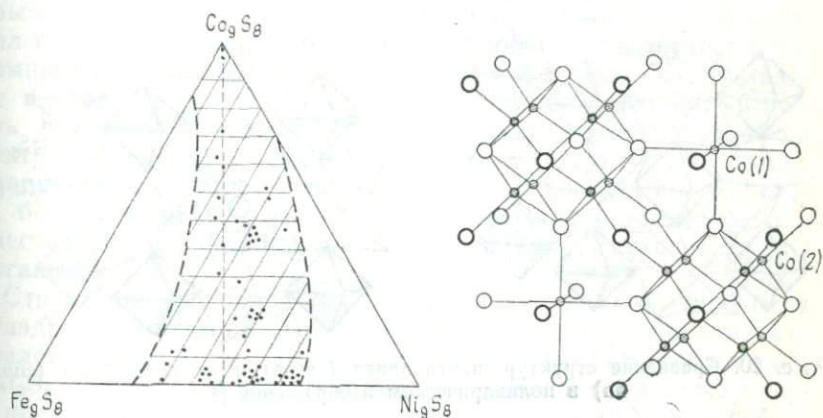


Рис. 19. Смесимость в ряду пентландита (слева) [431] и структура Co -пентландита (справа).

мы серы занимают две различные позиции: одни из них окружены 4 $\text{Co}(2)$, а другие одним $\text{Co}(1)$ и 4 $\text{Co}(2)$. Совершенная спайность рассматриваемых минералов по $\{111\}$ хорошо объясняется наличием резко выраженной гранецентрированной решетки Бравэ.

Аргентопентландит $\text{Ag}(\text{Ni}, \text{Fe})_8\text{S}_8$, по-видимому, представляет собой совершенно другую фазу. Выпавший на поздних стадиях рудообразования из твердого раствора в халькопирите или замещающий пирротин и пентландит вместе с самородным висмутом, галеновисмутитом, галенитом и паркеритом на месторождении Уиндарра, Западная Австралия, характеризуется составом, близким к $\text{AgNi}_3\text{Fe}_5\text{S}_8$, причем Ni и Fe , по-видимому, занимают особые тетраэдрические позиции, так что симметрия структуры должна снизиться до $P\bar{4}3m$, т. е. утратить гранецентрированность [241]. Элементарная ячейка аргентопентландита увеличивается с ростом содержания Ag и Fe , для члена ряда с 24,70% Ag и 7,3% Fe (по весу) $a = 10,612$ Å [246].

По своей структуре сходен с пентландитом и джерфшеритом *бартонит* $(K, Na)_{5,68}(Fe, Cu, Ni)_{20,27}S_{26}(S, Cl)_{0,93}$, тетрагональный, $I4/m\bar{3}m$, $a=10,424$, $c=20,626$ Å, $Z=2$ [225].

Шадлунит $(Cu, Fe)_8(Pb, Cd)S_8$ и *Мп-шадлунит* $(Cu, Fe)_8(Mn, Pb, Cd)S_8$ найдены в пентландит-кубанит-талнахит-мойхукитовых рудах Талнахского и Октябрьского месторождений в Норильске, СССР. Эти минералы в структурном отношении сходны с пентландитом и синтетической π -фазой Co_9S_8 . Атомы железа и меди, вероятно, распределены статистически по тетраэдр-

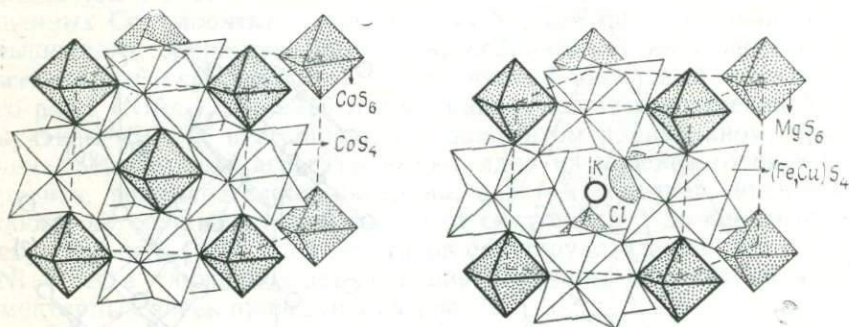


Рис. 20. Сравнение структур пентландита (слева) и джерфшерита (справа) в полиэдрическом изображении [47].

рическим позициям, а более крупные атомы Pb, Cd и Mn занимают центры октаэдров; симметрия минерала $Fm\bar{3}m$. Рассчитанные теоретически расстояния Me—S в октаэдрах составляют для этих двух минералов соответственно 2,72 и 2,682 Å, а расстояния в тетраэдрах — 1,930 и 1,900 Å. Расстояния для октаэдрической координации лежат в пределах между аналогичными расстояниями 2,96 Å в галените и 2,605 Å в алабандине. Как в шадлуните, так и в Мп-шадлуните отношение Fe:Cu составляет приблизительно 1:1, так что не следует упускать из виду возможность упорядочения металлов; в этом случае формулы этих минералов следовало бы писать $PbCu_4Fe_4S_8$ и $MnCu_4Fe_4S_8$. Параметры элементарных ячеек шадлунита и Мп-шадлунита равны соответственно 10,91 и 10,73 Å.

Еще два минерала со сходным типом формулы имеют структуры, родственные пентландитовой. Это — *джерфшерит* и *талфенисит*, состав первого из них может быть выражен идеализированной формулой $K_6Mg(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$, причем, возможно, существует изоморфный ряд, где одним из конечных членов является $K_6NiFe_{24}S_{26}Cl$; второй минерал имеет формулу $Tl_6Ni(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$. Джерфшерит был найден в пегматитах Хибинского массива, а талфенисит — в медно-никелевых рудах

Талнахского месторождения, СССР [48, 117]. Джерфишерит имеет специфическую структуру с симметрией $R\bar{3}m$, $a = 10,465 \text{ \AA}$, $Z=1$. Атомы серы образуют плотнейшую упаковку, причем часть позиций упаковки занята атомами калия. В центре ячейки имеется пустота, где располагаются крупные атомы хлора (рис. 20). Таким образом, некоторые октаэдрические позиции остаются незанятыми и искаженными. Железо и медь занимают тетраэдрические позиции, образуя, как и в пентландите, кластеры из восьми тетраэдров; при этом соседние тетраэдры соединены общими ребрами и расстояния металл — металл сокращаются до $2,76 \text{ \AA}$. Эта величина соответствует межатомным расстояниям в металлическом железе и меди; наличие в структуре столь коротких расстояний позволяет объяснить магнитные свойства минерала. Данные мёссбауэровской спектроскопии подтверждают результаты структурного исследования [47]. Следует отметить, что в ассоциации с сульфидами, богатыми медью, джерфишерит содержит повышенные количества Cu , а в ассоциации с железистыми сульфидами он обогащен Fe .

Структуры минералов типа тиошпинели также построены из октаэдров в сочетании с тетраэдрами. Общая формула этих минералов AB_2S_4 . К ним относятся: *линнеит* CoCo_2S_4 , *полидимит* NiNi_2S_4 , *зигенит* — минерал промежуточного состава между двумя предыдущими, *карролит* CuCo_2S_4 , *виоларит* FeNi_2S_4 , *грейгит* FeFe_2S_4 , *флетчерит* — минерал промежуточного состава между никелевой, кобальтовой и медной тиошпинелью и т. д. Их структуры принадлежат к шпинелевому типу и имеют симметрию $Fd\bar{3}m$. Атомы серы образуют плотнейшую упаковку, в каждой элементарной ячейке восемь атомов металла занимают восемь тетраэдрических пустот и остальные 16 — октаэдрические пустоты. Параметр элементарной ячейки колеблется от $9,399$ до $9,480 \text{ \AA}$ для Co-Ni-Fe -членов ряда, а для некоторых других тиошпинелей он еще выше, как, например, для грейгита — $9,876 \text{ \AA}$. Состав важнейших минералов типа тиошпинели показан на рис. 21. Среди этих минералов наиболее распространены члены ряда *линнеит* — *полидимит*, для которых предполагается полная серия твердых растворов [505]. Указывалось, что подобная полная смесимость существует также между карролитом и линнеитом; при этом ссылаются на характер смесимости некоторых структур типа нормальной шпинели, где низкоспиновый Co^{3+} с высоким энергетическим средством к октаэдрическому окружению занимает все октаэдрические В-позиции, а ион Cu^{2+} — тетраэдрические А-позиции. Расчеты молекулярных орбиталей [506] свидетельствуют в пользу смешения заполненных орбиталей с максимальной энергией в Co_3S_4 и CuCo_2S_4 , что проявляется в металлической проводимости и температурно-не-

зависимом парамагнетизме. В приближенной модели CuCo_2S_4 были выделены кластеры CoS_6^{9-} и CuS_4^{7-} , причем степень окисления меди принималась близкой к Cu^{1+} . Грейгит Fe_3S_4 представляет собой парамагнитную и полупроводниковую фазу с высокоспиновым Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях, а Fe^{2+} — в октаэдрических. Считают, что как грейгит, так и добреелит FeCr_2S_4 имеют локализованные валентные электроны.

Формульными аналогами тиошпинелей являются маланит с приближенной формулой $\text{Pt}(\text{Ir}, \text{Co})\text{CuS}_4$ и дайингит PtCoCuS_4 . В маланите присутствует некоторое количество железа, но содержание платины в обоих минералах, по-видимому, постоянно. Оба они относятся к одной пространственной группе $Fd3m$ и

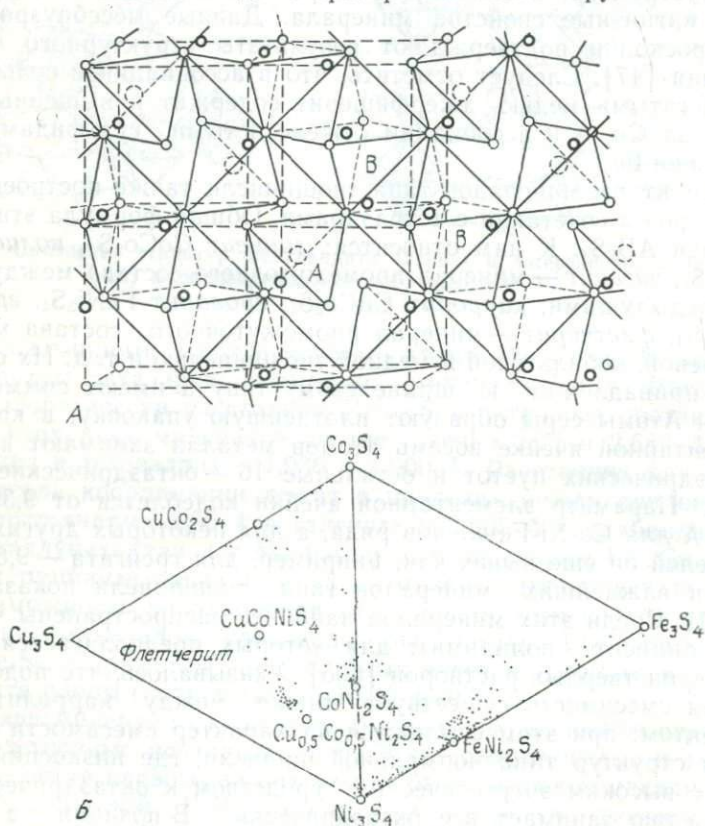
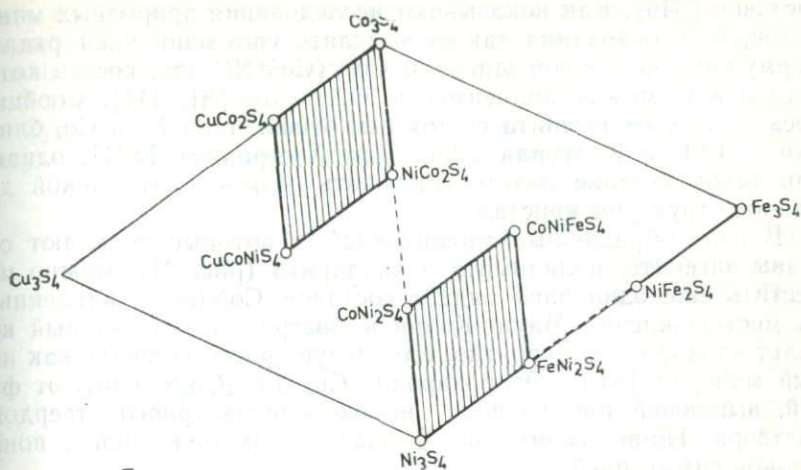


Рис. 21. Структурный мотив тиошпинелей с выделенными тетраэдрическими (A) и октаэдрическими (B) позициями. Поля составов и смесиности тиошпинелей (B).



имеют параметры решетки соответственно 9,910 и 9,725 Å. Дайингит считают кобальт-маланитом [524].

Как видно из рис. 21, частота точек составов заметно спадает вдоль линии, соединяющей виоларит и грейгит, что связано с различием спинового состояния октаэдрических ионов Fe^{2+} , которые имеют низкий спин в виоларите и высокий в грейгите. Виоларит представляет собой обращенную тиошпинель $\text{Ni}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ni}^{3+})\text{S}_4$, где позиции Fe^{2+} соответствуют его низкоспиновому состоянию и высокому энергетическому сродству к октаэдрическому окружению, в то время как атомы Ni^{3+} стабилизируются в тетраэдрических позициях. Положение точки, соответствующей зигениту, промежуточному минералу между линнеитом и полидимитом, по-видимому, соответствует критической точке перехода от нормальной структуры к обращенной. Это, очевидно, и отражается на положении составов на диаграмме, которое очень четко фиксировано на линии $\text{CoCo}_2\text{S}_4 - \text{NiNi}_2\text{S}_4$ и лежит вблизи отношения 1:2. Полидимит представляет собой обращенную шпинель $\text{Ni}^{3+}(\text{Ni}^{2+}\text{Ni}^{3+})\text{S}_4$, где половина октаэдрических позиций занята Ni^{2+} с высоким энергетическим сродством к октаэдрическому окружению. В результате этого в промежуточном члене ряда, зигените, Ni^{2+} должен стремиться занять скорее октаэдрические, а не тетраэдрические положения, а оставшаяся половина октаэдров заполняется Co^{3+} , в то время как трехвалентный никель занимает тетраэдрические позиции. Таким образом, зигенит следует рассматривать как обращенную тиошпинель $\text{Ni}^{3+}(\text{Ni}^{2+}\text{Co}^{3+})\text{S}_4$, а не как твердый раствор линнеита и полидимита с протяженной областью

составов [346]. Как показывают исследования природных минералов, есть основания также выделять еще один член ряда с формулой нормальной шпинели $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}\text{Ni}^{3+})\text{S}_4$, состав которого лежит между линнеитом и зигенитом [81, 344]. Сообщалось о находке зигенита с атомным отношением Ni и Co, близким к 1:1, в Калгурли (Западная Австралия) [404], однако при таком составе нельзя исключать возможность тонкой доменной структуры кристаллов.

В поле обращенных тиошпинелей, в которые попадают составы зигенита, полидимита и виоларита (рис. 21), можно поместить еще один член ряда с составом CoNiFeS_4 , найденный на месторождении Маунт-Коллин в Австралии и названный кобальт-виоларитом. Вероятно, его следует рассматривать как новый минерал [345]. Феррокаролит $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_2\text{S}_4$ считают фазой, выпавшей при распаде высокотемпературного твердого раствора. По-видимому, он обладает сверхструктурой с пониженной симметрией.

Флетчерит ($a=9,520 \text{ \AA}$) с составом, меняющимся от $\text{Cu}_{1,13}\text{Ni}_{1,01}\text{Co}_{0,84}\text{Fe}_{0,06}\text{S}_{4,00}$ до $\text{Cu}_{0,67}\text{Ni}_{2,11}\text{Co}_{0,61}\text{Fe}_{0,01}\text{S}_{4,00}$, ассоциирующийся с другими медными минералами (борнитом, халькопиритом, ковеллином, дигенитом, энаргитом и теннантитом) в богатых медью рудных телах, имеет более широкую область составов, поскольку представляет собой разупорядоченную фазу. Тем не менее большая часть анализов группируется вблизи составов CuCoNiS_4 и $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_2\text{S}_4$ [191]. В случае флетчерита снижение симметрии от $Fm\bar{3}m$ до $F43m$ происходит в результате небольших смещений атомов из октаэдрических позиций. По данным указанных авторов, высокое энергетическое сродство к октаэдрическому окружению Ni^{2+} и Co^{2+} снова приводит в случае флетчерита к образованию структуры типа обращенной шпинели.

Возвращаясь к структурам с преобладанием тетраэдров, в основе которых лежит сфалеритовый мотив, следует рассмотреть халькопирит, у которого сфалеритовая ячейка сдвояна и является в свою очередь прототипом других структур. *Халькопирит* CuFeS_2 , $\bar{I}42d$ с уточненными параметрами ячейки $a=5,289$, $c=10,42 \text{ \AA}$, $Z=4$ [247] имеет производную от сфалеритовой структуры, где Cu и Fe поочередно занимают тетраэдрические позиции Zn (рис. 22). Исходя из межатомных расстояний Cu—S 2,302 Å и Fe—S 2,257 Å, предполагавшаяся ранее сильно ковалентная связь, соответствующая формуле $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^{2-}$ и sp^3 -гибридизации, сейчас оспаривается, и принято считать более близкой к истине ионную конфигурацию типа $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2^{2-}$. Вероятно, реальная структура носит промежуточный характер между этими двумя крайними моделями. Как уже указывалось, структура халькопирита формально должна

быть планарной с отношением истинных осей $c/a=1,97$, однако возможность выделения подъячейки с вдвое меньшим параметром c переводит ее в более подходящий для нее изометрический тип (I) ($c'/a=0,98$).

Существуют три минерала, химически идентичные халькопириту, но отличающиеся деталями состава и структуры. Это —

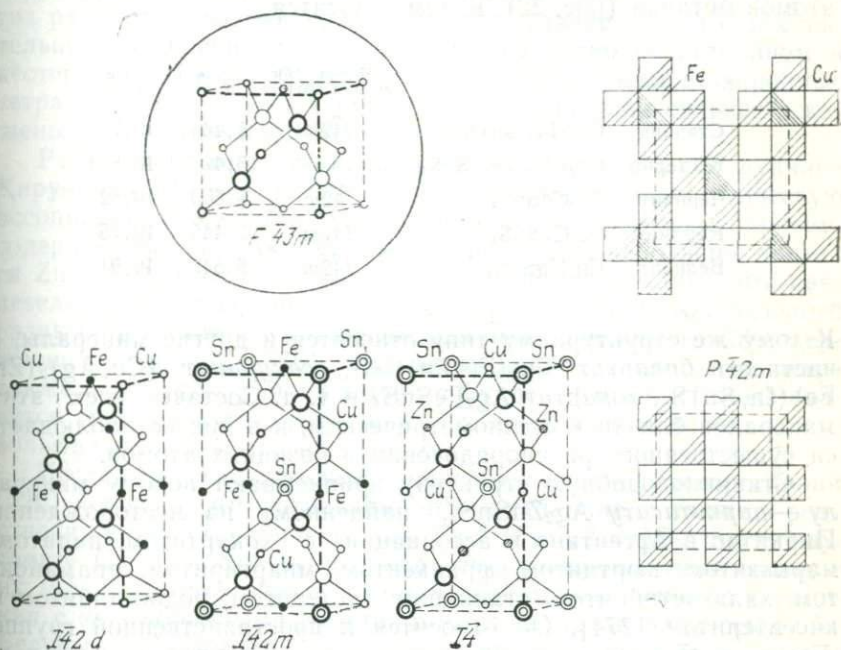


Рис. 22. Структура сфалерита (в круге) и производные структуры халькопирита (внизу слева), станнина (в середине) и кестерита (справа). Крайние справа — два слоя структуры моихукита.

талнахит $Cu_9Fe_8S_{16}$, моихукит $Cu_9Fe_9S_{16}$ и хейкокит $Cu_8Fe_{10}S_{16}$. Первый из них — кубический, но отличающийся от высокотемпературной модификации халькопирита, более близок по структуре к тетраэдриту (см. ниже). Вторым — тетрагональный, $P\bar{4}2m$, с $a=10,58$, $c=5,37$ Å, $Z=1$, и, наконец, третий — ромбический, $P222$ (?), $a=10,705$, $b=10,734$, $c=31,63$ Å, $Z=12$. В противоположность халькопириту у моихукита удвоен параметр a , так что объем ячейки минерала в четыре раза больше, чем у сфалерита (рис. 22). Элементарная ячейка талнахита, имеющего пространственную группу $I\bar{4}3m$, в восемь раз превышает сфалеритовую по объему, так что на кубическую ячейку приходится 32 тетраэдра, и их пространственное расположение срав-

нимо со структурой тетраэдрита. Дополнительные атомы меди занимают вакантные тетраэдры другой ориентации [2]. Талнахит обладает антиферромагнитной структурой, похожей на халькопиритовую. Аналогами халькопирита является целая серия сульфидов с удвоенным по сравнению с халькопиритом типом формулы, образующихся при упорядоченном замещении атомов металла (рис. 22). К ним относятся:

		Простран- ственная группа	a , Å	c , Å
Станнин	$\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Sn})\text{SnS}_4$	$\bar{1}42m$	5,449	10,757
Кёстерит	$\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$	$\bar{1}4$	5,427	10,871
Черниит	$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	$\bar{1}42m$	5,533	10,827
Курамит	$\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$	$\bar{1}42m$	5,445	10,75
Великит	$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	$\bar{1}42m$	5,542	10,91

К тому же структурному типу относятся и другие минералы, в частности *бриартит* $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$, *сакурашит* $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4$, *хокартит* $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$ и т. д. Составы всех этих минералов близки к стехиометрическим, и в них не наблюдается существенного разупорядочения в позициях атомов.

Станниноподобную структуру приписывают новому минералу — *пиркитаситу* $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$, найденному на месторождении Пиркитас в Аргентине в ассоциации с хокартитом, пиритом, марказитом, вюрцитом, франкениом, миаргиритом, арамайитом, халькостибнитом, станнином, кёстеритом, родостаннитом и касситеритом [274]. Он относится к пространственной группе $\bar{1}42m$ или $\bar{1}4$ и имеет параметры решетки $a=5,786$, $c=10,829$ Å. Для него характерна широкая область твердых растворов с хокартитом. В системе $\text{Cu}—\text{Sn}—\text{Cd}—\text{Sn}—\text{S}$ в равновесии с кёстеритовым твердым раствором обнаружен сфалерит $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ с содержанием до 25 мол. % CdS , а при более высоком содержании кадмия — вюрцит [103].

Станнин и кёстерит, хотя и близки между собой по составу, в структурном отношении различны. В первом из них атомы (Fe, Zn) входят вместе с Sn в атомные слои на уровнях $z=0$ и $z=1/2$, а во втором эти слои заняты атомами Cu и Sn (рис. 22). Такое переупорядочение атомов позволяет объяснить разрыв смесимости между этими двумя близкими по составу минералами. Межатомные расстояния $\text{Sn}—\text{S}$, как и можно было ожидать, составляют в станнине и кёстерите 2,408 и 2,411 Å, в то время как в кёстерите расстояния $\text{Cu}—\text{S}$ (2,330 и 2,332 Å) значительно больше, чем в станнине (2,320 Å) [248]. Эти минералы могут существовать в одном парагенезисе, что подчерки-

вает их структурную несовместимость. Окартит представляет собой серебряный аналог станнина и также образует ориентированные вроски в кёстерите. Великит по своей структуре сходен со станнином; атомы Hg занимают положения Fe; позиции как Hg, так и Cu частично вакантны. Расстояния Hg—S равны 2,586 Å, Sn—S 2,491 Å, Cu—S 2,247—2,274 Å [58]. Также изоструктурен со станнином черниит, однако, как и в случае других рассмотренных минералов, он представляет собой самостоятельное соединение, встречающееся совместно со станнином и кёстеритом. Поскольку ион кадмия крупнее, координационные тетраэдры вокруг Sn в структуре этого минерала сильнее искажены, чем в станнине [479].

Ртутьсодержащие станнин и кёстерит найдены на руднике Кирувилка в Перу, где они входят в позднюю парагенетическую ассоциацию с зелигманитом, бурнонитом и зональным пиритом, содержащим Cu и As. Станнин (содержащий небольшие примеси Zn и Fe) и кёстерит образуют тесные прорастания, что свидетельствует о разрыве в ряду твердых растворов. Аналогичный разрыв смесимости установлен для искусственного Cd-содержащего станнина [166]. Hg-содержащий станнин отмечается также в рудах из района Дачан в Гуанси, Китай, который славится своими ртутьсодержащими полиметаллическими олововольфрамовыми месторождениями.

Исследование с помощью мёсбауэровской спектроскопии [520] показало, что тетраэдры SnS_4 в станнине, а также в родственных ему станноидите $\text{Cu}_8^+\text{Fe}_2^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{S}_2^{4+}\text{S}_{12}$ и маусоните $\text{Cu}_6^+\text{Fe}_2^{3+}\text{Sn}^{4+}\text{S}_8$ содержат сильно ковалентные связи, и их можно рассматривать с химической точки зрения как радикал с sp^3 -гибридными орбиталями, что и предполагалось ранее Беловым [1]. Поэтому, если давать им названия в соответствии с их составом, как это делается, например, для класса силикатов, такие минералы можно называть сульфостаннатами (или соответственно сульфогерманатами и сульфованадатами). Тетрагональный *полхемусит* (Zn, Hg)S, $a=8,71$, $c=14,74$ Å рассматривают как метастабильную полиморфную модификацию ртутьсодержащего сфалерита с параметром псевдокубической ячейки $a=5,33$ Å [317]. Так же как структуру станнина выводят из структуры сфалерита, можно получить сверхструктуру и из вюртцита — гексагональной полиморфной модификации ZnS. При этом мы приходим к *вюртцит-станниновому* типу с пространственной группой $R\bar{3}m2$, который может быть обнаружен в природе [444].

Другой большой группой минералов с тетраэдрическими структурами, производными от сфалерита и родственными ему структурам халькопирита — станнина, является группа *тетраэдрита — теннантита*. Доскональное исследование этой группы

было проведено Цепиным [131], который, основываясь на тщательно отобранных анализах, дал общую формулу минералов этого ряда $(\text{Cu, Ag, Zn, Fe, Hg, Cd})_{12\pm x}(\text{As, Sb, Bi, Te})_{4\pm y}\text{S}_{13\pm z}$, где $x=0,52$, $y=0,31$, $z=0,62$. Эта общая формула хорошо соответствует идеальным составам двух главных членов ряда — тет-

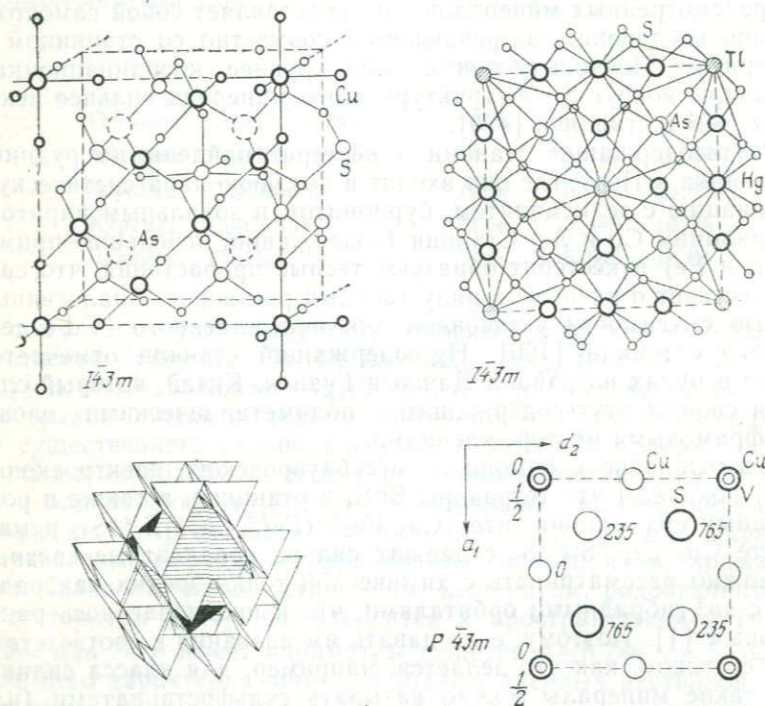


Рис. 23. Фрагмент структуры теннантита и характерная для него группа полиэдров (слева). Структура галенита (справа сверху) (Каплуник и др., 1975) и сульванита (справа внизу).

раздрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{S}_{13}$ или, более точно, $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_3\text{S}_{13}$ и теннантита $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ или $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_3\text{S}_{13}$. Предполагается существование полного изоморфного ряда между этими минералами, однако в случае тетраэдрита твердые растворы склонны к значительному изоморфному замещению Sb на As, а для теннантита обратное замещение несколько более ограничено. Оба минерала кубические ($I\bar{4}3m$), параметр ячейки тетраэдрита равен 10,320 Å и теннантита — 10,168 Å, $Z=8$, что соответствует 32 формульным

единицам сфалерита. Чтобы перейти от структуры сфалерита к тетраэдритовой, нужно восемь атомов Zn заменить на Sb (или As в теннантите). Остальные 24 атома Zn следует заменить на Cu, а восемь атомов S удалить из структуры, так что каждый атом Sb (или As) оказывается окруженным только 3S. Этим достигается сокращение числа атомов серы до 24, которых, как выяснилось при расшифровке структуры, оказывается недостаточно для мышьякового члена ряда (теннантита), требующего наличия 26 атомов в ячейке. По-видимому, необходимыми небольшими смещения части атомов, однако их точные положения пока еще не установлены. Тем не менее общая структурная схема остается той же, что и описанная выше (рис. 23). Межатомные расстояния Sb—S в структуре тетраэдрита составляют 2,45 Å. Атомы меди занимают две позиции: Cu(1) располагается в тетраэдрах с расстояниями Cu—S около 2,34 Å, а Cu(2) занимают тетраэдрические позиции, но их тетраэдры лишены одной из вершин. Расстояния Cu(2) составляют 2,239 (1S) и 2,27 Å (2S). Атомы Cu(2) слегка смещены, так что все четыре атома лежат в одной плоскости. Часть атомов S окружена по октаэдру 6 Cu(2), а остальные — по вершинам искаженного тетраэдра 2Cu(2), 1Cu(2) и 1Sb. Структуру можно также интерпретировать как сильно искаженный мотив CaF₂ [12].

Учитывая данные микрондовых анализов [65], можно выделить как самостоятельные фазы следующие члены ряда: тетраэдрит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Cu}_2^{2+}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, зигерландит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, коппит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Fe}_2^{2+}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, шватцит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Hg}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, а также соответствующие им мышьяковые аналоги — теннантит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Cu}_2^{2+}\text{As}_4\text{S}_{13}$, зандбергерит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$, лауранит $\text{Cu}_{10}^{+}\text{Fe}_2^{2+}\text{As}_4\text{S}_{13}$. При этом наблюдается полный изоморфизм между мышьяковыми и сурьмяными аналогами. Другая схема изоморфизма предложена Мозговой [89, 90] на основе структурной расшифровки тетраэдритов с составами, почти соответствующими конечным членам — $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Помимо позиций Cu(1) с координационным числом 4 и Cu(2) с тройной координацией (в лавесовских полиэдрах) имеется еще одна позиция Cu(3), также с тройной координацией, примыкающая к основанию пирамиды SbS₃. Через эти позиции мигрируют подвижные атомы меди. Позиции Cu(2) всегда заполнены. В более богатой медью фазе из 14 атомов Cu четыре подвижные и образуются две вакансии. В обедненных медью членах ряда мигрирует один атом и имеется одна вакансия. Поэтому обобщенную формулу ряда следует писать $\text{Cu}^{+}_{14-3x-2y}\text{Cu}_x^{3+}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, где x и y изменяются от 0 до 2. Считая, что трехвалентная медь может существовать в структуре за счет удаления двух атомов Cu и сохранения третьего атома Cu, соответствующие схемы для обеих фаз можно пред-

ставить следующим образом:

	$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Cu (1)	$4\text{Cu}^{2+} + 2\Box$	$4\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{3+} + 1\Box$
Cu (2)	6Cu^{2+}	6Cu^{2+}
Cu (3)	4Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + 3\Box$

Таким образом, двухвалентные металлы, входящие в структуру тетраэдрита, должны заполнять вакансии без дальнейшего удаления атомов меди.

Сульфанит Cu_3VS_4 , $\bar{P}43m$, $a=5,381 \text{ \AA}$, $Z=1$, обладает аналогичной структурой, которую также можно вывести из дефектной, упорядоченной структуры флюорита, где Cu занимают 3/4 одного типа тетраэдрических пустот, а V — 1/4 другого типа (рис. 23). Атомы ванадия лежат в вершинах элементарной ячейки, Cu — в серединах ребер, а расположение атомов серы приблизительно такое же, как в сфалерите. Сульфанит имеет совершенную спайность по $\{100\}$, которой лишен тетраэдрит.

Тетраэдриты и теннантиты с дефицитом серы парамагнитны вследствие делокализации ионов Cu^{2+} , находящихся в тетраэдрических позициях. Ионную проводимость связывают с миграцией иона Cu^{2+} из одной позиции с треугольной координацией в другую через вакансии в позициях серы. Введение двухвалентных ионов в тетраэдриты и теннантиты с дефицитом серы стабилизирует их структуры; при этом заполняются вакантные позиции серы до предела, диктуемого стехиометрией $\text{Cu}_{10}\text{Me}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Me=Fe или Zn). При этом двухвалентные ионы меди полностью восстанавливаются до одновалентного состояния. Приведенная выше формула тетраэдрита, по-видимому, хорошо выдерживается от образца к образцу, однако достаточно гибкая структура допускает значительные изменения в содержании тех или иных элементов-примесей. Чаше других встречаются примеси серебра и ртути [471]. Данные о структуре серебряносодержащего тетраэдрита (фрейбергита) показывают, что серебро замещает преимущественно те атомы меди, которые находятся в треугольной, а не в тетраэдрической координации. В ходе исследования ряда тетраэдрит — фрейбергит [430] было установлено, что при содержании приблизительно 20 вес. % Ag, когда около трети атомов меди уже замещены, в ряду имеет место структурное превращение, проявляющееся в скачкообразной смене знака изменения размеров ячейки, которая начинает уменьшаться после значения $a=10,55 \text{ \AA}$. Тем не менее замещение Cu на Ag является, по-видимому, непрерывным, так что мы в данном случае должны допустить существование предпочтительного замещения одной из позиций Cu. Тот факт, что сереб-

ро входит преимущественно в тетраэдрит, а не в теннантит, логически объясняется соотношением размеров атомов и их валентности. Подобной предпочтительности, по-видимому, не наблюдается в случае Zn, но общее количество примеси этого элемента ограничивается самой принятой нами формулой $Cu_{10}Me_2(Sb, As)_4S_{13}$, при этом теоретически содержание Zn может достигать 7,83% в тетраэдрите и 8,82% в теннантите. Параметры наиболее богатых Zn членов ряда составляют соответственно 10,37 и 10,22 Å [132]. Ртутьсодержащий тетраэдрит (шватцит) характеризуется определенными позициями Hg в структуре, но Hg, по-видимому, одинаково обычна как для мышьяковых, так и для сурьмяных членов ряда. Максимальные содержания ртути составляют 20,67 вес.% для тетраэдрита и 22,88 вес.% для теннантита. Было установлено, что эти содержания соответствуют максимально двум атомам Hg на элементарную ячейку, т. е. полностью заполненной позиции Me в структуре. Для объяснения этого замещения привлекалась также другая схема, предполагающая замещение меди в тетраэдрической координации с одновременным восстановлением Cu^{2+} до Cu^+ . Промежуточный член ряда, содержащий как Ag, так и Hg, с формулой $Cu_6(Cu, Ag)_4(Hg, Zn)_2(Sb, As)_4S_{13}$ был найден в рудном месторождении Чипровци в западной Болгарии; его состав указывает на отсутствие обратной корреляции между этими двумя элементами при изоморфных замещениях [139].

Кадмий в количестве 11,70 вес.% был установлен Паттриком [411] в тетраэдрите из рудной провинции Тиндрам в Шотландии. В этом образце содержание Ag также было высоким, соответствующим составу фрейбергита, а Cd замещал Zn вплоть до 1,92 атома на ячейку, что свидетельствует о близости данной минеральной разновидности к конечному члену ряда состава $Cu_{10}Cd_2Sb_4S_{13}$. Был описан также свинцовый теннантит с острова Старк с содержанием 4,64 вес.% Pb, состав этого минерала отвечает формуле $Cu_{10,1}(Ag_{0,39}Pb_{0,36}Fe_{0,37}Zn_{0,56}) \cdot (As_{2,69}Sb_{1,46})_{4,15}S_{13,17}$, а параметр решетки равен 10,26 Å [158].

Возможность широких замещений в структуре членов ряда тетраэдрит — теннантит прекрасно подтверждается также находкой теллуридного члена, *голдфилдита*, на месторождении Голдфилд в Неваде, а также на Кураминском хребте в Восточном Узбекистане. Содержание Fe в последнем достигало 24,09 вес.% [99]. Наблюдается обратная корреляция между Te и (As+Sb), что приводит к заключению о замещении теллуrom сурьмы и мышьяка с преимущественным вхождением в позиции Sb. Голдфилдит образуется из тетраэдрита под действием поздних обогащенных теллуrom растворов за счет ионообменных реакций. Минерал ассоциируется с калаверитом, гесситом, алтаитом, сульванитом, тетрадимитом, жозеитом, теллуровисмутитом

и сульфидами меди. Отношение $\text{Te}/(\text{Sb}+\text{As})$ изменяется от 1:3 до 3:1, главным среди металлических элементов является медь при небольших содержаниях Ag, Fe и Zn. В минерале отчетливо проявлена зональность, возникающая в результате замещения. Полагают, что в голдфилдите из Узбекистана ($a = 10,320 \text{ \AA}$) замещающие атомы Te находятся в четырехвалентном состоянии (Te^{4+} , $R = 0,89 \text{ \AA}$), при этом их размеры близки к размерам ионов сурьмы (Sb^{3+} , $R 0,90 \text{ \AA}$).

Сходную с теннантитом структуру имеет таллийсодержащий сульфосарсенид *галхаит* $(\text{Hg}, \text{Zn}, \text{Cu})_{12}\text{Tl}(\text{AsS}_3)_8$, $\bar{I}43m$, $a = 10,379 \text{ \AA}$, $Z = 1$. Атомы таллия статистически распределены в его структуре и имеют координационное число 12. Ртуть и рассеянные атомы Cu и Zn находятся в правильной тетраэдрической координации по отношению к S, а As имеет обычную для сульфосолей тригонально-пирамидальную координацию (рис. 23). Таким образом, галхаит можно рассматривать как минерал промежуточного типа между истинными сульфидами и сульфосолями. Как показали анализы кристаллов галхаита из рудника Гетчелл в Неваде, содержание Cs выше, чем таллия, и Cs сконцентрирован в определенных позициях структуры, в то время как Tl, по-видимому, более рассеян [185].

Два других минерала, *фаматинит* Cu_3SbS_4 и *люционит* Cu_3AsS_4 , при кажущемся отличии их по типу формулы от халькопирита и его производных, имеют ту же структурную схему. Оба минерала псевдоизометрические (I), изоструктурны со станнином, относятся к пространственной группе $\bar{I}42m$, параметр a соответственно равен 5,38 и 5,29 \AA , а параметр $c = 10,76$ и 10,465 \AA . Позиции атомов Sn (в станнине) в структуре этих минералов заняты Sb или As, а атомы Fe заменены на Cu. Атомы Cu станнина остаются в этих двух минералах на прежних местах (рис. 24). Поэтому формулы фаматинита и люционита можно записать как $\text{Cu}_2\text{CuSbS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{CuAsS}_4$. Все атомы имеют тетраэдрическую координацию. По-видимому, между этими минералами существует полный ряд твердых растворов, однако минерал с острова Лусон, Филиппины, содержит лишь 1,46 вес. % As. Подробное исследование [474] подтвердило непрерывность ряда, но показало тенденцию к ступенчатому изменению состава и заметное стремление к атомному отношению $\text{As} : \text{S} = 1 : 1$. Это можно объяснить либо как результат упорядочения, либо как следствие эпитаксиального срастания двухкомпонентных индивидов, слагающих отдельные кристаллы, как это наблюдалось в образцах с зональностью состава, найденных на руднике Акеси в Японии.

Дефектную сфалеритовую сверхструктуру имеет *новацкиит* $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$, $R3$, $a_h = 13,44$, $c_h = 9,17 \text{ \AA}$. Одна из тройных осей ис-

ходного ZnS сохраняется в новацкните. Параметры ромбоэдрической ячейки: $a_{rh}=8,34 \text{ \AA}$, $\alpha=107^{\circ}20'$. Некоторые позиции серы вдоль тройной оси сфалеритового мотива в новацкните вакантны, и вокруг них сосредоточены 4As в тригонально-пирамидальной координации с расстояниями As—S 2,24—2,27 Å, Cu—S и Zn—S 2,279—2,355 Å [334].

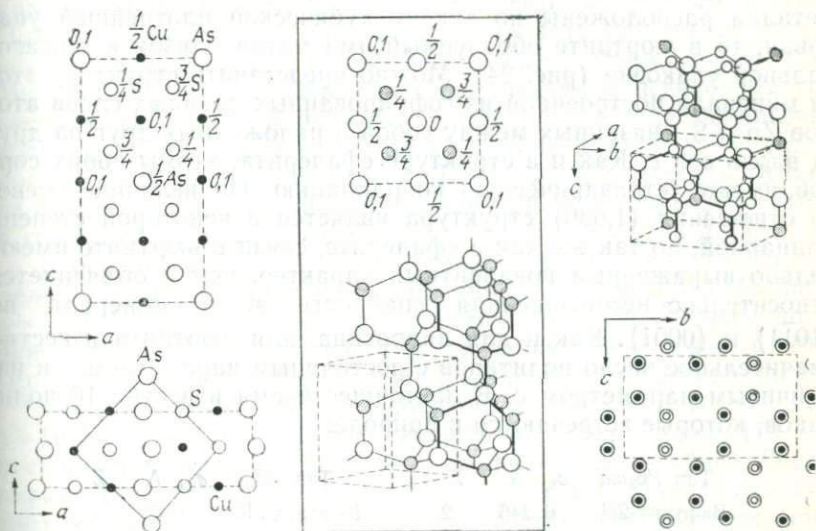


Рис. 24. Структура сфалерита и вюрцита (в рамке) и производные структуры люонита (слева вверху), лаутита (слева внизу), а также энаргита (справа вверху) и кубанита (справа внизу).

Другим примером сверхструктуры на основе сфалерита служит структура *лаутита* CuAsS , $Pnma$, $a=11,35$, $b=3,749$, $c=5,456 \text{ \AA}$, $Z=4$. Все атомы в его структуре имеют тетраэдрическую координацию: As окружен 1Cu с расстоянием 2,32 Å, 1S, удаленным на 2,25 Å, и 2As, расположенными на расстоянии 2,49 Å. В целом получаются зигзагообразные цепочки из атомов As, тянущиеся вдоль оси c (рис. 24). Хотя истинные отношения осей $2c/(a+b)=0,446$ и $2a/(b+c)=2,467$ формально свидетельствуют в пользу аксиального или планарного типа структурного мотива, минерал является псевдоизометрическим $(I)^c$ или $(I)^a$, если воспользоваться измененной установкой. Такая псевдоизометрическая установка достигается, если поделить пополам параметр c в соответствии с ячейкой сфалеритового типа и спайностью вдоль $\{001\}$, $\{021\}$ и $\{110\}$. Структуру лаутита можно рассматривать как искаженный мотив алмазного типа,

где оси a , b и c лаутита соответствуют направлениям $[110]$, $[\bar{1}10]$ и $[001]$ в алмазной решетке.

Структура гексагональной модификации ZnS (вюртцита) также дает начало производным структурам ряда сульфидов. Вюртцит характеризуется пространственной группой $R\bar{6}_3mc$, $a=3,82$, $c=6,25$ Å, $Z=2$. В структурном отношении вюртцит можно сравнивать со сфалеритом, но если в последнем атомы металла расположены по закону кубической плотнейшей упаковки, то в вюртците образуемый ими мотив близок к гексагональной упаковке (рис. 24). Можно представить структуру этого минерала построенной из гофрированных двойных слоев атомов Zn и S , связанных между собой и наложенных друг на друга вдоль оси c . Как и в структуре сфалерита, атомы обоих сортов имеют тетраэдрическую координацию. По величине осевого отношения (1,636) структура является в некоторой степени планарной, но так же как в сфалерите, связи в вюртците имеют сильно выраженный ковалентный характер, чем и объясняется относительно несовершенная спайность этого минерала по $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$. Как и для пирротина, для вюртцита известно значительное число политипов с постоянным параметром a и изменчивым параметром c . В настоящее время известно 10 политипов, которые встречаются в природе:

Тип $R\bar{6}_3mc$	c_h , Å	Z	Тип $R3m$	a_h , Å	Z
Вюртцит-2Н	6,246	2	Вюртцит-3R	9,42	3
-4Н	12,46	4	-9R	28,08	9
-6Н	18,73	6	-12R	37,44	12
-8Н	24,96	8	-15R	46,88	15
-10Н	31,20	10	-21R	65,52	21

Как и в случае пирротина, все эти политипы по значениям осевых отношений формально отвечают планарному рангу, хотя в действительности являются изометрическими из-за наличия подъячейки вюртцита-2Н.

Энаргит Cu_3AsS_4 также обладает вюртцитоподобной сверхструктурой. Он относится к пространственной группе $Pnm2_1$, $a=6,46$, $b=7,43$, $c=6,18$ Å, $Z=2$. Формально его структура выводится из вюртцитовой упорядоченной заменой $4Zn$ на Cu_3As и вычитанием четверти атомов серы. Межатомные расстояния $Cu-S$ равны 2,31—2,33 Å, $As-S$ 2,21—2,23 Å, причем каждый атом находится в тетраэдрической координации. Истинное осевое отношение $2a/(b+c)=0,949$ вполне отвечает псевдоизометрическому (I)^a-типу решетки, что согласуется также с симметрией исходного вюртцитового мотива, несмотря на то что минерал имеет совершенную спайность по $\{110\}$. Спайность, по-ви-

димому, можно объяснить спецификой размещения атомов As, которые сосредоточены вблизи плоскостей (110) и ($\bar{1}\bar{1}0$).

Кубанит CuFe_2S_3 , $Pcmn$, $a=6,467$, $b=11,117$, $c=6,231$ Å, $Z=4$ также можно рассматривать как сверхструктуру по отношению к вуртциту. Как и в последнем, атомы серы в кубаните образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а Fe и Cu занимают половину тетраэдрических пустот, но разных по типу. Поэтому структуру лучше интерпретировать как гексагонально искаженный аналог флюоритового (CaF_2) структурного типа. Минерал можно с определенностью отнести к псевдоизометрическому $(I)^c$ -типу, причем для установления типа использовалось отношение $2c/(a+b')$, где b' в соответствии с исходной подъячейкой равно половине b . Псевдоизометричность кубанита подчеркивается его полиморфным переходом при $200\text{--}210^\circ\text{C}$ в гранецентрированную кубическую фазу с $a=5,283$ Å [167].

В основе структуры высокотемпературного борнита Cu_5FeS_4 лежит мотив антифлюоритового типа с симметрией $Fm\bar{3}m$ и $a=5,50$ Å. Атомы металлов статистически распределены по 24 эквивалентным тетраэдрическим позициям. Между 235 и 170°C устойчивой является фаза также с кубической решеткой, но уже с симметрией $Fd\bar{3}m$ и удвоенным параметром решетки $a=10,94$ Å, которая в свою очередь переходит ниже 170°C в псевдотетрагональную ромбическую фазу с симметрией $Pbca$ и параметрами $a=10,950$, $b=21,862$, $c=10,950$ Å. Параметры этих трех модификаций, таким образом, составляют соответственно a , $2a$ и $2a \times 4a \times 2a$ [280]. Структура промежуточного борнита состоит из кубов двух сортов, M(1) и M(2). В кубах M(1) на каждый из тетраэдров, в которых неупорядоченно чередуются атомы Cu и вакансии, приходится по половине атома металла. Кубы M(2) имеют по одному атому металла на тетраэдр, в этом случае неупорядоченно распределены Cu и Fe. В низкотемпературной модификации также имеются подобные кубы двух типов: M(2) — антифлюоритового типа, а M(3) — сфалеритового типа, т. е. с половиной упорядоченно заполненных тетраэдрических позиций (4 атома металла, в то время как кубы M(2) имеют по 8 таких атомов) (рис. 25). Все атомы металла смещены из центров S-тетраэдров в направлении к одной из треугольных граней, причем более короткие расстояния M(1) — S составляют $2,28$ Å, т. е. соответствуют величинам расстояний для треугольной координации, а M(2) — S, равные $2,37$ Å, характерны для искаженной тетраэдрической координации.

Изометрическими и псевдоизометрическими являются такие сульфиды меди, как халькозин, дигенит и анилит, а также формульные аналоги халькозина — сульфид серебра аргентит и акантит. Халькозин Cu_2S выше $103,5^\circ\text{C}$ существует в виде высокотемпературной гексагональной модификации, $P6_3/mmc$,

$a=3,92$, $c=6,72$ Å, $Z=2$. Низкотемпературная форма моноклинная, $P2_1/c$, $a=15,246$, $b=11,884$, $c=13,494$ Å, $\beta=116^\circ 21'$, $Z=48$. Низкотемпературная модификация обладает сверхструктурой по отношению к высокотемпературной гексагональной фазе, где атомы серы образуют слегка разрыхленную гексагональную

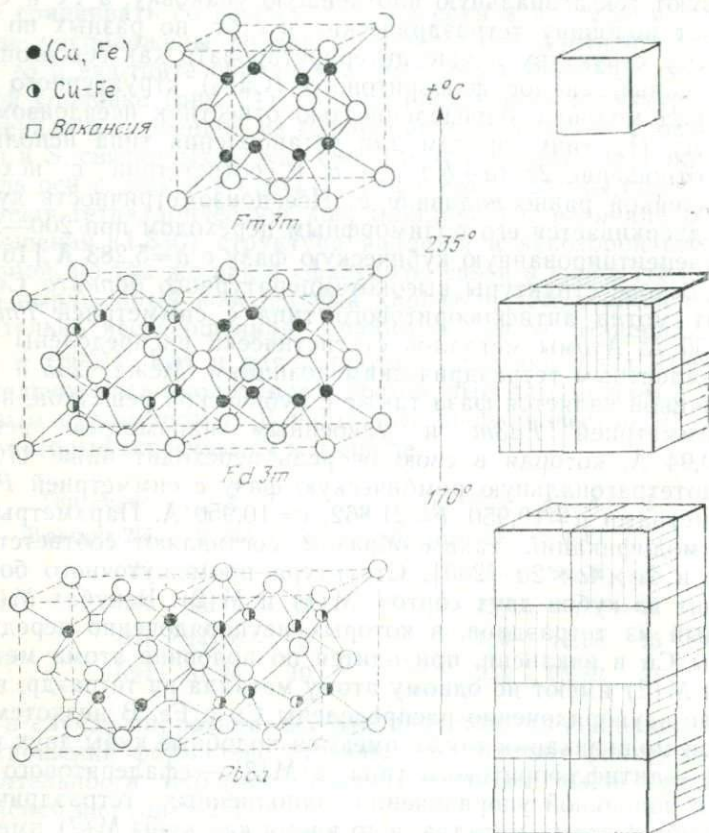


Рис. 25. Структуры полиморфных модификаций борнита [280].

плотнейшую укладку. Атомы меди заполняют треугольники в каждом слое атомов серы. Поэтому структура попадает в категорию планарных при величине осевого отношения c/a , равной 1,717. Тем не менее минерал лишен базальной спайности и, наоборот, имеет едва заметную спайность по $\{110\}$, свидетельствующую о направлении более сильных связей вдоль оси c . Низкотемпературный халькозин часто образует призматические кристаллы. Таблитчатые кристаллы характерны для джарлеи-

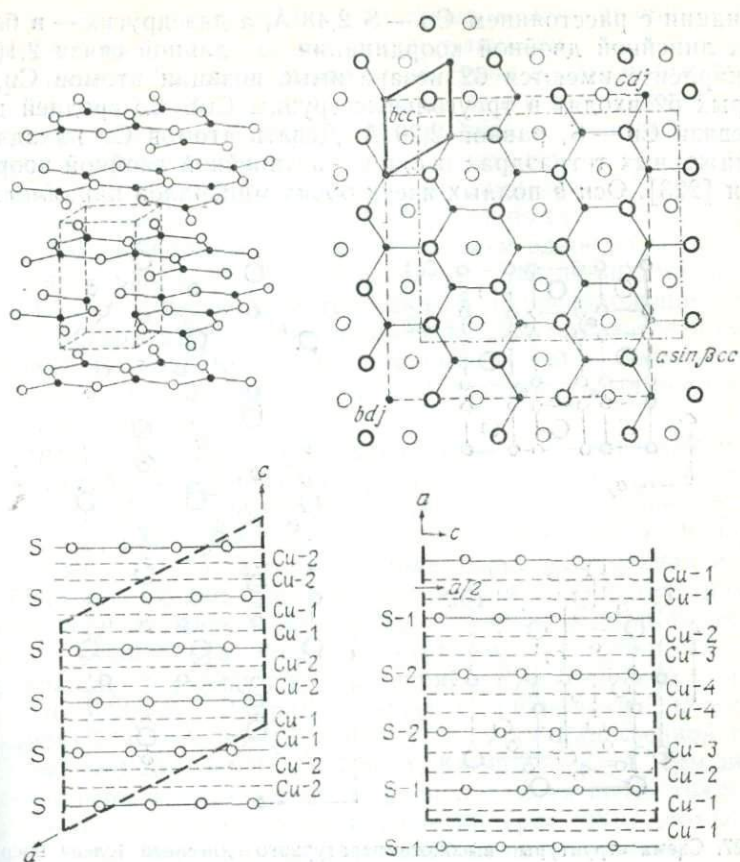


Рис. 26. Структурный мотив высокотемпературного халькозина (вверху слева). Сопоставление элементарных ячеек (вверху справа) высокотемпературного (жирная линия) и низкотемпературного халькозина (штрихпунктир) и джарлента (штриховая линия). Распределение атомов в структуре низкотемпературного халькозина (внизу слева) и джарлента (внизу справа) [223].

ta — минерала с дефицитом меди $Cu_{31}S_{16}$, также моноклинного, но с симметрией $P2_1/n$ и параметрами решетки $a=26,897$, $b=15,745$, $c=13,565$ А, $\beta=90^{\circ}08'$, $Z=8$ (рис. 26). Этот минерал также является сверхструктурным по отношению к высокотемпературному халькозину. В низкотемпературном халькозине имеются 24 неэквивалентные позиции атомов меди, из которых 21 характеризуется треугольным окружением атомами S. Длины связей Cu — S в группах CuS_3 в среднем равны 2,32 А. Один из типов атомов Cu находится в искаженной тетраэдрической ко-

ординации с расстоянием $\text{Cu} - \text{S}$ 2,48 Å, а два других — в близкой к линейной двойной координации с длиной связи 2,16 Å. В джарленте имеются 62 независимые позиции атомов Cu , из которых 52 входят в треугольные группы CuS_3 со средней длиной связи $\text{Cu} - \text{S}$, равной 2,29 Å. Девять атомов Cu находятся в искаженных тетраэдрах и один — в линейной двойной координации [223]. Оси b полных ячеек обоих минералов параллельны

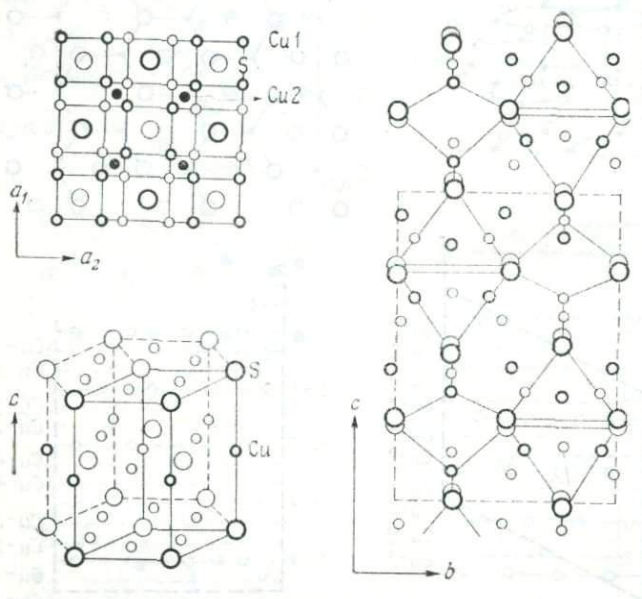


Рис. 27. Схема структуры высокотемпературного дигенита (слева сверху) [38]. Структуры низкотемпературного халькозина (слева внизу) и анилита (справа) [308].

осям a гексагонального высокотемпературного халькозина, а слои (Cu, S) почти перпендикулярны оси c в низкотемпературном халькозине и перпендикулярны a в джарленте (рис. 26).

Структура высокотемпературного дигенита Cu_9S_5 , или Cu_{2-x}S , весьма сходна с борнитовой, но опять-таки с усложненным распределением атомов металла. Пространственная группа этого минерала — $Fm\bar{3}m$, $a = 5,575$ Å, на одну ячейку приходится $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$. Атомы меди занимают центры сульфидных тетраэдров в структуре антифлюоритового типа, причем расстояния $\text{Cu}^+ - \text{S}$ составляют 2,41 Å (немного больше, чем в ковеллине). Для компенсации меньше по размеру ионы Cu^{2+} находятся в треугольной координации, как и в структуре халькозина; расстояния $\text{Cu}^{2+} - \text{S}$ равны 2,19 Å (рис. 27). Атомы меди распределены

статистически по половине одинаково ориентированных тетраэдров и в одной девятой части треугольников.

Анилит Cu_7S_4 имеет симметрию $Pn\bar{3}m$ и параметры решетки $a=7,89$, $b=7,84$, $c=11,01$ Å, $Z=4$. Атомы серы занимают места, приблизительно отвечающие плотнейшей кубической упаковке, а пять неэквивалентных позиций Cu находятся как в тетраэдрической, так и в треугольной координации (рис. 27) [308]. Осевое отношение $2c/(a+b)=1,401$ формально отвечает планарному типу, однако подъячейка с уменьшенным вдвое параметром c и, следовательно, с осевым отношением 0,700, по-видимому, лучше согласуется с псевдоизометрическим (I)^c-расположением атомов со слабо проявленной аксиальностью. Это находится в соответствии с наблюдаемым длиннопризматическим габитусом кристаллов из месторождения Ани в Японии, где был впервые найден этот минерал.

Аргентит и *акантит* являются двумя полиморфными модификациями Ag_2S . Кубический аргентит имеет симметрию $Im\bar{3}m$, $a=4,89$ Å, $Z=4$. Структура его относится к типу Cu_2O , т. е. атомы серебра занимают те же позиции, что и сера в сфалерите, в то время как атомы серы располагаются в вершинах и центре кубической ячейки. Поэтому все атомы S имеют тетраэдрическую координацию, а атомы Ag — линейную. При температуре выше $\sim 600^\circ\text{C}$ эта объемно-центрированная кубическая форма превращается в фазу с гранецентрированной ячейкой и параметром $a=6,269$ Å. В природе аргентит неизменно переходит в акантит — моноклинный минерал с пространственной группой $P2_1/n$, $a=4,23$, $b=6,91$, $c=7,87$ Å, $\beta=99^\circ35'$, $Z=4$. Тем не менее атомы серы в этом минерале располагаются почти точно по узлам объемноцентрированной решетки (рис. 28). Атомы Ag занимают две позиции: Ag(1) находятся почти точно в одной плоскости с атомами серы и окружены 3S с расстоянием около 2,7 Å; Ag(2) лежат в середине линии, соединяющей два атома S (как в аргентите); среднее расстояние Ag(2) — S равно 2,5 Å. Для приведения в соответствие с псевдоизометрическим типом опять-таки следует выбрать подъячейку, несмотря на то что минерал встречается в виде призматических и даже игольчатых кристаллов. Последнее связано, очевидно, с волоконным механизмом роста и иногда наблюдается даже в таких чисто изометричных кристаллах, как галенит, пирит и т. п.

Штрмейерит AgCuS , $Cmcm$, $a=4,06$, $b=6,66$, $c=7,99$ Å, $Z=4$ чрезвычайно похож на акантит (рис. 28). Слой из атомов Cu и S в структуре штрмейерита легко сопоставить с аналогичными слоями из атомов Ag и S в акантите. Расстояние от Cu до 3S в слое составляет около 2,28 Å, атомы серебра лежат между слоями атомов серы с расстоянием Ag — S, равным 2,40 Å.

Эвкайрит CuAgSe является аналогом штрмейерита, имеет ромбическую симметрию, $a=4,105$, $b=20,35$, $c=6,31$ Å, $Z=10$, однако для него возможен выбор псевдотетрагональной подъячейки ($P4/nmm$, $a=4,083$, $c=6,30$ Å, $Z=2$). При $190-195^\circ\text{C}$ этот минерал переходит в истинно тетрагональную форму. Атомы Se образуют слои из несколько деформированных тетраэ-

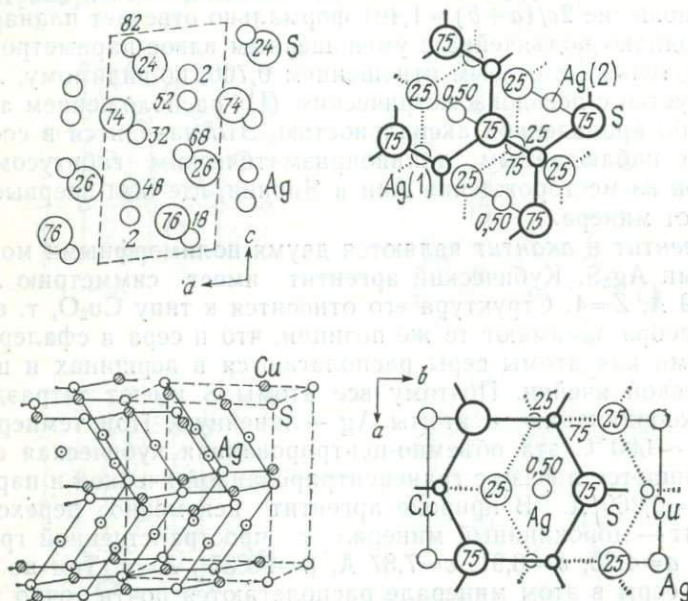


Рис. 28. Сравнение структур акантита (вверху) и штрмейерита (внизу) (Frueh, 1955, 1958).

ров, в которых располагаются слегка смещенные из центров атомы Cu. Каждый атом Ag приближен только к одному атому Se. Несмотря на свой слоистый характер, структура псевдоизометрична, что проявляется в отсутствии спайности и низком двуотражении, хотя анизотропия минерала относительно велика. Каждый атом Ag окружен четырьмя соседними атомами Ag, находящимися на расстоянии 2,96 Å, и шестью Se, удаленными на 2,67—3,64 Å. Расстояния Cu—Ag составляют 2,98 Å, Cu—Se 2,06—2,50 Å и Se—Se 3,30 Å.

Так же как для сульфида серебра Ag_2S , известны три полиморфные модификации Ag_2Te : низкотемпературная моноклинная (ниже $105-145^\circ\text{C}$), гранецентрированная кубическая, устойчивая приблизительно до 800°C , и, наконец, объемноцентрированная кубическая, образующаяся при более высоких тем-

пературах. Температура перехода между гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими модификациями изменяется в зависимости от наличия небольшого избытка Ag по сравнению со стехиометрическим. Гесситом называют низкотемпературную форму, обладающую симметрией $P2_1/c$, $a=8,09$, $b=4,48$, $c=8,96$ Å, $\beta=123^\circ 20'$, $Z=4$. В этом минерале имеются два структурно различных атома Ag: один из них окружен 4Te по тетраэдру со средним расстоянием Ag—Te 2,95 Å, вокруг второго расположены 5Te.

Другой кубический теллурид — петцит Ag_3AuTe_2 по своей структуре сравним с гранатами (пространственная группа $Ia3d$). Каждый атом Ag тетраэдрически координирован 4Te, как в структуре гессита, а каждый атом Au связан с 2Te. Межатомные расстояния Ag—Te равны 2,96 Å, а Au—Te 2,61 Å. Вокруг каждого Te находится 1 Au на расстоянии 2,61 Å и 6 Ag, удаленные на 2,92—2,96 Å [129]. Аналогичными формулами обладают еще два минерала: фишессерит Ag_3AuSe_2 и ютенбогаардтит Ag_3AuS_2 . Первый из них кубический, изоструктурен петциту, $a=7,97$ Å, $Z=8$, а второй — тетрагональный, $P4_122$ или $P4_1$, $a=9,76$, $c=9,78$ Å [145], что соответствует почти идеальному псевдоизометрическому осевому отношению $c/a \approx 1,00$. Уменьшение размера анионов в ряду Te—Se—S проявляется в снижении симметрии у сульфидов, причем переход носит морфотропный характер. Лиуджинит, имеющий ту же формулу, что и ютенбогаардтит, считается его полиморфной модификацией с пространственной группой $P4/mmc$, $P\bar{4}2c$ или $P4mc$, $a=10,01$, $c=11,11$ Å, $Z=8$ [347]. Производной сверхструктурой по отношению к металлическому золоту обладает билибинскит с более сложной формулой $Au_3Cu_2PbTe_2$, найденный на Дальнем Востоке и в Казахстане, СССР [125]. Минерал кубический, $a=4,10$ Å. Помимо билибинскита сверхструктурой по отношению к типу гранецентрированного кубического золота обладают минералы Sb-билибинскит, богдановит $Au_3Cu(Pb, Te)$ и безсмертновит $Au_4Cu(Pb, Te)$. Эти минералы также близки к интерметаллическим соединениям (плюмбо- и стибноплюмботеллуриды). Они образуют ряд с изменяющимся составом от Me_3X_4 до Me_8X_5 (билибинскит), Me_2X , Me_3X , Me_4X (богдановит), Me_5X (безсмертновит) и Me_8X [452]. Помимо названных минералов, все другие перечисленные соединения были найдены в качестве замещающих теллуриды золота в ассоциации с алтантом и халькопиритом или тетраэдритом.

Хотя куперит PtS, брэггит (Pt, Pd, Ni)S и висоцкит PdS имеют формулы одного типа, лишь два последних из них изоструктурны и, по-видимому, способны образовывать твердые растворы. Куперит достигает почти идеального состава (без Ni), и, по-видимому, между ним и двумя другими минералами суще-

ствует разрыв смесимости. *Куперит* имеет симметрию $P4_2/mcs$, $a=3,47$, $c=6,11$ Å, $Z=2$. Его структура состоит из двух псевдокубических ячеек, противоположные грани которых поочередно центрированы атомами Pt. Эти атомы находятся в плоской квадратной координации, а атомы S окружены 4Pt, лежащими в вершинах слегка искаженного тетраэдра (рис. 29). Как уже

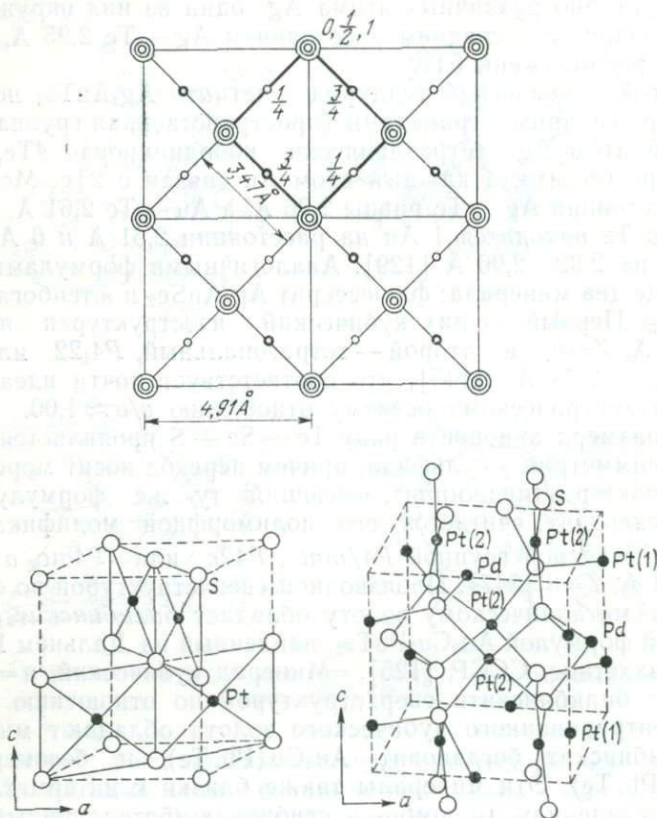


Рис. 29. Структура куперита (вверху — в проекции на (001), внизу слева — в аксонометрии) и брэггита (внизу справа) [186].

указывалось, структура лишь формально относится к планарному типу. Псевдокубическая подъячейка лишь слегка анизометрична. Брэггит и высокоцит представляют собой отличающиеся по содержанию металлов варианты одной и той же фазы с симметрией $P4_2/m$. По структуре брэггит аналогичен синтетическому соединению PdS и имеет параметры $a=6,380$, $c=6,570$ Å, $Z=8$; он относится поэтому к псевдоизометрическому (I)-типу. В структуре брэггита атомы Pd образуют мотив, соот-

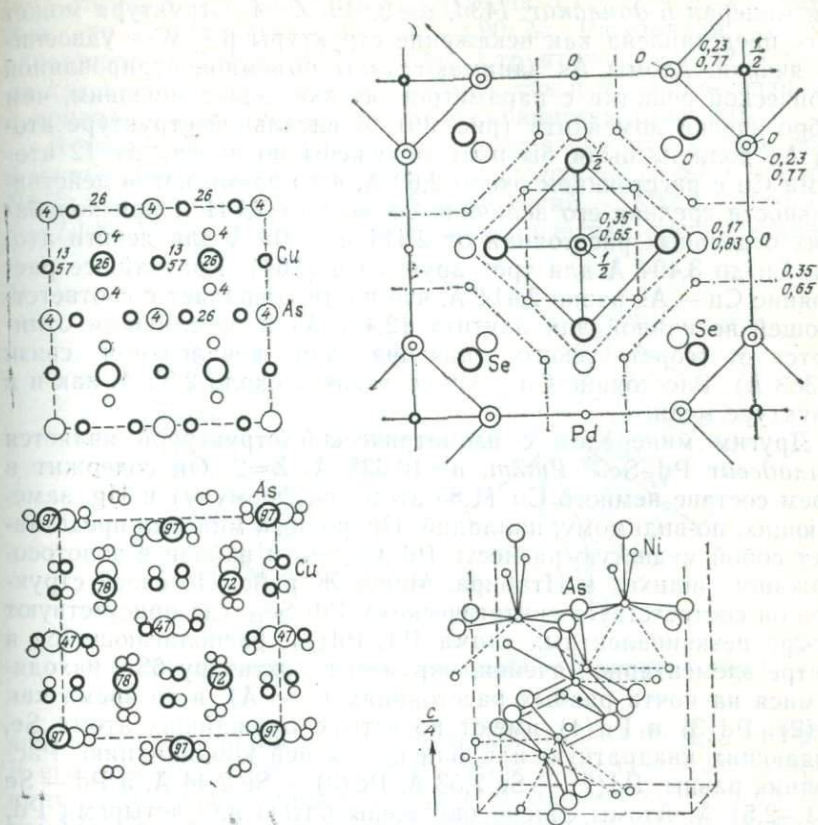


Рис. 30. Слева — структура α -домейкита,верху — идеализированное изображение [264]. Справа — структуры палладseite (верху) [230] и маухерита (внизу) (Geller, 1962).

ветствующий несколько искаженной структуре α -домейкита (рис. 30). Как и в куперите, атомы S в бреггите окружены по тетраэдру 4 (Pt, Pd, Ni) с расстояниями 2,33 Å. Атомы Pd располагаются в плоских квадратах со сторонами 2,98 и 3,41 Å и углами между диагоналями $97^{\circ}48'$ и $88^{\circ}12'$. Pt и Ni занимают две различные позиции, одна характеризуется почти идеальной плоской квадратной координацией со стороной квадрата 3,31 Å, а другая окружена более искаженным квадратом со сторонами 2,98, 3,25 и 3,59 Å и центральными углами $79^{\circ}12'$ и $101^{\circ}12'$. Эти последние образуют куперитоподобную подъячейку [186].

По своей структуре близка к чистым металлам фаза низкого давления (ниже 1000 бар), имеющая состав Cu_3As , известная

как минерал *α-домейкит*, $I\bar{4}3d$, $a=9,619$, $Z=4$. Структура может быть представлена как искажение структуры $\beta-W$ с удвоением ячейки. Атомы As занимают узлы объемноцентрированной кубической решетки с параметром ячейки, вдвое меньшим, чем ребро ячейки домейкита (рис. 30). В идеальной структуре атомы As должны были бы быть окружены по икосаэдру 12 атомами Cu с расстоянием около 2,69 Å, в то время как в действительности средняя его величина составляет 2,741 Å при колебаниях отдельных расстояний от 2,414 и 2,605 Å для девяти атомов Cu до 3,404 Å для трех других Cu [264]. Кратчайшее расстояние Cu — As равно 2,414 Å, что почти совпадает с соответствующей величиной для лаутита (2,417 Å) и не слишком отличается от теоретического значения для ковалентной связи (2,383 Å). Расстояние Cu — Cu составляет около 2,55 Å, как и в структуре меди.

Другим минералом с изометрической структурой является *палладseit* $Pd_{17}Se_{15}$, $Pm\bar{3}m$, $a=10,635$ Å, $Z=2$. Он содержит в своем составе немного Cu (1,85 атома на формулу) и Hg, замещающих, по-видимому, палладий. Природный минерал представляет собой медистую разность $Pd_{15}Cu_2Se_{15}$ и найден в золотосодержащих шлихах в Итабира, Минас-Жерайс. По своей структуре он соответствует синтетическому $Pd_{17}Se_{15}$, где присутствуют четыре неэквивалентных атома Pd. Pd(1), располагающийся в центре элементарной ячейки, окружен по октаэдру 6Se, находящимися на почти равных расстояниях (2,58 Å), в то время как Pd(2), Pd(3) и Pd(4) имеют по четыре ближайших атома Se, создающих квадратную или близкую к ней координацию. Расстояния равны: Pd(2) — Se 2,53 Å, Pd(3) — Se 2,44 Å, а Pd — Se 2,43—2,51 Å. Атомы селена окружены пятью или четырьмя Pd, в структуре имеется крупная пустота вокруг позиции $0\ 1/2\ 1/2$. Замещение Pd на Cu легко осуществляется благодаря почти идентичным ионным радиусам этих элементов (Cu²⁺ 0,70 Å и Pd²⁺ 0,72 Å) и характерной для обоих элементов тенденции к квадратной координации.

Маухерит $Ni_{11}As_8$, $P4_212 - P4_3212$, $a=6,872$, $c=21,821$ Å, $Z=4$, с формальной точки зрения относится к планарному типу, но, как уже указывалось выше, его следует относить к псевдоизометрическому (I), сокращая вчетверо параметр c . Резко выраженная формальная планарность находится в противоречии с отсутствием спайности, изометричным или тонкотаблитчатым по {001} габитусом кристаллов. В структуре маухерита присутствуют шесть неэквивалентных атомов Ni, пять из которых, как и в миллерите, находятся в квадратной координации и один — в уплощенном октаэдре. Атомы As образуют извивающиеся цепочки из тригональных призм. Длина связи Ni — As в октаэдре равна 2,64 Å, а в квадратных пирамидах 2,28—2,54 Å. Ближай-

шие атомы As отстоят друг от друга на 3,21—3,54 Å, а следующие по расстоянию — на 3,62—3,90 Å. Расстояния Ni—Ni варьируют от 2,48 до 2,87 Å [229]. Структура достаточно сложна как в отношении атомного мотива, так и по типам связи, что и приводит, вероятно, к отсутствию спайности (рис. 30).

В заключение следует упомянуть еще два минерала с псевдоизометрическими структурами — хизлевудит Ni_3S_2 и шандит $Ni_3Pb_2S_2$. Хизлевудит ромбоэдрический, $R\bar{3}2$, $a_h=5,742$, $c_h=7,139$ Å, $Z=3$, однако его ромбоэдрическая ячейка в действ-

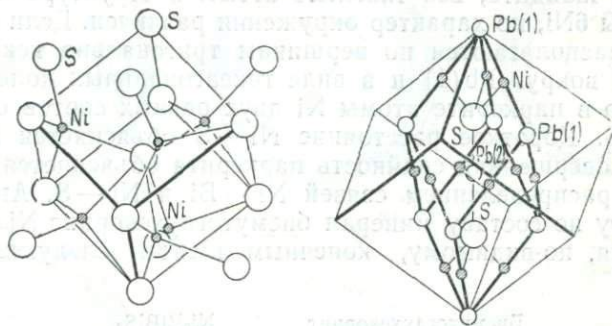


Рис. 31. Структуры хизлевудита (слева) и шандита (справа).

тельности является псевдокубической ($a_{rh}=4,08$ Å, $\alpha=89^\circ 25'$). В его структуре (рис. 31) атомы серы располагаются по принципу слегка искаженной объемно-центрированной решетки. Атомы Ni, окруженные 4S по деформированному тетраэдру, располагаются по спиральному мотиву вдоль оси c , чем и объясняются ферромагнитные свойства минерала. Расстояния от каждого атома Ni до 4S и четырех других Ni лежат в пределах от 2,48 до 2,51 Å. Все атомы серы окружены 6Ni с расстояниями от 2,27 до 2,285 Å. Тесные прорастания этого минерала с природным сплавом аварунитом (Ni, Fe), а также его образование за счет пентландита свидетельствуют о ярко выраженном металлическом характере хизлевудита; он кристаллизуется в условиях недостатка серы. Шандит также ромбоэдрический, но относится к пространственной группе $R\bar{3}m$, $a_h=11,151$, $c_h=13,66$ Å, $Z=12$ и тоже имеет псевдокубическую ромбоэдрическую ячейку с $a_{rh}=7,89$ Å, $\alpha=90^\circ 00'$. В его структуре каждый атом S окружен 3Ni и 1 Pb(2) по тетраэдру, один из двух неэквивалентных атомов свинца Pb(1) координирован 6Ni, а другой — Pb(2) — шестью Ni и двумя S, занимающими вершины гексагональной бипирамиды (рис. 31). Как хизлевудит, так и шандит имеют

совершенную спайность по ромбоэдру, подчеркивающую их ярко выраженную принадлежность к псевдоизометрическому (I)-типу.

Хотя минерал *паркерит* $Ni_3Bi_2S_2$ является формульным аналогом шандита и его структура формально выводится из структуры последнего, паркерит принадлежит к планарному P^b -типу. Это подтверждается таблитчатой формой кристаллов и совершенной спайностью по $\{010\}$. Пространственная группа этого минерала *R_{3m}*, $a=5,545$, $b=5,731$, $c=4,052$ Å, что соответствует слабой планарности ($2b/(a+b)=1,195$), $Z=1$ [230]. Как и в случае шандита, все тяжелые атомы в структуре паркерита окружены 6Ni, но характер окружения различен. Если в шандите они располагаются по вершинам тригонально искаженного октаэдра вокруг Pb(1) и в виде гексагональных колец вокруг Pb(2), то в паркерите атомы Ni двух разных сортов окружены 4Bi и 2S. Короткое расстояние Ni—S объясняется π-связью. Весьма совершенная спайность паркерита объясняется неравномерным распределением связей Ni—Bi и Ni—S. Аналогичен паркериту по составу минерал бисмутогаухекорнит $Ni_9Bi_2S_8$, являющийся, по-видимому, конечным членом следующего ряда [277]:

Бисмутогаухекорнит	Ni_9BiBiS_8
Гаухекорнит	Ni_9BiSbS_8
Тучекит	Ni_9SbSbS_8
	Ni_9SbAsS_8
	Ni_9AsAsS_8
	Ni_9AsTeS_8
	Ni_9SbTeS_8
Теллуругаухекорнит	Ni_9BiTeS_8
	Ni_9TeTeS_8

Структуры сульфосолей

Хотя сульфосоли рассматриваются некоторыми авторами всего лишь как сложные сульфиды и включаются в общую с ними классификационную схему, они имеют своеобразные кристаллохимические черты, противопоставляющие их сульфидам и близким к ним минералам. От собственно сульфидов они отличаются прежде всего большей сложностью состава при сохранении ограниченного числа основных элементов. Кроме того, среди структур сульфосолей гораздо чаще встречаются аксиальные мотивы и весьма редко планарные и псевдоизометрические. Усложнение состава в первую очередь связано с широко раз-

витой полимеризацией основных структурных единиц, в частности полуметаллических компонентов, которая также оказывает влияние и на положение металлических структурных единиц. Сложность состава и громоздкость структур приводят к преобладанию среди сульфосолей низкосимметричных фаз. Минералы с кубической симметрией среди них не встречаются. На рис. 32 показаны относительные размеры главных атомов металлов и

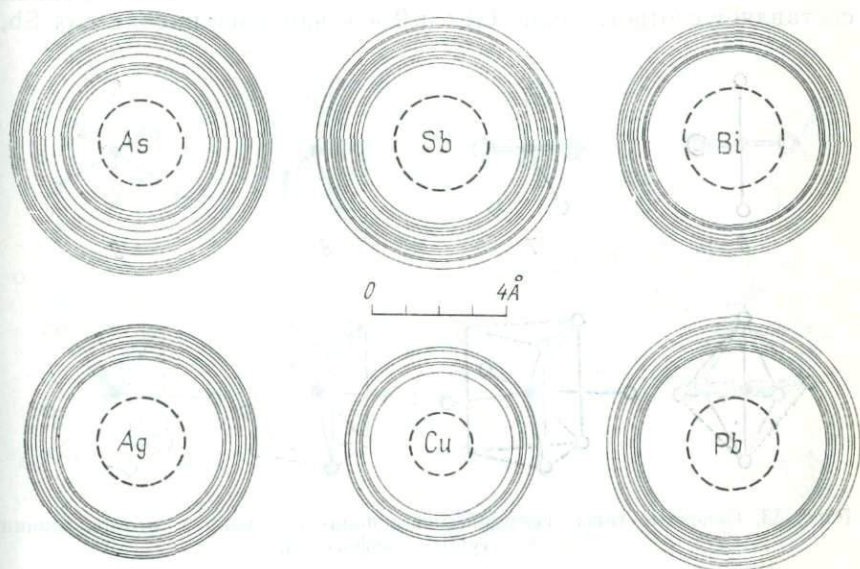


Рис. 32. Относительные размеры атомов важнейших металлов и полуметаллов (прерывистые линии) и характерные для их окружения межатомные расстояния (сплошные линии).

полуметаллов, которые входят в состав большинства сульфосолей. Там же изображены в виде концентрических окружностей разных диаметров величины найденных в структурах межатомных расстояний. Наблюдается общая тенденция у относительно небольших атомов As к более неравномерным и более длинным «внешним» расстояниям с координирующими атомами, чем в случае других полуметаллов, в особенности Bi, для которого характерны более компактные кольца с меньшими колебаниями межатомных расстояний. Распределение длин связей для сурьмы имеет двойной «ореол», а для мышьяка — тройной, причем внешний ореол в этом случае значительно шире, чем для Bi, хотя предельные расстояния обычно наиболее короткие вокруг As, средние вокруг Sb и самые длинные вокруг Bi. «Ореолы» межатомных расстояний вокруг атомов металлов, подобно вис-

мутовым, относительно компактны, характеризуются незначительным разбросом групп расстояний или же образуют одиночную группу.

Основу структур сульфосолей составляют тригонально-пирамидальные группы AsS_3 , SbS_3 или BiS_3 со средними межатомными расстояниями $As-S$ 2,29 Å и углами $S-As-S$ $98^{\circ}00'$; для Sb аналогичные величины составляют 2,52 Å и $93^{\circ}00'$, а для Bi — 2,68 Å и $91^{\circ}36'$. Степень ионности связей в таких группах составляет соответственно 6,12 и 9% и наиболее высока для Sb ,

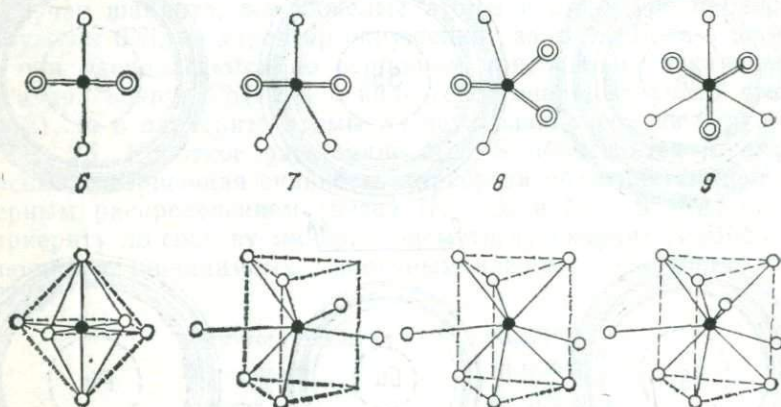


Рис. 33. Основные типы координации и полиэдры вокруг атомов свинца в структурах сульфосолей.

что, возможно, и вызывает стремление сурьмы к пятерной (3+2) тетрагонально-пирамидальной координации [209]. Редко встречающейся, но характерной для Sb является плоская треугольная координация с углом $S-Sb-S$, близким к 120° , обнаруженная в структуре арамайонита $Ag(Bi, Sb)S_2$. В некоторых сульфосолях отмечена пятерная тетрагонально-пирамидальная координация.

Если записать обобщенную формулу сульфосолей в виде $[M(1)M(2)]_nR_mS_n$, то главными металлами, занимающими позиции $M(1)$, являются Ag , Cu и Hg со степенью ионности около 9%, Tl (12%) и Zn (18%). Все они, кроме Tl , могут быть связаны с четырьмя лигандами, а Tl — с двумя, это часто наблюдается также для Ag и Hg . Обычной для Cu является также треугольная координация, характерная для ковеллина. Позиции $M(2)$ занимают главным образом Pb и меньше Tl и Hg . Координационное число Pb может достигать девяти, но более обычной октаэдрической и тригонально-призматической координации.

В последнем случае могут присоединяться еще дополнительные лиганды, причем связи направлены по нормальям к граням призмы; таким способом координационное число повышается до 7, 8 и 9 (рис. 33). Другие, мало распространенные в сульфосолях металлы — Мп, Fe и др. — находятся в искаженных октаэдрах. Связи между перечисленными металлами и окружающими их лигандами носят преимущественно ковалентный характер, доля

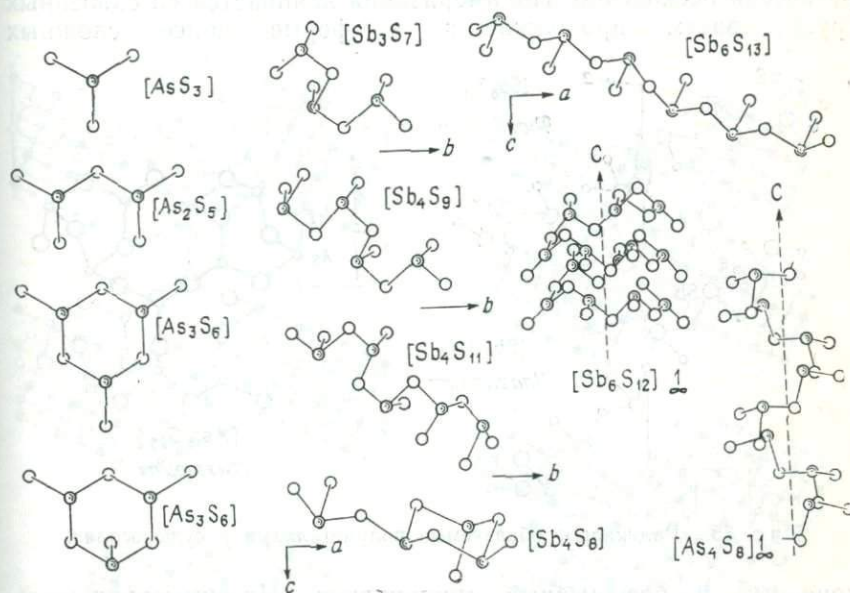


Рис. 34. Конечные и бесконечные группы из координационных пирамид полуметаллов в структурах сульфосолей.

нонной связи составляет от 9 до 26% [209]. Другим, более редким компонентом является хлор, найденный в составе сульфосолей из свинцово-цинкового месторождения Маджарово в Восточных Родопах. Он характерен здесь для состава сульфосолей сурьмы с формулами, соответствующими семсейниту и робинсониту. Был обнаружен новый минеральный вид ардаит с одним атомом Cl на формульную единицу [163]. Были получены искусственные сульфосоли разнообразного состава с содержанием до 4,5 вес. % Cl [32].

Наиболее яркой структурной особенностью сульфосолей является стремление к полимеризации тригонально-пирамидальных полиэдров, заключающих в себе атомы полуметаллов, а также сочетание образованных таким образом единиц с основным мотивом распределения важнейших металлов (Pb, Cu и

Ag) в структуре. На рис. 34 и 35 показаны некоторые такие структурные единицы отдельных мышьяковых и сурьмяных сульфосолей. Указанная тенденция сближает сульфосоли с силикатами и боратами и хорошо объясняет сложность образующихся структур, распространенность явлений нестехиометрии состава, а также преобладание низкосимметричных кристаллических построений. Количество возможных мотивов конденсации групп теоретически бесконечно. Полимеризация начинается со двоянных групп, затем продолжается в форме более сложных

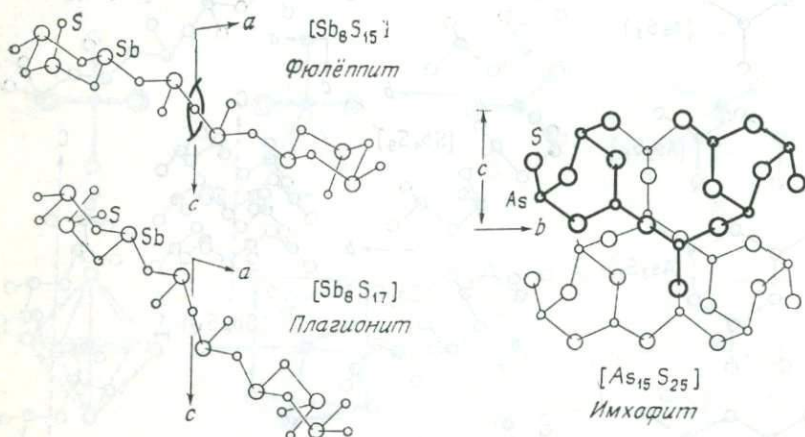


Рис. 35. «Радикалы», образуемые полуметаллами в сульфосолях.

конечных и бесконечных группировок. Их симметрия изменяется в зависимости от природы дополнительных атомов металла и (или) от условий кристаллизации. Так, например, диморфные минералы трехманнит и смитит состава $AgAsS_3$ оба содержат тройные кольцевые группы As_3S_6 , однако в одном из них эти группы имеют симметрию $3m$, а в другом — m . Конечные тройные группы имеются в структуре баумгауэрита, где присутствуют также и тот, и другой тип конечных цепочечных групп из неправильно соединенных четырех (Sb_4S_9) и пяти (Sb_5S_{11}) тригональных пирамид. Конечные группы цепочечного и кольцевого типа совместно присутствуют в структуре фюлэппита, а в плагионите такие группы представлены цепочками с разветвленными окончаниями (рис. 35). Эти два минерала являются собой хороший пример групп, одинаковых по составу и построенных из восьми тригональных пирамид SbS_3 , но несколько различающихся по способу конденсации: в первом случае в конечные единицы Sb_8S_{15} , а во втором — Sb_8S_{17} . Этот пример указывает на существование весьма тонких различий в способе по-

лимеризации полуметаллических групп. Более сложные группировки показаны на фиг. 34, а именно Sb_4S_8 в фюлэппите, Sb_6S_{13} в гетероморфите, бесконечные спирали Sb_6S_{12} в цинкениите и также бесконечные спирали As_4S_8 в гутчинсоните.

Другая особенность сульфосолей связана со способом кон-

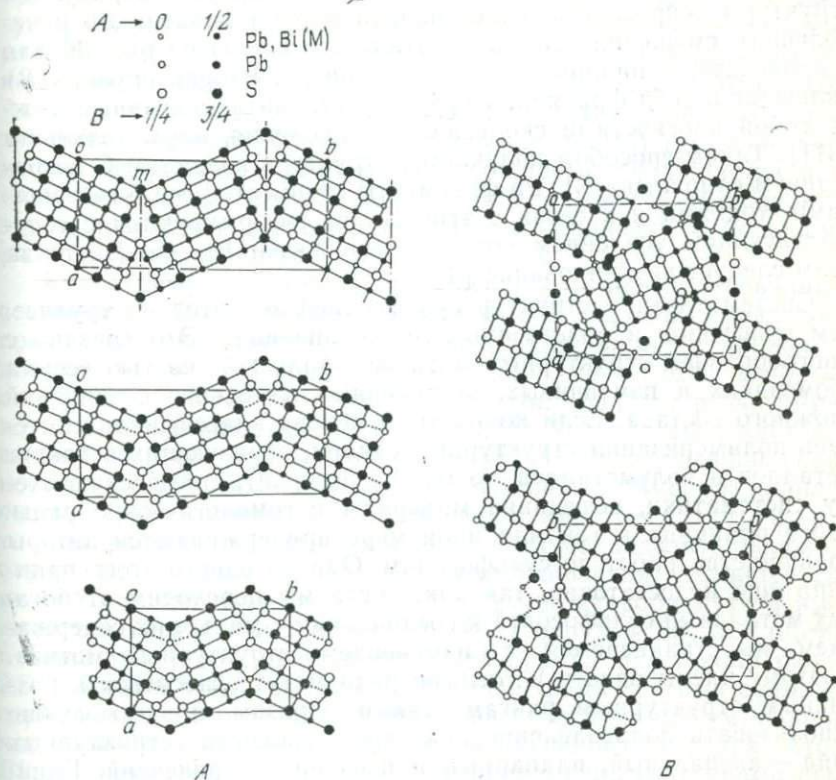


Рис. 36. Механизм трохимического двойникования [483].

денсации их металлических и полуметаллических структурных единиц, что впервые было отмечено при изучении системы $PbS - Bi_2S_3$ [481]. Структурные изменения от одной фазы к другой и сопутствующие изменения химического состава сопровождаются полисинтетическим двойникованием на уровне элементарных ячеек. Подобного рода двойникование получило название трохимического [483]. Огромное многообразие возникающих при этом структур определяется периодичностью чередования двойниковых плоскостей. Механизм трохимического

двойникования показан на рис. 36. Структуры соответствующих минералов можно подразделить на две группы: одну — с относительно низким значением отношения $Vi : Pb$ и другую — с высоким. Структуры первой группы (А) можно рассматривать как возникшие в результате полисинтеза галенитовых прослоек, вырезанных по (311) структуры галенита. Таким путем образуются структуры хейровскита и лиллианита за счет изъятия Pb и небольшого смещения атомов (верхние две схемы на рис. 36 для хейровскита, а нижние — для лиллианита). Вторая группа (В) включает в себя фрагменты структур галенита, связанные между собой плоскостями скользящего отражения, параллельными (311). Таким способом получается структура козалита. С возрастанием отношения $Vi : Pb$ фрагменты становятся все более мелкими, тонкими и в связи с этим легче деформируются с соответствующим усилением ковалентных связей $Vi-S$. Часто за этим следует двойникование [486].

Систематизация структур сульфосолей значительно труднее, чем сульфидов и родственных им соединений. Это связано с многообразием структурных мотивов, большей частью весьма громоздких и изменчивых, построенных на основе соединений сложного состава. Если положить в основу классификации степень полимеризации структурных единиц, образующихся вокруг металлов и полуметаллов, то можно построить логическую схему систематики, объединяя минералы в гомологические ряды. Этому принципа в той или иной мере придерживаются авторы большинства работ по сульфосолям. Однако одного этого принципа еще недостаточно, так как, когда мы переходим от богатых металлами сульфосолей к соединениям с малым их содержанием, мы сталкиваемся с изменением структурного мотива. Поэтому члены одного и того же ряда могут относиться к различным структурным рангам. Таким образом, и здесь лучше использовать подразделение на три основных структурных типа — аксиальный, планарный и псевдоизометрический. Единственной истинно кубической сульфосолью является галхаит, однако структурная близость к теннантиту делает его исключением из общего правила; для удобства систематики его лучше исключить при рассмотрении структур сульфосолей. Далее следует принять во внимание содержание важнейших металлов в составе минералов и дать следующий их ряд: $Cu - (Cu + Pb) - Pb - (Pb + Ag) - Ag - (Hg + Tl)$. Это рационально еще и потому, что первые три группы этого ряда обнаруживают тенденцию к сродству с Vi , свинцовые члены ряда — отчасти также с Sb и редко с As ; последние три группы охватывают преимущественно сульфосоли сурьмы. Структуры редких сульфосолей, содержащих Fe , Mn и Sn , рассматриваются вместе с первой группой, а сульфосоли с Hg и Tl — вместе со второй. Важно от-

метить, что имеется определенная структурная тенденция: висмутовые сульфосоли почти исключительно относятся к аксиальному типу, среди сурьмяных преобладают псевдоизометрические структуры, а среди мышьяковых — планарные [306].

Аксиальные типы. Существует около 50 сульфосолей со структурами аксиального типа, из которых примерно 35—сульфосоли висмута. Большая их часть — члены гомологических рядов со структурами, получающимися при различных способах конденсации тригональных пирамид полуметаллов BiS_3 , SbS_3 , AsS_3 и металлических структурных единиц. В основе этих структур часто лежит висмутиновый (антимонитовый) и галенитовый мотив. Основными структурными единицами большинства рассматриваемых минералов можно считать цепочки из полуоктаэдров, различная конденсация которых приводит к большому разнообразию структур [107].

Купробисмутит $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$ и ходрушит с идеализированным составом $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ имеют моноклинные аксиальные структуры, причем обе они относятся к A^b -типу. Купробисмутит принадлежит к пространственной группе $C2/m$, $a=17,520$, $b=3,926$, $c=15,261$ Å, $\beta=100^\circ 11'$ и, таким образом, обладает резко выраженной аксиальностью $2b/(a+c)=0,239$, которая выражается в вытянутости его кристаллов вдоль оси b и совершенной спайности по $\{001\}$. Если принять, что в минерале имеется планарность, параллельная $\{001\}$, о чем свидетельствует его структура, то при расчете осевого отношения следует поделить пополам параметр; в этом случае величина отношения окажется типичной для структур типа A^b . В структуре купробисмутита имеются три независимых атома Bi. Bi(1) окружен 6S, лежащими в вершинах почти правильного октаэдра на расстоянии около 2,8 Å. Атомы Bi(2) связаны с 3S и еще тремя другими атомами серы, находящимися на различных расстояниях, причем координационный полиэдр имеет форму искаженного октаэдра. Атом Bi(3) окружен 3S и 2S также с неравномерными длинами связей; атомы серы образуют квадратную пирамиду. Атомы меди занимают пять различных позиций. Cu(1), Cu(3) и Cu(4) находятся в окружении 3S с координацией, приближающейся к плоской тройной (треугольной). Атомы Cu(2) располагаются в тетраэдрах. Связанные между собой симметрией тетраэдры двух атомов Cu(2) соединяются общими ребрами в бесконечные цепочки, тянущиеся вдоль оси b (рис. 37). Присутствием этих цепочек объясняется резко выраженная аксиальность структуры и соответствующий габитус кристаллов этого минерала. Позиции Cu(3) и Cu(4) могут быть заняты Bi(1) и Bi(2), так что действительная формула минерала принимает вид $\text{Cu}_{2,58}\text{Bi}_{3,14}\text{S}_6$. Структура купробисмутита в сущности представляет собой однослойный мотив ходрушитового типа [407].

Ходрушит, найденный в виде игольчатых по [010] кристаллов вблизи Банска-Штьявница в Чехословакии, имеет реальный состав $(\text{Fe}, \text{Bi}) \text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{11}$ и симметрию $A2/m$. Параметры его решетки: $a=27,21$, $b=3,93$, $c=17,58$ Å, $\beta=92^\circ 09'$. Структура этого минерала состоит из двух типов слоев, параллельных (100). Слои одного типа сходны со слоями структуры купробисмутита, а другие отличаются от них (рис. 37). Чтобы полностью привести в соответствие эти две

структуры, следует поменять местами оси a и c в одном из этих минералов.

Некоторое структурное сходство с ходрушитом обнаруживает также *эмплектит* CuBiS_2 , $Pnma$, $a=6,14$, $b=3,91$, $c=14,53$ Å, $Z=4$. В структуре этого минерала $\text{Bi}(1)$ окружен $3S$ с расстояниями от 2,653 до 2,534 Å и $3S$, удаленными на 3,158—3,692 Å. Тригональные пирамиды образуют бесконечные цепочки $[\text{BiS}_2]$, параллельные оси b , как это наблюдалось и в двух предыдущих минералах. Атомы меди связаны с $4S$, располагающимися по почти правильному тетраэдру на расстоянии 2,304—2,343 Å. Квадратно-пирамидальные группы BiS_5 с атомами $\text{Bi}(2)$, лежащими вблизи

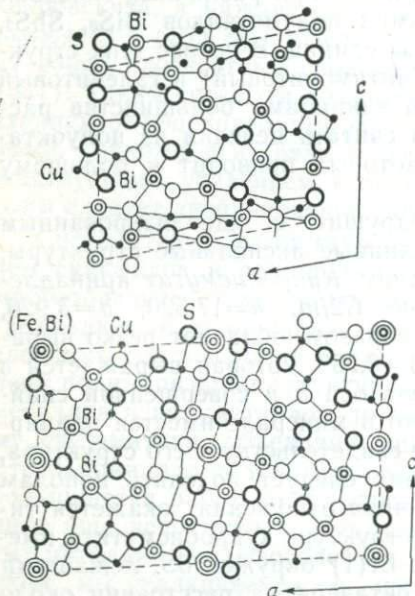


Рис. 37. Структуры купробисмутита (вверху) и ходрушита (внизу) [407].

центров базальных плоскостей, слагают цепочки $[\text{BiS}_3]$. Эти цепочки в свою очередь связаны попарно с образованием двойной ленты $[\text{Bi}_2\text{S}_4]$, похожей на ленты структуры ходрушита [418]. Цепочки $[\text{BiS}_2]$ соединены тетраэдрами $[\text{CuS}_4]$ и слагают слои, параллельные (001), что приводит к совершенной спайности минерала и вытянутости его кристаллов вдоль [010], отражающих его принадлежность к A^b -типу, который следует из величины осевого отношения $2b/(a+c)=0,378$.

Халькостибит CuSbS_2 , $Pnma$, $a=6,02$, $b=3,792$, $c=14,485$ Å, $Z=4$ изоструктурен с *эмплектитом*. Иногда для него принимают установку $Pnam$. Структура состоит из соединенных в слои цепочек с вюрцитоподобным расположением атомов параллельно оси c (рис. 38). Межатомные расстояния $\text{Cu}-\text{S}$ равны 2,26,

2,30 и 2,33 Å, атомы меди находятся в тетраэдрической координации. Атомы Sb располагаются во внешних частях слоев и связаны с 1S на расстоянии 2,44 Å и двумя другими атомами S, удаленными на 2,58 Å. Атомы серы внутри слоя также окружены по тетраэдру 2Cu и 2Sb, а в поверхностной части слоя связаны с 2Cu и 1Sb. Структура минерала типично аксиальная A^b с наложением признаков планарного P^c -типа.

Минералы гомологического ряда айкинит — висмутин представляют собой прекрасный пример структур аксиального A^c -ти-

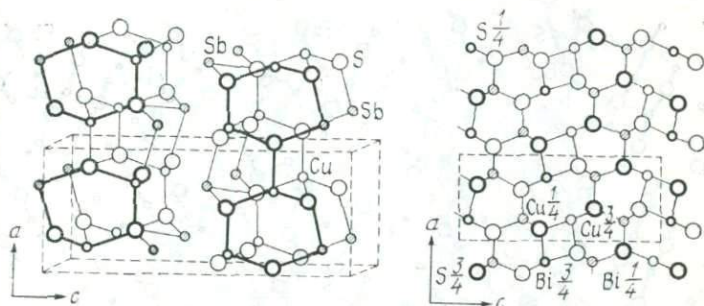


Рис. 38. Структуры халькозитита (слева) и эмплектита (справа) [418].

па, которые могут быть получены различными способами полимеризации одинаковых металлических и полуметаллических структурных единиц. Состав минералов подчиняется следующему правилу: формула каждого члена ряда может быть получена суммированием формул соседних его членов.

Гомологический ряд айкинит — висмутин

	$(Cu_2S + PbS) : Bi_2S_3$	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Айкинит $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$	3:1	$Pbnm$	11,32	11,64	4,04
Фридрихит $Cu_5Pb_5Bi_7S_{18}$	15:7	$Pb2_1m$	33,84	11,65	4,01
Хаммарит $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$	3:2	$Pbnm$	33,45	11,58	4,01
Линдстремит $Cu_6Pb_7Bi_7S_{30}$	9:7	$Pbnm$	56,11	11,57	4,00
Крупкаит $Cu_2Pb_2Bi_6S_{12}$	3:3	$Pb2_1m$	11,20	11,56	4,00
Гладит $Cu_2Pb_2Bi_{10}S_{18}$	3:5	$Pbnm$	33,66	11,45	4,02
Пекоит $Cu_2Pb_2Bi_{22}S_{36}$	3:1	$Pb2_1m$	33,50	11,50	3,99
Висмутин Bi_2S_3	—	$Pbnm$	11,11	11,25	3,97

Изучение природных минералов и широкие экспериментальные исследования показали, что все рассматриваемые соединения упорядочены, составы их ограничены определенной стехио-

метрией и весьма узкими областями твердых растворов, как это и предполагалось ранее [67]. По имеющимся данным, структуры всех этих минералов являются производными от структуры висмутина и получаются заменой в последнем Bi на Pb с одновременным добавлением атомов Cu в вакантные тетраэдрические позиции: $Cu + Pb \rightleftharpoons \square + Bi$ [327, 252]. В структурах этих минералов имеются ленты трех типов [402], комбинируя которые можно прийти к мотивам всех минералов данного ряда: висмутиновая Bi_4S_6 (B), крупкаитовая $CuPbBi_3S_6$ (K) и айкинни-

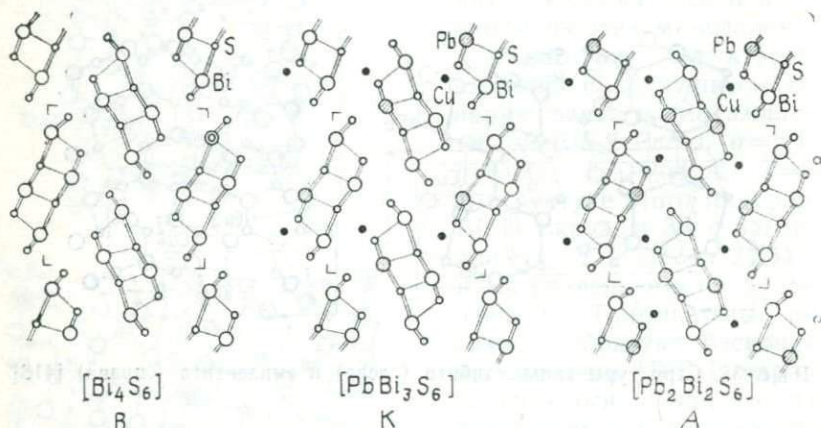


Рис. 39. Схемы структур висмутина (B), крупкаита (K) и айкинита (A).

товая $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$ (A) (рис. 39). Структура крупкаита первоначально рассматривалась в аспекте $Pmc2_1$, при котором за параметр a принималось наименьшее ребро ячейки. Атомы свинца окружены 7S, причем расстояние до пяти из них равно 2,95 Å, а до двух — 3,27 Å. Эти расстояния сопоставимы с определенными в структурах других сульфосолей свинца. Пять ближайших атомов S расположены в вершинах квадратной пирамиды, а атом Pb слегка смещен из плоскости ее основания. Два более удаленных атома серы образуют пару, дополняющую полиэдр до октаэдра с одной сдвоенной вершиной. Такой же октаэдр обнаружен в структуре айкинита. Атомы Bi тоже связаны с 7S, причем расстояния лежат в пределах от 2,54 до 3,57 Å. Три из этих атомов приближены к Bi с расстояниями, характерными для пирамидальной координации, а вместе с четырьмя более удаленными атомами S они образуют искаженный октаэдр с расщепленной вершиной. Атомы меди находятся в обычной для них тетраэдрической координации с небольшим искажением тетраэдра: расстояния Cu—S колеблются от 2,29 до 2,39 Å [376].

Аналогично построена структура айкинита, но в нее входят дополнительные атомы меди, компенсирующие замену Bi. Эта структура характеризуется пространственной группой $Pn\bar{3}m$ и параметрами ячейки $a=11,608$, $b=4,028$, $c=11,275$ Å [298]. Атомы Pb в айкините окружены 5S с расстояниями от 2,84 до 2,98 Å и еще 2S, отстоящими на 3,24 Å, причем получающаяся координация близка к октаэдрической. Расстояния Bi—S составляют 2,66—2,73 Å (3S), 2,97—3,12 Å (3S) и 3,53 Å (1S). Атомы меди

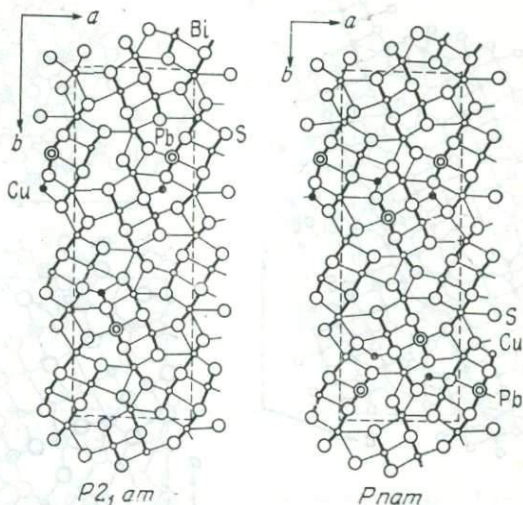


Рис. 40. Структуры пеконита (слева) и гладита (справа).

окружены атомами серы по несколько искаженному тетраэдру.

Другие сульфосоли этого ряда образуют сверхструктуры из смешанных висмутиновых, крупкаитовых и айкинитовых лент. На рис. 40 представлены в измененной ориентации структуры пеконита и гладита, построенные из висмутовых (В) и крупкаитовых (К) лент в отношении В:К, равном соответственно 4:2 и 2:4. Структура линдстремита состоит из крупкаитовых (К) и айкинитовых (А) лент с отношением К:А=4:1 [262].

Хотя соотношение между сульфидами металлов ($Cu_2S:PbS$) в ряду айкинит — висмутин постоянно и равно 1:2, в Se-содержащем минерале аналогичного состава *джунюите* $Cu_2Pb_3Bi_8(S, Se)_{16}$ оно составляет 1:3, что проявляется также в несколько измененном расположении атомов. Джунюит моноклинный, $C2/m$, $a=26,66$, $b=4,06$, $c=17,03$ Å, $\beta=127^{\circ}20'$ и относится, таким образом, к A^b -типу. Основу его структурного мотива составляют зигзагообразные ленты из соединенных по ребрам

Pb- и Bi-октаэдров, сцепленные между собой парами других октаэдров также с реберной связью. В пустотах этой структуры располагаются дополнительные атомы Pb и Bi в семерной координации. Окружение атомов Cu является промежуточным между тетраэдрическим и плоскотреугольным, расстояния Cu—S составляют 2,32 Å (3S) и 2,52 Å (1S) [377]. По своей структуре тесно примыкает к джуноиту минерал проудит

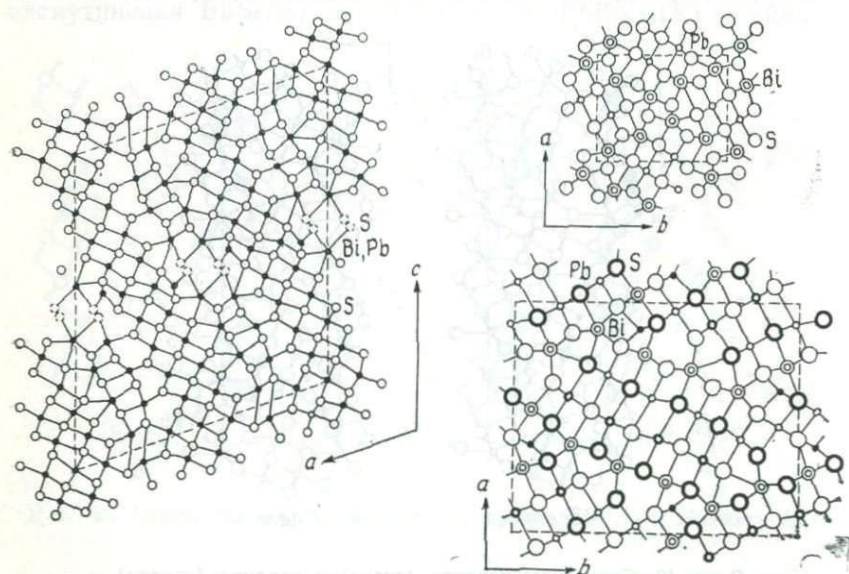


Рис. 41. Структуры проудита (слева) [379], галенобисмутита (вверху справа) и козалита (внизу справа) [454].

$\text{Cu}_2\text{Pb}_{15}\text{Bi}_{18}(\text{S}, \text{Se})_{43}$, $P2_1/m$, $a=18,98$, $b=4,09$, $c=74,66$ Å, $\beta=119^\circ 18'$; эти два минерала встречаются вместе. Однако отношение $\text{Cu}_2\text{S} : \text{PbS}$ для проудита равно 1 : 15, т. е. он приближается по составу к лишенным меди сульфосолям висмута из ряда висмутин — галенит (рис. 41). Диаграмма составов этого висмутитового гомологического ряда представлена на рис. 42, где показано положение Cu-Pb-составов, чисто свинцовых членов и некоторых членов ряда с Cu и Ag. Более широко распространены в природе минералы, относящиеся к ряду $\text{B}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$, особенно галенобисмутит и козалит.

Галенобисмутит PbBi_2S_4 , $Pnam$, $a=11,79$, $b=14,59$, $c=4,10$ Å по своему составу соответствует середине ряда с отношением $\text{PbS} : \text{Bi}_2\text{S}_3$, равным 1 : 1. В его структуре можно выделить узкие галенитоподобные фрагменты, соединяющиеся между собой по

2,89 до 3,47 Å, т. е. в тех же пределах, что и в других сульфосолях. Атомы $\text{Bi}(1)$ окружены 5S с расстояниями 2,79, 2,83 и 2,57 Å; к этому координационному полиэдру — квадратной пирамиде добавляется еще один атом S, отстоящий от Bi на 3,21 Å. Три других атома Bi , как и в галенобисмутите, окружены по искаженному октаэдру шестью атомами S. Расстояния $\text{Bi}-\text{S}$ для этих октаэдров колеблются от 2,57 до 2,84 Å и от 2,96 до 3,45 Å. В минерале может присутствовать некоторое количество меди, статистически распределенной по тетраэдрическим позициям структуры [454].

Было установлено [467], что козалит синтезируется только в первой из двух систем: $\text{CuS}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$. Он имеет формулу $\text{Pb}_7\text{CuBi}_8\text{S}_{20}$, сопоставимую с составом природных козалитов, которые почти неизменно содержат медь и некоторое количество серебра. На основании микрозондового анализа козалиту приписывалась формула $\text{Pb}_3\text{CuBi}_4\text{S}_{10}$ [65].

Предполагалось [128], что между лиллианитом $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ и густавитом $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$ существуют промежуточные члены, обнаруженные в арсенопирите из руд района Кавалеро, СССР, вместе с двумя вышеупомянутыми минералами (густавит образует включения в галените). Лиллианит является типично аксиальным минералом с симметрией $Pbmm$ и параметрами решетки $a=13,53$, $b=20,45$, $c=4,10$ Å. В то же время густавит — моноклинный, $P2_1/c$, $a=7,08$, $b=19,56$, $c=8,21$ Å, $\beta=107^\circ 11'$ и относится к планарному типу. Если между этими минералами действительно существуют промежуточные члены, они должны представлять собой самостоятельные фазы; в противном случае исследователи имели дело со срастаниями двух минералов на доменном уровне.

Высшим гомологом галенобисмутита считается *вейбуллит*, составу которого лучше всего отвечает формула $\text{Ag}_x\text{Pb}_{6-2x}\text{Bi}_{8+x}(\text{S}, \text{Se})_{18}$ с замещением типа $\text{Ag}+\text{Bi}=2\text{Pb}$. Минерал ромбический, $Pnma$, $a=53,68$, $b=4,11$, $c=15,04$ Å, $Z=4$. В его структуре октаэдрические и неправильно координированные атомы металлов образуют два блока, чередующиеся вдоль направлений [001] и [100] (см. [379]).

Так же как проудит служит связующим звеном между висмутовыми сульфосолями меди и свинца, так и *гунгаррит* с формулой $\text{Pb}_{10}\text{AgBi}_5\text{S}_{18}$ является аналогичным переходным минералом среди свинцово-серебряных висмутовых сульфосолей. Минерал ромбический, $a=13,71$, $b=31,24$, $c=4,10$ Å; как и другие $\text{Pb}-\text{Bi}$ -сульфосоли, он относится к A^c -типу. В результате тропохимического двойничкования структуры типичных свинцово-серебряных висмутовых сульфосолей образуют ряд, который называют «гомологической серией лиллианита» [326]. К этому ряду относится *эскимонт* $\text{Ag}_7\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{15}\text{S}_{36}$, *викингит* $\text{Ag}_5\text{Pb}_8\text{Bi}_{13}\text{S}_{30}$ и

трежерит $Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$ (все три моноклинные), а также урейит $Ag_{12,5}Pb_{15}Bi_{20,5}S_{52}$ (ромбический). Структуры этих сульфосолей состоят из чередующихся галенитоподобных прослоек, сдвоенных по плоскости (131) структуры галенита. Соединительные плоскости состоят из тригональных призм $[PbS_6 + 2S]$ (рис. 43). Все эти сульфосоли также относятся к A^c -типу.

Как отмечалось [325], различие между атомами Pb и Bi достаточно существенное, и они могут упорядочиваться в структу-

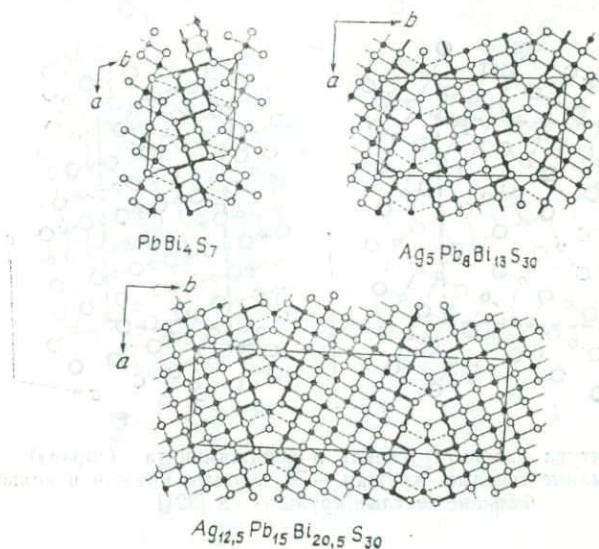


Рис. 43. Структура $PbBi_4S_7$, викингита и урейита [321].

рах некоторых сульфосолей, например в козалите. Тем не менее во многих случаях имеет место взаимное замещение $Pb \rightleftharpoons Bi$ (в лиллианите, хейковските, канницарите и др.). Структуры Pb-Bi-сульфосолей могут поэтому рассматриваться как модульные постройки из галенитоподобных плоских фрагментов, вырезанных параллельно плоскостям (100) или (111) структуры PbS. Таким способом можно интерпретировать структуры серебряно-свинцовых сульфовисмутидов, в которых структурные несоответствия проявляются в распаде твердых растворов. Примером такого рода, по-видимому, может служить урейит из месторождения Ивиггут в Гренландии, образовавшийся на позднейших стадиях и найденный вместе с густавитом, викингитом и эскимонитом; в нем содержится выпавшая из твердого раствора фаза с измененной симметрией ($Pbnt$ или $Pbn2_1$), у которой остались сопоставимыми с исходной фазой только параметры b и c .

Известны два минерала, относящиеся к серебро-висмутовым сульфосолям гомологического ряда павонита, а именно: *павонит* AgBi_3S_5 и *бенджаминит* $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$. Оба минерала моноклинные, с пространственной группой $C2/m$. Параметры решетки первого из них $a=13,306$, $b=4,042$, $c=16,414$ Å, $\beta=94^\circ 12'$, а второго — $a=13,30$, $b=4,07$, $c=20,21$ Å, $\beta=103^\circ 18'$. Оба минерала являются типичными представителями структурного типа A^b [331]. В структуре павонита имеются три независимых атома Bi. Два из них — Bi(1) и Bi(2) — находятся в координации, близкой к

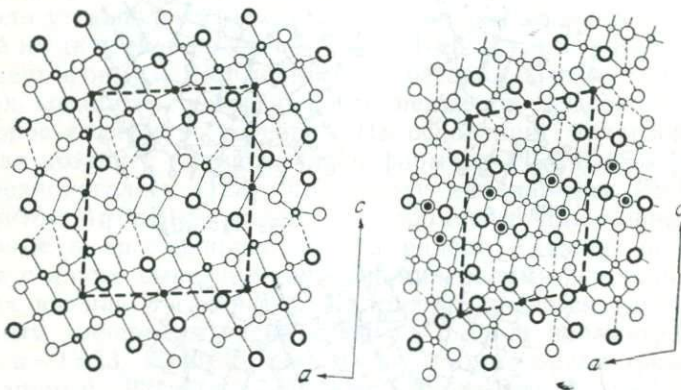


Рис. 44. Структура павонита (слева) и бенджаминита (справа). Черные кружки — Ag, малые светлые кружки — Bi, черные кружки в кольце — Pb, большие светлые кружки — S [321].

октаэдрической, а третий, Bi(3), как и в предыдущих минералах, — в квадратно-пирамидальной. Атомы серебра занимают две различные позиции, в обоих случаях они окружены 6S, располагающимися в вершинах уплощенного октаэдра. В структуре имеются два типа блоков, параллельных (001), причем оба содержат атомы Bi и Ag; следует отметить, что в случае бенджаминита галенитоподобные блоки тоньше (рис. 44).

Другой сульфосолю серебра, содержащей существенные количества марганца, является *самсонит* $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$, $P2_1/n$, $a=10,362$, $b=8,101$, $c=6,647$ Å, $\beta=93^\circ 38'$, $Z=2$. Атомы Mn находятся в слегка искаженной октаэдрической координации с расстояниями Mn—S 2,614 Å, близкими к наблюдавшимся в гаурите (MnS_2) и алабандине (MnS), где они составляют соответственно 2,59 и 2,60 Å. Атомы серебра занимают две независимые позиции: Ag(1) — в деформированных тетраэдрах, близких к тригональным пирамидам с расстояниями Ag—S 2,558—2,653 Å для трех и 2,750 Å для одного атома серы. Среднее расстояние 2,638 Å несколько больше, чем требуется обычно при

ковалентной связи (2,56 Å); второй атом серебра Ag(2) окружен тремя атомами S, двумя — с расстояниями 2,394 и 2,481 Å и одним — 2,862 Å. В противоположность Ag(1) среднее из двух кратчайших расстояний для Ag(2) составляет 2,438 Å, что ниже, чем требуется ковалентной связью [212]. Атомы сурьмы находятся в окружении 3S с характерной тригонально-пирами-

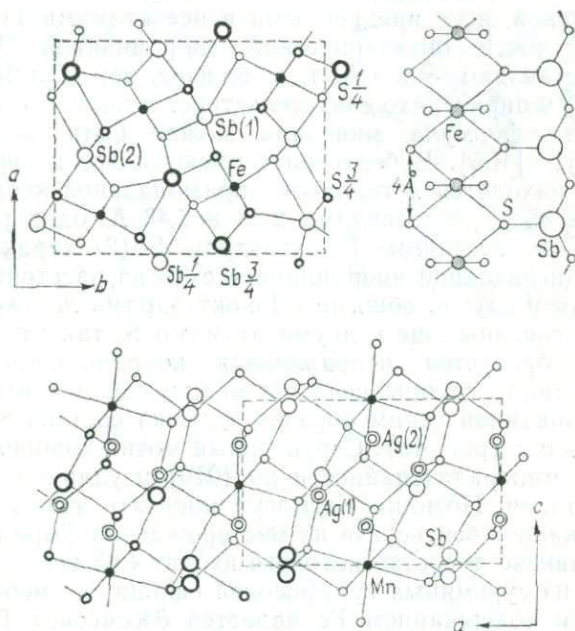


Рис. 45. Структуры бертьерита (вверху; справа показан фрагмент цепочки) и самсонита (внизу) [212].

дальной координацией. Структура этого минерала с осевым отношением $2c/(a+b) = 0,72$ обладает средней аксиальностью A^c . В соответствии с мотивом структуры спайность у самсонита отсутствует, однако габитус кристаллов обычно призматический или даже игольчатый вдоль оси c (рис. 45).

Как уже указывалось, возможность изоморфизма между полуметаллами Bi, Sb и As в структурах сульфосолей строго ограничена; направленность замещений: $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$. В тех случаях, когда присутствуют два из этих элементов, они стремятся к упорядочению. С подобным случаем мы сталкиваемся в *гаравеллите* $FeBiSbS_4$, найденном в долине Дель-Фригидо в Тоскане в ассоциации с тетраэдритом, обогащенным сурьмой, висмутином, халькопиритом и сидеритом. Структура, по-видимому,

близка к ромбической, но не идентична бертьериту; размеры элементарной ячейки: $a=11,439$, $b=14,093$, $c=3,754$ Å, $Z=4$ [239].

Структура сурьмяного члена ряда — бертьерита FeSb_2S_4 несколько необычна для аксиального типа. Она имеет пространственную группу $Pnam$, $a=11,44$, $b=14,12$, $c=3,76$ Å, т. е. относится, как и гаравеллит, к A^c -типу. Она в основном подобна антимонитовой, но с внедренными в нее атомами Fe, окруженными 6S с почти октаэдрической координацией. Расстояния Fe—S составляют $\sim 2,5$ Å, т. е. больше, чем длины ковалентных связей в пирите, что свидетельствует в пользу ионной связи; структурная формула минерала может быть записана как $\text{Fe}^{2+}(\text{SbS}_2)_2^-$ [165]. В бертьерите имеются две позиции атомов Sb. Sb(1) находятся в типичной пирамидальной координации в отношении 3S с расстояниями 2,58 и 2,48 Å; одно ребро обобществлено с соседним Fe-октаэдром. Sb(2) характеризуются плоской тригональной координацией с 3S на расстояниях 2,48—2,43 Å; в этом случае общими с Fe-октаэдрами являются вершины. Sb(1) связаны еще с двумя атомами S, так что в действительности образуется неправильная координационная группа SbS_5 ; две такие группы связаны между собой центром инверсии. Образованная таким образом цепочка состава Sb_2S_4 тянется вдоль оси c (рис. 45). Структурный мотив хорошо объясняет наличие у минерала спайности по $\{010\}$ и удлиненный габитус его кристаллов. Позиции Fe могут занимать атомы Mn, как в Mn-содержащем бертьерите из месторождения Тырнауз на Северном Кавказе, в состав которого входит 4,68 вес. % Mn [124].

Одной из сурьмяных сульфосолей свинца с небольшим, но постоянным содержанием Fe является джемсонит $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$. Минерал моноклинный, $P2_1/a$, $a=15,71$, $b=19,05$, $c=4,04$ Å, $\beta=91^\circ 48'$, $Z=2$. Атомы Fe в его структуре также находятся в октаэдрической, а Pb — в семерной или восьмерной координации по отношению к сере (тригональная одно- или двухшпалочная призма). Fe-октаэдры, соединяясь общими ребрами в колонки, располагаются параллельно оси c в начале координат и центре псевдотетрагональной ячейки. Атомы Sb вместе с тремя ближайшими атомами серы образуют тригонально-пирамидальные группы SbS_3 . Эти группы сначала объединяются в более крупные единицы Sb_3S_7 , которые в свою очередь соединяются более слабыми связями в крупные блоки Sb_6S_{14} (рис. 46). Благодаря более или менее беспорядочной ориентировке связей каркас структуры джемсонита в целом лишен каких-либо заметно выраженных цепочечных единиц, наблюдаемых в структурах других аксиальных сульфосолей. Более того, вопреки общему правилу у этого минерала имеется отчетливая спайность по $\{001\}$, т. е. нормальная к оси c наиболее коротким периодом c . Тем не

менее осевое отношение джемсонита типично для структур A^c -типа, и это выражается, с одной стороны, в волокнистом или игольчатом габитусе кристаллов, обусловленном наличием колонок из Fe-октаэдров вдоль оси c , а с другой — в более слабой, но отчетливой спайности по $\{110\}$ и $\{010\}$.

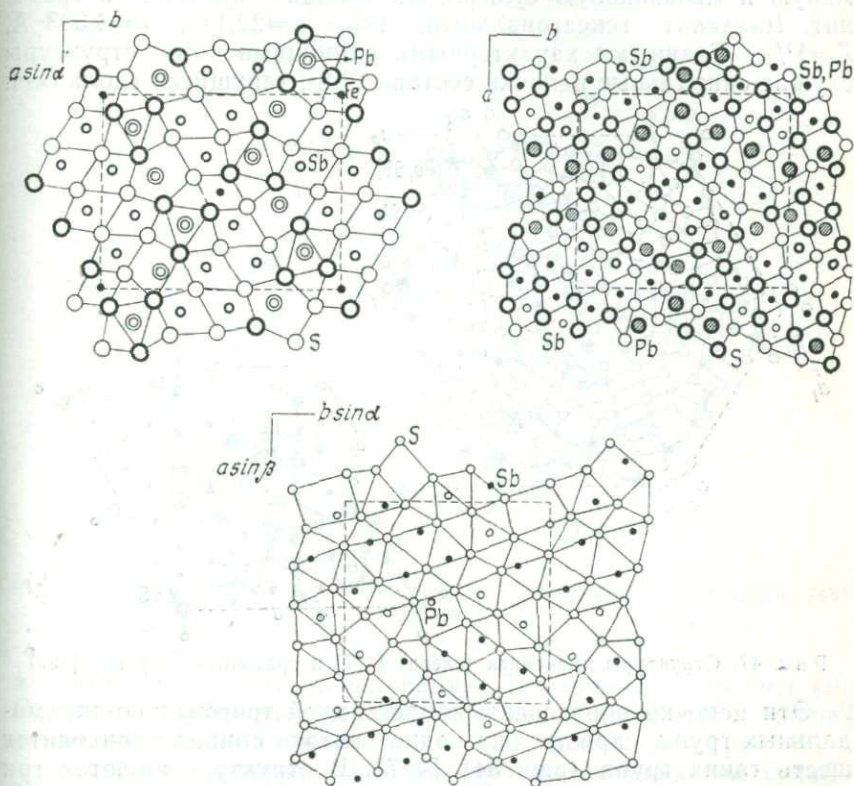


Рис. 46. Структуры джемсонита (вверху слева), буланжерита (вверху справа) и робинсонита (внизу) [104].

Во многих отношениях сходны с джемсонитом по своей структуре две другие, типично аксиальные сурьмяные сульфосоли свинца: буланжерит $Pb_5Sb_4S_{11}$ и робинсонит $Pb_4Sb_6S_{13}$. Первый из них моноклинный, $P2_1/a$, но иногда его описывают как ромбический $Pbmm$, $a=21,3$, $b=23,5$, $c=4,04$ Å. Второй — триклинный $\overline{P}1$, $a=16,56$, $b=17,69$, $c=3,982$ Å. Оба минерала относятся к A^c -типу. Как и в случае многих других аксиальных сульфосолей, для структур этих минералов характерна колонка из $Sb(Pb)$ -квадратных пирамид (полуоктаэдров), располагающихся гранями своих оснований вдоль оси c с периодом повторяемо-

сти, соответствующим величине наименьшего параметра решетки (для буланжерита $c=4,04 \text{ \AA}$). Остальные атомы находятся в тригональных призмах, цементирующих колонки из полуоктаэдров (рис. 46) [105].

В заключение обзора аксиальных структур рассмотрим сурьмяную и мышьяковую сульфосоли свинца — цинкениит и гратонит. Цинкениит гексагональный, $R\bar{6}_3$, $a=22,148$, $c=4,333 \text{ \AA}$, $Z=1\frac{1}{2}$. Главными характерными единицами его структуры служат спиральные цепочки состава SbS_2 , тянущиеся вдоль осей

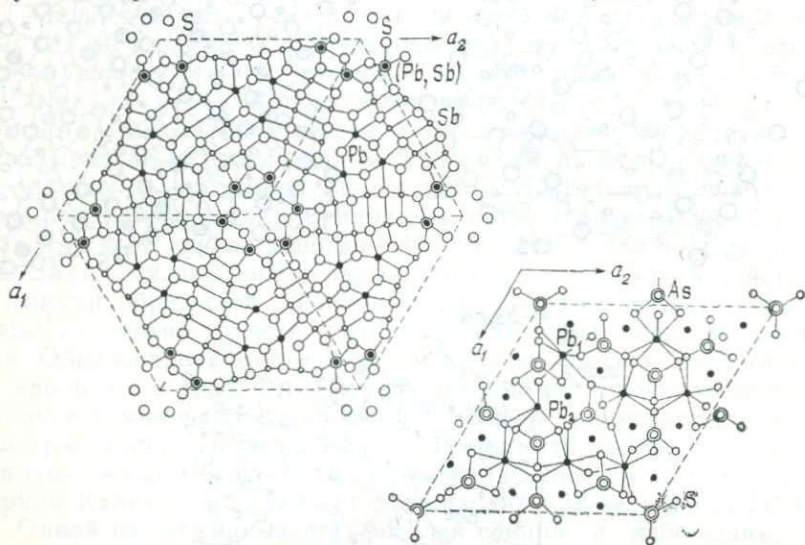


Рис. 47. Структуры цинкениита (слева) [417] и гратонита (справа) [427].

21. Эти цепочки образованы конденсацией тригонально-пирамидальных групп, причем на один виток спирали приходится шесть таких групп (рис. 34) [417]. В структуре имеются три неэквивалентные позиции Pb и одна смешанная позиция (Pb, Sb). Pb(1) и (Pb, Sb) окружены 8S по тригональной призме с двумя дополнительными атомами против ее граней: среднее расстояние Pb(1) — S составляет $3,14 \text{ \AA}$, а (Pb, Sb) — S равно $3,09 \text{ \AA}$. Атомы Pb(2) и Pb(3) находятся в девятерной координации с расстояниями $3,23$ и $3,24 \text{ \AA}$ соответственно. Координационный полиэдр также представляет собой тригональную призму, но уже с тремя дополнительными атомами против центров всех граней призмы (см. рис. 33). В структуре имеются также три независимых атома Sb. Вокруг Sb(1) атомы серы образуют искаженный октаэдр, причем межатомные расстояния (меньше $2,7 \text{ \AA}$) соответствуют тригональной пирамиде внутри большого полиэдра. Два других атома сурьмы, Sb(2) и Sb(3), имеют

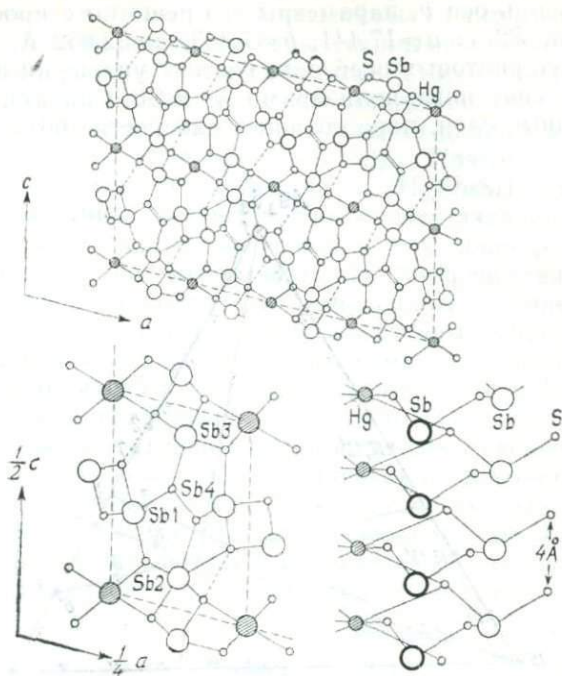


Рис. 48. Структура ливингстонита (вверху) и некоторые ее фрагменты (внизу) [455].

плоскую треугольную координацию. Тригональные призмы (Pb, Sb) и Pb(1) образуют колонки из колец с шестерной и тройной симметрией, нанизанных на оси b_1 и на тройные оси (рис. 47).

Структура наиболее богатой свинцом мышьяковой сульфосоли — *гратонита* $Pb_9As_4S_{15}$ ромбоэдрическая, $R3m$, $a=17,758$, $c=7,807$, $Z=3$. В отличие от положений атомов Sb в структуре цинкениита, атомы As в гратоните образуют изолированные группы AsS_3 с расстояниями As—S от 2,234 до 2,299 Å, хорошо согласующимися с длинами ковалентных связей [427]. Два независимых атома Pb характеризуются неправильной координацией по отношению к S, расстояния Pb—S колеблются от 2,776 до 3,436 Å, однако можно обнаружить черты кубического мотива, что согласуется с составом этого минерала, близким к галениту. Гратонит считается низкотемпературной диморфной модификацией норданита, несмотря на некоторое несоответствие составов этих двух минералов [435]. Джорданит с определенностью относится к планарному типу.

Кристаллическая структура *ребулита* $\text{Tl}_5\text{Sb}_5\text{As}_8\text{S}_{22}$ также аксиальная вдоль оси b , параметры его решетки с пространственной группой $P2_1/c$: $a=17,441$, $b=7,363$, $c=32,052$ Å, $\beta=105^\circ 18'$, $Z=4$. Вокруг винтовых осей образуются уплощенные спирали двух типов, связанные полиэдрами As и Sb. Спирали собраны в гофрированные слои, параллельные плоскости (001). Tl-полиэ-

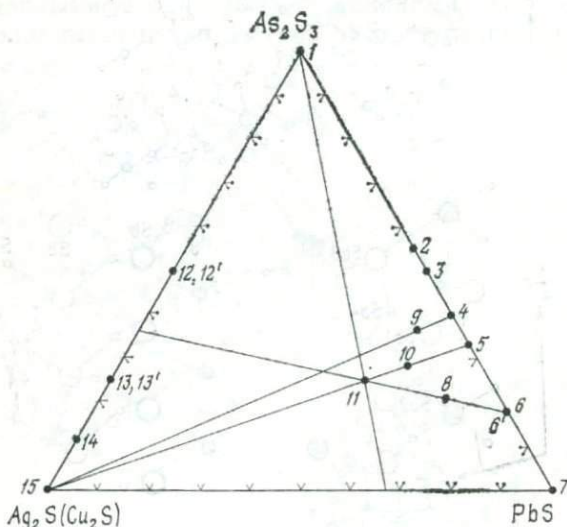


Рис. 49. Природные фазы в псевдотройной системе $\text{Ag}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}(\text{Cu}_2\text{S})$. 1 — аурипигмент; 2 — гутчинсонит; 3 — сарторит; 4 — баумгауерит; 5 — дюфренуазит; 6, 6' — джорданит и гратонит; 7 — галенит; 8 — ленгенбахит; 9 — ратит I; 10 — хатчит и валлисит; 11 — маррит; 12, 12' — смитит и трехманнит; 13, 13' — прустит и ксантоконит; 14 — пирсеит; 15 — акантит (халькозин).

ры образуют трехмерный каркас, взаимопроникающий с аналогичным каркасом $\text{Sb} - \text{As}$ [141].

Несколько необычен по составу и структуре *ливингстонит* HgSb_4S_8 , $A2/a$, $a=30,25$, $b=4,00$, $c=21,48$ Å, $\beta=104^\circ 12'$, $Z=8$. Минерал относится к A^b -типу в полном соответствии с его атомным мотивом, удлинением вдоль [010], совершенной спайностью по {001} и заметной по {100}. Структура описывается как двухслойная, причем слои обоих типов параллельны (001). Один из них сложен цепочками $[\text{SbS}_2]_\infty$, составленными из групп SbS_3 . Две такие цепочки связаны в двойную ленту $[\text{Sb}_2\text{S}_4]_\infty$, протягивающуюся вдоль оси c . Подобные двойные ленты имеются также в структуре бертьерита, но в ливингстоните они сцепляются своими краями с образованием гантельных групп S_2 . Это един-

ственный пример существования в сульфосолях гантельных групп, обычных в структурах, производных от пирита и ковеллина. Слон второго типа также сложен двойными лентами, но в этом случае они соединены своими боковыми сторонами через атомы Hg, находящимися в искаженных октаэдрах с расстояниями Hg—S от 2,3 до 3,4 Å, соответствующими длинам аналогичных связей в структуре киновари (рис. 48). Поэтому структурная формула ливингстонита должна быть $(\text{HgSb}_2\text{S}_4)_2(\text{Sb}_2\text{S}_4)\text{S}_2$. (10)

Планарные типы. В противоположность аксиальным типам, где преобладают висмутовые члены рядов, планарные сульфосоли преимущественно мышьяковые. Из 30 представителей этого типа более трети приходится на мышьяковые соединения, за ними следует несколько сурьмяных; висмутовые минералы встречаются лишь как исключение. Главными металлами в составе этих минералов являются Pb, Ag и Tl, отчасти Hg. Медь присутствует в составе ограниченного числа Cu-Pb-сульфосолей, а собственно медные члены рядов редки и тяготеют скорее к аксиальному, чем к планарному типу (эмплектит и халькостибит).

Структура *иорданита* $\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$ стоит на первом месте в ряду мышьяковистых сульфосолей свинца, состав которых, как и в других рядах сульфосолей, изменяется ступенчато (рис. 49). Помимо джорданита в этот ряд входят следующие минералы:

		$\text{PbS}:\text{As}_2\text{S}_3$
Дюфренуазит	$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$	2:1
Баумгауерит	$\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9$	3:2
Ратит I	$\text{Pb}_7\text{As}_9\text{S}_{20}$	14:9
Ратит II	$\text{Pb}_9\text{As}_{13}\text{S}_{28}$	18:13 (-ливейнгит)
Ратит III	$\text{Pb}_3\text{As}_5\text{S}_{10}$	6:5
Сарторит	PbAs_2S_4	1:1

Таким образом, иорданит представляет собой наиболее богатый Pb член этого ряда, отношение $\text{PbS}:\text{As}_2\text{S}_3$ в нем, равное 14:3, свидетельствует о его структурной близости к галениту. Несмотря на это, его структура с симметрией $P2_1/m$ носит резко выраженный планарный характер и относится к P^b -типу с $a=8,918$, $b=31,899$, $c=8,462$ Å, $\beta=117^\circ 47'$, $Z=2$. Благодаря своему углу моноклинности, близкому к 120° , в минерале очень хорошо проявлена псевдогексагональность и планарность по оси b . Осевое отношение $2b/(a+c)$ очень велико (3,692). Формальное сходство между галенитом и иорданитом лучше всего заметно в проекции структуры иорданита вдоль оси b , где атомный мотив напоминает структуру PbS , спроектированную вдоль $[111]$ (рис. 50). Однако атомы иорданита значительно смещены и в результате занимают существенно иные положения, чем

в идеальной структуре галенитового типа. Атомы Pb различаются по координации (шестерная, семерная и восьмерная) по отношению к атомам серы; расстояния Pb—S для этих трех типов окружения Pb составляют соответственно 3,01, 3,04 и 3,08 Å. Атомы As находятся в обычной для них тригонально-пирамидальной координации со средним расстоянием As—S, равным 2,25 Å. Основания трех As-пирамид почти параллельны (010), а трех других ориентированы произвольно. Позиции свинца частично статистически заняты атомами Pb и As [394]. Таб-

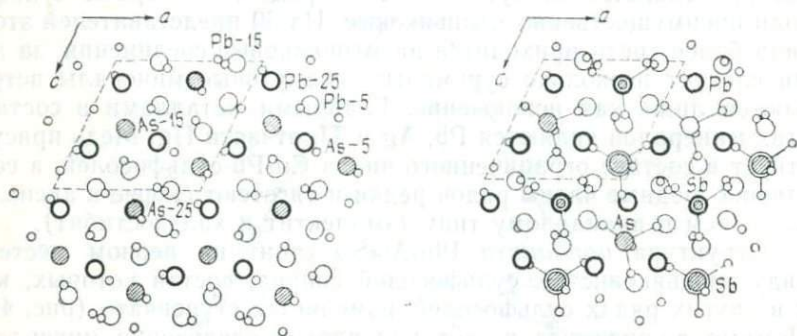


Рис. 50. Структуры иорданита (слева) [267] и геокронита (справа) [156].

литчатость кристаллов и совершенная спайность джорданита по {010} хорошо объясняются мотивом его структуры.

По своей структуре аналогичен иорданиту геокронит $Pb_{28}As_{4+x}Sb_{8-x}S_{46}$, также имеющий симметрию $P2_1/m$ и параметры $a=8,963$, $b=31,93$, $c=8,50$ Å, $\beta=118^\circ 36'$ [156]. В геокроните Sb входит только в три из четырех позиций As, а четвертая сохраняется чисто мышьяковой. Поэтому замещение As на Sb происходит в пределах величины отношения $As/(As+Sb)=0,33$. В основе структуры лежит плотнейшая упаковка атомов S, прерываемая на уровнях $y=0,25$ и $y=0,75$, где проходят зеркальные плоскости симметрии и в связанных ими соседних слоях атомы серы лежат непосредственно друг под другом. Тригональные пирамиды SbS_3 и AsS_3 не связаны между собой (рис. 50).

Дюфренуазит $Pb_2As_2S_5$ — тоже моноклинный минерал, но с симметрией $P2_1$, чем и обусловлены его пьезоэлектрические свойства. Параметры его решетки: $a=7,90$, $b=25,74$, $c=8,37$ Å, $\beta=90^\circ 21'$, $Z=8$. В структуре имеется восемь независимых атомов Pb, четыре из которых связаны с 9S, а четыре других с 6S, иногда с дополнительным атомом серы. Межатомные расстояния Pb—S варьируют в значительных пределах: для Pb(1) и

Pb(2) — от 2,83 до 3,50 Å (в среднем 3,16 Å), для Pb(3) и Pb(4) — от 3,20 до 3,22 Å, для Pb(5) и Pb(6) — от 2,91 до 2,96 Å, для Pb(7) и Pb(8) — 3,04 Å. Расстояния As—S больше, чем типичные для ковалентных связей. В структуре дюфренуазита имеются два вида слоев различной толщины, параллельных (010). Слои одного вида состоят из Pb-девятивершинников, а другие построены из деформированных галенитоподобных фрагментов, содержащих атомы Pb, Sb и As [335]. Некоторые из

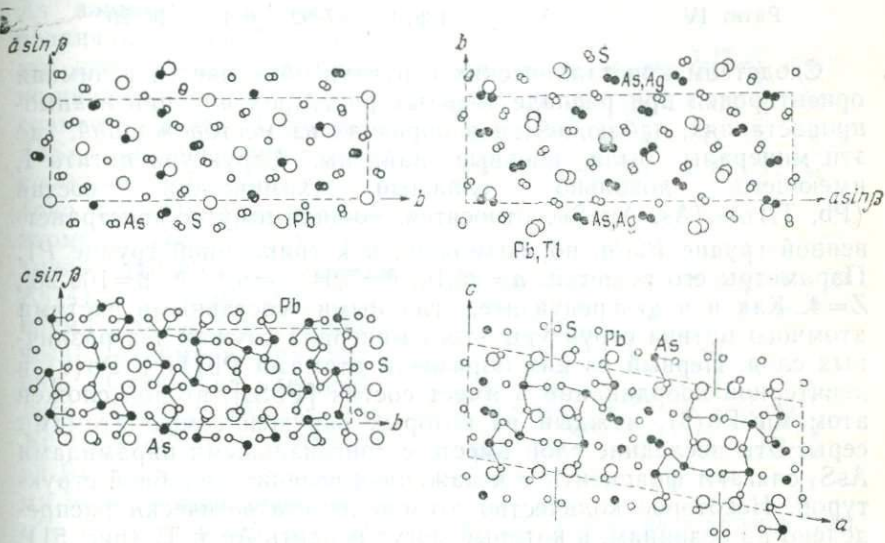


Рис. 51. Структуры дюфренуазита (слева) [335] и ратита I (справа).

тригональных пирамид AsS_3 соединены в цепочечные группы двух типов, одни из них сложены четырьмя, а другие — тремя пирамидами. Остальные тригональные пирамиды не связаны между собой (рис. 51). Кристаллы дюфренуазита, как правило, очень богаты формами зон [001] и [100], что объясняется равномерной и плотной заселенностью атомами плоскостей, параллельных граням этих форм.

Такой же двуслойный мотив, как в дюфренуазите, характерен и для нескольких других сульфоарсенидов свинца, их называют ратит I, ратит II, ратит III и ратит IV. Эти минералы были найдены в коях Ленгенбах в Швейцарии. Два параметра решетки в этих минералах одинаковые и равны $\sim 7,9$ и $\sim 8,4$ Å, и лишь третий параметр индивидуален для каждого минерала. Их структурные схемы интерпретируются с позиций полисинтетического (тропохимического) двойникования [482]. Ниже

приведены параметры решеток этих моноклинных минералов и дюфренуазита:

		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β
Дюфренуазит	$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$	7,90	25,74	8,37	$90^\circ 21'$
Ратит I	$\text{Pb}_7\text{As}_9\text{S}_{20}$	25,16	7,94	8,47	$100^\circ 28'$
Ратит II	$\text{Pb}_9\text{As}_3\text{S}_{28}$	8,37	70,49	7,37	$90^\circ 08'$
Ратит III	$\text{Pb}_3\text{As}_5\text{S}_{10}$	24,52	7,91	8,43	$90^\circ 00'$
Ратит IV	?	138,3	7,92	8,47	$90^\circ 20'$

Сходством кристаллических структур объясняется взаимная ориентировка при распаде твердых растворов или при взаимопрорастаниях, наблюдаемая в образцах из месторождений, где эти минералы были впервые найдены. Структура *ратита* I, имеющего довольно сложный химический состав $(\text{Pb}, \text{Tl})_3\text{As}_4(\text{As}, \text{Ag})\text{S}_{10}$, относятся, по-видимому, к пространственной группе $P2_1/a$, но, возможно, и к триклинной группе $P\bar{1}$. Параметры его решетки: $a=25,16$, $b=7,94$, $c=8,47$ Å, $\beta=100^\circ 28'$, $Z=4$. Как и в дюфренуазите, главными составными частями атомного мотива структуры этого минерала служат два различных слоя. Первый из них образован атомами $\text{Pb}(1)$ и $\text{Pb}(2)$ в девятерной координации и имеет состав $[\text{PbS}_3]$, второй сложен атомами $\text{Pb}(3)$, каждый из которых окружен семью атомами серы. Эти последние слои вместе с тригональными пирамидами AsS_3 слагают фрагменты с искаженной галенитоподобной структурой. Некоторое количество атомов As статистически распределено по позициям, в которые могут входить Ag и Tl (рис. 51). Расстояния $\text{Pb}-\text{S}$ колеблются от 3,014 до 3,191 Å, $\text{As}-\text{S}$ — от 2,26 до 2,37 Å. Различия между структурами дюфренуазита и минералами группы ратита проявляются в составе галенитоподобного слоя: Pb_4As_8 в дюфренуазите, Pb_2AgAs_9 в ратите I и $\text{Pb}_2\text{As}_{10}$ в ратите III.

Несмотря на сравнительно простой химический состав, *сарторит* имеет довольно сложную структуру с псевдосимметрией $P2_1/n$ и параметрами псевдоячейки $a'=19,62$, $b'=7,89$, $c'=4,19$ Å, $\beta=90^\circ 00'$, $Z=4$. В этой структуре также имеются слои из атомов Pb в характерной для свинцовых сульфоарсенидов девятерной координации. Другой составной частью структуры служат цепочки $\text{As}-\text{S}$ [392]. Этот мотив (рис. 52) хорошо объясняет наличие спайности и таблитчатый облик кристаллов по (100). Межатомные расстояния в сарторите соответствуют установленным для ранее описанных членов данного ряда.

Структура другого члена ряда, *баумгауерита*, также относящегося к Pb^b -типу, близка к вышеописанным минералам и может рассматриваться как гибридная между сарторитом, ратитом I

и дюфренуазитом [219]. В структуре баумгауерита можно различить два слоя разной толщины, параллельные (100) и напоминающие мотив фрагментов структуры галенита, вырезанных по (223) (рис. 53). Содержание трехслойной элементарной ячейки с симметрией $P1$ и параметрами $a=22,80$, $b=8,357$, $c=7,894$ Å, $\alpha=90^\circ 30'$, $\beta=97^\circ 16'$, $\gamma=89^\circ 55'$ выражается более сложной формулой $Pb_{11,6}As_{15,7}Ag_{0,60}S_{36}$. В этой структуре имеется двенадцать независимых атомов Pb, из которых восемь находятся в девятикратной координации, а четыре — в семерной. Атомы As занимают шестнадцать

различных позиций и образуют, как обычно, тригонально-пирамидальные группы совместно с 3S. Пирамиды AsS_3 конденсируются в сложные конечные группы (рис. 53). Одна из позиций атомов свинца Pb(4) частично занята As, позиция As(4) — атомами Ag, в то время как As(5) статистически занимает две позиции. Структура *ленгенбахита* $Pb_{37}Ag_7Cu_6As_{23}S_{78}$ также триклинная, с симметрией $P1$ или $P\bar{1}$ и с параметрами моноклинной подъячейки $a'=35,10$, $b'=5,75$, $c'=36,92$ Å, $\alpha \approx 90^\circ$, $\beta=92^\circ 35'$, $\gamma \approx 90^\circ$. Подобно предыдущей, эта структура также связана с галенитовой, причем ее периоды a' и c' соответствуют ушестеренному параметру a в PbS.

Более простым составом $(Tl, Pb)_2As_5S_9$ и отношением $MS:As_2S_3=4:5$ характеризуется структура *гутчинсонита*. Минерал этот ромбический с пространственной группой $Pbca$ и параметрами решетки $a=10,81$, $b=35,36$, $c=8,16$ Å, $Z=8$. В структуре также проявлено сходство с мотивом PbS — она состоит из слоев двух типов, параллельных (010). Одни из них — сложные слои из спиральных цепочек As_4S_8 , вытянутых вдоль оси c и скрепленных пирамидами AsS_3 . Другие состоят из конечных групп As_2S_3 , которые вместе с двумя независимыми (Tl, Pb) в семерной координации образуют атомный мотив, напоминающий искаженную структуру галенита. Расстояния (Tl, Pb) — S составляют от 2,7 до 3,43 Å для обеих позиций атомов металлов, из этих позиций первая преимущественно занята Pb, а вторая — Tl. Расстояния As — S изменяются от 2,26

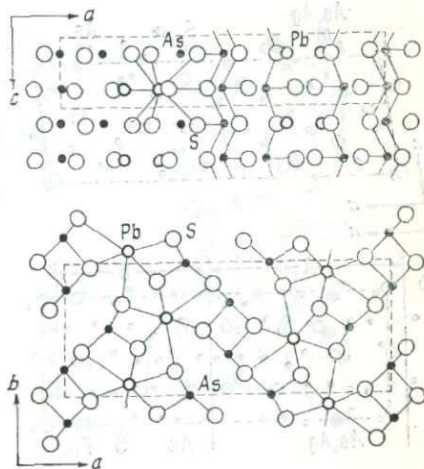


Рис. 52. Структура сарторита [392].

до 2,30 Å, причем некоторые позиции As заняты Ag (рис. 54). Можно сравнить структуры двух последних минералов со структурой *врибаита* $\text{TlSbAs}_2\text{S}_5$, *Стса*, $a=13,38$, $b=23,37$, $c=11,25$ Å, $Z=8$, которая также относится к планарному P^b -типу.

Двумя другими типично планарными минералами являются *имхофит* (P^b -тип) и *лорандит* (P^a -тип). *Имхофит* имеет формулу $\text{Tl}_{5,6}\text{As}_{15}\text{S}_{25,3}$ и моноклинную ($P2_1/n$) ячейку с параметрами $a=8,755$, $b=24,425$, $c=5,739$ Å, $\beta=108^\circ 17'$. Пирамиды AsS_3 связаны в его структуре в островные группы $\text{As}_{15}\text{S}_{25}$, состоящие из

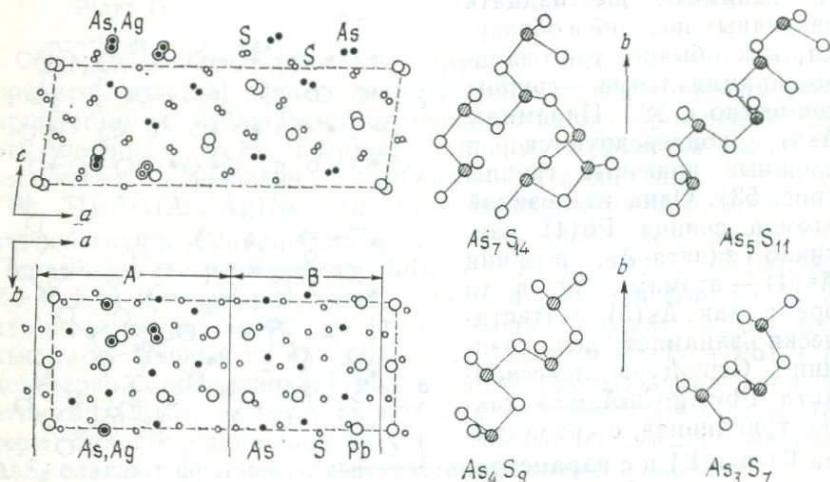


Рис. 53. Структура баумгауерита (слева) [219] и мотив из пирамид As_3S_6 (справа).

трех колец As_3S_6 и двух отрезков цепочек AsS_2 (рис. 54). Среднее расстояние $\text{As}-\text{S}$ равно 2,29 Å. Атомы Tl занимают две позиции. Одна из них, Tl(1), окружена 8 атомами S, из которых шесть находятся в вершинах тригональной призмы, а два центрируют две ее боковые грани. Tl(2) окружен 7S, причем координационный полиэдр представляет собой сильно искаженный октаэдр с «расщепленной» вершиной. Расстояния Tl—S колеблются от 3,36 до 3,53 Å, а Tl—As составляют 3,49 Å [202]. *Лорандит* TlAsS_2 имеет симметрию $P2_1/a$ и параметры решетки $a=12,27$, $b=11,34$, $c=6,11$ Å, $\beta=104^\circ 12'$, $Z=8$. В структуре имеются сложные спиральные цепочки из пирамид AsS_3 , тянущиеся вдоль оси b . Атомы Tl располагаются в двух позициях, из которых Tl(1) отстоит от S на 2,87 Å, а Tl(2) — на 3,00 Å, расстояния Tl—Tl равны 3,51 Å (рис. 54). Минерал *вейсбергит*, хотя и относится к триклинной сингонии, имеет формулу TlSbS_2 , аналогичную формуле лорандита, параметры $a=11,8$, $b=6,4$,

$c=6,1 \text{ \AA}$, $\alpha=109^{\circ}54'$, $\beta=81^{\circ}48'$, $\gamma=105^{\circ}24'$ и пространственную группу $P1$.

Примером другой структуры P^b -типа является минерал *параьерротит* $TlSb_5S_8$, найденный на месторождении Алшар в Югославии. Минерал моноклинный, Pn , $a=8,098$, $b=19,415$, $c=9,059 \text{ \AA}$, $\beta=91^{\circ}57'$, $Z=4$, со структурой типа искаженного PbS , составленной из гофрированных двойных слоев Sb_5S_8 , параллельных (101) [217]. Атомы Tl не подчиняются мотиву PbS и

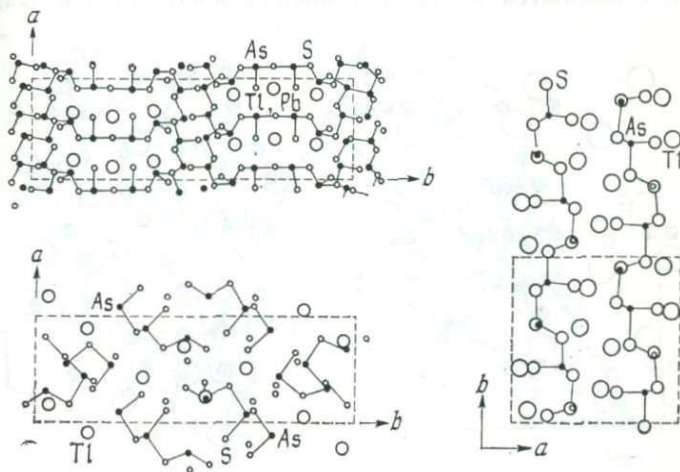


Рис. 54. Структуры гутчинсонита (слева сверху), имхофита (слева внизу) и лорандита (справа) [202].

имеют две независимые позиции с восьмерной и девятёрной координацией, причем атомы S (расстояния $Tl-S$ составляют $3,31$ и $3,39 \text{ \AA}$) располагаются по вершинам бокоцентрированной тригональной призмы. Атомы Sb находятся в окружении трех, четырех или пяти ближайших атомов S , занимающих часть вершин неправильного октаэдра (расстояния $Sb-S$ равны $2,49$, $2,62$ и $2,66 \text{ \AA}$).

Две полиморфные модификации сульфоарсенита и сульфоантимонита серебра прустита и пираргирита — ксантоконит и пиростильпнит — относятся к моноклинной сингонии и планарным типам P^c и P^b . *Ксантоконит* Ag_3AsS_3 с симметрией $P2/c$ и параметрами решетки $a=11,99$, $b=6,21$, $c=17,08 \text{ \AA}$, $\beta=110^{\circ}00'$, $Z=8$ имеет структуру, состоящую из двойных слоев, образованных одинаково ориентированными пирамидами AsS_3 . Эти пирамиды соединяются вместе атомами Ag , занимающими три различные позиции. Атомы $Ag(1)$ и $Ag(3)$ находятся в плоскотреугольной координации с расстояниями $Ag-S$ от $2,45$ до $2,60 \text{ \AA}$, в то вре-

мя как $\text{Ag}(2)$ — в тригонально-пирамидальной координации с расстояниями $\text{Ag}—\text{S}$ от 2,48 до 2,76 Å. Слои параллельны плоскостям (001), совпадающим с направлением отчетливой спайности и уплощения тонкотаблитчатых кристаллов. Эта планарная модификация встречается реже, чем диморфный ей прустит, и поэтому ее можно считать менее устойчивой фазой в природных условиях. Параметры решетки *смитита* AgAsS_2 в общих чертах соответствуют приведенным выше для ксантоконита, но оси a и c меняются местами. Минерал моноклинный, $C2/c$ или

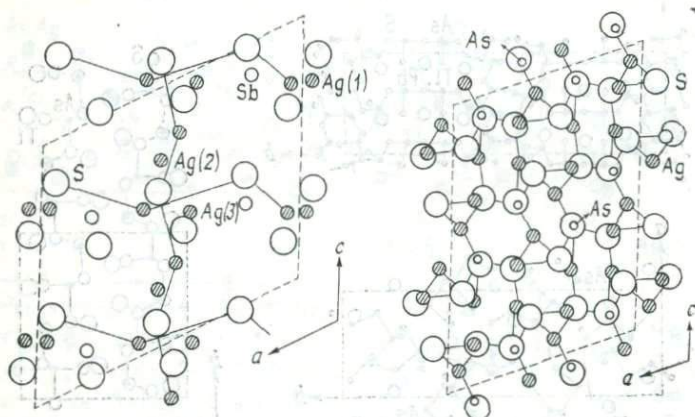


Рис. 55. Структуры пиростильпнитита (слева) [313] и ксантоконита (справа) [218].

Cc , с отчетливой планарностью P^a -типа и параметрами решетки $a=17,23$, $b=7,78$, $c=15,19$ Å, $\beta=101^\circ 41'$, $Z=8$.

Пиростильпнит Ag_3SbS_3 тоже встречается в виде тонкотаблитчатых кристаллов с совершенной спайностью по (010) в соответствии с типично планарным (P^b) характером его структуры. Он относится к пространственной группе $P2_1/c$ и имеет параметры решетки $a=6,84$, $b=15,84$, $c=6,24$ Å, $\beta=117^\circ 09'$, $Z=4$. Вытянутость кристаллов хорошо объясняется коротким периодом по оси c и цепочечным расположением атомов серебра вдоль этой оси. Атомы серы уложены в деформированные плотноупакованные слои, параллельные (010). По величинам межатомных расстояний этот минерал близок к предыдущему (рис. 55). Как и для других сульфосолей, мышьяковые и сурьмяные члены рядов; как правило, не образуют твердых растворов при температурах их образования в природных условиях. Поэтому существование As -содержащих пиростильпнитов объясняется тонкой зональностью и эпитаксиальными и синтаксиальными взаимоотношениями фаз.

Существует своеобразная сульфосоли с уникальными свойствами, в частности с совершенной спайностью по цилиндру, откуда и произошло название минерала — *цилиндрит*. Состав его, так же как объем и содержание элементарной ячейки, значительно варьирует от кристалла к кристаллу. Более или менее хорошо проанализированные составы могут быть сведены к

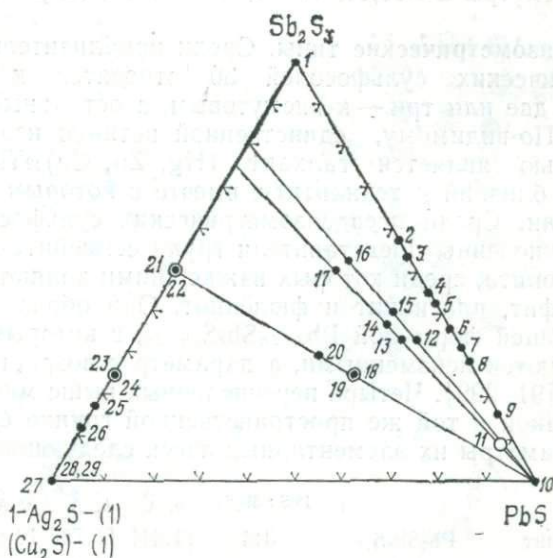


Рис. 56. Природные фазы в псевдотройной системе Sb_2S_3 — PbS — $Ag_2S(Cu_2S)$. 1 — антимонит; 2 — фюльеппит; 3 — цинкениит; 4 — плагинит; 5 — робинсонит; 6 — гетероморфит; 7 — семсейит; 8 — буланжерит; 9 — геокронит; 10 — галенит; 11 — менегинит; 12 — теремковит; 13 — овихит; 14 — рамдорит; 15 — физелинит; 16 — накасент; 17 — андорит; 18 — фрейслебенит; 19 — бурнонит; 20 — диафорит; 21 — миаргирит; 22 — халькостибит; 23 — пираргирит; 24 — пиростильпнит; 25 — стефанит; 26 — полибазит; 27, 28, 29 — аргентит, акантит и халькозин.

формуле $Pb_3FeSn_4^{4+}Sb_2S_{15}$. Структура минерала очень сложна и состоит из двух несоизмерных взаимопроникающих и перемежающихся триклинных решеток: обе оси имеют псевдотетрагональную подрешетку с $a=11,73$, $b=5,79$, $c=5,81$ Å, $\alpha=90^\circ 00'$, $\beta=92^\circ 23'$, $\gamma=93^\circ 52'$, а также псевдогексагональную подрешетку с $a=11,71$, $b=3,67$, $c=6,32$ Å, $\alpha=90^\circ 00'$, $\beta=92^\circ 35'$, $\gamma=90^\circ 50'$. Оси c параллельны оси цилиндра, оси a близки к его радиусам. Аналогичный цилиндриду, но моноклинный минерал назван *инкаитом*. Его состав еще более непостоянен, чем у цилиндрита, и может быть выражен идеализированной формулой $Pb_6FeSn_6^{2+}Sb_2S_{16}$. Этот минерал замещает цилиндрит в восста-

новительных условиях. Он также имеет псевдотетрагональную и псевдогексагональную подрешетки, $a=17,29$, $b=5,79$, $c=5,83$ Å, $\alpha=\gamma=90^\circ 00'$, $\beta=94^\circ 08'$. Плоскости (100) одинаковы в случае обеих решеток [323]. Инкаит очень сходен (а возможно, и идентичен) с типично планарной свинцово-оловянной сульфосолью *франкеитом* $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$, моноклинная ячейка которого имеет параметры $a=46,94$, $b=11,64$, $c=17,31$ Å, $\beta=94^\circ 48'$, $Z=16$ [93, 92].

Псевдоизометрические типы. Среди приблизительно 40 псевдоизометрических сульфосолей 30 относятся к сурьмяным (рис. 56), две или три — к висмутовым, а остальные — к мышьяковым. По-видимому, единственной истинно изометрической сульфосолью является галхаит $(Hg, Zn, Cu)_{12}Tl(AsS_3)_8$, по структуре близкий к теннантиту, вместе с которым мы его уже рассмотрели. Среди псевдоизометрических сульфосолей наиболее многочисленны представители групп семсейита—фюлэппита или плагионита, среди которых важнейшими являются семсейит, гетероморфит, плагионит и фюлэппит. Они образуют ряд аналогов с общей формулой $Pb_{3+2n}Sb_8S_{15+2n}$, в которых параметры a и b остаются неизменными, а параметр c возрастает с увеличением n [91, 299]. Четыре перечисленных выше минерала относятся к одной и той же пространственной группе $C2/c$ и имеют $Z=4$. Параметры их элементарных ячеек следующие:

		PbS : Sb ₂ S ₃				
		$b, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$		
Фюлэппит	$Pb_3Sb_8S_{15}$	3:4	13,441	11,726	16,930	$94^\circ 42'$
Плагионит	$Pb_5Sb_8S_{17}$	5:4	13,486	11,866	19,983	$107^\circ 10'$
Гетероморфит	$Pb_7Sb_8S_{19}$	7:4	13,628	11,943	21,285	$90^\circ 55'$
Семсейит	$Pb_9Sb_8S_{21}$	9:4	13,603	11,937	24,436	$106^\circ 29'$

В структуре плагионита Pb занимает три независимые позиции, а Sb — четыре (рис. 57). Ближайшие атомы серы находятся от Pb(2) и Pb(3) на расстоянии 2,972 Å, что близко к аналогичным расстояниям Pb—S в галените (2,965 Å), т. е. в правильных октаэдрах. Однако атомы Pb(2) в плагионите связаны еще с дополнительными атомами S, удаленными на 3,33 Å и создающими «расщепленные» вершины октаэдра. Атомы Pb(1) окружены 8S, располагающимися по вершинам сильно искаженной квадратной антипризмы; полиэдр вокруг Pb(1) можно рассматривать также как искаженную тригональную призму. Шесть атомов серы отстоят на 3,06 Å от Pb(1), а два следующих — на 3,68 Å. Большая часть атомов сурьмы Sb(1), Sb(2) и Sb(3) находятся в часто встречающейся для этого элемента координации [1+2+2] по отношению к сере, а именно в квадратно-пирамидальной. Наиболее короткие апикальные расстояния Sb—S со-

ставляют 2,53—2,64 Å, а остальные — от 2,92 до 3,14 Å. Атомы Sb(4) имеют тригонально-пирамидальное окружение с расстояниями Sb—S от 2,440 до 2,488 Å. Атомы Pb(2) и Pb(3) собраны в короткие линейные группы, параллельные оси *c*; соединяясь атомами Pb(1), они образуют бесконечные цепочки, параллельные $[10\bar{1}]$. К этим цепочкам примыкают полиэдры сурь-

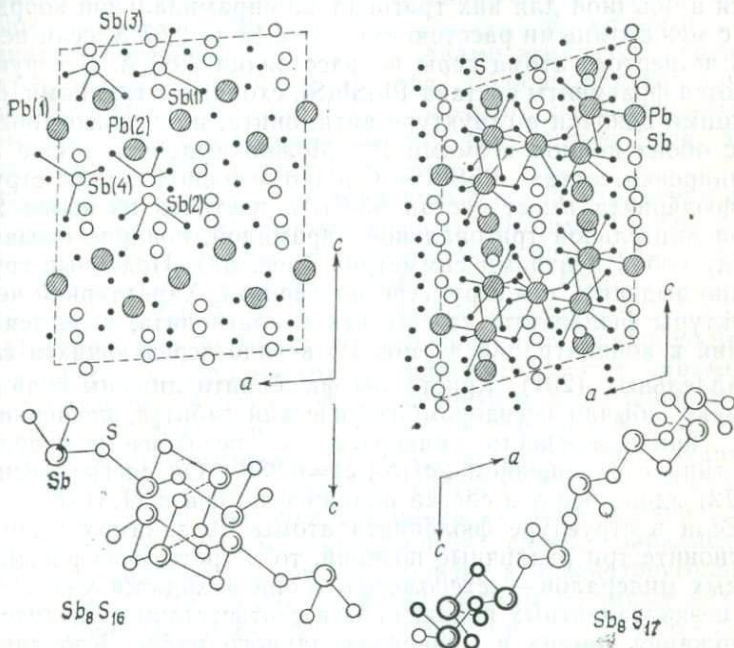


Рис. 57. Структуры фюлёппита (слева) [214] и плагигонита (справа) [187].

мы [187]. В общем структурном мотиве выделяются двухслойные пакеты, параллельные (112) и $(\bar{1}\bar{1}2)$ и накладывающиеся один на другой вдоль оси *c*. Указанные плоскости совпадают с направлениями заметной спайности, наблюдаемой в кристаллах этого минерала. Тем не менее кристаллы имеют тенденцию к толстотаблитчатому по $\{001\}$ габитусу. Поэтому, несмотря на формально планарное осевое отношение $2c/(a+b) = 1,577$, минерал псевдоизометрический $(1)^b$; при уменьшенном вдвое параметре *c* отношение $2b/(a+c')$ становится равным 1,010, т. е. типично изометрическим. Псевдоизометрический характер минерала выражается в наличии галенитоподобных пакетов, параллельных плоскостям спайности (112) и $(\bar{1}\bar{1}2)$, для которых угол ρ составляет $54^\circ 03'$, что почти точно равно углам между гранями правильного октаэдра ($54^\circ 44'$).

Определенная одновременно в двух различных лабораториях [397, 213] структура *фюлэппита* весьма сходна с *плагинитовой* (рис. 57). Атомы свинца занимают две позиции: Pb(1) окружен 8S, а Pb(2) — 7S; в обоих случаях полиэдры имеют неправильную форму. Расстояния Pb(1) — S изменяются в пределах от 2,83 до 3,68 Å, а для Pb(2) — от 2,76 до 3,31 Å. Атомы Sb находятся в обычной для них тригонально-пирамидальной координации с межатомными расстояниями от 2,42 до 2,67 Å, если не считать четвертого атома серы на расстоянии 2,86 Å. В структуре имеются фрагменты состава $Pb_2Sb_4S_6$, сходные с группами, образующими цепочки в структуре *антимонита*, но с присоединенными с обоих концов атомами Pb. Можно выделить также иные группировки состава $PbSb_4S_9$. Однако основной каркас структуры *фюлэппита* имеет состав Sb_8S_{15} и построен из колец Sb_3S_4 с дополнительной тригональной пирамидой, попарно связанных между собой центрами симметрии (рис. 57). Подобные группы можно выделить и в структуре *плагинита*. Характерной чертой структуры *фюлэппита*, так же как и *плагинита*, является тенденция к концентрации атомов Pb в виде чередующихся слоев, параллельных $(\bar{2}01)$. Кристаллы *фюлэппита* лишены спайности и имеют обычно псевдоромбоэдрический габитус, подчеркивающий принадлежность минерала к псевдоизометрическому (1)^a-типу с отношением $2a/(b+c)=0,938$. Он слегка аксиален (0,772) вдоль оси *b* и слегка планарен по оси *c* (1,345).

Если в структуре *фюлэппита* атомы Pb занимают две, а в *плагините* три различные позиции, то в третьем из рассматриваемых минералов — *гетероморфите* они находятся уже в четырех неэквивалентных положениях в соответствии с увеличением содержания свинца в минералах данного ряда. Координация атомов Pb(1) неправильная восьмерная с расстояниями Pb — S от 2,93 до 3,56 Å. Pb(2) и Pb(3) находятся в деформированных октаэдрах; межатомные расстояния Pb(2) — S лежат в пределах 2,75—3,20 Å, а Pb(3) в пределах 2,75—3,31 Å. Четвертый атом свинца окружен 7S; окружение также октаэдрическое, но с одной «расщепленной» вершиной. Расстояния Pb(4) — S варьируют от 2,84 до 3,35 Å. Как и в предыдущей структуре, большая часть атомов сурьмы, а именно Sb(2), Sb(3) и Sb(4), обладает характерной тригонально-пирамидальной координацией с длинами связей 2,46, 2,49 и 2,55 Å. Еще один атом Sb(1) имеет три ближайших атома серы со средним расстоянием 2,75 Å, а еще два атома серы находятся несколько дальше — на расстояниях 2,95 и 3,05 Å. Все эти пять атомов S образуют искаженную тетрагональную пирамиду [210]. Не говоря уже о плотном распределении атомов свинца, структура обращает на себя внимание полимеризацией групп состава Sb_6S_{13} (рис. 34). Несмотря на слоистый характер распределения некоторых ато-

мов, гетероморфит, как и другие минералы рассматриваемого ряда, встречается в виде псевдоизометрических кристаллов. Спайность по {221} скорее свидетельствует о псевдоизометричности этого минерала, чем о слоистом или цепочечном характере его структуры, как утверждается в работах, посвященных этому минералу.

Мозговой [90] был выделен смешанный гомологический ряд с общей формулой $PbS \cdot (Sb, As)_{2-x}S_{4-1,5x}$, в который входят твиннит и геттардит. Между составами этих двух минералов имеется непрерывный переход; оба обладают аналогичными сверхструктурами. Помимо гомологического ряда твиннита автором предполагается существование еще одного ряда, включающего плейферит, лонэит и сорбинит.

Существует несколько медных сульфосолей, структуры которых относятся к псевдоизометрическим. Помимо $Cu-Zn$ -сульфосоли, новацкита, следует упомянуть также виттихенит и синнерит. Виттихенит Cu_3BiS_3 ромбический, $P2_12_12_1$, $a=7,723$, $b=10,395$, $c=6,716$ Å, $Z=4$. Его осевое отношение $2b/(a+c) = 1,44$ формально соответствует его умеренной планарности, но, как в случае минералов группы плагионита, этот параметр b следует поделить пополам, чтобы перейти к подъячейке. В этом случае получается исправленное осевое отношение $2c/(a+b') = 1,13$, удовлетворяющее $(I)^c$ -типу, несмотря на наличие в структуре бесконечных цепочек состава $BiCu_3S_3$, тянущихся вдоль [001]. Эти цепочки соединены связями длиной 2,255—2,348 Å с образованием непрерывных слоев, параллельных (010). Координация атомов меди близка к плоскотреугольной с углами $S-Cu-S$ около 110 и 132°. Атомы Bi также находятся в тройной координации с расстояниями $Bi-S$ 2,56—2,61 Å, углы $S-Bi-S$ имеют величины от 94 до 98°. Каждый атом серы окружен по тетраэдру 3Cu и 1Bi [296] (рис. 58).

В основе структуры зинерита $Cu_6As_4S_9$ лежит сфалеритоподобный атомный мотив. Она сложена двумя типами переплетающихся цепочек, составленных из пирамид AsS_3 . Цепочки одного типа состоят из трех, а другого — из пяти пирамид [329]. Минерал триклинный, $P1$, $a=9,064$, $b=9,830$, $c=9,078$ Å, $\alpha=90^\circ 00'$, $\beta=109^\circ 30'$, $\gamma=107^\circ 48'$, $Z=2$. Структура отчетливо псевдоизометрическая, типа $(I)^c$. Структура новацкита $Cu_6Zn_3As_4S_{12}$ также выводится из сфалеритовой путем искажения последней. Позиции атомов серы на тройных осях вакантны. Вакансии окружены четырьмя атомами As, каждый из которых находится в тригонально-пирамидальной координации с расстояниями $As-S$ от 2,24 до 2,27 Å. Эти расстояния соответствуют истинно ковалентным связям. Межатомные расстояния $Cu-S$ и $Zn-S$ лежат в пределах от 2,279 до 2,355 Å (см. также стр. 60). Изотопным новацкиту является минерал акташит $Cu_6Hg_3As_4S_{12}$ [395].

Другую группу псевдоизометрических минералов смешанного Cu-Pb-состава образуют бурнонит CuPbSbS_3 , зелигманнит CuPbAsS_3 и их висмутовый аналог соучекит CuPbBi(S, Se)_3 . Последний минерал служит хорошей иллюстрацией того факта, что висмутовые сульфосоли охотнее концентрируют в себе Se и Te, чем мышьяковые и сурьмяные. Соучекит был найден в кварц-карбонатных жилах в Олдричове близ Тахова в Западной Чехии в ассоциации с поубаитом $\text{PbBi}_2(\text{Se, Te, S})_4$ и членами ряда твердых растворов галенит — клаусталит. По-видимому,

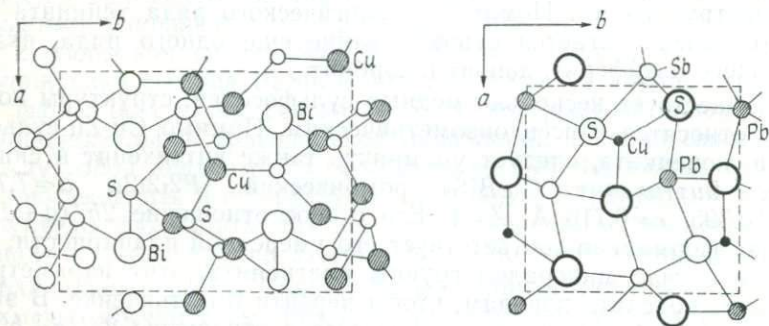


Рис. 58. Структуры виттихенита (слева) [297] и бурнонита (справа).

этот минерал изотипен с бурнонитом. Он относится к ромбической сингонии, $a=8,153$, $b=8,498$, $c=8,080$ Å, $Z=4$.

Предполагается, что между бурнонитом и зелигманнитом существует полный ряд твердых растворов, по крайней мере As может замещать Sb до атомного отношения $\text{As}/(\text{As}+\text{Sb})$, равного 0,54 [516]. Однако, как уже упоминалось выше, среди истинных сульфосолей подобный изоморфизм ограничен, или если он имеет место, то только в направлении $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, но опять-таки либо в известных пределах, либо в виде серии стехиометрических соединений. Бурнонит ромбический с пространственной группой $Pn2_1m$, $a=8,162$, $b=8,710$, $c=7,810$ Å, $Z=4$. По своей структуре он сходен с антимонитом и айкинитом; направления $[110]$ в бурноните соответствуют осям a и c антимонита. Те позиции, которые в антимоните занимают атомы Sb, в бурноните заполнены поочередно Pb и Sb (рис. 58). Удвоенное параметра c по сравнению с тем же параметром антимонита происходит вследствие вхождения дополнительных атомов свинца. Координация атомов меди по отношению к 4S почти тетраэдрическая. Тетраэдры, соединяясь общими вершинами, выстраиваются вдоль оси c . Атомы Sb находятся в своей обычной тройной координации; Pb занимают две позиции, одна из которых

обладает восьмерной координацией (если учитывать ближайшие и следующие за ними атомы S), а вторая — шестерной (5S+1S), причем полиэдр представляет собой деформированный октаэдр. Зелигманнит сходен по своей структуре с бурнонитом. В нем атомы Pb также занимают два неэквивалентных положения. Pb(1) окружен 4S с расстояниями от 2,91 до 2,99 Å и еще 2S, удаленными на 3,23 Å. Pb(2) связан с 5S, причем длины связей лежат в пределах от 2,89 до 3,00 Å. Межатомные расстояния Cu—S составляют 2,25—2,28 Å. Атомы As также занимают две различные позиции. Расстояния As(1)—S равны 2,1 Å (1S) и 2,36 Å (2S), а в случае As(2) составляют 2,37 Å (2S) и 2,77 Å (1S). Как бурнонит, так и зелигманнит образуют кристаллы типично псевдоизометрического габитуса, и в них проявлена слабая спайность по всем трем пинакоидам, подчеркивающая принадлежность структуры к псевдоизометрическому (I)^a-типу.

Формально производными от галенитовой являются структуры *валлисита* $PbTlCuAs_2S_5$ и его серебряного аналога *хатчита* $PbTlAgAs_2S_5$. Оба минерала триклинные, $P1$; параметры ячейки, соответствующие морфологии кристаллов валлисита, равны: $a''=9,21$, $b''=8,52$, $c''=7,98$ Å, $\alpha''=59^\circ59'$, $\beta''=62^\circ30'$, $\gamma''=69^\circ24'$, $Z=2$. Сокращенные ячейки этих двух минералов: $a=8,98$, $b=7,76$, $c=7,8$ Å, $\alpha=65^\circ33'$, $\beta=65^\circ30'$, $\gamma=73^\circ53'$ для валлисита и $a=9,22$, $b=7,84$, $c=8,06$ Å, $\alpha=66^\circ25'$, $\beta=65^\circ17'$, $\gamma=74^\circ54'$ для хатчита, в обоих случаях $Z=2$. Из-за присутствия связей As—S искажение исходной галенитовой структуры для обоих минералов велико. Характерным элементом структур являются сдвоенные цепочки состава $Cu_2As_4S_{10}$ и $Ag_2As_4S_{10}$, построенные из искаженных тетраэдров вокруг атомов металлов, и пирамид AsS_3 . Цепочки тянутся вдоль морфологической оси b'' (рис. 59). Пары тетраэдров, связанных общими ребрами, образуют группы M_2S_6 . Расстояния от атомов меди до трех ближайших атомов серы в валлисите составляют 2,22—2,41 Å; четвертая связь Cu—S длиной 2,80 Å почти совпадает с нормалью к плоскости треугольника. Такую же конфигурацию имеет окружение Ag в хатчите. Крупные атомы Pb и Tl располагаются в промежулке между сложными цепочками и занимают две независимые позиции. (Pb, Tl) (1) окружены 8S со средними расстояниями 3,08 Å для валлисита и 3,10 Å для хатчита. Окружение другой позиции (Tl, Pb) (2) весьма неправильное, только два атома серы расположены в ней ближе 3,3 Å; эта позиция преимущественно занята Tl [336]. Считают, что валлисит и хатчит представляют собой конечные члены полного изоморфного ряда, хотя большая часть известных составов ближе к хатчиту [238]. Оба минерала имеют довольно хорошую спайность, параллельную $\{001\}$ в валлисите и $\{011\}$ в хатчите, однако благодаря сложному пространст-

венному расположению связей и псевдоизометрической элементарной ячейке их правильнее относить к типу (I)^c.

Таллиевая сульфосоля чабурнит, найденная на месторождении Жа-Ру во Франции, имеет состав $Tl_8Pb_4Sb_{21}As_{19}S_{68}$. Она триклинная, $P1$, $a=16,320$, $b=42,636$, $c=8,543$ Å, $\alpha=83^\circ 59'$,

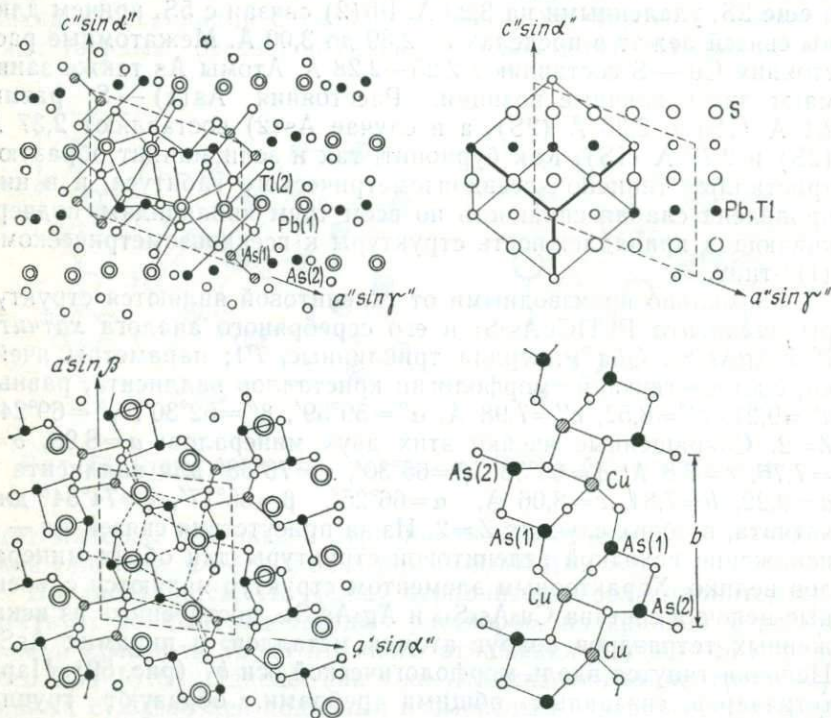


Рис. 59. Структура валлисита с показанными отдельно двойными цепочками и спроектированная вдоль [121] структура PbS . Видно сходство этих структур [484].

$\beta=89^\circ 04'$, $\gamma=83^\circ 12'$, призматическая по величине своего осевого отношения. Вероятно, однако, что эту сульфосоля можно отнести к псевдоизометрическому типу, сократив ячейки $a'=1/2a$, $b'=1/5b$, $c'=c$. Структура сложена двумя сетками атомов Tl и Pb на высотах $y \approx 0,3$ и $\sim 0,7$. Атомы Tl окружены 9S с расстояниями от 3,34 до 3,41 Å и образуют трехшапочную тригональную призму. Соединяясь основаниями, призмы составляют колонку, параллельную оси c . Pb -полиэдры представляют собой тоже тригональные призмы, но с одним, двумя или тремя дополнительными атомами S. Среднее расстояние $Pb-S$ в этих трех

случаях равно соответственно 3,03, 3,16 и 3,23 Å. Таким образом, Pb(1) имеет семерную координацию, Pb(2) и Pb(4) — восьмерную, а Pb(3) — девятимерную. Изолированные призмы Pb(1) соединяются вертикальными ребрами призм Tl(1) и Tl(3). Также островные призмы Pb(2) аналогичным образом связаны полиэдрами Tl(4) и Tl(2). Вторая сетка построена из изолированных Pb(3)-призм, соединенных полиэдрами Tl(5) и Tl(7), а также из одиночных призм Pb(4), связанных сходным образом полиэдрами Tl(6) и Tl(8). Различные независимые позиции Tl сходны между собой по координации. Атомы Sb и As располагаются в структуре на трех уровнях $y \approx 0,1$, $\sim 0,5$ и $\sim 0,9$. Пирамиды SbS_3 и AsS_3 конденсируются в две различные группировки, одна из которых имеет состав $Sb_2As_3S_9$, а вторая имеет форму цепочки, соединяющей три слоя, и более сложный состав $Sb_{19}As_{16}S_{59}$ [383]. Кристаллохимия Tl в сульфосолях (главным образом для минералов классического месторождения Бинна-таль на каменоломнях Ленгенбах в Швейцарии) хорошо разобрана в работе Новацкого и др. [395]. Координационное число Tl изменяется в широких пределах и может равняться 2 (хатчит, лорандит, врбаит, валлисит), 3 (эллсит), 5 (христит), 6 (дюфренуазит), 7 (хатчит, гутчинсонит, ратит I), 8 (хатчит, валлисит, парапьерротит), 9, 10 (врбаит) и 12 (галхаит).

Две другие сульфосоли, *маррит* $AgPbAsS_3$ и *фрейеслебенит* $AgPbSbS_3$, представляют собой сверхструктуры по отношению к PbS. Оба минерала моноклинные, $P2_1/a$; параметры решетки маррита: $a=7,270$, $b=12,632$, $c=5,985$ Å, $\beta=91^\circ 14'$, а фрейеслебенита: $a=7,518$, $b=12,809$, $c=5,940$ Å, $\beta=92^\circ 15'$, $Z=4$ в обоих случаях. Искажение галенитовой структуры во фрейеслебените слабее, чем в маррите. В структуре маррита все атомы, как и в PbS, находятся в октаэдрической координации, различие связано лишь с окружением атомов As, которое состоит из трех более близких атомов серы (2,26, 2,27, и 2,28 Å) и еще трех более далеких (3,29—3,78 Å). Три наиболее короткие связи располагаются почти под прямыми углами (от $97^\circ 18'$ до $99^\circ 18'$), что характерно для ковалентных связей атомов As. Пирамиды AsS_3 изолированы одна от другой. Атомы Pb находятся в окружении 6S с расстояниями от 2,80 до 3,26 Å. Как и в случае As, атомы Ag также имеют трех более близких соседей (2,47, 2,52 и 2,68 Å), лежащих почти в одной с ним плоскости; еще один атом удален на 2,91 Å и, наконец, еще два — на 3,40 и 3,45 Å. Четыре наиболее удаленных атома S окружают Ag по искаженному тетраэдру. Структуру можно представить как состоящую из Pb-As-пакетов, чередующихся вдоль [010] с атомами серебра, соединяющими соседние пакеты (рис. 60). В структуре фрейеслебенита имеются изолированные пирамиды SbS_3 с межатомными расстояниями Sb—S 2,431, 2,453 и 2,480 Å, атомы Pb

находятся в октаэдрической координации (2,806—3,7 Å). Атомы серебра окружены тремя копланарными S с расстояниями 2,522, 2,575 и 2,687 Å; четвертый атом серы расположен почти на нормали к плоскости треугольника с расстоянием Ag—S, равным 2,928 Å. Октаэдры PbS_6 соединяются в цепочки, которые в свою очередь связаны попарно в двойные цепочки, тянущиеся вдоль оси c , т. е. вдоль направления с минимальным периодом решетки [519, 267]. Структуры обоих минералов с формальной точки

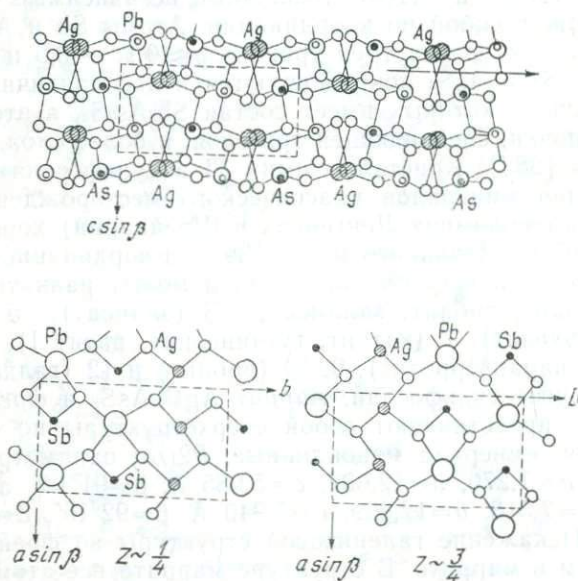


Рис. 60. Структуры маррита (вверху) [519] и фрейслебенита (внизу) [267].

зрения планарны и относится к P^b -типу, если оставить параметр b неизменным. Однако если этот параметр поделить пополам, то величина осевого отношения $2b'/(a+c)$, равная 0,95, приводит к истинному структурному типу.

Диафорит $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ представляет собой еще один член гомологического ряда серебро-свинцовых сульфосолей. Он обладает структурой, которую можно получить моноклинным искажением галенитового мотива [255]. Диафорит относится к пространственной группе $C2_1/a$ и имеет следующие параметры решетки: $a=15,849$, $b=17,914$, $c=5,901$ Å, $\beta=116^\circ 25'$, $Z=4$. Ребра элементарного параллелепипеда соответствуют $2a\sqrt{2}$, $4a\sqrt{2}$ и a ($=5,92$ Å) решетки PbS . Атомы металла располагаются в октаэдрических пустотах кубической плотнейшей упаковки атомов серы.

Еще три природные сульфосоли с изотопными формулами — *миаргирит* AgSbS_2 , *матильдит* (шапбахит) AgBiS_2 и *арамайонт* $\text{Ag}(\text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$ имеют структуры, в основе которых лежит искаженный мотив типа PbS . В противоположность другим лежит однотипным соединениям, которые обычно относятся к одной пространственной группе, низкотемпературные модификации трех рассматриваемых минералов имеют разную симметрию: C_s для миаргирита, $P3m1$ для матильдита и $P1$ для арамайонта. Высокотемпературные модификации всех трех минералов кубические и способны образовывать непрерывные ряды твердых растворов с PbS . Низкотемпературный миаргирит с параметрами решетки $a=12,86$, $b=4,41$, $c=13,22$ Å, $\beta=98^\circ38'$ формально принадлежит к A^b -типу, однако возможная псевдоячейка с $a'=1/2a$ и $c'=1/2c$ удовлетворяет условию псевдоизометричности и позволяет отнести минерал к $(I)^c$ -типу. Это согласуется с существованием псевдокубической триклинной высокотемпературной модификации с $a \approx b \approx 5,83$, $c=5,48$ Å, $\alpha=88^\circ58'$, $\beta=91^\circ02'$, $\gamma=88^\circ02'$, $Z=2$. Межатомные расстояния $\text{Sb}-\text{S}$ составляют 2,48—2,58 Å при тригонально-пирамидальной координации. Расстояния $\text{Ag}(1)-4\text{S}$ равны 2,44, 2,50, 2,58 и 2,72 Å, а $\text{Ag}(2)-3\text{S}$ 2,36, 2,47 и 2,89 Å. Координация атомов $\text{Ag}(2)$ переходная от тройной к двойной. Можно представить себе структуру в виде сеток, параллельных плоскостям (102) и состоящих из чередующихся атомов As , Sb и S (рис. 61).

Матильдит, как и миаргирит, относится к псевдоизометрическому $(I)^b$ -типу. Его низкотемпературная модификация принадлежит к ромбической сингонии и имеет параметры $a=3,926$, $b=4,054$, $c=5,673$ Å, $Z=4$, а высокотемпературная форма — псевдоизометрическая триклинная с $a \approx b \approx 5,643$, $c=5,673$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ00'$, $\gamma=88^\circ10'$, $Z=2$. Как и в случае миаргирита, в структуре матильдита Ag занимает две позиции, одна из которых характеризуется октаэдрической координацией (6S) со средним расстоянием $\text{Ag}-\text{S}=2,74$ Å, а другая находится в слегка искаженном октаэдрическом окружении при расстояниях до 3S, равном 2,75 Å, и еще до 3S—2,78 Å. Расстояния $\text{Bi}-\text{S}$ несколько длиннее и варьируют от 2,90 до 2,95 Å. Тесное структурное родство между матильдитом и галенитом часто проявляется в образованиях ими взаимных прорастаний. Были описаны подобные прорастания в образцах самородного висмута из рудника Ниписсинг, Кобальт, Онтарио, по результатам микроскопического анализа они казались гомогенными [205].

Низкотемпературный арамайонт имеет элементарную ячейку с параметрами $a=7,76$, $b=8,85$, $c=8,23$ Å, $\alpha=100^\circ11'$, $\beta=90^\circ43'$, $\gamma=103^\circ50'$, $Z=6$, а высокотемпературная псевдокубическая модификация — $a \approx b \approx 5,68$, $c=5,74$ Å, $\alpha=100^\circ23'$, $\beta=90^\circ00'$, $\gamma=94^\circ08'$, $Z=2$. Как и в случае миаргирита, структу-

ра арамайонита относится к типу (I)^c, но она весьма сходна со структурой матильдита. Как в той, так и в другой структуре имеются слои, состоящие из атомов полуметаллов и (или) металлов. Арамайонит обладает сверхструктурой по отношению к типу каменной соли с тенденцией к упорядочению Sb и Bi (рис. 61). В структуре можно выделить слои трех типов. Одни

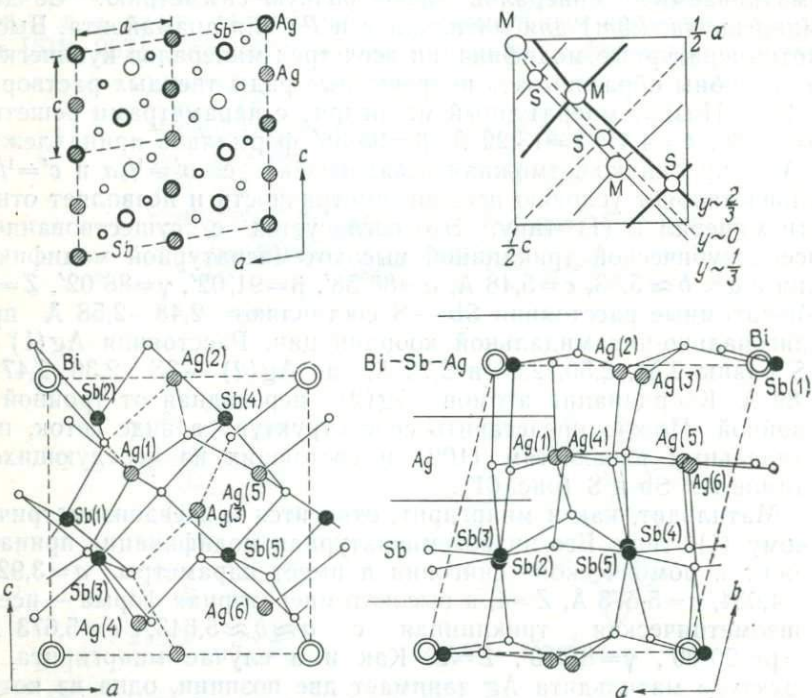


Рис. 61. Структуры мнгаррита (вверху слева) [295] и арамайонита (внизу) с его субструктурой типа каменной соли (вверху справа) [375].

из них, располагающиеся на уровнях $y \approx 2/3$, состоят из атомов Sb, однако с замещением Sb на Bi в соотношении приблизительно 1:1. Вторые, находящиеся на уровнях $1/3$, заполнены атомами Ag, и, наконец, третьи ($y \approx 0$) содержат смешанные атомы Ag+Sb+Bi. Координация атомов Sb либо тройная, либо шестерная. В структуре имеются пять различных позиций атомов Sb. Sb(1) находится в обычной пирамидальной координации с длинами связей от 2,48 до 2,62 Å. Sb(2) имеет три связи с длинами от 2,39 до 2,83 Å и три других с расстояниями 3,08 и 3,27 Å. Для Sb(3) расстояния до двух троек атомов S составляют 2,52—2,68 и 2,87—2,91 Å. Sb(4) на-

ходится в искаженном октаэдре, причем расстояния до 4 атомов S лежат в пределах от 2,49 до 2,83 Å, а до 2 других равны 2,97 и 3,13 Å. Sb(5) также имеет четыре ближайших атома S, но уже на расстояниях от 2,54 до 2,64 Å, а два следующих атома S удалены на 2,93 и 3,38 Å. Координация Bi, как и в случае Sb(3) и Sb(4), октаэдрическая, с тремя расстояниями в пределах 2,49—2,55 Å и еще тремя, равными 2,97, 3,05 и 3,46 Å. Атомы серебра занимают шесть неэквивалентных позиций. Расстояния от атома Ag(1) до 3S составляют 2,05, 2,11 и 2,54 Å, а еще до 2S — 2,70 Å. Ag(2) находится в тетраэдрической координации с четырьмя расстояниями, лежащими в пределах от 2,70 до 2,88 Å. Ag(3) имеет пирамидальную координацию с 2S на расстояниях 2,50 и 2,58 Å и одной длинной связью 2,80 Å. Атом Ag(4) окружен 3S с расстояниями 2,67—2,71 Å, а Ag(5) — также тремя атомами, но с длинами связей 2,44—2,63 Å. Расстояние от атома Ag(6) до 1S равно 2,38 Å, а еще до 2S — 3,03 и 3,04 Å [375]. Величины межатомных расстояний Ag—S в арамайоните перекрывают весь интервал известных длин связей для других сульфоселей серебра. Так же как в случае валлисита, арамайонит обладает заметной спайностью, параллельной (010), но общий характер расположения связей лучше соответствует псевдоизометрическому типу структуры.

Редкий мышьяковый аналог матильдита и миаргирита, найденный в каменоломнях Ленгенбах (Биннаталь), Швейцария, — *трехманнит* AgAsS_2 имеет иную симметрию: он ромбоэдрический, $R\bar{3}$, $a=8,62$ Å, $\alpha=108^\circ 17'$, $Z=6$, $a_h=13,98$, $c_h=9,12$ Å, $Z=18$. В основе структуры лежит галенитовый мотив с вакантными позициями металла и серы; ромбоэдрическая ячейка трехманнита получается небольшим сжатием ячейки галенита вдоль одной из тройных осей [338]. Атомы Ag окружены 3S на расстояниях 2,59, 2,60 и 2,64 Å, создающими почти плоскую треугольную координацию, четвертый атом серы отстоит на 2,735 Å, дополняя полнэдр вокруг Ag до неправильного тетраэдра. Среднее измеренное расстояние между As и 3S, равное 2,27 Å, соответствует обычному для ковалентной связи и тригонально-пирамидальной координации. Пирамиды соединены в тройные кольца с симметрией $3m$ (рис. 34). Трехманнит диморфен со смититом и по величине формального отношения $c_h/a_h=0,652$ является аксиальным. В то же время ромбоэдрическая ячейка хорошо согласуется с псевдоизометрическим (I)-типом структуры: c_h соответствует направлению [111] в структуре PbS, a_h — половине периода вдоль $[\bar{1}4\bar{3}]$ галенита и a_{rh} — половине периода вдоль $[01\bar{3}]$ PbS. Со структурной точки зрения хорошо объясняется отсутствие спайности и псевдоизометрический габитус кристаллов минерала.

К псевдоизометрическому типу относятся также две природные ромбоэдрические сульфосоли серебра — *прустит* Ag_3AsS_3 и *пираргирит* Ag_3SbS_3 , изоструктурные между собой. Оба минерала относятся к пространственной группе $R\bar{3}c$. Параметры решетки прустита: $a_{rh}=6,86 \text{ \AA}$, $\alpha=103^\circ 27'$, $Z=2$, $a_h=10,76$, $c_h=8,66 \text{ \AA}$, $Z=6$. Для пираргирита они равны: $a_{rh}=7,01 \text{ \AA}$, $\alpha=103^\circ 59'$, $Z=2$; $a_h=11,06$, $c_h=8,73 \text{ \AA}$, $Z=6$. Пирамиды AsS_3 в структуре прустита имеют расстояния $\text{As}—\text{S}$ 2,25 \AA , а пирамиды SbS_3 в пирар-

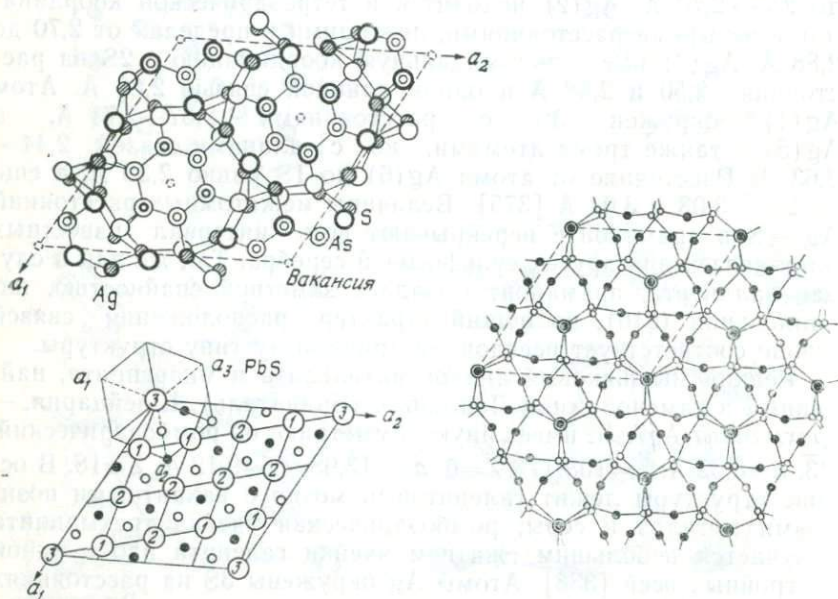


Рис. 62. Структуры трехманнита (слева внизу показана аналогия со структурой PbS) и прустита (справа).

гирите характеризуются расстояниями $\text{Sb}—\text{S}$ 2,45 \AA . Все пирамиды ориентированы вершинами в одну сторону, чем объясняется полярный характер обоих минералов и гемиморфная морфология их кристаллов. Атомы S и Ag располагаются по спирали вдоль оси c ; соседние спирали соединены пирамидами AsS_3 или соответственно SbS_3 (рис. 62). Расстояния $\text{Ag}—\text{S}$ равны 2,40 \AA . Псевдоизометрический тип структуры подтверждается отчетливой спайностью по ромбоэдру $\{10\bar{1}1\}$, наблюдающейся у обоих минералов. Сходной формулой и близкими параметрами решетки обладает триклинный минерал *эллисит* Tl_3AsS_3 : $a_h=9,57$, $c_h=6,99 \text{ \AA}$, $Z=3$. По структуре его сравнивают с карлинитом

Tl_2S (см. планарные сульфиды). Если в структуре последнего изъять один слой Tl из октаэдрических позиций и заменить его на атомы As , мы приходим к эллипситу, причем несколько сокращается период вдоль оси c [200]. Атомы Tl в эллипсите окружены $3S$ с образованием тригональной пирамиды (среднее расстояние $3,063 \text{ \AA}$) и еще $2S$, удаленными на $3,444 \text{ \AA}$. Пирамиды AsS_3 (расстояние $As-S$ равно $2,227 \text{ \AA}$) вместе с Tl -полиэдрами образуют трехмерный каркас [236].

Стефанит Ag_3SbS_4 — минерал ромбический, $Cmc2_1$, $a=7,837$, $b=12,467$, $c=8,538 \text{ \AA}$, $Z=4$. В основе его структуры лежит распределение атомов серы, близкое к плотнейшей гексагональной упаковке. Пирамиды SbS_3 изолированы между собой, расстояния $Sb-S$ лежат в пределах $2,47-2,48 \text{ \AA}$, что

согласуется с ковалентным характером связей. В структуре имеются три позиции атомов Ag . Атомы $Ag(1)$ находятся в плоско-треугольной координации с расстояниями $Ag-S$ от $2,51$ до $2,55 \text{ \AA}$. $Ag(2)$ и $Ag(3)$ с тремя ближайшими атомами серы (соответствующие расстояния $2,49$ и $2,75 \text{ \AA}$) образуют сильно уплотненные тригональные пирамиды; четвертый атом S , отстоящий от Ag на $3,00 \text{ \AA}$, дополняет полиэдр до неправильного тетраэдра (рис. 63). Расстояния $Ag-Ag$ соответствуют длинам металлических связей [428]. Атомы металла сосредоточены вдоль плоскостей (023) , в то время как атомы полуметаллов характеризуются псевдогексагональным расположением, чем и объясняется псевдогексагональный облик кристаллов стефанита [106]. Чередование слоев атомов металла и полуметалла, параллельных (010) , а также величина осевого отношения $2b/(a+c) = 1,532$ объясняют слабо проявленную планарность этого минерала и его несовершенную спайность вдоль (010) . Однако структуру правильнее было бы относить к псевдоизометриче-

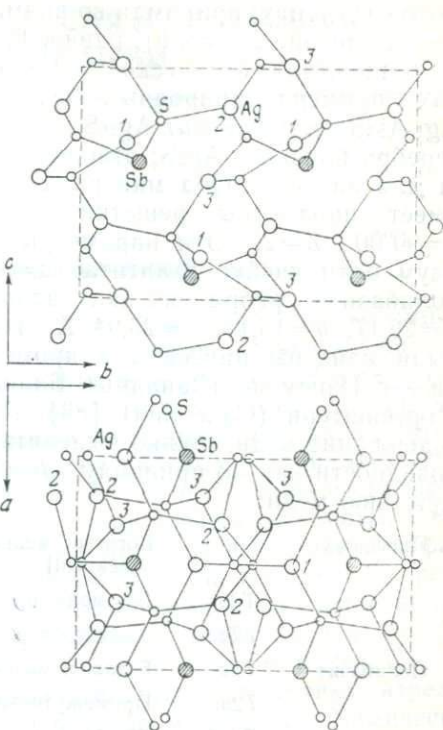


Рис. 63. Структура стефанита [428].

скому (I)^c-типу, принимая во внимание среднее по величине осевое отношение $2c/(a+b)$, равное 0,840.

С кристаллохимической точки зрения интересны два последних примера природных сульфосолей — минералы *пирсеит* $Ag_{16}As_2S_{11}$ и *полибазит* $Ag_{16}Sb_2S_{11}$. Эти минералы по содержанию серебра близки к Ag_2S ; отношение $Ag_2S : As_2S_3 (Sb_2S_3)$ составляет для них 8:1. Оба минерала псевдогексагональные. Пирсеит имеет параметры решетки: $a=12,66$, $b=7,29$, $c=11,90$ Å, $\beta=90^\circ 00'$, $Z=2$. Эти параметры соответствуют удвоенной по двум осям ячейке акантита ($a=4,23$, $b=6,91$, $c=7,87$ Å). Для полибазита ребра ячейки вдвое больше, чем у пирсеита: $a=26,17$, $b=15,11$, $c=23,94$ Å, $\beta=90^\circ 00'$, $Z=8$. В двух местах были найдены пирсеиты с промежуточными размерами ячейки — в Изремеце (Западные Балканы в Болгарии) и в Нойер-Моргенштерн (Саксония) [83]. Принимая также во внимание содержание меди, можно выделить следующие структурные разновидности как по принципу удвоения параметра, так и по присутствию меди:

Пирсеит	Tac	Богатый медью, единичная ячейка (распространенный)
	$T2ac$	Без меди, промежуточная ячейка
	$T2a2c$	Двойная ячейка (редкий)
Полибазит	Tac	Богатый медью, единичная ячейка (редкий)
	$T2ac$	Промежуточная ячейка
	$T2a2c$	Двойная ячейка (распространенный)

Таким образом, присутствие меди можно считать характерным для структур с единичной ячейкой, а когда меди содержится мало, ячейки, как правило, промежуточные и двойные. Для таких членов ряда следует исключить медь из формул минералов, в то время как состав членов ряда с единичной ячейкой следует записывать соответственно $Ag_{13-11}Cu_{3-5}As_2S_{11}$ и $Ag_{13-11}Cu_{3-5}Sb_2S_{11}$. Считается, что между мышьяковыми и сурьмяными членами ряда существует полная изоморфная смешимость. Однако отсутствие или незначительная примесь Sb в пирсеитах и более легкое замещение сурьмы мышьяком в полибазитах указывают на ограниченность подобных замещений, а также тенденцию (особенно у мышьяковых членов ряда) к упорядочению атомов обоих полуметаллов, как и в большинстве остальных природных сульфосолей. Эпитаксиальные срастания полибазита и стефанита свидетельствуют о некотором сходстве структурных мотивов этих двух наиболее богатых серебром минералов.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРИРОДНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Общие замечания

Отношение $H_2O : H_2S$ в природных флюидах — это, несомненно, один из наиболее важных факторов, влияющих на геохимическое фракционирование элементов, галогены (прежде всего Cl) и CO_2 также играют роль в этом процессе. Химическое сродство элементов, слагающих сульфидные минералы, проявляется прежде всего к сере и родственным с ней элементам (Se, Te), а также по отношению к As, Sb и Bi, причем эти шесть элементов ведут себя как главные анионные компоненты. Главные и наиболее распространенные металлы в составе сульфидных минералов представлены Pt-Pd-группой, Ni, Co и Fe, реже другими кристаллохимически родственными металлами (например, Mn, V, Cr), Mo, частично также W и Sn, Zn, Cu, Pb, Ag, Au, Hg и Tl. Такие элементы, как Cd, In, Ga, Ge, K, Na, Ca, Mg и т. д., присутствуют в незначительных количествах, изредка образуя самостоятельные сульфидные минералы. Химическое сродство этих металлов по отношению к полуметаллам и неметаллам весьма различно. Металлы платиновой группы проявляют довольно четко выраженное сродство к полуметаллам, особенно мышьяку, в меньшей степени по отношению к сурьме и висмуту и в еще меньшей — к неметаллам. Палладий, видимо, обычно теснее связан с теллуром, чем с серой, в то время как платина преимущественно соединяется с серой. Таким образом эти благородные металлы, по-видимому, характеризуются арсенофильной и частично также теллурофильной тенденцией. Отношение полуметаллов к неметаллам в соединениях металлов платиновой группы составляет приблизительно 2:1. Такие распространенные металлы, как Ni, Co и Fe, соединяются, однако, большей частью с серой и в меньшей степени с мышьяком и селеном и другими полуметаллами и неметаллами, принимающими участие лишь в небольшом числе минералов. Отношение полуметаллов к неметаллам в этом случае обратное по сравнению с соединениями платиновой группы, а именно 1:2, а их геохимическая тенденция, таким образом, скорее преимущественно сульфофильная (тиофильная), чем арсенофильная и тем

более селенофильная. Все другие металлы определенно сульфобильные; медь, серебро и золото, а также ртуть имеют четко выраженную тенденцию проявлять сродство к теллуру или почти исключительно теллуروفильные. Отношение полуметаллов к неметаллам составляет для них около 1 : 10. Лишь некоторые металлы в составе сульфидов обладают четко выраженной оксифильной тенденцией (Sn, W, Mn и т. д.), но в случае противо-

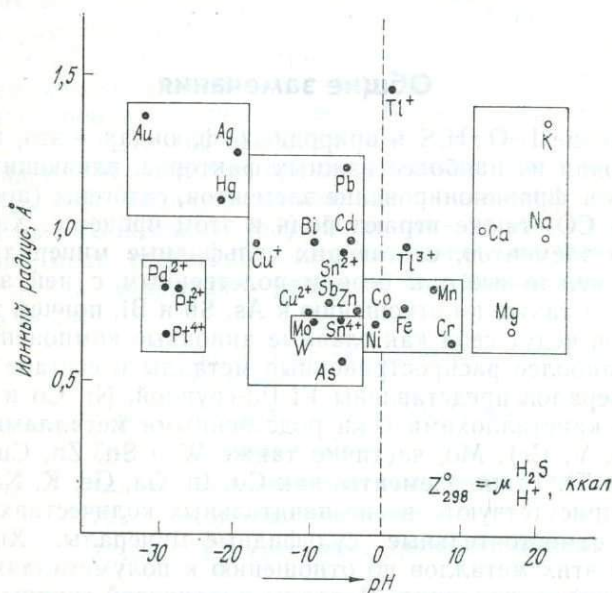


Рис. 64. Распределение главных металлов, входящих в состав сульфидов, в зависимости от размеров ионов и химического сродства.

борствующего влияния серы и родственных ей элементов они проявляют общую сульфобильную тенденцию.

Эти тенденции химического сродства различных металлов, входящих в состав сульфидных минералов, могут быть использованы как индикаторы различий между геохимически и кристаллохимически близкими элементами для первого большого подразделения в пределах столь разнообразного класса минералов. На рис. 64 показана группировка большей части металлов, слагающих сульфидные минералы, в соответствии с размером их ионов и химическим сродством $\Delta Z = -\mu_{H^+H_2S}$ ккал, обозначающим стабильность простых ионов соответствующих металлов в сероводородных растворах, вычисленную для нормальных условий для их простых сульфидов (последнее по Маракушеву [77]). Существует пять главных довольно четко огра-

нических полей металлов, включающих Pt — Pd, Ni — Co — Fe, Mo — W — Sn, Zп — Cu — Pb и Ag — Au — Hg. Дополнительное поле щелочных и щелочноземельных металлов включает исключительно редкие сульфиды этих металлов. Положительный знак по абсциссе обозначает отсутствие, а отрицательный — наличие химического сродства. Значение величины рН для разделения соответствующих сульфидов на рисунке показано направлением стрелки.

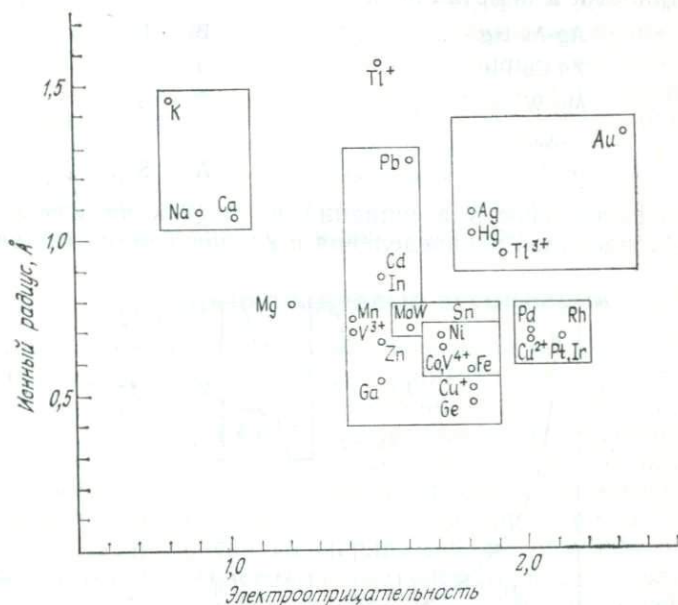


Рис. 65. Распределение главных металлов, входящих в состав сульфидов, в зависимости от размеров ионов и электроотрицательности.

Аналогичная диаграмма, основанная на размерах ионов и электроотрицательности соответствующих металлов, представляет по-новому расположение тех же полей металлов. Эти две величины, использованные в качестве координат, являются одновременно логической основой объяснения изоморфного замещения этих металлов в структурах соответствующих минералов (рис. 65). Двухвалентная медь на этой диаграмме попадает в поле платиновых металлов, что не противоречит общей дифференциации «триадных» полей, поскольку медь часто ассоциируется с платиновыми металлами в их природных находениях. Обе диаграммы, а также нахождение в природе дают достаточное основание для выделения сходных ассоциаций в качестве

соответствующих подразделений в классе сульфидных минералов, как это сделано в предлагаемой классификации, приведенной в конце данной монографии.

С учетом упомянутых выше диаграмм, а также кристаллохимических особенностей и геохимического распределения элементов, входящих в состав сульфидных минералов в широком смысле этого слова, могут быть выделены следующие наиболее важные ассоциации или семейства металлов с их сателлитными полуметаллами и неметаллами:

Ag-Au-Hg	Bi — Te
Zn-Cu-Pb	
Mo-W-Sn	Sb — Se
Ni-Co-Fe	
Pt-Pd	As — S

Последовательность ассоциаций по вертикали сопоставима с общей тенденцией распределения и концентрации этих элемен-

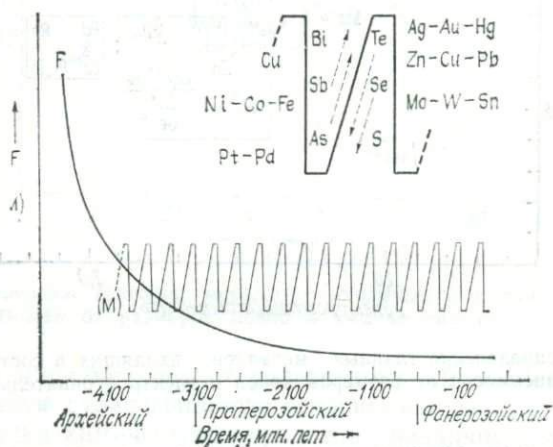


Рис. 66. Циклы развития земной коры и мобилизации сульфидообразующих элементов. *F* — фракционирование, *(M)* — мобилизация [305].

тов в верхней мантии и нижней («базальтовой») и верхней («гранитной») коре. Геохимическая тенденция металлов изменяется от арсенофильной (частично также халькофильной и сидерофильной) для Pt-Pd-ассоциаций до сульфофильной и теллуροфильной (частично также сидерофильной) для Ag-Au-Hg-ассоциаций. Кристаллохимические свойства металлов, полуметаллов и неметаллов изменяются аналогичным образом с перво-

В своих природных проявлениях сульфидные минералы также образуют ассоциации, что можно видеть на многочисленных рудных месторождениях с отчетливой зональностью, на таких, как Фрейберг в Саксонии, Корнуолл в Англии, Бингем в США, Банска-Штьявница в Чехословакии, Бая-Маре в Румынии, месторождения вокруг гранодиорита Боранья в Югославии, рудник Асио в Японии и т. д. Эти ассоциации прослеживаются также в больших циклах развития коры (рис. 66) [305]. Зональное распределение сульфидных парагенезисов может быть либо нормальным, либо обратным, обычны также повторения парагенезисов, но общая направленность ассоциаций, как указывалось выше, по-видимому, подтверждается полевыми наблюдениями, лабораторными исследованиями и теоретическими соображениями. Ниже кратко обсуждаются ассоциации минералов соответствующих «триад» металлов с рассмотрением их парагенетического поведения, исходя из фазовых диаграмм и наблюдений на специально подобранных минеральных месторождениях.

Платино-палладиевые ассоциации

Хотя, несомненно, существуют низкотемпературные Pt-Pd-ассоциации, первичные платиновые минералы представляют собой высокотемпературные образования, что определяется их нахождением в ультраосновных и основных изверженных породах. Классические платиновые месторождения Бушвелдского изверженного комплекса в Южной Африке, которые считаются самыми богатыми на Земле по концентрации платиноидов, и Садбери в Онтарио, Канада, наряду с многочисленными другими известными находениями платиноидов предоставляют достаточно данных для реконструкции происхождения и некоторых парагенетических особенностей платиновых минералов. Легкие Ru-Rh-Pd-триады и тяжелые Os-Ir-Pt-триады концентрируются в ультраосновных и основных расплавах преимущественно в виде комплексных ионов с полуметаллами или неметаллами, возможно, также путем вхождения в решетки других сульфидных или, может быть, и несульфидных минералов. Тяжелые платиноиды, особенно платина, проявляют более сидерофильную тенденцию и, видимо, концентрируются в более богатых железом дифференциатах, т. е. следуют так называемому Бушвелдскому тренду концентрации, в то время как легкие платиноиды, особенно палладий, явно халькофильные, обогащение ими происходит в поздних, богатых медью более кислых дифференциатах по тренду, известному как тренд концентрации Садбери [189].

В тройной системе Pt — Pd — S известны высокотемпературные фазы при 1000 °C и 800 °C, позволяющие проследить парагенетические соотношения некоторых довольно обычных платино-

вых минералов, таких, как куперит, брэггит и висоцит [174]. При этих температурах появляются лишь четыре фазы, одна из них представлена непрерывным Pt-Pd-твердым раствором, две другие соответствуют купериту и брэггиту с довольно широкими интервалами твердых растворов, но с определенным разрывом между куперитом и брэггитом и полем ликвидуса вдоль конноды Pd-PdS (рис. 67). Фаза состава PdS появляется около 912 °С, образуя при 800 °С твердый раствор с фазой состава

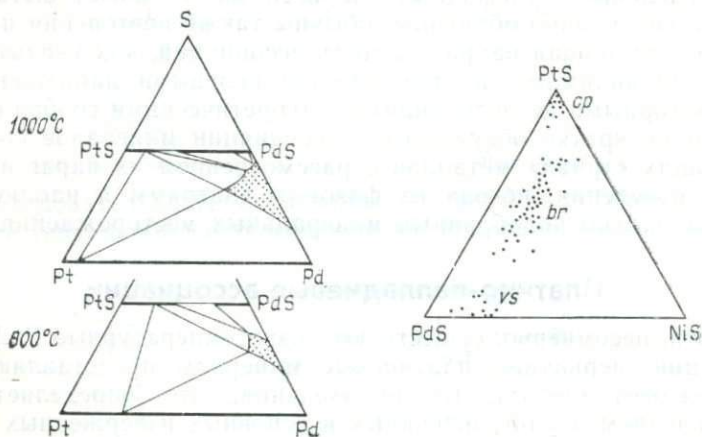


Рис. 67. Фазовые соотношения в системе Pt—Pd—S и диапазон составов брэггита; *cp* — куперит, *br* — брэггит, *vs* — висоцит [174].

(Pd_{0,76}Pt_{0,24})S. Анализы природных куперита, брэггита и висоцита, формула которого представляется как (Pd, Ni)S, показывают неизменное содержание приблизительно 10 мол. % Ni в висоците и брэггите, в то время как состав куперита лишен Ni и близок к идеальной формуле. Никель, однако, не рассматривается как неизбежный элемент в первых двух минералах. На рис. 67 виден четкий разрыв между точками состава брэггита и висоцита, несмотря на одинаковую пространственную группу $R4_2/m$ у обоих минералов. Объяснение такого разрыва в потенциально непрерывных сериях объясняется температурным фактором — брэггит образуется при высоких, а висоцит при субмагматических температурах, когда образующаяся фаза во все возрастающей степени обогащается палладием. Таким образом, брэггит и висоцит представляют собой вариации состава одной и той же фазы [174]. Из фазовой диаграммы вытекает, что куперит и брэггит могут быть обнаружены как сосуществующие минералы (например, в комплексе Стиллуотер), а высокотемпературные и низкотемпературные генерации брэггита и висоцита

кита также могут находиться в парагенезисе. Сплавы платиноидов, в основном изоферроплатина, часто сосуществуют с этими минералами.

Стратиформный докембрийский комплекс Стиллиутер на юго-западе Монтаны — весьма показательный пример ассоциаций платиноидов с различными анионными компонентами. По-

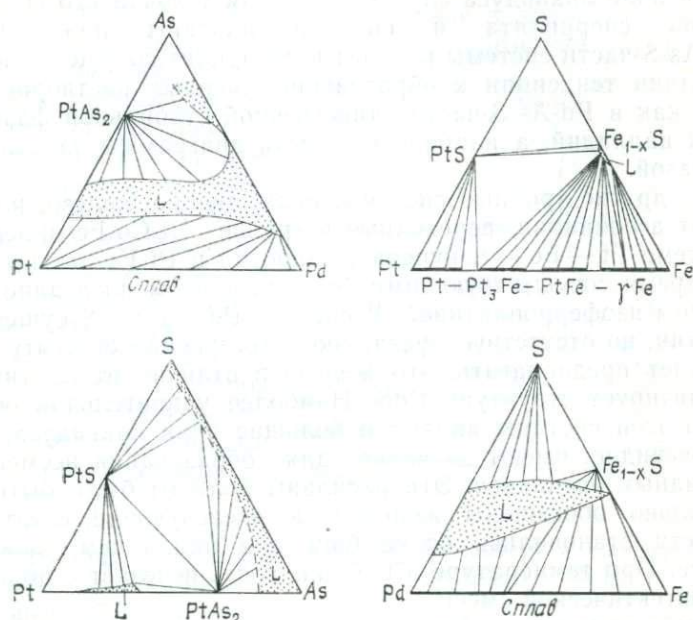


Рис. 68. Фазовые соотношения в системах Pt—Pd—As, Pt—Fe—S и Pt—As—S [450].

мимо минералов, относящихся к системе Pt—Pd—S (куперит, бреггит и висоцкит), здесь обнаружены также минералы, обогащенные теллуrom (монцент, котульскит, меренскиит), мышьяком (сперрилит) и сурьмой (стибиопалладинит), наряду с природными сплавами, такими, как платинистый родий, родистая платина, платина, платина-железо и палладистое золото, подчеркивающими общность и условия нахождения этих минералов [170]. Эта тенденция заметно прослеживается в большинстве платиновых месторождений, где помимо сульфидов встречаются также арсениды и теллуриды. Это двойное средство платиновых металлов к мышьяку и теллуру довольно широко исследовалось экспериментально, и результаты этого изучения привлекались для освещения соответствующих природных ассоциаций.

ций. Полезным в этом отношении является обзор по фазовым соотношениям в тройной части системы Pt — Pd — Fe — As — S (рис. 68), представленный Скиннером и др. [450]. В системе Pt — Pd — As при высокой температуре (1000°C) устойчивыми являются лишь Pt-Pd-сплавы и сперриллит, которые не сосуществуют в этих условиях. Эвтектики регистрируются между сперриллитом и платиной при 597°C и между PtAs₂ и PdAs₂ при 610°C, причем поле ликвидуса служит барьером устойчивого сосуществования сперриллита и сплавов платины ниже 610°C. В Pt-As-S-части системы куперит и сперриллит сосуществуют при отсутствии тенденции к образованию твердых растворов, в то время как в Pd-As-S-части единственной стабильной фазой является палладий, а наибольшая часть диаграммы занята жидкой фазой.

Две другие тройные системы, включающие железо, иллюстрируют ассоциации, переходные к группе Ni-Co-Fe-минералов. В системе Pt — Fe — S куперит, пирротин и Pt-Fe-сплавы являются тремя сосуществующими фазами, причем последние представлены изоферроплатиной. В системе Pd — Fe — S существует пирротин, но отсутствует фаза, соответствующая брэггиту, а это позволяет предполагать, что железо в отличие от платины не стабилизирует структуру PdS. Наиболее удивительной особенностью этой системы являются большие поля ликвидуса, которые, очевидно, имеют значение для образования несмесимых сульфидных расплавов. Эти расплавы должны были быть первоначально обогащены железом, а последующие остаточные жидкости становились более богатыми палладием, завершая процесс. При температуре 570°C жидкость исчезает с образованием эвтектической смеси.

Общая тенденция обогащения остаточного сульфидного расплава палладием наряду с такими элементами, как Te, Bi, Sb, Sn, Cu и Ni, четко проявляется в ассоциациях, наблюдаемых почти во всех месторождениях палладийсодержащих минералов, что подчеркивает теллурофильную тенденцию палладия. В минералах, содержащих платину, проявляется арсенофильная тенденция платины, как это можно видеть в ассоциациях рудника Дрикоп в Южной Африке и по смесимости встречающихся там сульфоарсенидов (рис. 69). В ассоциациях преобладают самородная платина, арсениды, антимониды и сульфоарсениды, они включают сперриллит, геверсит, холлингуртит, ирарсит, стибнопалладинит, куперит, лаурит, штумпфлит, брэггит, самородный осмий, иридосмин и осмирид [487]. В том же руднике Дрикоп геверсит PtSb₂ рассматривается как самый ранний из Pt-Sb-минералов [456]. Наблюдавшиеся сложные зональные кристаллы с ирарситовыми ядрами и холлингуртитовыми каймами указывают, видимо, на логически предпочтительный порядок кристал-

лизации: более ранние с тяжелыми платиновыми металлами (Pt, Ir, Os), более поздние — с легкими. Встречаются, однако, зональные кристаллы с обратной тенденцией (рудник Дрикоп, Южная Африка) — ядро с высоким содержанием родиевого члена (холлингуортит), а каймы обогащены иридием и платиной [457]. Платарсит, кристаллохимически относящийся к пиритоподобному $PtAs_2$, но близкий к синтетическому $PtAsS$, обнаружен в руднике Онвервайт в Трансваале в ассоциации со сперилитом, Pt-Fe-сплавом, генкинитом и хромитом [176]. Устойчивая первичная магматическая зональность осмиридиевых сплавов с содержанием иридия, увеличивающимся, а осмия уменьшающимся к периферическим частям зерен, установлена в платиновых месторождениях Витватерсранда и трактуется как тенденция, которая может иметь значение для последовательного разделения платиновых металлов и вообще их соединений [426].

В системе Pd — As — Sb много фаз находится при высоких температурах (выше $700^\circ C$) вдоль соединительной линии Pd — As, среди них стиллуотерит, неназванный Pd_5As_2 , аналогичный стибиопалладиниту, и паладоарсенид. Вдоль ребра Pd — Sb установлен стибиопалладинит, близ которого находятся фазы с составом, изменяющимся до Pd_3Sb . При этих температурах мертиит I, мертиит II, изомертиит, винцентит и арсенопалладинит образуют тройные соединения [168]. Псевдобинарные системы Pd_2Sn , Pd_2As , Pd_2Sb и подобные им изучались Евстигнеевой и Генкиным [54], были установлены парагенетические связи, согласующиеся с природными ассоциациями и последовательностью кристаллизации.

Типичные арсенидные парагенезисы, включающие рутенарсенит, иридарсенит, ирарсит совместно с кубической железосодержащей платиной и лауритом, были описаны в Папуа — Новой Гвинее [251]. К такому же типу, очевидно, принадлежит парагенезис никелевого месторождения Хитура, Финляндия, в котором наблюдается зональное расположение иридарсенит (ядро) — ирарсит — холлингуортит — никелистый кобальтин

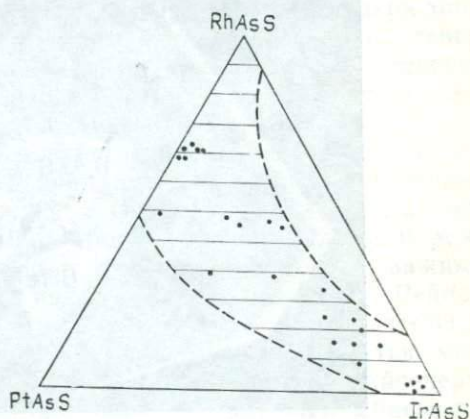


Рис. 69. Смешимость в системе $PtAsS$ — $RhAsS$ — $IrAsS$ [487].

(внешняя кайма) (рис. 70). Сам сложный кристалл заключен в пирротине [243]. Интересно отметить, что верлит также наблюдается в ядре сложного кристалла. Главный платиновый минерал в этом месторождении сперрилит и некоторое количество майченерита и палладийсодержащего ирарсита ассоциируются с тремя основными парагенезисами: пирротин-пентландитовым (\pm халькопирит), более поздним макинавит-валлернит-пентлан-

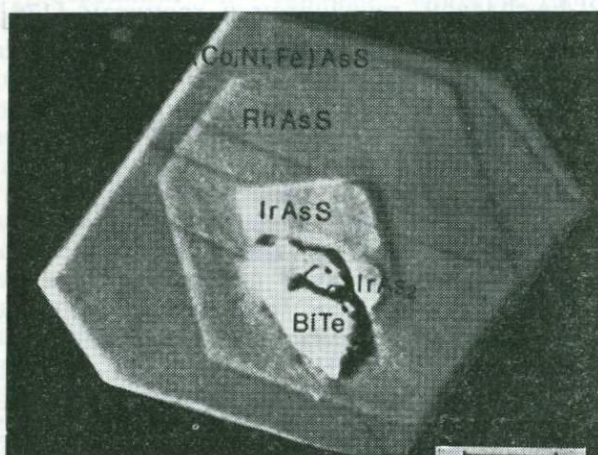


Рис. 70. Микрофотография электронного сканирования зонального кристалла иридарсенит-ирарсит-холлингуортит-никелистого кобальтина в пирротине; ядро сложено верлитом. Хитура, Финляндия [243].

дит-кубанит-троилитовым и, наконец, халькопирит-кубанит (в виде пластинок распада в халькопирите)-пирротин-пентландитовым парагенезисом. Это месторождение является хорошим примером тесного сочетания Pt-Pd- и Ni-Fe-ассоциаций. Обогащенные сперрилитом ассоциации включают моноклинный пирротин, редкий в этом месторождении, затем пентландит, халькопирит, магнетит, ильменит, хромит, макинавит, графит, валлериит, кубанит и молибденит. Хотя некоторые палладиевые минералы встречаются совместно со сперрилитом, ассоциации с преобладающими палладиевыми минералами довольно редки. Они состоят почти исключительно из пирротина, пентландита и халькопирита. Иногда присутствуют герсдорфит, маухерит, никелин, верлит, мелонит, гессит, самородный висмут, золото и другие минералы [243].

Ассоциации арсенидов платиновых металлов хорошо представлены также в докембрийских платиновых месторождениях Витватерсранда с высокой концентрацией (Ir, Os, Ru)-сплавов

[227]. Парагенетическая последовательность начинается там с изоферроплатины, содержание железа в которой уменьшается при кристаллизации (Os, Ir, Ru)-сплавов, за которыми следуют сперрилит, рутиноарсенит и иридарсенит, затем холлингуортит (последний, видимо, является главным родийсодержащим минералом в Витватерсранде) и некоторое количество ирарсита, осарсита и эрликманита в виде продуктов изменения за счет (Ir, Os, Ru)-сплавов. Поздние вторичные минералы представлены также редкими антимонидами палладия (садбернит и стибнопалладинит), в то время как теллур- и висмутсодержащие платиновые минералы, так же как майченерит, мончеит, геверсит и лаурит совместно с (Pt, Rh, Ru)-сплавами, предшествуют образованию арсенидов и сульфоарсенидов, встречаясь в виде включений в изоферроплатине.

Временное, а также пространственное разделение платиновых минералов может быть проиллюстрировано ассоциациями медно-никелевых месторождений Садбери, где руды участков Саут-Рейндж и Никел-Оффсет обогащены арсенидами и реже антимонидами, причем сперрилит является наиболее важным минералом, в то время как руды шахты Норт-Рейндж обычно лишены арсенидов и антимонидов, но преимущественно обогащены теллуридами и висмутидами (большой частью мончеитом и инсизваитом, совместно с нигглиитом). Майченерит является наиболее распространенным палладиевым минералом и отражает различия в геохимической обстановке: в месторождении Саут-Рейндж он содержит сурьму, но лишен платины и, наоборот, лишен сурьмы, но платину содержит в месторождении Норт-Рейндж [169]. Хотя предполагается, что происхождение изверженного комплекса Садбери связано с астроблемой или вулканической кальдерой, его особенности сходны с особенностями других дифференцированных расслоенных интрузий, причем сульфидная руда рассматривается как внедрявшаяся одновременно с мафическим субслоем норитовых и габбровых пород. Платиновые минералы, как правило, включены в другие неплатиновые минералы, особенно в халькопирит, пентландит и пирротин, составляющие основную массу руд и показывающие более позднее формирование Ni-Co-Fe-ассоциаций. Существует, видимо, общее мнение, что сульфиды Садбери имеют магматическое происхождение, кристаллизуются из сульфидной жидкости, отделившейся от мафических и ультрамафических силикатных расплавов в виде несмесимой фазы, распавшейся, вероятно, на две фракции — богатую медью и богатую железом и никелем, причем в первой, видимо, концентрируется большая часть платиновых металлов.

Хотя не всегда выявляются четкие парагенетические соотношения, по данным изучения экспериментальных систем и по па-

блюдениям в других платиновых месторождениях, кажется логичным предположить, что отделение палладия и платины совместно с теллуром, висмутом и сурьмой должно происходить в богатой медью жидкости, обуславливая большое разнообразие теллуридов, теллуrowисмутидов и висмутидов, а также антимоноидов. Исходя из того, что сперриллит в Садбери и в некоторых других месторождениях образовался до главной массы Ni-Co-Fe-сульфидов, можно предположить следующую общую «нормальную» последовательность кристаллизации платиновых

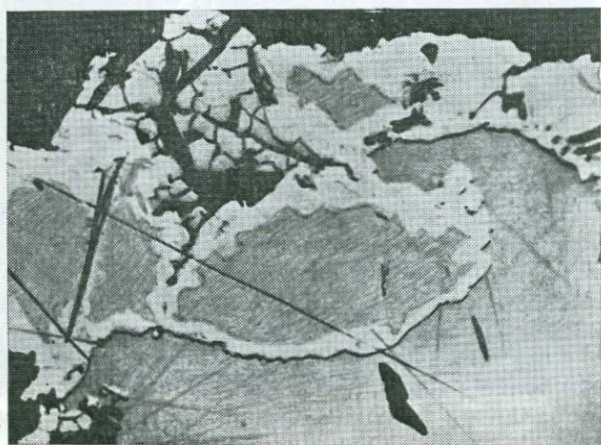


Рис. 71. Стибиопалладинит, окаймленный сперрилитом. Потгитерсрюс, Трансвааль [13]. Ув. 570.

минералов в соответствии с анионными составляющими: арсениды → сульфоарсениды → сульфиды → теллуриды → теллуrowисмутиды → висмутиды (антимониды?), причем платина и родственные с ней тяжелые платиноиды связаны с ранними минералами, а палладий и легкие платиноиды — с поздними.

Можно ожидать повторения этой последовательности или отклонения от нее, они легко объясняются вариациями в концентрации соответствующих компонентов (рис. 71). Это имеет место, по-видимому, в случае сперрилита из Талнахских месторождений в районе Норильска, СССР, корродирующего другие минералы Pt и Pd, образующего идиоморфные кристаллы благодаря своей большой кристаллизационной способности и в связи с этим относимого к наиболее поздним минералам [112]. Талнахские руды весьма сходны с рудами месторождения шахты Норт-Рейндж в Садбери. Самыми ранними минералами в Талнахских месторождениях являются (Pt, Pd)-твердые растворы с

некоторым количеством олова и свинца, за которыми следуют арсениды и палладиевые минералы. Общий парагенезис Норильских месторождений соответствует, однако, описанной выше тенденции, хотя, как отмечалось Генкиным [39], трудно установить определенную последовательность кристаллизации платиновых минералов, образующихся, очевидно, после неплатиновых сульфидов. Обобщенно геохимическая последовательность платиноидов Норильска может быть представлена в виде $(\text{Rh}, \text{Pt})\text{AsS} \rightarrow \text{PtAs}_2 \rightarrow (\text{Pd}, \text{Pt})_3\text{As} \rightarrow \text{PtS}$, причем такие сложные кристаллические агрегаты заключены в халькопирите [39, 60].

Сульфиды и арсениды платиноидов склонны образовываться совместно с сульфидами Ni-Co-Fe или несколько раньше их, но до сульфидов меди, тогда как висмутотеллуриды палладия и платины относятся к поздней кристаллизации, как это показали Кингстон [289] и Кингстон и Эль-Досуки [290] для Рифа Меренского на платиновом руднике Рюстенбург в Западном Бушвелде. Там снова отчетливо проявляется тенденция к идиоморфной кристаллизации «твердых», но хрупких платиновых минералов. Образующиеся в них трещинки заполняются халькопиритом и в меньшей степени «мягкими» платиновыми минералами. Идиоморфными являются главным образом брэггит, куперит, лаурит и реже сперрилит, часто находящиеся в сростании [507]. В платиновом руднике Импала, в том же Рифе Меренского, главные сульфиды — пирротин и пентландит, сопровождаемые халькопиритом и пиритом, включают минералы платиновой группы, главными представителями которых являются куперит, лаурит, мончеит и брэггит. Pt-Fe-сплавы и куперит образуются здесь при температуре около 1000 °С, тогда как висмутиды, теллуриды и арсениды платиновых металлов кристаллизовались при ремобилизации и переотложении металлов платиновой группы более поздними гидротермальными флюидами при более низких температурах [368].

По-видимому, теллур, даже если он присутствует в небольших количествах, способен скорее образовывать самостоятельные минералы, нежели входить в твердые растворы. Поля устойчивости меренскита и майченерита установлены выше 450 °С и ниже 490 °С [261]. Майченерит образует узкое поле твердого раствора с составом, изменяющимся от $\text{Pd}_{0,99}\text{Bi}_{0,79}\text{Te}_{1,22}$ до $\text{Pd}_{0,95}\text{Bi}_{1,11}\text{Te}_{0,94}$, инконгруэнтно плавящегося от 489 ± 3 °С до 501 ± 3 °С с образованием котульскита и Pd-Bi-Te-жидкости (рис. 72). Меренскит имеет более широкое поле твердых растворов с составом от PdTe_2 до $\text{Pd}_{1,05}\text{Te}_{1,34}\text{Bi}_{0,61}$; полный ряд твердых растворов существует между меренскитом и котульскитом при температуре от 575 ± 10 °С до 710 ± 10 °С. Чистый PdTe_2 плавится при 740 °С. Сростания меренскита и котульскита, таким образом, могут быть использованы как геотермо-

метрический индикатор. Два других теллурида палладия, кейтконит и теллурупалладинит, с составом, промежуточным между котульскимитом и палладием, были найдены совместно в комплексе Стиллуотер, Монтана [175].

Для образования палладсита с его уникальным составом необходима, очевидно, концентрация элементов и особое геологическое положение. В месторождении Итабира, Минас-Жерайс, Бразилия, он обнаружен совместно с более редкими атенейтом, арсенопалладинитом и изомертинитом в остаточных концентратах месторождений золота [198].

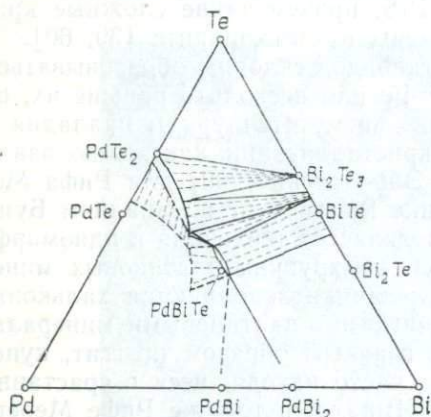


Рис. 72. Фазовые соотношения в системе Pd — Bi — Te [261].

твердый раствор $NiTe_2$ (мелонит) — $PdTe_2$ (меренскиит). Садберинит $PdSb$ и никелин $NiAs$ изоструктурны, что объясняет высокое содержание в садберините никеля (до 10 вес. %), замещающего палладий [169].

Сильная тенденция пентландита к обогащению палладием наблюдается в никелевых сульфидных месторождениях Западной Австралии, где иридий совместно с осмием и рутением проявляет склонность к вхождению в ранние сульфиды, а палладий совместно с золотом остается в остаточных сульфидных расплавах. Вертикальная зональность с $Pd-Au$ в верхней и иридием в нижней части выявляется в главном никелевом месторождении Камбалда [284]. Когда в ассоциации с платиновыми металлами встречаются металлы, обладающие сродством к ним, например Sn , Hg , Sb и другие, и когда платиновые металлы находятся в избытке, возникают обычно сложные соединения. Эпитаксиальные и топотаксиальные явления могут также иметь значение при распределении и переносе платиновых металлов, особенно когда последние связаны с сульфидами $Ni-Co-Fe$ -ассоциации. Кристаллохимическое сходство обеих ассоциаций наиболее хорошо

Платиновые минералы тесно связаны с минералами $Ni-Co-Fe$, как это показывают необычные, но чаще всего незначительные количества платиновых металлов в составе последних, возможно, в виде «коллоидального» твердого раствора [507]. Кристаллохимическое сходство облегчает замещение, что можно видеть на примере палладий-висмутового мелонита из Садбери, этим определяется и вероятный

выражено в сульфоарсенидах никеля, кобальта и железа и таких сульфоарсенидах, как $RhAsS$ (холлингуортит), $IrAsS$ (ирарсит), $OsAsS$ (осарсит) и $PtAsS$ (платарсит), что можно видеть по их взаимным сростаниям. Показано [285], что иридий и палладий могут быть использованы для выявления различий между никелевыми рудными месторождениями различного происхождения, а именно магматическими, вулкано-экспляционными, гидротермально-метасоматическими и метаморфическими. Подобные исследования были проверены на никелевых сульфидных месторождениях Западной Австралии путем определения методом нейтронной активации содержания иридия, палладия, золота и иридия и отношений $Pd:Ir$ и $Ir:Ni$ в образцах из месторождений различного происхождения. Авторы пришли к выводу, что никель, золото и палладий могут переноситься в водных растворах, а иридий не может. Поэтому относительное обилие иридия может служить показателем магматических сульфидов.

Определенное звено в медных парагенезисах представляет собой даоманит ($PtCuAsS_2$), обнаруженный в платиноносной борнит-халькопиритовой руде в пироксенитах в ассоциации с карролитом, сперрилитом, куперитом, монченитом, дайингитом и другими минералами [522]. Хотя палладий мигрирует совместно с медью и железом, он, подобно остальным платиновым металлам, проявляет общее сродство к никелевым минералам. Это прежде всего имеет место в отношении осмия, рутения и иридия, показывающих сходное геохимическое поведение и склонных к ассоциации с арсенидами и сульфоарсенидами никеля, кобальта и железа. Омейит $OsAs_2$, редкий минерал платиновой ассоциации, встречается в типичном парагенезисе с садбернитом, сурьмянистым майченеритом, тестибиопалладитом, гексатестибиопаникелитом, сперрилитом и котульскитом в пирротин-пентландит-виоларит-герсдорфитовой ассоциации в медных месторождениях Сычуань, КНР [521].

Уже сам факт наивысшего содержания платиновых металлов в ультраосновных породах мантийного происхождения и то, что соответствующие минералы склонны встречаться группами, показывает очень большое значение платиновых ассоциаций для прослеживания как их генезиса, так и эволюции земной коры. По времени эти ассоциации тесно связаны с ассоциациями триады $Ni-Co-Fe$ и некоторыми медьсодержащими парагенезисами.

Согласно Рудашевскому и др. [527], платиновая минерализация в ультраосновных породах включает три парагенетических типа: 1) осмиевые парагенезисы, образующиеся во время нахождения ультраосновных пород в верхней мантии и характерные для неизмененных пород дунит-перидотитовых формаций; 2) платиновые парагенезисы, возникающие в результате

изменения более ранних платиновых минералов во время метасоматического преобразования ультраосновных пород в условиях коры; 3) палладиевые парагенезисы, образующиеся при гидротермальном изменении платиновых минералов более ранних парагенезисов. Палладиевые парагенезисы тесно связаны с сульфидами меди, железа и никеля, а также соединениями сурьмы, свинца, теллура, висмута и ртути.

Никель-кобальт-железные ассоциации

Энтальпия образования ($-\Delta H_f$) и энергия связи (ΔH_{a1}) диарсенидов никеля, кобальта и железа были вычислены Рудашевским и др. [116]:

	$-\Delta H_f$	ΔH_{a1}
NiAs ₂	315,0	355,9
CoAs ₂	309,3	329,2
FeAs ₂	295,4	256,6

Для CuAs₂ последняя величина составляет 249,3, что, вероятно, обуславливает общую «нормальную» последовательность этих соединений NiAs₂→CoAs₂→FeAs₂→(CuAs₂). Энтальпия образования моносulfидов трех этих металлов соответственно составляет —185,9 (NiS), —189,2 (CoS) и —182,7 ккал/(г·атом) для (FeS), т. е. с обратным расположением никеля и кобальта. Эта вычисленная последовательность хорошо согласуется со смесимостью соответствующих соединений, которая осуществляется, однако, противоположным образом в псевдотройной системе (рис. 73) с разрывом смесимости между NiAs₂ и FeAs₂ [437, 116]. По-видимому, аналогичным образом ведут себя соответствующие дисulfиды, в то время как последовательность моносulfидов совпадает со смесимостью тиошпинелевых минералов, т. е. Co₃S₄→Ni₃S₄→Fe₃S₄. Эти соединения при высоких температурах склонны разлагаться на моносulfиды и дисulfиды [505]. Линнеит разлагается при 664 °C на гексагональный CoS и кубический CoS₂, полидимит при 356 °C аналогичным образом на NiS и FeS₂, грейгит между 180 °C и 200 °C — на FeS и FeS₂. Выше 300 °C между Ni₃S₄ и FeNi₂S₄ существует полный твердый раствор, причем виоларит устойчив до 461 °C. В соответствии с условиями нахождения виоларит обогащен либо железом, либо никелем; обычно он образуется за счет пентландита с одинаковой кристаллографической ориентировкой обоих минералов, с развитием виоларита в виде пятен или подобно тельцам распада и пламеобразным выделениям. Виоларит обычно характеризуется недостатком серы и содер-

жит до 9 ат. % кобальта [349]. Экспериментальными исследованиями показано, что предпочтительное распределение никеля в пирротиновой структуре, а кобальта в пиритовой структуре зависит от температуры. Оба минерала, пирротин и пирит, рассматриваются Боктором [160] как потенциальные геотермометры.

Как показывают предыдущие данные, зигенит и карролит устойчивы при низких температурах, а вюларит, полидимит и грейгит встречаются в экзогенных месторождениях [35]. Такая «нормальная» Co-Ni-Fe-последовательность для тиошпинелевых минералов наблюдалась в ассоциациях, содержащих также другие соединения, но затем в связи с изменением отношений Me:S или окислительно-восстановительного потенциала последовательность может измениться [81].

Значение концентрации соответствующих металлов, полуметаллов и неметаллов при изменении Ni-Co-Fe-ассоциаций лучше всего иллюстрируется подходящими фазовыми диаграммами и природными парагенезисами и последовательностями их кристаллизации. Ниже коротко рассмотрены также примеры, в основном сначала арсениды, затем сульфиды.

Система Ni—Fe—As изучалась Оеном и др. [400] для освещения парагенезисов в Игдлунгуаке, Иламауссакский щелочной массив в Южной Гренландии. Были получены две диаграммы — на одной показаны фазы, образующиеся при парциальном давлении мышьяка, более высоком, чем необходимо для стабилизации арсенидов при высоких температурах, а на второй — при парциальном давлении мышьяка, более низком, чем необходимо для стабилизации никелина и высших арсенидов при низких температурах. К фазам, устойчивым при температурах около 450 °С, принадлежат скуттерудит, лёллингит, парараммельсбергит, вестервелдит, никелин, маухерит и орегонит (рис. 74). Последовательность Игдлунгуака: скуттерудит → никелин + брейтгауптит → вестервелдит с пластинками распада лёллингита, ориентированными параллельно {111} вестервелдита → перекристаллизованный брейтгауптит. Вестервелдит и

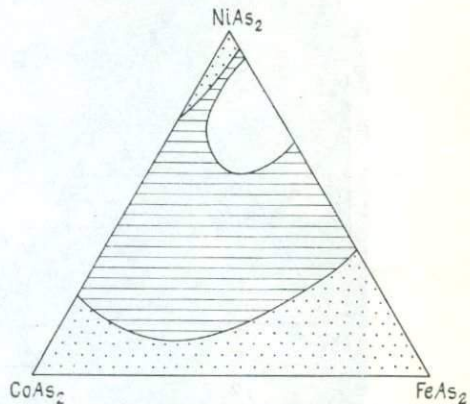


Рис. 73. Смешимость в системе $NiAs_2 - CoAs_2 - FeAs_2$ [437].

лёллингит сосуществуют в науяитовой (микроклин — нефелин — эгирин — эвдиалит) породе, причем в никелине выявляются существенные вариации $Ni:Fe$ и $As:Sb$. Сходный парагенезис найден на руднике Берч-Три, Манитоба, но в серпентизированном перидотите. Типичная арсенидная ассоциация установлена в Ла-Гальего, Испания. Она включает богатый никелем лёллингит, раммельсбергит, никелин, маухерит и богатый никелем вестервелдит, сосуществующие в хромите. Месторождение Сейняйоки в Финляндии интересно своим парагенезисом сурьмяни-

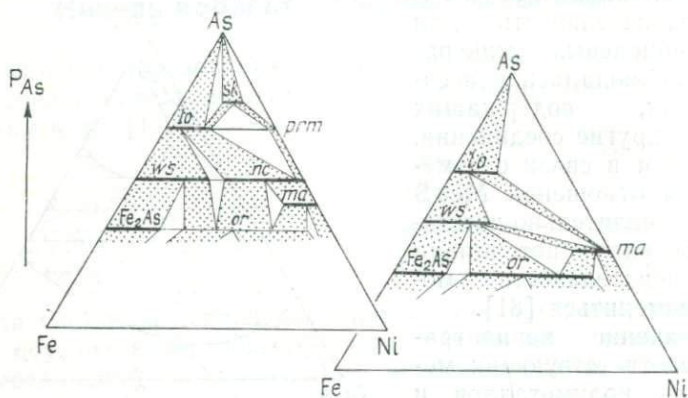


Рис. 74. Фазовые соотношения в системе $Ni-Fe-As$: *sk* — скуттерудит; *lo* — лёллингит; *prm* — парараммельсбергит; *ws* — вестервелдит; *nc* — никелин; *ma* — маухерит; *or* — орегонит [400].

стого вестервелдита, сейняйокита ($FeSb_2$), самородной сурьмы и алтаита, причем два последних минерала находятся в графическом срастании (рис. 75). Метакристаллы сейняйокита и вестервелдита образовались метасоматически за счет более ранней самородной сурьмы. Некоторое количество стибарсена и аурустибита ($AuSb_2$) также принимает участие в парагенезисе [369]. Как и на предыдущем месторождении, на Ховуаксинском $Ni-Co$ -месторождении последовательность также «обратная» — борнит, дигенит и сульфосоли меди плюс теннантит-тетраэдрит и поздние арсениды Fe и Ni (лёллингит и лёллингит-саффлорит), интенсивно замещающие более ранние минералы [116]. Перекристаллизация сульфидов меди приводит к образованию тонкозернистого графического срастания их с лёллингитом вокруг зональных метакристаллов скуттерудита (рис. 76). Диарсениды в этом месторождении характеризуются типичной смесимостью Розебума, в то время как ряд скуттерудита включает конечный никелевый член с содержанием $NiAs_3$ более 75 мол. %.

В сложных кристаллах скуттерудита часто наблюдаются зональные структуры, отмечаемые Рудашевским и др. [118] и Боршанской и др. [28] (рис. 76).

В классических Ni-Co-As-ассоциациях района Кобальт и Гауганда, Онтарио, проявляется общая зональность $(\text{Ni}+\text{As}) \rightarrow (\text{Ni}+\text{Co}+\text{As}) \rightarrow (\text{Co}+\text{As}) \rightarrow (\text{Co}+\text{Fe}+\text{As}) \rightarrow (\text{Fe}+\text{As})$, согласующаяся с «нормальной» последователь-

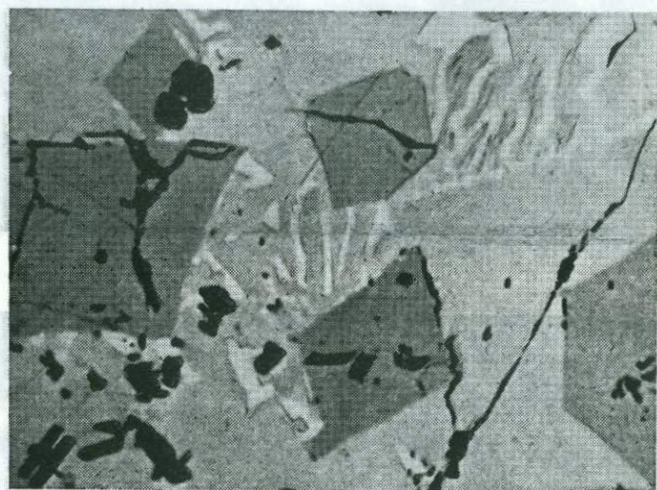


Рис. 75. Идиоморфный сейняйокит (серое) и вестервелдит (черное) в самородной сурьме (светло-серое), находящейся в графическом сростании с алланитом (белое). Сейняйоки, Финляндия [369]. Ув. 285.

ностью в расположении минералов в следующем порядке: параммельсбергит, включенный в раммельсбергит перистого строения, последний окаймляется кобальтином и сафлоритом [350]. Хорошо проявленная последовательность никелин — параммельсбергит — герсдорфит ($\text{NiAs} - \text{NiAs}_2 - \text{NiAsS}$) установлена в месторождениях Бу-Аззер, Марокко (рис. 76, а), тогда как сферолиты раммельсбергита, нарастающие на копьевидные кристаллы лёллингита в том же месторождении, выявляют до некоторой степени обратный порядок главных металлов Ni — Co — Fe-ассоциации (рис. 76, б).

За исключением Ni_3S_4 , все остальные фазы в системе Ni — Sb — S одни и те же как при 500 °С, так и при 350 °С. Полидимит появляется в низкотемпературной части системы (рис. 77), другие фазы вдоль ребер Ni — S, Ni — Sb и Sb — S сосуществуют лишь с одним тройным стехиометрическим соеди-

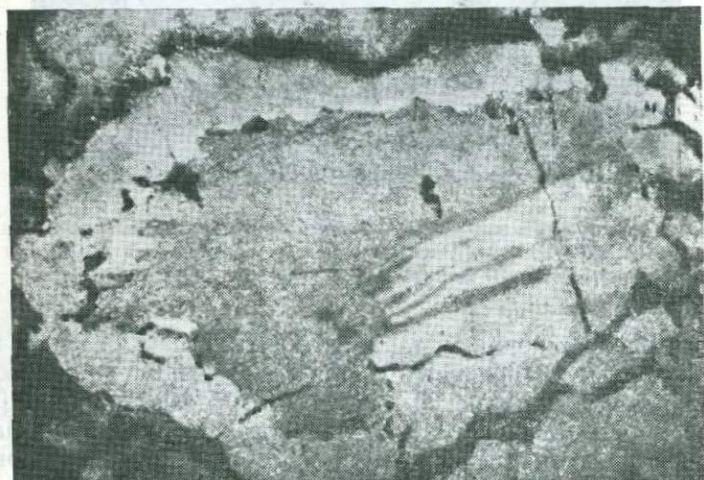
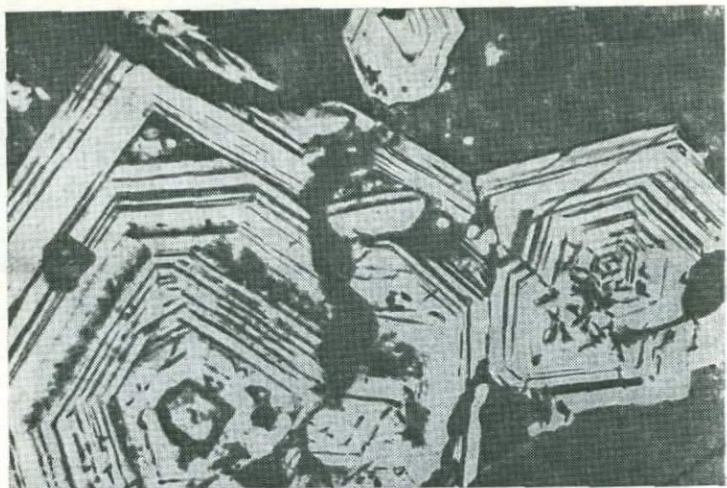
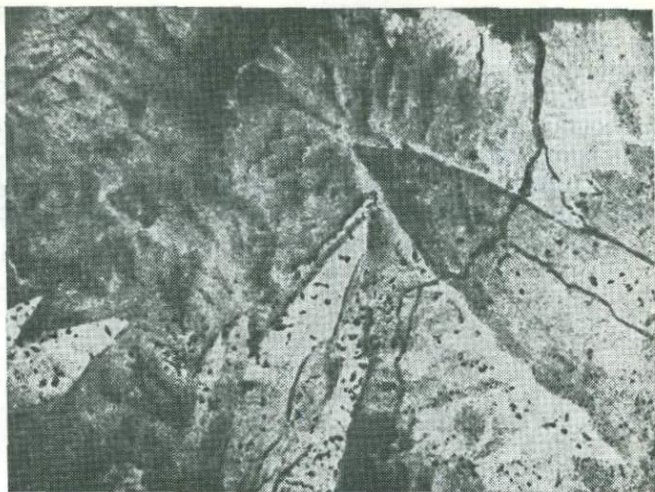


Рис. 76. *а* — зональное строение с изменением габитуса кристаллов скутеллита из Бу-Аззер. Ув. 50 [28]. *б* — парараммельсбергит (белое) на контакте никелина (серое) и герсдорфита (серая кайма). В никелине двойникованное зерно раммельсбергита. Бу-Аззер, Марокко. Ув. 64, николи скрещены [28]. *в* — сферолиты раммельсбергита, обрастающие копьевидные кристаллы лёллингита из Бу-Аззер, Марокко. Ув. 64, николи скрещены [28].



в

нением NiSbS (ульманнит), устойчивость которого сохраняется до $752^\circ\text{C} \pm 6^\circ\text{C}$ [514]. Природные ассоциации согласуются с сосуществующими двойными и тройными парагенезисами. NiSb_2 , предсказанный как возможная природная фаза, обнаружен в виде минерала нисбита. Существование двух других фаз вдоль ребра $\text{Ni} - \text{Sb}$ возможно лишь при очень низкой фугитивности серы, приближающейся к условиям устойчивости хизлевудита, при которых, однако, активность сурьмы слишком мала для образования таких соединений. В системе $\text{Ni} - \text{Sb} - \text{S}$ отсутствует тучекит $\text{Ni}_9\text{Sb}_2\text{S}_8$, сурьмяный аналог гаухекорнита, обнаруженный в хлоритовых сланцах Канова, Западная Австралия, как минерал, замещающий мллерит и ассоциирующийся с пиритом, халькопиритом, герсдорфитом, пентландитом, магнетитом и супергенным полидимитом. Он встречается также в золотоносных конгломератах Витватерсранда и, очевидно, является низкотемпературным образованием [278].

В системе $\text{Ni} - \text{As} - \text{S}$ промежуточную фазу при 600°C представляет герсдорфит в виде ряда твердых растворов от $\text{NiAs}_{1,77}\text{S}_{0,77}$ до $\text{NiAs}_{0,77}\text{S}_{1,23}$ [433]. К другим фазам в системе относятся маухерит, никелин, раммельсбергит, ваэсит, $\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$, Ni_3S_2 и Ni_{1-x}S . Между никелином и Ni_{1-x}S существует непрерывный ряд твердых растворов, с которыми сосуществует маухерит. Каруп-Мюллер и Маковицкий [282] приписывают образование раммельсбергита при температурах более низких, чем нижний предел его устойчивости при 475°C , топотаксиальному

способу кристаллизации в связи с проявлением структурного контроля субстратом.

Широко распространены минералы системы Fe—As—S, в которой арсенопирит выступает как единственная тройная фаза, сосуществующая при температурах 491—363 °С и 281 °С с пиритом, пирротинном, лёллингитом и мышьяком (рис. 78). При более высоких температурах появляется фаза состава FeAs_2 , в то время как в более низкотемпературном интервале присутству-

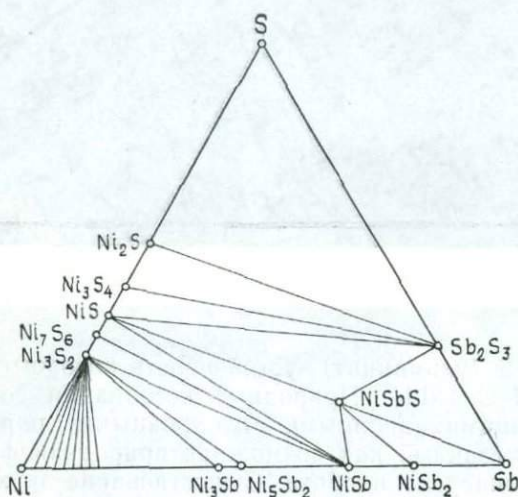


Рис. 77. Фазовые соотношения в системе Ni—Sb—S [514].

ют реальгар и аурипигмент, сосуществующие с пиритом, но не с арсенопиритом [310]. Природный арсенопирит, сосуществующий с пирротинном и пиритом, часто зональный, с богатой серой центральной частью и обогащенной мышьяком внешней каймой, тогда как в богатых мышьяком ассоциациях наблюдается обратная зональность. При температуре около 700 °С в присутствии пара арсенопирит плавится инконгруэнтно с образованием пирротина, лёллингита и жидкости. В системе Co—As—S такие фазы, как моддерит CoAs , саффлорит CoAs_2 , кобальтовый скуттерудит CoAs_3 и кобальтин CoAsS , образуются при температурах ниже 900 °С и 880 °С, но первая фаза — при более высокой температуре (1000 °С). Явления синтаксии, установленные для раммельсбергита и саффлорита, могут играть решающую роль при образовании некоторых минералов, когда они кристаллизуются в смешанной системе. Вероятной причиной образования Ni-аллоклазита вместо никелистого кобальтина может быть повторная синтаксия [282]. Поздний никелистый кобальтин в

рудах Маданского месторождения в Родопских горах встречается эпитаксически нарастающим на кристаллы раннего пирита, а еще более поздний арсенопирит эпитаксически обрастает и пирит, и кобальтин [24]. Направление кристаллизации в этом случае свидетельствует об определенном обогащении кобальтом и общем увеличении мышьяка в минерализующих растворах.

По данным Дистлера и Лапутиной [46], выявляется широкое изоморфное замещение в системе $\text{CoAsS} - \text{FeAsS} - \text{NiAsS}$ как в природных, так и в синтетических фазах, причем замеще-

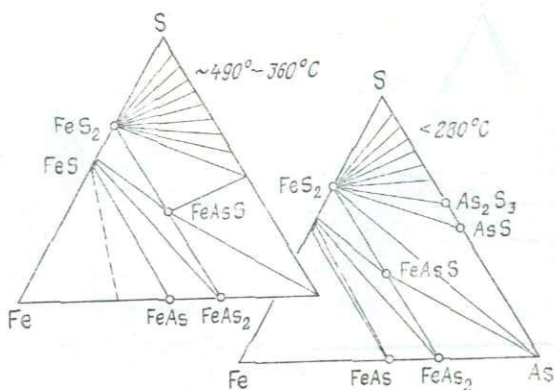


Рис. 78. Фазовые соотношения в системе $\text{Fe} - \text{As} - \text{S}$ [310].

ние распространяется также на платиновые системы $\text{RhAsS} - \text{IrAsS} - \text{OsAsS} - \text{PtAsS}$. Возможность такого замещения среди членов псевдотройной системы подчеркивается существованием никелевой разновидности кобальтина джулукулита $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{AsS}$, характеризующегося зональным строением в результате изменчивого распределения слагающих его металлов [34]. Айксер, Стенли и Воган [268] установили отсутствие четкого разрыва в составе твердых растворов ряда $\text{CoAsS} - \text{FeAsS}$, но выявили различие в симметрии: кобальтовый арсенопирит — глаукоdot обладает ромбической ($Cm\bar{m}m$) симметрией, тогда как аллоклаз — моноклинной $P2_1$. Глаукоdot встречается в характерной ассоциации на руднике Тинботтом, Северные Пеннины, включающей ранний пирит и пирротин, за которыми следует мышьяковый марказит, обрастаемый герсдорфитом и глаукоdotом. Он присутствует также в Скар-Крэг, Озерный округ, Англия, где на арсенопирит, очевидно, эпитаксически нарастают глаукоdot и аллоклаз, а еще позже кобальтин и марказит. Присутствие самородного висмута в арсенопирите и позже образующегося висмутина, а также небольшие вариации в составе сосу-

ществующих фаз и арсенипирита свидетельствуют об образовании их при температурах 400—300 °С и активности серы aS_2 приблизительно от 10^{-9} до 10^{-11} бар [268].

В классическом Яхимовском месторождении U, Ag, Bi, Co и Ni в Чехословакии четко прослеживается «нормальная» арсенид-сульфоарсенид-сульфидная последовательность: за ранними арсенидами (скуттерудитом, Ni-скуттерудитом, раммельсбергитом, сафлоритом, лёллингитом и никелином), ассоциирующими-

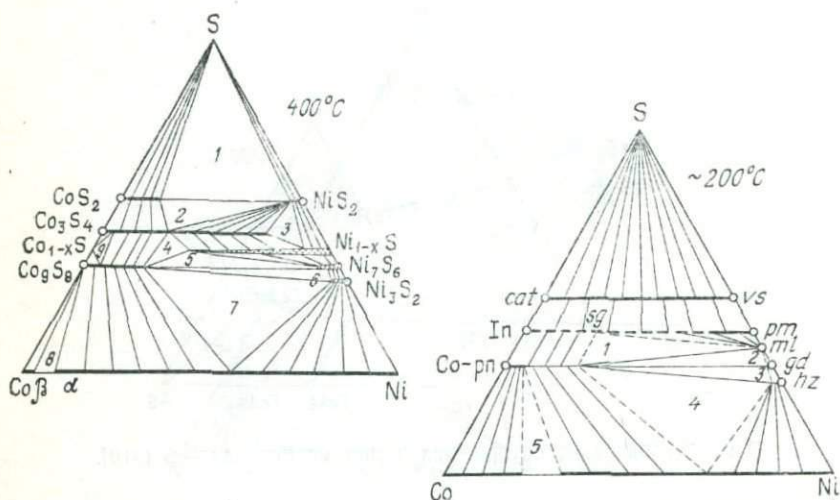


Рис. 79. Фазовые соотношения в системе Co — Ni — S [315].

ся с герсдорфитом, следуют более поздние сульфосоли серебра (аргентит, арсенипирит, пирит, марказит, халькопирит, галенит, сфалерит и теннантит). В тесном сростании с Ni-скуттерудитом встречается кубический $NiAs_2$ — крутовит —, обнаруженный в аналогичных геологических условиях в Ni-Co-руде Ховуаксинского месторождения, СССР [36]. Не столь распространена, но показательна богатая никелем ассоциация в Цинкванде, в районе Шладминга, горы Тауэрн, Австрия, с последовательностью герсдорфит Pa_3 → герсдорфит P_2I_3 → никелин (± парараммельсбергит) → паркерит → (самородный висмут) → висмутин [408]. Оба герсдорфита образовались ниже 400 °С, но, очевидно, выше 237 °С с образованием висмутовых минералов после механической деформации ниже последней температуры.

Обзоры систем Ni — Co — S и Co — Fe — S представлены Вышомирским, Лампрехтом и Ганушем (см. [355]). Обобщенная низкотемпературная диаграмма Co — Ni — S, согласующая-

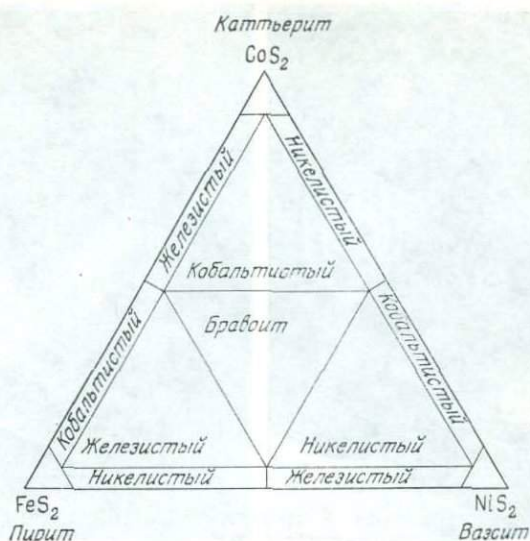


Рис. 80. Номенклатура минералов в системе $NiS_2 - CoS_2 - FeS_2$ [80].

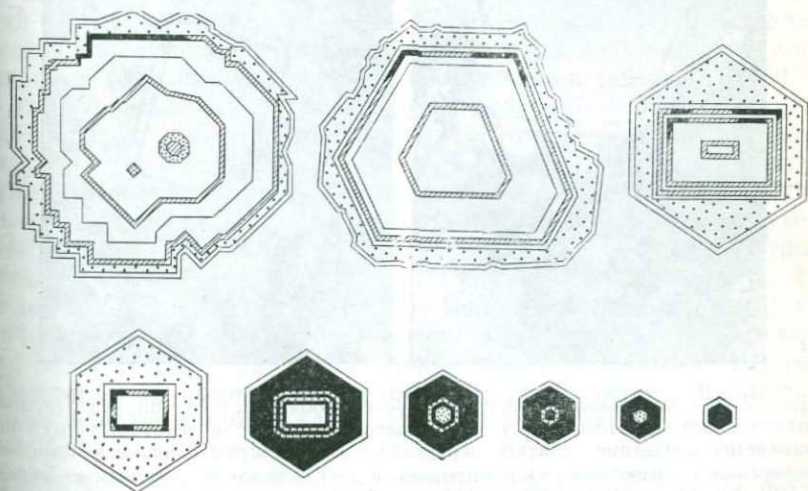


Рис. 81. Зональные кристаллы бравоита из Раков-Дола, Западные Балканы [80]; черное — никелистый каттьерит; мелкие точки — кобальтистый пирит; заштриховано — никелистый пирит; белое — пирит; редкие точки — бравоит.

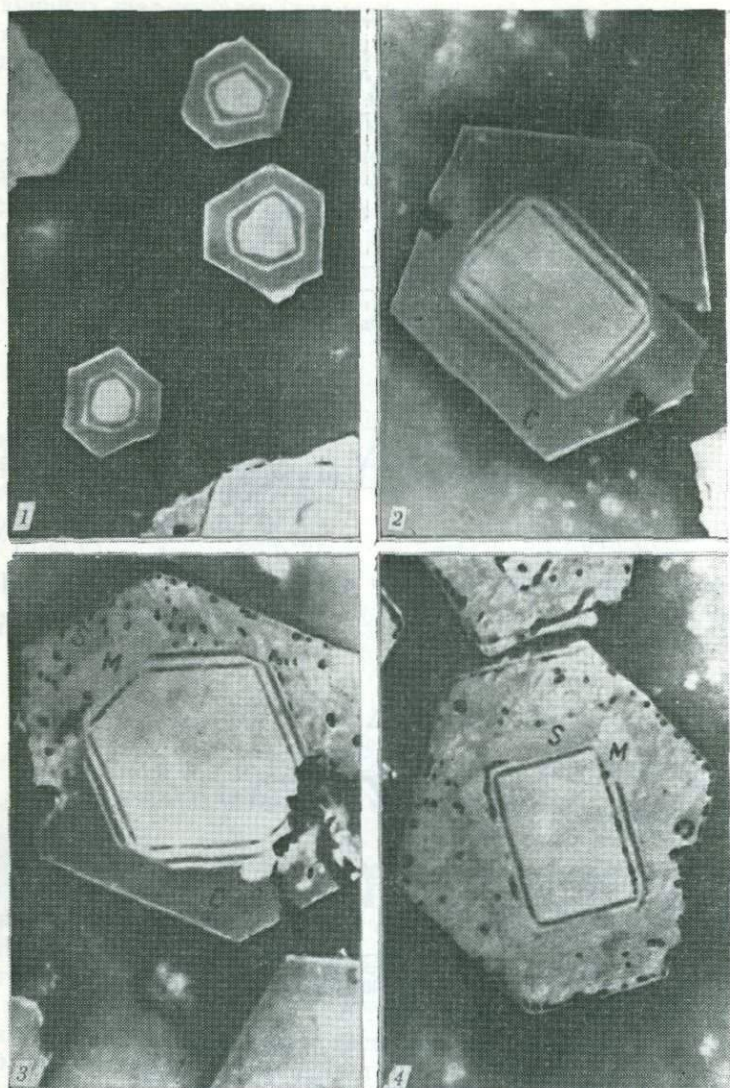
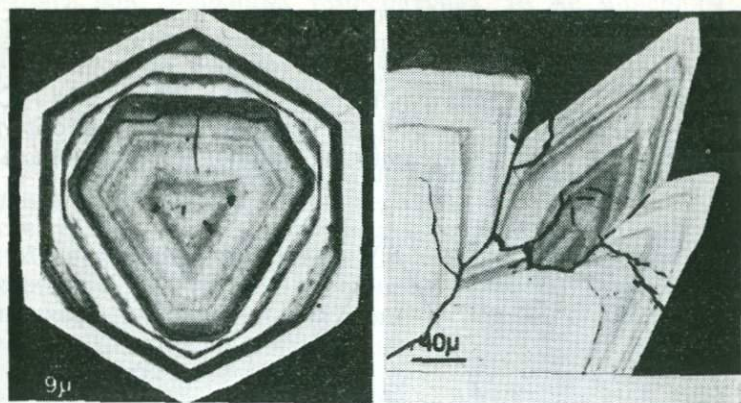


Рис. 82. а — зональные кристаллы (1—4) кобальтистого пирита (белое) и никелистого катъерита (с) окаймляются пиритом; в некоторых из них выявляется изменение габитуса. Кристаллы расположены в дикките и частично замещены зингеном (s) и марказитом (m). Раков-Дол, Западные Балканы [80]. Ув. 1500, 2400, 2100 и 2100. б — бравонит с изменением габитуса от пиритоэдрического (центральная часть) до кубического (кайма, слева) и кристаллы марказита с зонами, обогащенными никелем и кобальтом, окруженные бравонитом (справа) [443].



б

ся с экспериментальными данными и полевыми наблюдениями, представлена Ламп्रेхтом [315]. Сосуществующие фазы и степень смесимости в системе Co-Ni-S показаны на рис. 79. В системе Co-Fe-S вдоль ребра Fe-S единственными устойчивыми при высоких температурах (600°C) фазами являются пирит и пирротин, причем первый образует твердые растворы с катъеритом, второй — с Co_{1-x}S и Co_9S_8 . В сухой системе на бинарной соединительной линии $\text{CoS}_2-\text{NiS}_2$ получен полный изоморфный ряд от $410^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ до плавления твердых растворов, в то время как ниже этой температуры установлен широкий разрыв смесимости, прослеживающийся до 250°C . В гидротермальных условиях существует полный ряд твердых растворов между ваэситом и катъеритом от комнатной температуры до 200°C [355]; такие взаимоотношения между двумя этими минералами и пиритом хорошо согласуются с наблюдаемым зональным строением кристаллов бравонита. Промежуточные члены псевдотройной системы $\text{NiS}_2-\text{CoS}_2-\text{FeS}_2$ установлены во многих месторождениях, в том числе в Раков-Дол, Западные Балканы, Болгария [80]. Вследствие изменчивости химического состава и широкой смесимости «бравонит» охватывает все ряды твердых растворов между тремя конечными членами. Предлагаемая номенклатура (рис. 80) согласуется с наблюдаемыми зонами в кристаллах (рис. 81). В месторождении Раков-Дол зональные кристаллы (рис. 82, а) ассоциируются со сфалеритом, марказитом, халькопиритом, зигенитом и галени-том; вначале они росли из почти нейтральных растворов, а в конце стадии при кристаллизации марказита и зигенита — из слабосильных с более низкими значениями Eh. В ассоциации с

борнитом, теннантитом, халькопиритом и галенитом там встречается никелистый кобальтин, позже которого отлагаются зигенит (купрозигенит) и, наконец, кобальтовый герсдорфит, т. е. наблюдается последовательность $\text{Co} > \text{Ni}(\text{As}, \text{S}) \rightarrow \text{Co} \approx \approx \text{Ni}(\text{S}) \rightarrow \text{Ni} > \text{Co}(\text{As}, \text{S}) \rightarrow \text{NiAs}$, которая является обратной по отношению к последовательности, наблюдаемой в зональных

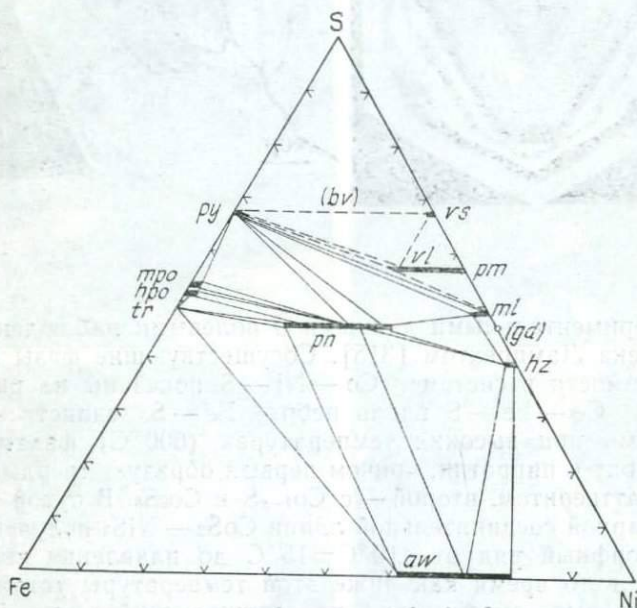


Рис. 83. Фазовые соотношения в системе Ni—Fe—S: *py* — пирит; *mpo* — моноклинный пирротин; *hpo* — гексагональный пирротин; *tr* — троилит; *bv* — бравонит; *vs* — вэсит; *vl* — виоларит; *pm* — полидиммит; *ml* — миллерит; *gd* — годлевскит; *hz* — хизлевудит; *pn* — пентландит; *aw* — аварунит [348].

кристаллах «бравойта», а именно $\text{FeS}_2 \rightarrow (\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2 \rightarrow (\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2 \rightarrow (\text{Co}, \text{Ni})\text{S}_2$ [80, 81]. Шахнер-Корн [443] в хорошо известных свинцово-цинковых месторождениях Маубах и Мехерних описала тонкозональный бравонит с содержанием 21% Co и 7% Ni, в котором выявляются вариации габитуса от пиритоведра (ядро) до куба (оболочка), и редкий случай зональности марказита, содержащего 2% Co и 3% Ni (рис. 82, б).

Обобщающая низкотемпературная фазовая диаграмма представлена Мисрой и Флитом [348]. В этой диаграмме учтены наблюдаемые в природе ассоциации и экспериментально полученные ранее данные (рис. 83). Хотя имеются признаки того, что некоторые минералы, принадлежащие к этой системе, обра-

зовались при умеренных температурах, те же минералы могли прийти к новому равновесному состоянию после их кристаллизации при более низких температурах. Предполагается, что температура, соответствующая этой фазовой диаграмме, составляет 140°C , но допускаются отклонения, поскольку в диаграмму включен троилит, а смайтит, устойчивый при 85°C , исключен и не рассматривается как парагенетическая фаза. Известные природные ассоциации, входящие в систему $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{S}$, перечислены Мисрой и Флитом [348] и Бетехтиным [23]. Не все ассоциации, охватываемые фазовой диаграммой, должны рассматриваться как строго парагенетические, поскольку соотношение границ минералов этой системы часто свидетельствует об определенной последовательности их кристаллизации (рис. 84, 85). Принимая во внимание, что состав пентландита подвержен значительным изменениям (от 18 до 34 ат. % никеля), резонно предположить, что он имеет значение как «распределитель» компонентов в минералах, находящихся в парагенезисе или ассоциирующихся с пентландитом. Обычна ассоциация гексагональный пирротин — моноклинный пирротин — пирит — пентландит, но, очевидно, по крайней мере с одной из фаз (возможно, моноклинный пирротин) равновесие отсутствует. В рудах Стратконы, Садбери, Онтарио, моноклинный пирротин образовался до пентландита. Пентландит в природных пирит-пентландитовых парагенезисах содержит около 30 ат. % Ni, что соответствует составу синтетического пентландита, сосуществующего с пиритом при 230°C . Ассоциация пентландит — миллерит, установленная при 230°C , в природе выявлена ненадежно, хотя в сульфидных рудах часто встречаются пентландит-миллеритовые сростания. Хизлевудит-аваруит-пентландитовая ассоциация, устойчивая в системе выше 230°C , известна в руднике Трайл-Харбор в Тасмании.

Пламевидный и пластинчатый пентландит часто развивается в пирротине либо в результате одновременного отложения и распада (рис. 86), либо при последующем замещении, как это, возможно, имеет место в простой интерстициальной и мобили-

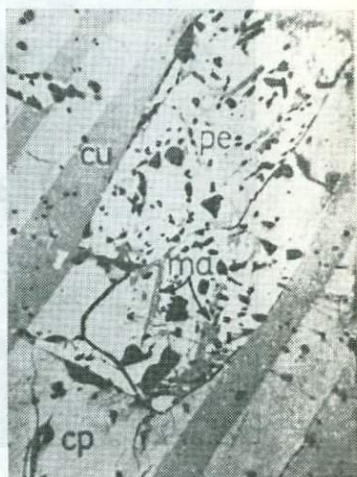


Рис. 84. Макинавит (*ma*) и пентландит (*pe*), включенные в халькопирит (*cu*) и кубанит (*cp*) [233]. Ув. 90.

зованной массивной халькопирит-(пирит)-пентландит-пирротиновой руде в перидотите в Бруванн, Северная Норвегия [162]. Халькопирит отчетливо сечет другие сульфиды, довольно редкие кристаллы пирита образовались как идиобласты метасоматически в пирротине. Более разнообразна никелевая минерализация

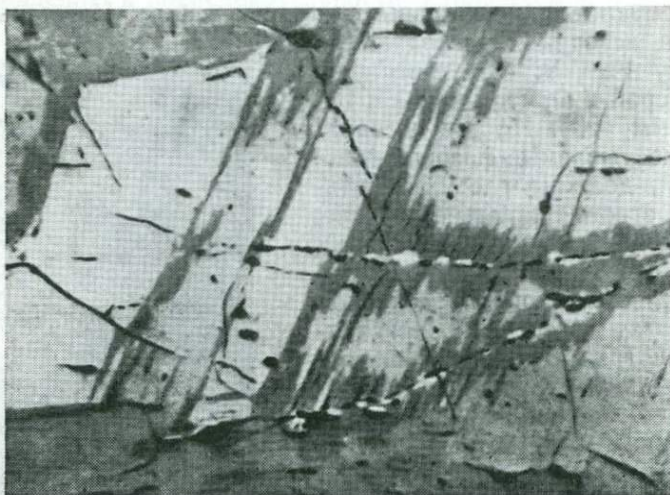


Рис. 85. Кубический кубанит (темно-серое) вдоль трещин и пластинок ромбического кубанита (серое). Белое — халькопирит [433]. Ув. 113.

ультраосновного комплекса Финеро в зоне Ивреа-Фербано, Швейцария. Пентландит слагает большую часть первичных магматических выделений сульфидов. Вторичная низкотемпературная вкрапленность включает помимо пентландита хизлевудит, аварунит, макинавит, пирротин, виоларит, халькозин, борнит, ковеллин, халькопирит и джерфшерит [154].

Эксперименты, изотермические и с охлаждением, по распаду твердых растворов в системе $Fe - Ni - S$, проведенные Дураццо и Тейлором [208], выявили пирротин-пентландитовые срастания двух типов: «ранние» и «зрелые», указывающие соответственно на ограниченный (мелкие кристаллы) и свободный (крупные зерна) рост. Ранний тип представлен прожилками (сеть), пятнами, пластинками, решеткой (пластинки видманштеттенного облика) пентландита, в зрелом типе наблюдаются линейные, пламевидные и червеобразные пентландитовые продукты распада твердого раствора в основной массе моносульфида. При низкой степени пересыщения возникает сетчатый рисунок, низкая степень пересыщения и высокая температура приводят к пятнистым структурам. Большие пересыщения способствуют появле-

нию червеобразных и укрупненных линейных образований, подобных природным пламевидным выделениям. Структуры распада твердых растворов эти авторы объясняют диффузией железа в пирротине и атомными смещениями в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Экспериментально полученные структуры сходны с наблюдаемыми в природе и подтверждают прежние выводы о том, что сульфиды никеля с такими структурами

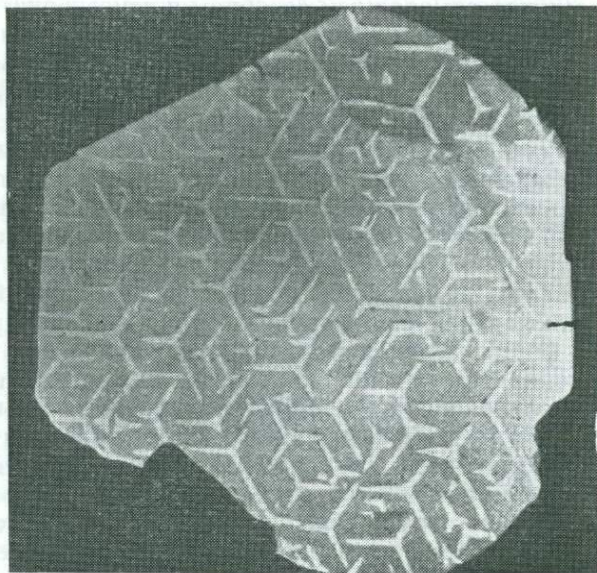


Рис. 86. Скелетный пентландит в виде продуктов распада твердого раствора. (111) пентландита параллельны (0001) пирротинового кристалла [13]. Ув. 35.

образуются, как правило, при высоких температурах и снова достигают равновесного состояния при охлаждении. Червеобразные срастания образуются при относительно высоких температурах (выше 230°C), клиновидные и волнообразные пластинки — при более низких температурах (от 150 до 250°C), а пламевидные выделения появляются как типичные срастания, возможно, ниже 150°C . Аналогичные эксперименты были выполнены Келли и Воганом [286], изучавшими кинетику и механизм выделения пентландита из моносульфидных твердых растворов. Полученные первоначальные результаты показывают, что гетерогенная нуклеация пентландита в дефектах основной массы обеспечивает наиболее благоприятный механизм, создающий каймы, пластинки и округлые выделения, какие и наблюда-

ются в природных образцах. Гомогенная нуклеация требует большего времени и/или более высокого отношения $Me : S$.

Обратные соотношения между количеством пирротина и отношением халькопирит/кубанит установлены в руднике Страткона, Садбери, где были встречены халькопирит и кубанит с подчиненным количеством пентландита и пирротина совместно с редкими макинавитом, галенитом, виоларитом, пиритом, борнитом, халькозином, миллеритом, алтантом, эмпресситом, самородным висмутом, самородным серебром и гаухекорнитом. В лежащем боку увеличивается количество пентландита и пирротина как ранних продуктов, замещаемых обычно другими минералами [137]. Многочисленные пластинки кубанита в халькопирите свидетельствуют об одновременной кристаллизации.

Маунт-Уиндарра в Западной Австралии уже упоминалась в связи с нахождением там серебросодержащего пентландита, обладающего специфической структурой [241]. Это никелевое месторождение замечательно своей почти классической последовательностью ранней пирротин-пентландит-халькопирит-пиритовой ассоциации, замещаемой поздней висмут-свинцовой ассоциацией, включающей еще одну генерацию халькопирита. Неправильной формы зерна пирротина часто находятся в сростаниях с халькопиритом или пойкилитически включают пентландитовые или халькопирит-пиритовые симплектиты. Обычны сростания галенобисмутита, самородного висмута, галенита и паркерита, наблюдающиеся по краям предыдущей ассоциации, часто окаймляющие зерна пирротина; самородный висмут встречается как продукт замещения галенобисмутита, тогда как сдвойникованный паркерит образуется после симплектитовых сростаний самородного висмута и галенита. Редкий жозеит А в этом месторождении предшествует образованию галенобисмутита. Наблюдаются разнообразные взаимоотношения аргенто-пентландита с другими минералами. Возможно, он образовался путем распада серебросодержащего халькопиритового твердого раствора. Кобальтпентландит Co_9S_8 , образующийся в пирротине при распаде твердого раствора и ассоциирующийся с халькопиритом, пиритом, троилитом, макинавитом и магнетитом, найден в офиолитовом комплексе Пиндос в Греции и сходен в какой-то мере с его первой находкой в Воз-Майн, Квебек [445]. Кобальтовый пентландит встречается также в ассоциации с кобальтовым зигенитом $Co_{15}FeNi_8S_{32}$ (идеальная формула Co_2NiS) в виде включений в пирротин-кубанит-халькопиритовой руде в месторождении Ниппо, Камаиси-Майн, префектура Ивате, Япония [532].

Установленные выше парагенетические соотношения хорошо прослеживаются также на высокотемпературных скарных месторождениях Малого Кавказа, особенно обогащенных кобаль-

том и никелем (Дашкесан, Кельбаджар и Ордубад), где парагенезисы хорошо согласуются с уже рассмотренными фазовыми диаграммами [78].

Макинавит может также образовываться как продукт распада халькопиритового твердого раствора при температуре ниже 130 °С, как это установлено в руднике Акагане в горах Китаками, Япония. Здесь он находится в скарнах совместно с кобальтовым пентландитом, валлериитом, кубанитом, магнетитом, сфалеритом и кварцем, а в массивных халькопирит-пирротиновых рудах он встречается как продукт распада твердого раствора [381].

Cu-Ni-месторождения Каталахти и Хитура в Финляндии характеризуются довольно разнообразными ассоциациями, включающими гексагональный и моноклинный пирротин и троилит отдельно друг от друга, моноклинный пирротин вместе с пиритом, пентландит с переменным отношением Ni:Fe (наиболее низким в троилитсодержащих ассоциациях и наиболее высоким в пиритсодержащих ассоциациях), халькопирит и кубанит (последний в больших количествах в богатых медью частях рудных тел). Миллерит-пирит-халькопирит-борнитовые ассоциации встречаются в виде вкрапленности в скарнах, а в участках серпентинизации наблюдаются валлериит и макинавит в виде псевдоморфоз по первичным сульфидам [410]. Аналогичные частично мышьяковые ассоциации встречены в никелевом месторождении Дандоналд в зеленокаменном поясе Абитиби, Онтарио. Здесь пентландит и отчасти виоларит, пирротин, миллерит, маухерит, годлевскит, хизлевудит, герсдорфит, сфалерит, халькопирит и магнетит встречаются в виде петельчатых скоплений или незакономерной вкрапленности в ультрамафических до базальтовых коматинтах [372].

Парагенезисы хизлевудит — пентландит — миллерит, миллерит — пирротин — полидимит, пентландит — пирротин и пирротин — пентландит — пирит часто наблюдаются в измененных ультраосновных породах, например в Маунт-Кейт-Бетено, Западная Австралия [242].

Относительно происхождения модификаций пирротина интересные наблюдения были сделаны в Норильском и Мончегорском месторождениях СССР, в которых присутствуют гексагональный и моноклинный пирротин, причем последний, как правило, развивается по периферии и по трещинкам гексагонального пирротина (рис. 87, I). В отличие от концепции превращения этих двух модификаций при переходе от высоких к низким температурам в качестве более приемлемого механизма предполагается замещение с сопутствующим выщелачиванием части железа из гексагонального пирротина [233]. Аналогичным образом троилит может быть замещен гексагональным пирротинном,

как это показано Генкиным [233] в воронежских Cu-Ni-рудах (рис. 87, 2).

Помимо хорошо известного месторождения Шинколоббе в Катанге, Заир, где преобладающий карролит встречается в последовательности пирит→кобальтовый пирит→каттерит и тиошпинель [194], обогащенные тиошпинелью ассоциации установлены в Камбалде и Скотти, район Калгурли, Западная Авст-

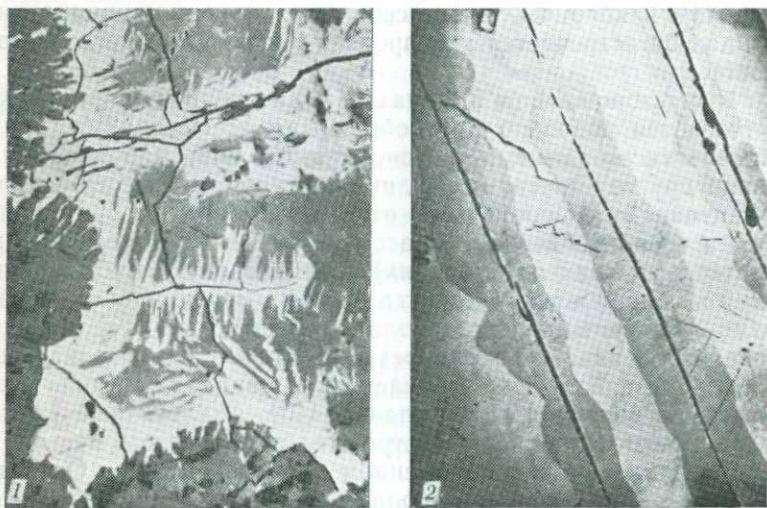


Рис. 87. Взаимоотношения пирротинов: 1 — моноклинный пирротин (белое), замещающий гексагональный пирротин (серое) вдоль трещин и по границе с пентландитом (темное). Норильск, СССР [233]. Ув. 85. 2 — гексагональный пирротин (темное), развивающийся вдоль тонких прожилков магнетита (черное) в троилите (светло-серое). Воронежский кристаллический массив, СССР [233]. Ув. 170.

ралия [404]. Здесь встречаются представители группы Ni-Co-Fe-тиошпинелей, за исключением грейгита, причем кобальтовые минералы рассматриваются как первичные (линнит, зигенит, карролит, полидимит); виоларит установлен как супергенный минерал совместно с гель-пиритом в серпентинизированных ультраосновных породах и зеленых сланцах. Богатый рением сульфид состава $\text{Cu}(\text{Re}_2\text{Mo})\text{S}_8$ найден в Нюггтрэсклиден и Сёльвбактьерн в Швеции в тесной ассоциации с пентландитом, никелином, маухеритом, герсдорфитом, пирротинном, зигенитом и халькопиритом. Во втором месторождении этот богатый рением сульфид отмечается на контакте зигенита и халькопирита, причем ассоциация включает также молибденит. Хотя этот пример лишь косвенно относится к Mo-W-Sn-ассоциации, новый ре-

ниевый минерал [216] наряду с молибденитом указывает на положение этих ассоциаций между Ni-Co-Fe- и Zn-Cu-Fe-ассоциациями. Обычно молибденсодержащие ассоциации склонны к более тесным связям с сульфидами меди или занимают отдельную позицию. Единственным известным до настоящего времени сульфидом рения, упоминаемым в литературе, является джезказганит с приблизительным составом CuReS_4 [110].

Совместно с Ni-Fe-ассоциациями встречаются редкие сульфиды щелочных металлов расвумит, эрдит и джерфишерит. Они образовались в высокощелочной обстановке и наблюдаются, как правило, среди породообразующих минералов пегматитов, секущих щелочные дифференциаты хибинского типа, СССР. Для них характерна ассоциация с пирротинном, кубанитом, пентландитом, сфалеритом, галенитом и халькопиритом. Парагенетические тренды этих щелочесодержащих сульфидов хорошо представлены в Койоте-Пик, Калифорния, в месте первой находки эрдита, где он замещает джерфишерит; расвумит и другой сульфид калия, бартонит $\text{K}_3\text{Fe}_{10}\text{S}_{14}$, совместно с джерфишеритом развиваются по пирротину [130, 49]. Образование этих редких калий- и натрийсодержащих сульфидов (джерфишерит, расвумит, мурунскит, эрдит) и таллийсодержащих минералов (талкусит и Tl-мурунскит) зависит в значительной мере от степени проявления щелочного метасоматоза [203]. Мурунскит, в частности, обнаружен в чаронтовой породе в Мурунском массиве, Сибирь, в тесной ассоциации с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, халькозином, идаитом, талкуситом и Tl-мурунскитом.

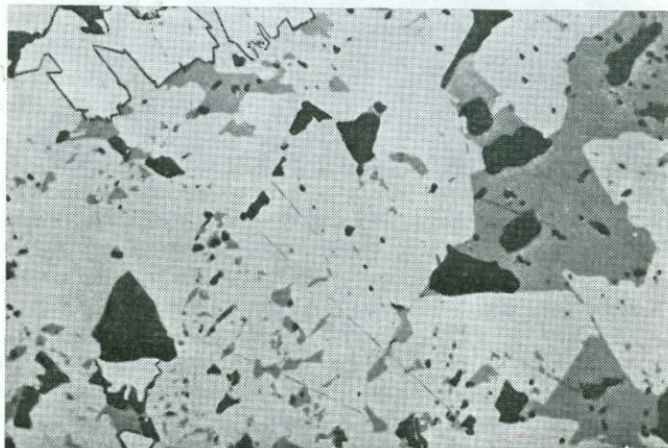
С предыдущими фазовыми системами определенным образом связаны системы, содержащие марганец и кальций. В псевдотройных системах $\text{MnS} - \text{CaS} - \text{FeS}$ и $\text{MgS} - \text{CaS} - \text{FeS}$ присутствуют самостоятельные фазы их конечных членов: троилит, алабандин и ольдгамит; соответственно троилит, ольдгамит и нинингерит до 700°C [448]. Эта связь отражается также в составе валлериита из Талнахского месторождения, где в тесной зависимости от химического состава окружающих минералов установлены разновидности валлериита, содержащие Fe, Mn-Fe, Mg, Al-Mg и Ca. В сплошных рудах, лишенных магния и алюминия, широко распространены Fe-валлерииты, на участках, обогащенных марганцем (талнахитовые и моихукитовые руды Октябрьского месторождения), часто встречаются Mn-Fe-разновидности, а в экзоконтактных медистых зонах с широко развитыми алюминийсодержащими метасоматитами и в зонах вкрапленных руд резко возрастает содержание Al-Mg-разновидностей; более специфическая среда благоприятствует образованию магний- и кальцийсодержащих разновидностей валлериитовых серий [55]. В этих рудах валлериит замещает железосодержащие минералы, такие, как магнетит, кубанит и пирротин.

Цинково-медно-железные ассоциации

На предыдущих примерах показано, что сульфиды меди, особенно халькопирит и кубанит, тесно связаны с минералами рассмотренных Pt-Pd- и Ni-Co-Fe-ассоциаций. В платиновом руднике Моихук в норитовой зоне Бушвелдского изверженного комплекса два других сульфида меди, моихукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокит $\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$, развиты в гортонолитовом дуните в ассоциации с троилитом, медьсодержащим пентландитом, макинавитом, халькопиритом, кубанитом, сфалеритовыми «звездочками» и мончеитом, причем все они составляют тесно связанную высокотемпературную ассоциацию [171]. Оба минерала образуют сростания, возникающие при одновременной кристаллизации, происходящей после образования троилита. Пентландитоподобный шадлунит $(\text{Cu}, \text{Fe})_8(\text{Mn}, \text{Pb}, \text{Cd})_8\text{S}_8$, найденный в талнахите, моихуките, пентландите и кубаните в Талнахском и Октябрьском месторождениях Норильска, СССР, в поздней последовательности алабандин \rightarrow шадлунит \rightarrow сфалерит \rightarrow галенит \rightarrow самородное серебро и валлерит, занимает также промежуточное положение, но тяготеет к низкотемпературным ассоциациям медных сульфидов [53]. К высокотемпературным образованиям относится даоманит PtCuAsS_2 , обнаруженный в платиносодержащих медных жилах в гранатоносном амфиболите или оливновом пироксените в парагенезисе с борнитом, халькопиритом, карролитом, пиритом, сперрилитом, куперитом, мончеитом и другими минералами сходного состава [522].

Ассоциации карролит — халькопирит, карролит — борнит, карролит — халькопирит — борнит — кобальтовый пирит и др. могут быть сопоставлены с фазами в системах Cu — Co — S или Cu — Co — Fe — S. При высоких температурах ($\sim 400^\circ\text{C}$) в тройной системе сосуществуют ковеллин — каттьерит — халькозин, каттьерит — халькозин — карролит, карролит — халькозин — кобальтпентландит и $\text{Cu} + \text{Co}_9\text{S}_8$, а при низкой температуре появляются низкий халькозин, джарлеит и анилит, при 103, 93 и 70°C соответственно склонные к сосуществованию лишь с карролитом [195]. Роль меди как связующего металла между высокотемпературными Pt-Pd- и Ni-Co-Fe-ассоциациями и низкотемпературными Zn-Cu-Pb-ассоциациями хорошо подчеркивается также Cu-Ni-Fe-парагенезисами ультраосновного комплекса Лак-де-Иль, северо-западная часть Онтарио, включающими характерные тройные ассоциации халькопирит — пирротин — пентландит, халькопирит — пирротин — пирит, халькопирит — пентландит — пирит, халькопирит — пентландит — миллерит или халькопирит — пирротин — миллерит, причем висоцит и котульскит связывают их с Pt-Pd-ассоциациями [511].

Система $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{As}$ свидетельствует о ранней кристаллизации арсенидов никеля при высоких температурах, за арсенидами никеля следуют поздние низкотемпературные арсениды меди [360]. В четверной системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sb} - \text{S}$ в пределах тетраэдрического объема единственной устойчивой фазой является твердый раствор тетраэдрита. При 500°C он сосуществует со всеми бинарными и тройными фазами, за исключением ковеллина [488]. Лишенные железа тетраэдриты легко разлага-



Р и с. 88. Халькопирит (светло-серое), метакристаллы арсенипирита (белое) и тетраэдрит (темно-серое), образовавшиеся за счет сложного тетраэдрит-теннантитового минерала. Кнаппенкейше, Австрия [499]. Ув. 130.

ются на фаматинит, дигенит и сурьму, в то время как железосодержащие тетраэдриты не распадаются даже при охлаждении ниже 95°C . Тетраэдрит с содержанием Fe более 5 ат. % может сосуществовать с халькопиритом, пирротинном, пиритом, антимонитом, бертьеритом и сурьмой. При образовании бедного железом тетраэдрита при высокой температуре понижение температуры вызывает его дезинтеграцию на более богатые железом тетраэдриты, фаматинит, дигенит и сурьму. Халькопирит совместно с тетраэдритом, содержащим метакристаллы арсенипирита, в Кнаппенкейше, Австрия, образовался за счет тетраэдрита сложного состава, причем дезинтеграция последнего привела также к образованию эмплектита, самородного висмута и других минералов [499]. Наблюдаемая последовательность соответствует также «нормальной» последовательной кристаллизации арсенипирита, халькопирита и тетраэдрита (рис. 88). Образование бурнонита и сфалерита вокруг тетраэдрита и, воз-

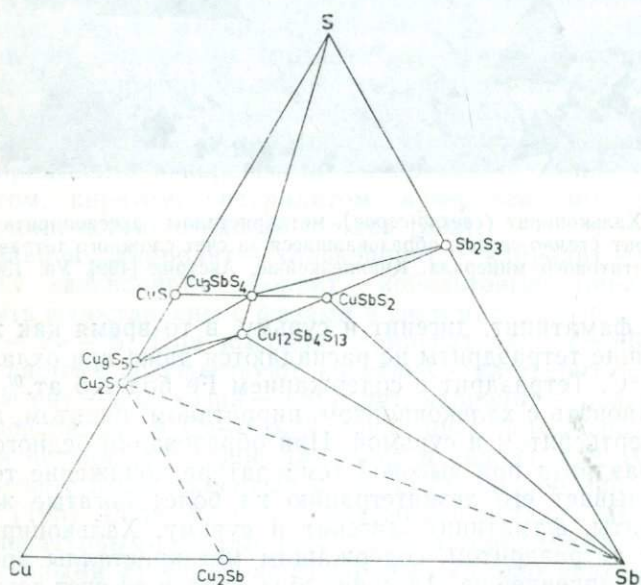
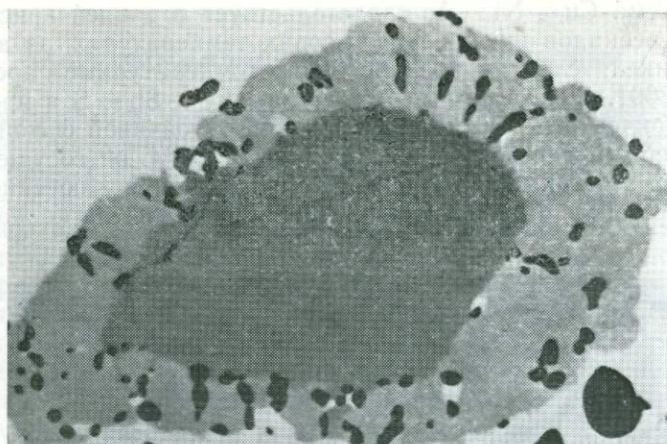


Рис. 89. *а* — тетраэдрит (центральная часть, темно-серое), окруженный бурнитом (серое), небольшим количеством сфалерита (черное) и халькопиритом, включенный в галенит (светло-серое). Принценгогель-Кальтенегг, Австрия [499]. Ув. 820. *б* — предполагаемые фазовые соотношения в системе Cu — Sb — S при 200 °С и 10⁸ Па в гидротермальных условиях [319] с добавлением фазы Cu₂Sb.

можно, за счет него наблюдалось в Принценкогель-Кальтенегг, Австрия, в результате взаимодействия тетраэдрита и поздних растворов, содержащих свинец, с возникновением бурнонитовых ореолов вокруг зерен тетраэдрита и галенита (рис. 89, а).

Система $\text{Cu} - \text{Sb} - \text{S}$ при 500°C включает три сосуществующие тройные фазы: фаматинит, тетраэдрит и халькопирит, причем первый сосуществует с ковеллином и высоким халькозином, второй — с фаматинитом и высоким халькозином [449]. Фазовые соотношения в той же системе $\text{Cu} - \text{Sb} - \text{S}$ изучались Линдом и Маковицким [319] при 200°C и давлении 10^8 Па в гидротермальных условиях с выделением трехфазных полей, показанных на рис. 89, б. Фазовые соотношения близки к установленным Скиннером и др. [449]. Тетраэдрит, полученный Линдом и Маковицким, имеет состав, близкий к стехиометрическому по формуле $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, и изменчивые параметры решетки (a изменяется от 10,31 до 10,46 Å). Положение купростибита Cu_2Sb также приведено на рис. 89, б, чтобы показать возможные парагенезисы этого минерала. Образование купростибита при субсолидусном разложении ранее существовавших Cu-Pb-Sb -сульфосолей и его кристаллизация из флюидов, богатых Cu , Ag , Sb и Pb , при низкой фугитивности серы описаны в кремнистом доломите из Лонгсьон, Центральная Швеция [244]. Ассоциации купростибит+дискразит+гудмундит+галенит, находящиеся в графическом сростании, образовались в результате быстрого охлаждения при температуре ниже 280°C . Природные фазы почти неизменно представлены сложными твердыми растворами с аналогичными мышьяксодержащими членами. Встречающиеся в природе фазы системы $\text{Cu} - \text{Sb} - \text{As} - \text{S}$ включают As-Sb -сплав, энаргит, люционит, фаматинит, халькопирит, теннантит-тетраэдрит, лаутит, зинерит, высокий зинерит и антимонит. В синтетической системе при 500 и 350°C в энаргите проявляется ограниченное замещение мышьяка сурьмой, люционит не встречается как чистая устойчивая фаза, а фаматинит может содержать значительные количества мышьяка, но находится в неясных изоморфных соотношениях с люционитом. Логично предположить, что такие элементы, как железо, олово и серебро, могут стабилизировать решетки двух последних минералов. При этих температурах между тетраэдритом и теннантитом образуется полный твердый раствор, но, как уже отмечалось, природные тетраэдриты, как правило, содержат мышьяк, в то время как теннантиты обычно бедны сурьмой или лишены ее. Ограниченное замещение устанавливается также для лаутита и зинерита [320]. Наиболее низкая температура устойчивости высокого скиннерита равна 359°C , ниже этой точки, при 120°C , он претерпевает метастабильное, обратимое полиморфное превращение в скиннерит, обнаруженный в щелочной интрузии

зии Илимауссак в Южной Гренландии. Тетраэдрит-теннантит образуется, как правило, позже халькопирита и пирита в связи с активностью богатых медью растворов, как описано для золотоносного Дарасунского месторождения в Восточном Забайкалье, СССР, где также возникает бурнонит за счет галенита, ассоциирующегося со сфалеритом [119]. Наблюдаются, однако, и обратные соотношения (рис. 90).



Рис. 90. Халькопирит образует прожилки и мирмекитовые сростания с теннантитом; по их периферии расположен пирсент. Седмочисленницы, Западные Балканы [79]. Ув. 400.

В отличие от предыдущих исследователей Сугаки и др. [474] в образцах из различных рудников Японии, Тайваня и Филиппин проследили непрерывный состав от люционита до фаматинита, за исключением близфаматинитового конечного члена. Из двух полиморфных модификаций Cu_3AsS_4 , люционита и энаргита, первый является низкотемпературной формой с превращением, происходящим между 275 и 300 °С. Найт [294] установил в Бьютт, США, Боре и Майданпек в Югославии, а также в Эль-Сальвадоре в Чили, что люционит и энаргит наблюдаются на более высоких уровнях, а халькопирит и борнит с теннантитом на более глубоких горизонтах, халькопирит с магнетитом еще глубже; руды перекрываются несulfидными алуни-каолинит-монтмориллонит-калишпатовыми зональными образованиями, в которых растворы находились в равновесии с кварцем, или алуни-каолинит-пирофиллит-монтмориллонит-ка-

лишпатовыми, в которых растворы были пересыщены кварцем.

Большое значение для минералогии сульфидов имеет широко изучавшаяся система $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$, рассматриваемая вместе с кислородом как дополнительным компонентом для охвата парагенезисов с окислами железа — магнетитом и гематитом. Фазовые соотношения в важной центральной части тройной диаграммы

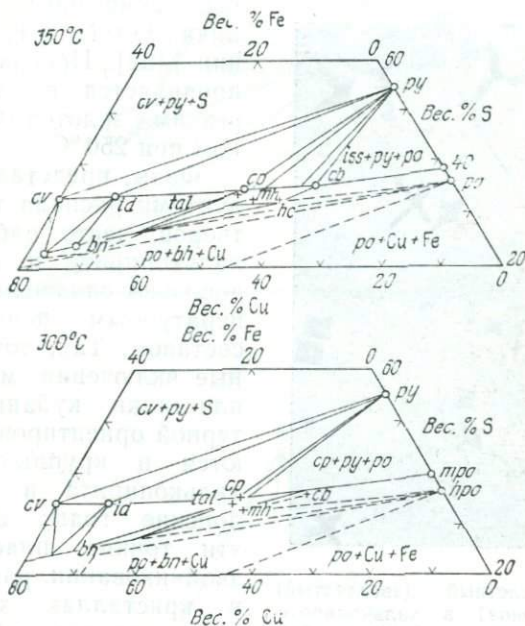


Рис. 91. Фазовые соотношения в центральной части системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$: cv — ковеллин; py — пирит; cp — халькопирит; cb — кубанит; id — идаит; bn — борнит; tal — талнахит; mh — моихукит; pro — моноклинный пирротин; hro — гексагональный пирротин [475].

раммы при температурах от 600 до 100°C дают широкое поле твердого раствора при повышенных температурах, при более низких температурах распадающееся на определенные фазы — халькопирит, кубанит, талнахит, моихукит и хейкокит [167]. Талнахит около 186°C и 230°C превращается в две промежуточные фазы, а затем при 520°C в сфалеритоподобную по структуре фазу. Моикуит также превращается около 167°C в промежуточную высокотемпературную фазу, а последняя примерно при 236°C также в сфалеритоподобную фазу, в то время как хейкокит является высокотемпературной фазой, сходной с высоким моихукитом. Кубанит при $200-210^\circ\text{C}$ превращается

в фазу, также соответствующую высокому моноклиту. Для средних температур (350 и 300 °С) Сугаки и др. [475] приводят больше деталей о фазовых взаимоотношениях в центральной части диаграммы (рис. 91), включая борнит, а также идаит(-нукундамит)-халькопиритовую конноду при обеих температурах. Превращение ромбического кубанита в пластинчатый кубический кубанит при 230 °С, когда сосуществуют обе модификации,

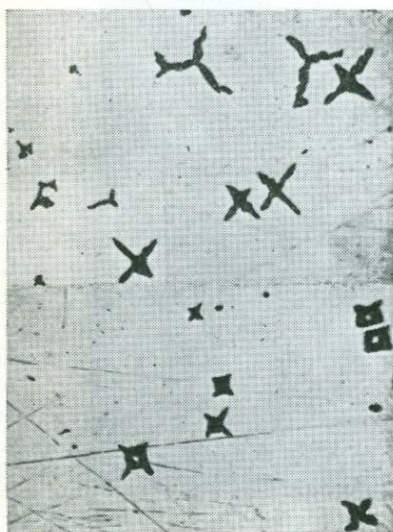


Рис. 92. Скелетный (звездчатый) сфалерит (черное) в халькопирите. Рудник Дайра, Япония [465]. Ув. 380.

было отмечено Сугаки на рудниках Омайи и Комори в Японии [462]. Превращение четко проявляется на кривых ДТА резким эндотермическим пиком при 250 °С. Фазы, представленные продуктами распада твердых растворов, часто наблюдаются в халькопирите и объясняются довольно сложным высокотемпературным первоначальным составом. Так, тонкие скелетные включения макинавита и пластинки кубанита с характерной ориентировкой встречаются в крупных кристаллах халькопирита в Мадане, Родопские горы; образовались эти тонкие пластинки при двойниковании, развивавшемся в кристаллах халькопирита после распада кубанита в результате механических напряжений; включения макинавита выделялись при распаде после образования кубанита и двойникования халькопирита [27]. Образование кубанита происходит при 210—200 °С, макинавита при 135 °С. Скелетные звездчатые кристаллики сфалерита, часто наблюдаемые в высокотемпературном халькопирите (рис. 92), возникают при распаде халькопиритового твердого раствора, гомогенного при 500 ± 20 °С; распад происходит примерно при 350 °С [465, 161]. Халькопирит и виттихенит иногда встречаются как продукты распада твердого раствора в борните, что объясняется вхождением висмута при высокой температуре [466].

Возможная упрощенная фазовая диаграмма системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$ при комнатной температуре представлена Крейгом и Скоттом [193]. Она согласуется с встречающимися в природе ассоциациями сульфидов (рис. 93, а). Основываясь на наблюдаемых последовательностях и применяя правило фаз Гибса,

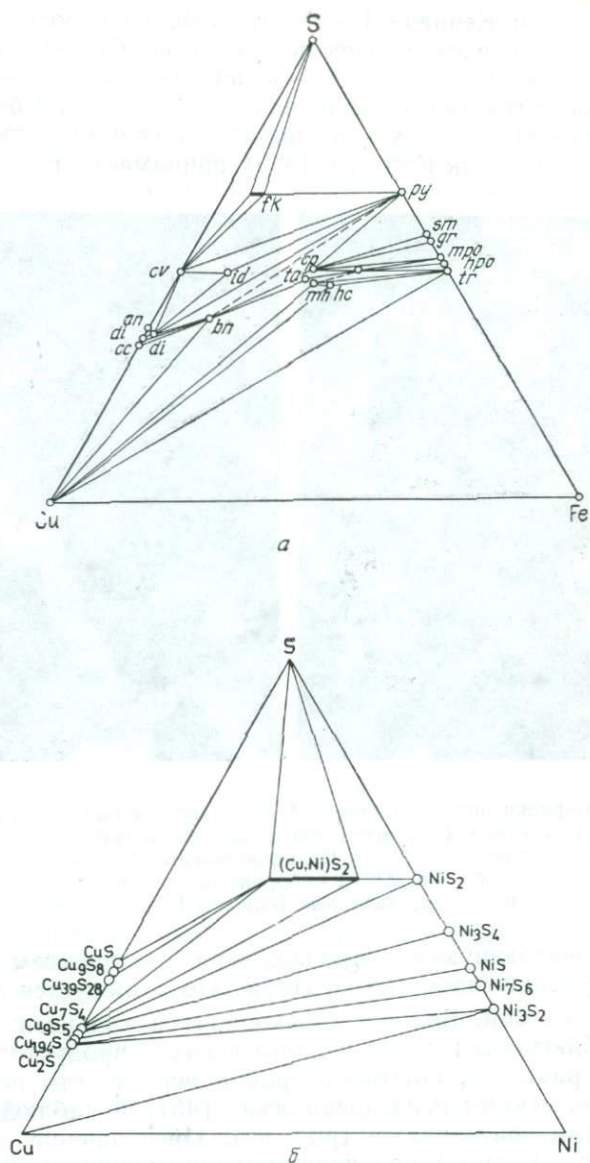


Рис. 93. *a* — фазовая диаграмма системы Cu — Fe — S при низких температурах [193]. *б* — фазовые соотношения и минеральные ассоциации в системе Cu — Ni — S при комнатной температуре в весовых процентах. (Moh G. H., Kullerud G. 1982. The Cu — Ni — S system and low temperature mineral assemblages.)

Мак-Кинстри и Кеннеди [340] установили следующую парагенетическую последовательность в системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$: кубанит + пирротин + халькопирит \rightarrow пирит + пирротин + халькопирит \rightarrow борнит + пирит + халькопирит + халькозин + борнит + пирит \rightarrow ковеллин + халькозин + пирит. За «нормальную» последовательность Мак-Кинстри [339] принимает последователь-

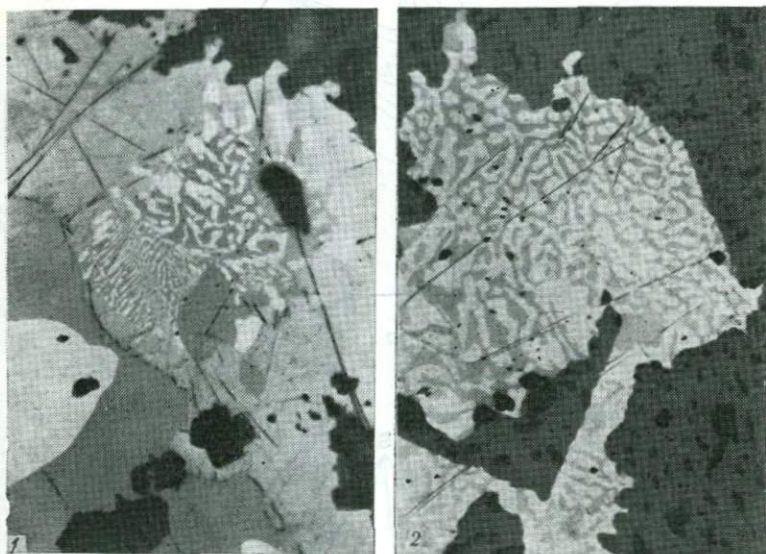


Рис. 94. Мирмекитовые сростания: 1 — галенит (белое) и халькозин (умеренно-серое) сростаются со штрмейритом (светло-серое); более темно-серое — борнит, черное — карбонат. Седмочисленицы, Западные Балканы (фото Минчевой-Стефановой). Ув. 330. 2 — борнит-халькозиновое сростание. Седмочисленицы, Западные Балканы [79]. Ув. 160.

ность, развивающуюся параллельно с увеличением давления P_{S_2} или уменьшением температуры, что согласуется с принятой авторами схемой. Борнит, халькопирит и халькозин (рис. 94) часто наблюдаются друг в друге в виде продуктов распада твердого раствора, обычно второй в первом, что подтверждается термическими исследованиями [461] и наблюдающимися природными сростаниями (рис. 95). Превращение борнита в идаит (-нукундамит) под влиянием нисходящих растворов, совершающееся в промежуточную стадию, когда образуется также халькопирит, а остаточный борнит замещается теннантитом с образованием мирмекитовых структур (рис. 96), встречено в Траттенбахе, Нижняя Австрия. Последовательность в этом нахождении: пирит \rightarrow высокотемпературный халькопирит (рис.

97) со звездчатым сфалеритом + борнит → неодигенит → идаит → халькопирит, причем три последних минерала возникли из нисходящих растворов [500].

На основании экспериментальных исследований природные борнит-халькопиритовые сростания объясняются Дураццо и Тейлором [207] как результат укрупнения и коалесценции халькопирита при 250 °С вследствие одновременной кристаллизации, распада халькопирита во время медленного охлаждения

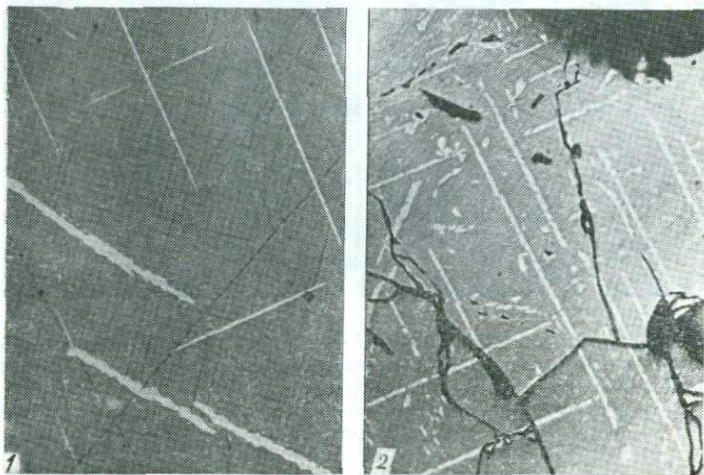
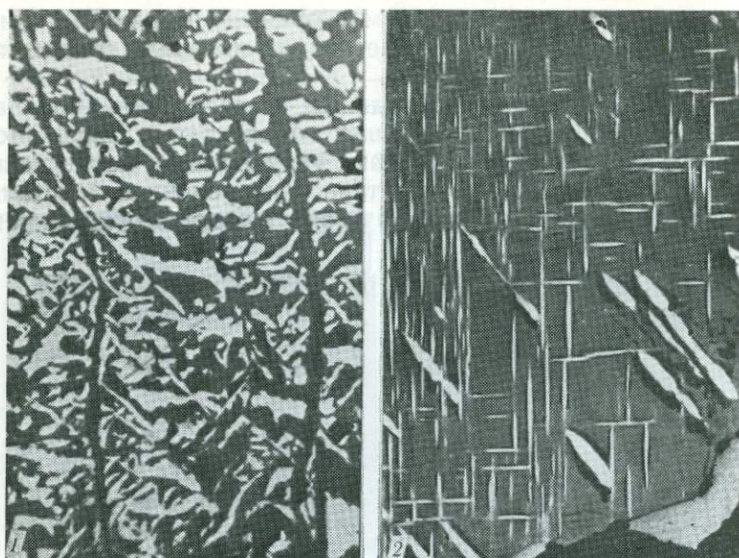


Рис. 95. Решетчатые сростания халькопирита (белое) и борнита (серое) с расположением пластинок вдоль {332} или {322} (широкие) и {100} (тонкие) до (1) и после (2) нагревания до 470 °С. Рудник Джинму, Япония [461]. Ув. 108.

или в результате метаморфизма. Пластинчатые сростания (напоминающие видманштеттеновы), возможно, образовались в результате замещения и/или распада аномальных борнитов, отклоняющихся по составу от стехиометрического Cu_5FeS_4 . Показателем дальнейшего усложнения системы $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$ являются парагенезисы, включающие пугоранит $\text{Cu}_{18}(\text{Fe}, \text{Ni})_{18}\text{S}_{32}$ — новый минерал, обнаруженный в Октябрьском месторождении, СССР. Пугоранит с никелистым пугоранитом находятся в сростании с моихукитом и ассоциируются с талнахитом [127]. Как отмечали Мох и Куллеруд [533], сульфиды никеля и меди не могут устойчиво существовать при наличии железа, приводящем к образованию минералов смешанного медно-железного (халькопирит) или никель-железного (пентландит) состава. По этой причине вилламанинит считается в природе редким мине-



Р и с. 96. Срастания сульфидов меди: 1 — миркеитовое срастание халькопирита (*светло-серое*) и тетраэдрита (*темно-серое*), образовавшееся за счет борнита; в прожилках более поздний тетраэдрит. Траттенбах, Австрия [501]. Ув. 620. 2 — борнит (*темно-серое*) с халькопиритовыми продуктами распада (*белое*).



Р и с. 97. Пластинчатый высокотемпературный халькопирит, частично полисинтетически сдвойникованный. Бухвальд, Вальдбах, Австрия [500]. Ув. 90.

ралом, возникающим, согласно экспериментальным исследованиям, как устойчивая фаза при низких (комнатных) температурах. При таких температурах устойчивы ваэсит, полидимит, миллерит, годлевскит и хизлевудит, а также ковеллин и халькозин. Так называемые ковеллины, остающиеся синими, представлены в природе определенными минеральными видами (анилит и джарлеит), которые дополняют ассоциации, устойчивые при 25 °С (рис. 93, б).

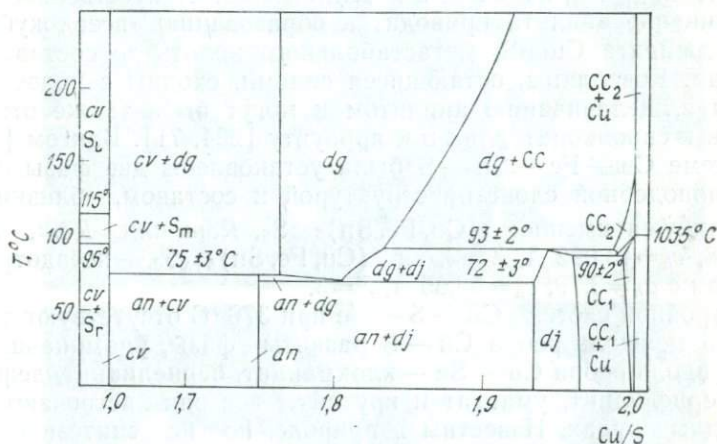


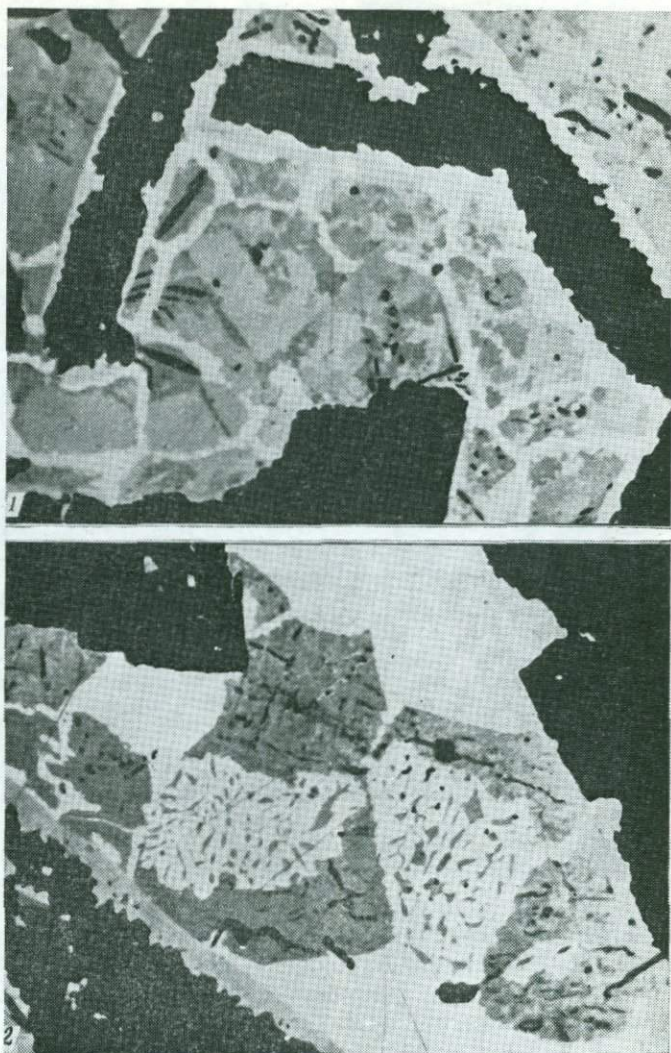
Рис. 98. Фазовые равновесия в системе Cu — S: *cv* — ковеллин, *dg* — дигенит, *an* — анилит, *dj* — джарлеит, *cc* — халькозин (высокий и низкий) [419].

Вдоль ребра Cu — S при температурах до 250 °С Поттер [419] определяет в качестве устойчивых фаз ковеллин, анилит и джарлеит, известные и по другим исследованиям. Поля их устойчивости показаны на рис. 98. Превращение ковеллин → высокий дигенит происходит при 507 ± 2 °С, высокий халькозин → высокий дигенит при 435 ± 8 °С, низкий халькозин → высокий халькозин при 103 °С, джарлеит → высокий дигенит при 93 ± 2 °С, низкий халькозин → джарлеит при 90 ± 2 °С, анилит → ковеллин + высокий дигенит при 75 ± 3 °С и высокий дигенит → анилит + джарлеит при 72 ± 3 °С. Состав нормального ковеллина почти точно стехиометрический. Состав так называемого ковеллина, остающегося синим, Cu_{1+x}S определяется как промежуточный между составами нормального ковеллина и дигенита [354]. Остающийся синим ковеллин устойчив ниже 157 ± 3 °С совместно с дигенитом и нормальным ковеллином, а выше этой температуры сосуществуют высокий дигенит + нормальный ковеллин. Ниже 76 ± 6 °С сосуществуют анилит + ковеллин, остающийся синим. Эта температура особенно благоприятна

для образования ковеллина, остающегося синим. Влияние давления на превращение халькозиновой фазы показано Грейсом и Коэном [237]: при 1 кбар и 102 °С имеется тройная точка моноклинно-гексагонально-тетрагонального превращения, при 9 кбар и 340 °С — тройная точка гексагонально-кубически-тетрагонального превращения. Сульфиды меди, подвергающиеся природному выщелачиванию, превращаются последовательно в жарлеит $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$, затем в анилит $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, спионкопит $\text{Cu}_{1,40}\text{S}$, ярроунт $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$ и, наконец, в ковеллин CuS . Искусственное выщелачивание анилита приводит к образованию псевдокубического джирита $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$, метастабильного вплоть до состава ковеллина. Ковеллины, остающиеся синими, сходны с подвергавшимся выщелачиванию анилитом и могут быть также отнесены как к спионкопиту, так и к ярроунту [234, 71]. Вангом [509] в системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S}$ были установлены две фазы с ковеллиноподобной слоистой структурой и составом, близким к ковеллину, а именно: $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Sn})_{5+x}\text{S}_5$, $R3m$ или $R\bar{3}m$, $a_h = 3,788$, $c_h = 43,092$ Å, $Z = 3$, и $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Sn})_{6+x}\text{S}_6$ — псевдотригональная с $a_h = 3,79$, $c_h = 52,65$ Å, $Z = 3$.

В тройной системе $\text{Cu} - \text{S} - \text{Se}$ при 370 °С отсутствуют тройные фазы, вдоль ребра $\text{Cu} - \text{S}$ развиты фазы, упоминавшиеся выше, вдоль ребра $\text{Cu} - \text{Se}$ — клокманнит, берцелианит, дефектный берцелианит, умангит и крутаит, все они встречаются в природных рудах. Известны в природе, но не синтезированы беллиодит (Cu_2Se) и атабаскаит (Cu_5Se_4). Между ковеллином и клокманнитом существует полный твердый раствор [151]. Распределение Se в других сульфидных минералах в зависимости от условий Eh — pH изучалось Тишendorфом [495], который подчеркнул, что особенно висмутовые сульфосоли при достаточно высоких температурах обогащаются селеном, так же как галенит, а для отложения селенида (клаусталит) необходимы более высокие окислительно-восстановительные потенциалы [496]. Известное месторождение селенидов Тилькероде, горы Гарца, дает хороший пример ассоциаций с ранним, возможно, высокотемпературным эскеборнитом CuFeSe_2 со структурами распада твердого раствора, который корродируется поздним эскеборнитом, за ним в свою очередь следуют халькопирит, науманнит, тиманнит и клаусталлит; наблюдаются также мирмекитовые клаусталит-эскеборнитовые и эскеборнит-халькопиритовые сростания, образующиеся, вероятно, скорее как продукты замещения, чем распада твердого раствора (рис. 99).

В урановом руднике Шамони (Пюи-де-Дом, Франция) вслед за борнитом, урановой смолкой и редким гематитом после тектонических подвижек последовала кварц-халькопиритовая минерализация с лёллингитом, арсенопиритом, пиритом, клаусталитом, тетраэдритом и теннантитом, а вслед за ними образова-



Р и с. 99. Взаимоотношения эскеборнита с другими минералами: 1 — реликты эскеборнита (темно-серое) в науманните (серое), корродируемые клаусталлитом (белое), в анкерите (черное), окаймленном халькопиритом (светло-серое). Тилькероде, Гарц [494]. Ув. 310. 2 — эскеборнит (темно-серое), срстающийся с клаусталлитом (белое) в анкерите (черное), окруженном каймой халькопирита (светло-серое). Тилькероде, Гарц [494]. Ув. 315.

лись многочисленные селениды в анкеритовой жильной массе со следующим порядком отложения: буковит—атабаскаит—умангит—геффруант—эвкайрит—эскеборнит—клаусталит II—шамеанит—гиродит—эскеборнит II—халькопирит II. Геффруант, шамеанит и гиродит, обнаруженные в этом месторождении как новые минералы, совместно с клаусталитом образуют мirmekитовые агрегаты в анкерите [275]. Новый минерал мгрит Cu_3AsSe_3 найден в сростании с клаусталитом,

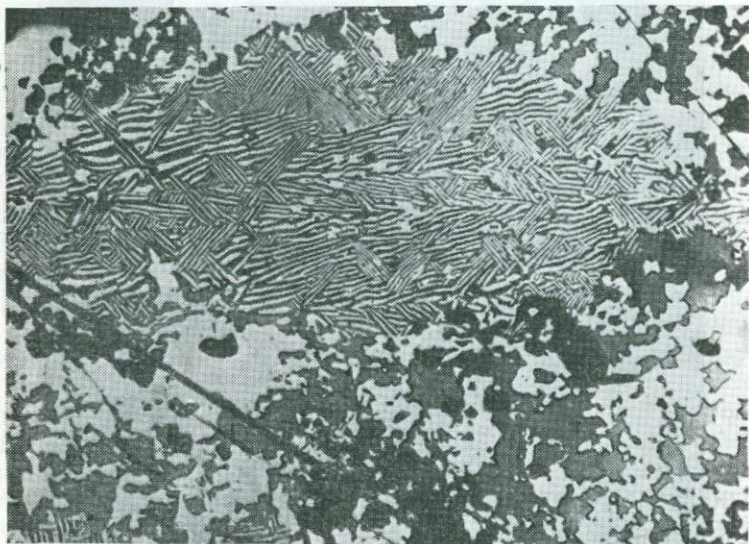


Рис. 100. Сфалерит (серое) в сростании с халькопиритом (белое), возникшем в результате термического метаморфизма. Урал, СССР [355]. Ув. 350.

берцелианитом и умангитом в ассоциации с другими селенидами в жилах Рудных гор, Саксония. Предполагаемая здесь последовательность: мгрит (замещающий кальцит)—перминжтит—буковит—умангит—клаусталит [52].

Сфалерит, как известно, часто ассоциируется с халькопиритом, в сростании либо вследствие распада твердого раствора, либо в результате замещения, которому способствует сходство кристаллических структур (рис. 100). Сфалерит почти всегда обогащен железом и в связи с этим характеризуется различного типа зональным строением: с постепенным обеднением железом (осветление окраски) в краевых частях зерен либо, наоборот, со светлоокрашенной центральной частью и темной железосодержащей периферической или с чередованием светлых и темных (железосодержащих) полос. Образование зон, лишен-

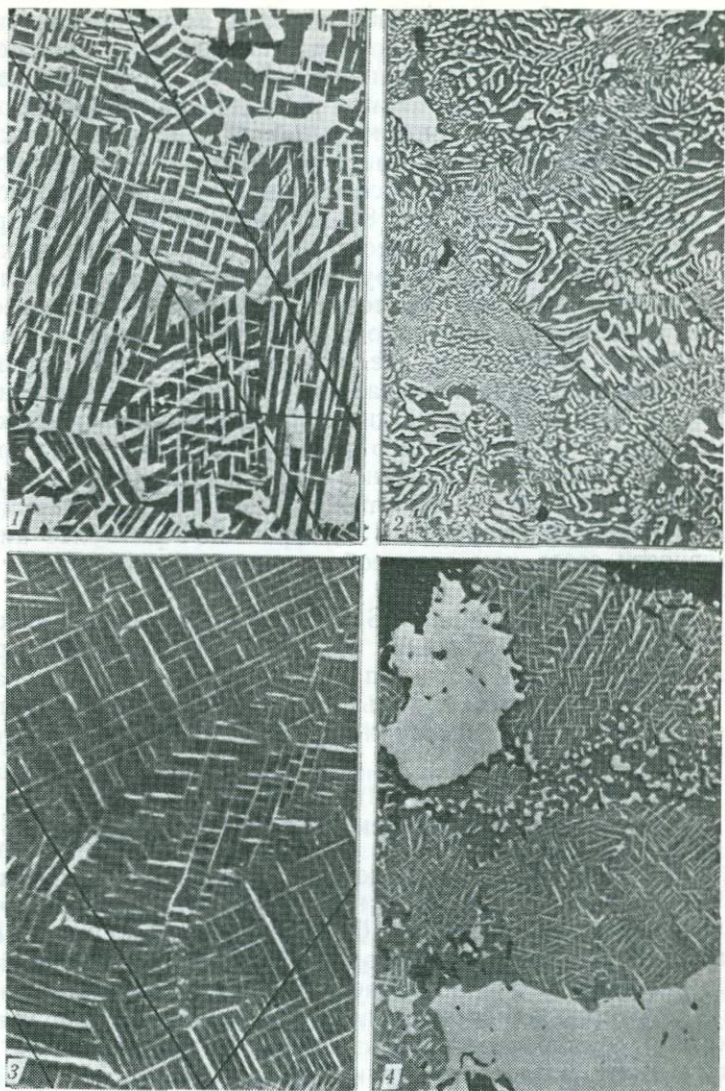


Рис. 101. Срастания халькопирита, сфалерита, станнина, галлита и бриаррита: 1 — ориентированные халькопирит-сфалеритовые срастания. Кипуши, Заир [357]. Ув. 160. 2 — мирмекитовое срастание станнина (темно-серое) и халькопирита (светло-серое). Рудник Асио [357]. Ув. 485. 3 — ориентированные решетчатые вроски галлита (светло-серое), выделившегося в результате распада твердого раствора в сфалерите (серое). Цумб, Юго-Западная Африка [357]. Ув. 650. 4 — сосуществующие бриаррит и сфалерит, охлажденные от 800 до 350 °С, образующие структуры распада твердых растворов и срастания, аналогичные природным фазам [357]. Ув. 540.

ных железа или бедных им, обусловлено, по-видимому, увеличением Eh рудоносных растворов, совпадающим с одновременным увеличением активности ионов S_2^{2-} , что может приводить к совместному отложению пирита и сфалерита, лишённого железа. Противоположная тенденция приводит к увеличению активности S^{2-} , т. е. условий, благоприятных для изоморфного включения железа в решетку сфалерита, с чем связано потемнение кристаллов сфалерита [82]. Формирование тетраэдрических микрокристаллов в процессе роста зон, обогащенных железом, подчеркивает контролируемую роль этого элемента для специфического габитуса сфалерита. Сфалерит, как известно, один из сульфидных минералов, наиболее богатых замещающими малыми элементами, среди которых (помимо железа) наиболее важным является кадмий. В тесной ассоциации со сфалеритом находятся также два сульфида кадмия, гринокит и хоулит, показательный пример образования которых на границе галенита и сфалерита описан в Лос-Бланкос, Сьерра-де-Картахена, Испания [401]. Хоулит образуется вслед за галенитом, гринокит вслед за сфалеритом и, вероятно, при более низкой фугитивности серы, чем это необходимо для образования хоулита, предположительно более богатого серой.

Значение структур типа ZnS как контролирующего фактора одновременной кристаллизации сульфидов, обладающих производными структурами этого типа, отражается в частых срастаниях между сфалеритом и халькопиритом, сфалеритом и галенитом, халькопиритом и станнином, сфалеритом и бриартитом и т. д. (рис. 101).

Медно-оловянно-свинцовые ассоциации

Природные фазы, слагающие эти ассоциации, принадлежат к многочисленным системам, в которые могут быть включены Fe , Zn , Ge и другие элементы. Обзор минеральных ассоциаций в таких системах был дан Мохом [355] с особым упоминанием станнина, наиболее распространенного сульфида олова в высокотемпературных гидротермальных жилах, часто (например, в Оутокумпу) в виде твердых растворов с кёстеритом. Как указывалось выше, вследствие структурного сходства между собой станнин, халькопирит и сфалерит образуют обширные твердые растворы, но лишь при повышенных температурах; при более низких температурах эти трехфазные твердые растворы распадаются в связи с ограниченной взаимной растворимостью. В системе $Cu - Fe - Sn - S$ станнин, видимо, обладает наиболее широкой областью устойчивости, и в результате недостатка олова такие простые сульфиды, как герценберgit SnS , отеманит Sn_2S_3 и берндтит SnS_2 , встречаются редко. Устойчивые при-

родные ассоциации, соответствующие ассоциациям четверной системы, а также природные ассоциации родственных фаз системы Cu—Fe—Ge—S представлены на рис. 102. Хотя станнин, кёстерит и черниит обладают сходными структурами, они взаимно несмесимы, характеризуются стехиометричностью составов и отсутствием существенного разупорядочения (рис. 103). Все три минерала сосуществуют в пегматитах Танко в Манитобе и Хьюго в Южной Дакоте, но в обоих месторождениях кё-

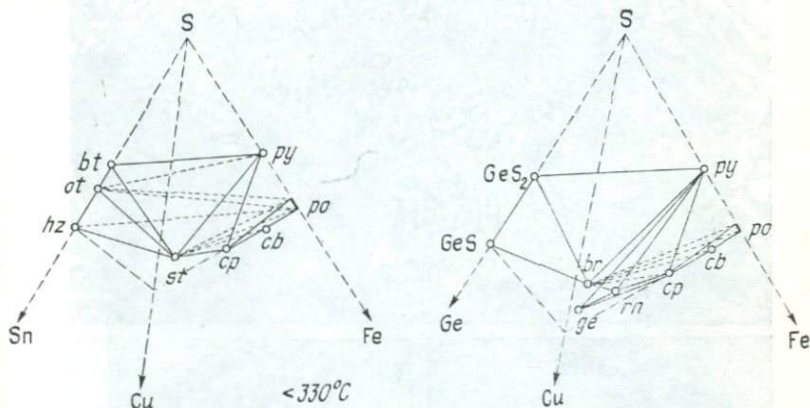
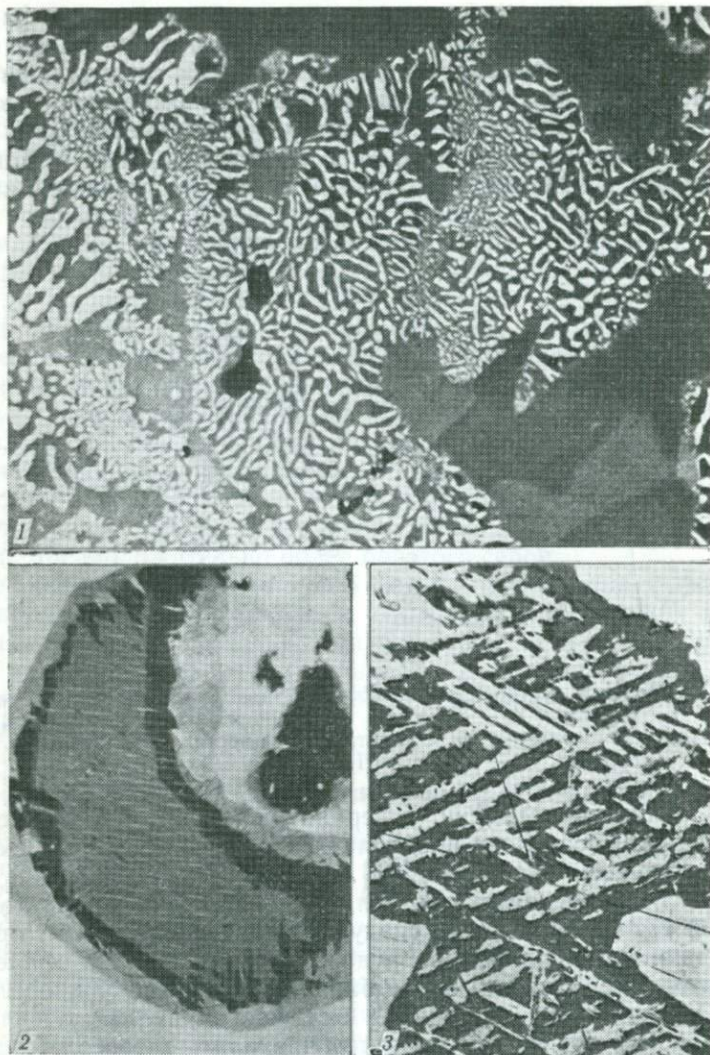


Рис. 102. Фазовые соотношения в системах Sn—Cu—Fe—S и Ge—Cu—Fe—S : *bt* — берндит, *ot* — отеманит, *hz* — герценбергит, *st* — станнин, *cp* — халькопирит, *cb* — кубанит, *py* — пирит, *po* — пирротин, *br* — бриартит, *ge* — германит, *rn* — реньерит (Петерсон, 1973, см. [355]).

стерит окаймляет станнин, а черниит, по-видимому, пересекает кёстерит, что позволяет предполагать последовательность станнин → кёстерит → черниит [291].

В Чаткало-Кураминской области Тянь-Шаня за золото-пиритовой минерализацией следует продуктивное Au-тетраэдрит (теннантит)-теллуридное рудоотложение и затем сфалерит-галенитовая и, наконец, кварц-барит-карбонатная минерализация. Продуктивная ассоциация включает уникальные сульфиды Cu и Sn , такие, как курамит, чаткалит, оловосодержащий фаматинит, кёстерит, моусонит, станноидит и другие минералы, образовавшиеся, очевидно, за счет более раннего касситерита [526, 64]. Сложные ассоциации образуются здесь благодаря увеличению активности серебра, висмута, свинца и селена в поздних порциях гидротермальных растворов. Вертикальная зональность определяется распределением ранних парагенезисов на верхних уровнях месторождений, а поздних — на более глубоких.



Р и с. 103. Гексастаннин-станнин-халькопиритовые срастания: 1 — двуотражающий гексастаннин и мirmekитовое срастание станнина (темно-серое) и халькопирита (белое). Рудник Асио, Япония [355]. Ув. 440. 2 — пластинки гексастаннина (светло-серое) в станнине (серое) с внешней зоной, сложенной кестеритом (темно-серое), окаймленной гексастаннином. Мангуалди, Португалия [398]. Ув. 430. 3 — пластинки халькопирита (белое) в станнин-кестерите (темно-серое), окруженные гексастаннином (серое). Мангуалди, Португалия [398]. Ув. 190.

В малораспространенной системе $\text{Ge} - \text{Zn} - \text{Pb} - \text{S}$ известны лишь морозевичит (Pb_3GeS_4) и полковицит (Fe_3GeS_4) как природные конечные члены рядов твердых растворов [359].

С предыдущими искусственными системами можно сравнить ассоциации, установленные в Радке, а также в Елшице, Центральная Болгария, где метасоматические пиритовые рудные тела пересекаются поздними сульфидами, включающими халькопирит, борнит, бетехтинит, халькозин, энаргит, теннантит, гер-

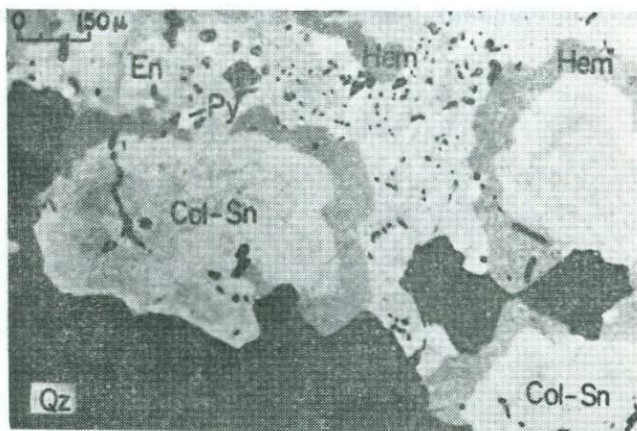
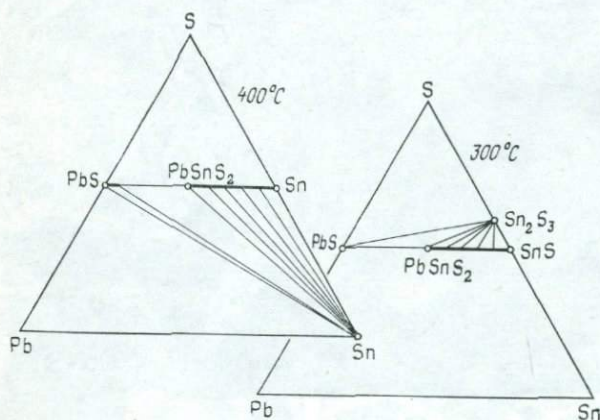


Рис. 104. Сферические колусит-станноидитовые агрегаты (Col-Sn), окаймленные хемуситом (Hem), в промежуточных энаргит (En); черное — кварц. Челопеч, Болгария [492].

манит, реньерит, станнин, галлит, некоторые самородные металлы (Au, Ag), галенит, сфалерит и т. д. [504]. Своеобразный, но характерный состав имеет хемусит $\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$, обнаруженный в медном руднике Челопеч, также в Центральной Болгарии, в ассоциации с энаргитом, люционитом, колуситом, станноидитом, реньеритом, теннантитом, халькопиритом и т. д. (рис. 104) [492]. Специфическими являются также ассоциации в Мангуалди, Португалия, в литий-бериллиевом пегматите, включающие Cu-Fe-Sn -сульфиды, представленные мирмекитовыми срастаниями халькопирита и станнина-кестерита-гексастаннина или халькопирита и зонального гексастаннина, местами с моусонитом [398]. Последовательность здесь следующая: грубозернистый олово-цинксодержащий кубический халькопирит \rightarrow постепенная дезинтеграция до тетрагонального халькопирита (обогащенный станнином кубический халькопирит претерпевает распад на мирмекитовые срастания тетрагонального халькопирита и цинксодержащего станнина) \rightarrow образование

гексастаннина и кёстерита → халькопирит-гексастаннинные тонкозернистые мirmekитовые сростания. Гексастаннин и моусонит являются промежуточными соединениями между станным и борнитом и образуют ограниченный твердый раствор с халькопиритом. Превращение кубического халькопирита в тетрагональный осуществляется при 500 °С, в то время как у станина то же превращение происходит при 600 °С. Смешимость этих минералов имеет место при 700 °С, а распад на гексастаннин и моусонит происходит ниже 500 °С, так что при таких температурных интервалах борнит и станин несовместимы. Гекса-



Р и с. 105. Фазовые соотношения в системе Pb — Sn — S [96].

станнин и станин почти всегда содержат цинк, тогда как моусонит всегда лишен цинка.

Довольно часто содержащие олово ассоциации связаны с фазами тройной Sn-Pb-S- или псевдочетверной SnS-SnS₂-PbS- и SnS-PbS-Sb₂S₃-систем [96, 439]. В системе Sn — Pb — S тиллит PbSnS₂ образуется как непрерывный твердый раствор с геценбергитом SnS, причем растворимость SnS в PbS при 300 и 400 °С составляет около 2,5 и 3,5%. Сосуществующие при этих температурах фазы показаны на рис. 105. В нейтральных или слабощелочных растворах тиллит неустойчив и распадается на SnO₂ + PbS; при более высоких температурах он кристаллизуется из более кислых растворов. Таким образом, в гидротермальных условиях температура и pH в растворах наряду с режимом кислорода и серы являются главными факторами, управляющими сосуществующими фазами. В природе, так же как и в искусственных системах, тиллит образуется из хлоридно-сероводородных растворов достаточно кислых и с высокой активностью серы, способных изменить касситерит в берндтит, гер-

ценбергит и отеманит. Примерами таких парагенезисов, включающих также пирит, галенит и сфалерит, являются руды месторождений Потоси, Оруро и Льяльягуа в Боливии и Эге-Хая, Депутатское и Бургавли в СССР. Согласно Бланкенбургу и Штемпруку [159], герценбергит образуется при любых температурах, берндтит от 270 до 400 °С, отеманит от 350 до 400 °С.

В псевдотройных системах $\text{SnS} - \text{SnS}_2 - \text{PbS}$ и $\text{SnS} - \text{SnS}_2 - \text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ устойчивые фазы, полученные при 500 °С, включают помимо конечных членов — герценбергита, берндтита и ан-

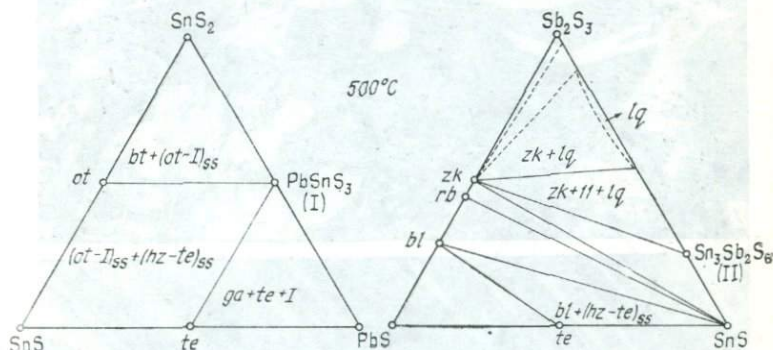


Рис. 106. Фазовые соотношения в системах $\text{SnS} - \text{SnS}_2 - \text{PbS}$ и $\text{SnS} - \text{SnS}_2 - \text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$: *ot* — отеманит, *bt* — берндтит, *hz* — герценбергит, *te* — тиллит, *ga* — галенит, *zk* — цинкениит, *rb* — робинсонит, *bl* — буланжерит [439].

тимонита, также отеманит, тиллит, три синтетические фазы (I, II, III), а также три сульфосоли: цинкениит, робинсонит и буланжерит (рис. 106). Цилиндрит (рис. 107) и франкеит с их сложными составами были синтезированы лишь в присутствии железа, поэтому они могут существовать лишь в железосодержащих природных системах, что препятствует образованию промежуточных фаз — II и III [439]. В тройной системе $\text{Sn} - \text{Sb} - \text{S}$ помимо герценбергита, отеманита, берндтита и антимонита при 510 °С были получены две тройные фазы с составами $\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ и SnSb_2S_4 [221].

Серебро-золотые ассоциации

Так же как в случае оловосодержащих ассоциаций, серебро и золото встречаются в фазах, парагенетичных с фазами, содержащими другие металлы, в первую очередь медь и железо. Золото почти исключительно теллуروفильный металл, тогда как серебро образует характерные сульфиды и селениды, а также некоторые арсениды. В системе $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{As}$ в виде минера-

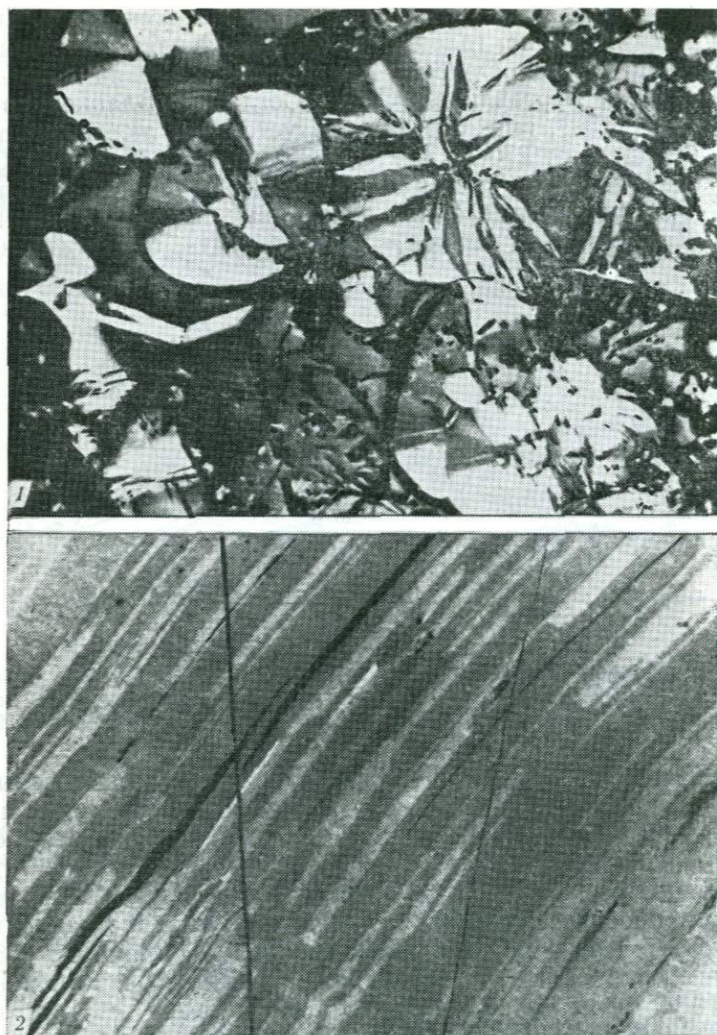


Рис. 107. Полированные шлифы цилиндрита: 1 — двойникованные кристаллы цилиндрита [323]. Ув. 20. 2 — цилиндрит-инкаитовые сростания [323]. Ув. 538.

лов присутствуют витнеит, альгодонит, α -домейкит, коутекит, новакит, паксит и кутинаит, причем четыре последних минерала найдены совместно в Черны-Дол, Чехословакия. Маковицким [324] показано, что при высоких температурах (500°C) кристаллизуются витнеит, твердый раствор серебра, β -домей-

кит и коутекит, в то время как при более низких температурах (400 °С) дополнительно появляются альгодонит и кутинаит; при еще более низких температурах (350 °С) тройные поля представлены следующими фазами: витнеит — $Ag_{тв.р}$ — альгодонит, альгодонит — $Ag_{тв.р}$ — β -домейкит, β -домейкит — кутинаит — $Ag_{тв.р}$, β -домейкит — As — кутинаит и As — кутинаит — $Ag_{тв.р}$ (рис. 108). Не получены кубический α -домейкит, новакит $(Cu, Ag)_4S_3$ и паксит $Cu_{1,85}As$. Формула кутинаита может быть

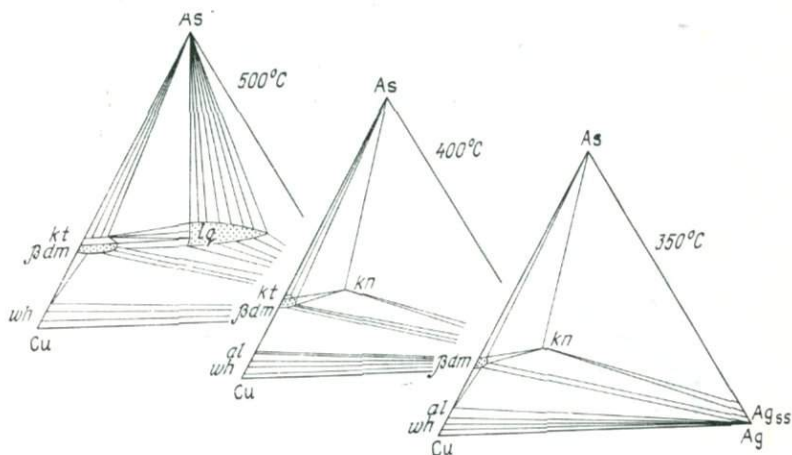


Рис. 108. Фазовые соотношения в системе Cu — Ag — As: *kt* — коутекит, *kn* — кутинаит, *dm* — домейкит, *al* — альгодонит, *wh* — витнеит [324].

лучше представлена как $Cu_5Ag_2As_3$. Эти довольно высокотемпературные исследования приводят к выводу, что медь может содержать в виде твердого раствора больше мышьяка, чем серебра, а последнее проявляет сродство к сурьме. Однако наблюдаемые природные парагенезисы, как правило, низкотемпературные продукты, и в них выявляется обратная тенденция. В Черны-Дол коутекит представлен низкотемпературной модификацией и сосуществующие паксит — коутекит — новакит образовались при температуре ниже 140 °С; кутинаит, β -домейкит и некоторые арсениды железа и кобальта предшествовали кристаллизации названных выше минералов при температурах выше 230 °С. При 300 °С устойчивыми фазами в богатой серебром части системы Ag — Sb являются дискразит Ag_3Sb и Ag_6Sb . Исследование дискразита из Силверфилдс-Майн, Кобальт, Онтарио, выявило три фазы с составом между $Ag_{7-8}Sb$ и α -Ag [249]. Некоторое количество ртути в этих составах подчеркивает значение триады Au — Ag — Hg как единицы в система-

тике. В том же руднике наблюдается отчетливая последовательность ассоциаций, начинающаяся с наиболее ранних Fe-Co-Ni-арсенидов (скуттерудит, саффлорит, лёллингит и раммельсбергит), замещаемых никелином — главным минералом второго эпизода (местами приобретает значение также брейтгауптит); к наиболее поздним относятся самородное серебро, фазы, обогащенные сурьмой, и самородный висмут.

В системе Ag—Fe—S имеются три фазы, совместно устойчивые при 532 °С,— аргентит+пирротин+пирит, а при 248 °С

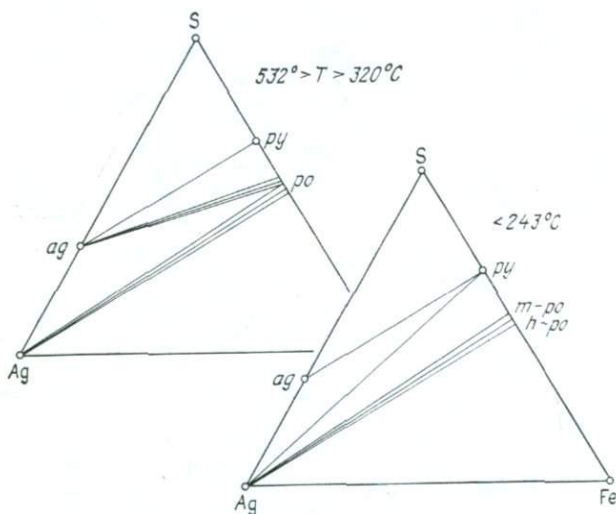


Рис. 109. Фазовые соотношения в системе Ag—Fe—S: *ag* — аргентит, *py* — пирит, *po* — пирротин (*m* — моноклинный, *h* — гексагональный) [490].

сосуществуют Ag+FeS₂, развивающиеся за счет сосуществующих Ag₂S+Fe₇S₈. Последний устойчив при более высоких температурах (рис. 109) [490]. Ниже 177 °С вместо аргентита образуется акантит. Ассоциации с самородным серебром и пиритом в природе встречаются; аргентит+пирротин в месторождениях с серебросодержащим пиритом и пирротинном, по-видимому, отсутствуют. Тройные минералы штернбергит и аргентопирит (оба AgFe₂S₃), фризейт (Ag₂Fe₅S₈?) и аргиропирит (Ag₃Fe₇S₁₁?) редки и не встречены в изучавшейся системе. Штернбергит и аргентопирит, очевидно, диморфны; устойчивы ниже 152 °С.

Система Au—Ag—Te типична для золото-серебряных месторождений. Фазовые соотношения в этой системе по сравнению с тем, как они изучались Маркемом [333], были немного

изменены Кифтом и Оеном [287] для сопоставления с природными парагенезисами Au-Ag-теллуридных руд месторождения Салида в Индонезии. Фазовые соотношения показаны на рис. 110. Штумпфль и Раклидж [458] установили, что эмпрессит из типичного месторождения (Эмпресс, рудник Джозефин, Колорадо) состоит из двух фаз, а именно AgTe и $\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$, и сохранили название за первой фазой (отсутствующей на рис. 110), считая, что вторая фаза по формуле близка к штют-

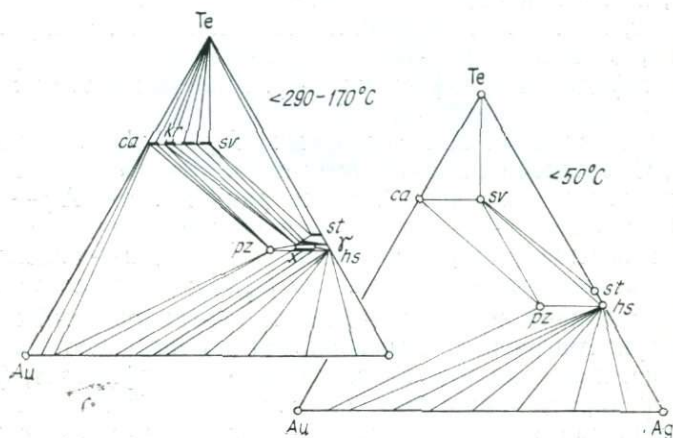


Рис. 110. Фазовые соотношения в системе Au—Ag—Te: *ca* — калаверит, *kr* — креннерит, *sv* — сильванит, *pz* — петцит, *st* — штютцит, *hs* — гессит [333, 287].

циту. Теллуриды в этой системе почти всегда ассоциируются с галенитом, сфалеритом и небольшим количеством халькопирита или других сульфидов меди, сульфосолей серебра (полибазит и пирсеит), акантита, электрума и т. д. Сокристаллизация гессита, петцита и сильванита происходит лишь ниже $50 \pm 20^\circ\text{C}$, предположительно путем разложения при охлаждении сложного соединения, возможно фаз твердых растворов, показанных на диаграмме как x и y ; последний разлагается с образованием гессит-сильванитовых сростаний, а первый распадается при более низких температурах на гессит-петцитовые агрегаты. Диаграмма согласуется также с теллуридной ассоциацией Калгурли, Западная Австралия, описанной Маркемом [333].

Au-Ag-ассоциации показательны, как правило, для верхних частей рудных жил, которые, по-видимому, обогащены также такими элементами, как мышьяк, сурьма и особенно таллий; на более глубоких горизонтах содержатся сульфиды свинца, цинка и меди [226]. В богатой медью обстановке золото изредка со-

единяется с медью, образуя костовит AgCuTe_4 , первоначально обнаруженный в руднике Челопеч, Болгария, в разнообразной ассоциации, включающей теннантит, халькопирит, пирит, самородное золото, самородный теллур, сильванит, нагиагит, алтаит, теллуробисмутит, ширмерит, эвкайрит и галлит, энаргит и т. д. [491]. Костовит постоянно ассоциируется с самородным теллуrom, с которым он находится в сростании (рис. 111, а). Вторая находка костовита сделана в Кочбулаке, Восточный Узбекистан, в сходной ассоциации, включающей самородный теллур, алтаит, калаверит, сильванит, петцит, гессит, теллурантимон Sb_2Te_3 , мелонит в халькопирите, тетраэдрите, сфалерите и других сульфидах и сульфосолях [63]. Минерал в этом месторождении обогащен серебром.

В позднегеретичных эпитермальных Ag-Au-месторождениях Мангани, Суматра, два характерных парагенезиса образовались при температуре ниже 400°C : более ранний $\text{Mn} - \text{Ag} - \text{Sn}$ и более поздний $\text{Ag} - \text{Au} - \text{Se}$. Алабандин замещается родохритом или замещает его, ассоциации алабандин — родохрит благоприятствует высокое отношение $f_{\text{S}_2}/f_{\text{O}_2}$; в эти ассоциации входят арсенипирит, пирит и марказит, марганцовистый сфалерит с продуктами распада халькопирита и марганецсодержащего станнина, халькопирит, галенит и редкие канфильдит, фрейбергит-тетраэдрит, пираргирит, ялпаит и акантит, причем последний минерал является главным концентратором селена. Пластинчатые акантит-ялпаитовые сростания свидетельствуют о разложении медьсодержащего аргентита ниже 100°C . В небольшом количестве к этим ассоциациям добавляются электрум и полибазит-арсенполибазит [288]. Гессит, нарастающий на алтаит или находящийся с ним в мирмекитовых сростаниях, установлен в Мали-Руен, Родопские горы, в ассоциации с арсенипиритом, сфалеритом, галенитом, тетраэдрит-теннантитом, пирсентом, акантитом и самородным серебром [95]. Находящиеся в тесной ассоциации гессит и алтаит наблюдаются во многих природных находениях, свидетельствуя о сродстве Ag-Au- и Pb-содержащих ассоциаций и об их характерной теллуروفильной тенденции, сочетающейся с тенденцией к обогащению селеном. Последовательность акантит \rightarrow агвиларит хорошо выражена в месторождениях Гуанахуато, Мексика, и подчеркивает последовательное выделение сначала бедных селеном, а затем богатых селеном соединений по мере падения температуры [416]. Ассоциации в этом классическом районе включают ранние парагенезисы пирит — сфалерит — галенит — халькопирит — тетраэдрит и поздние пирит — акантит — полибазит — пираргирит — халькопирит — электрум — самородное серебро и золото. Полиморфные превращения кубический аргентит — моноклин-

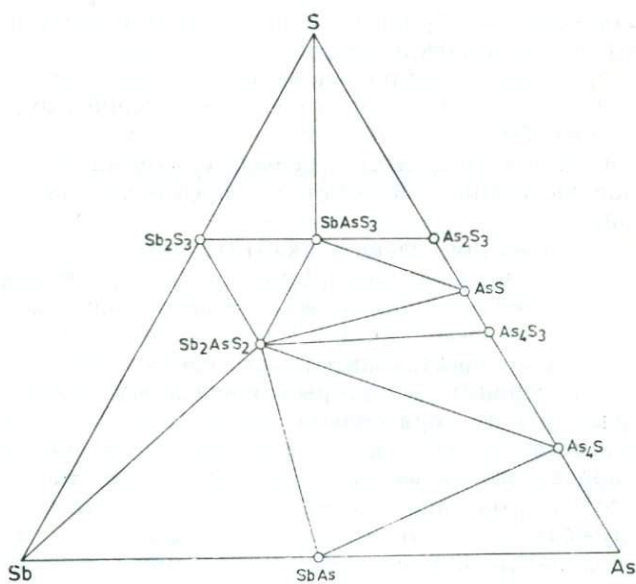
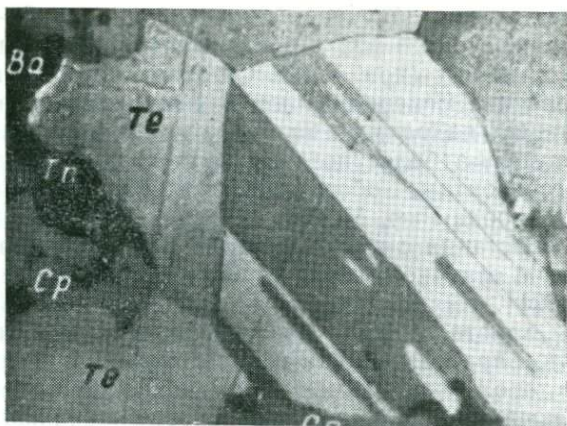


Рис. 111. *a* — двойникованный кристалл костовита, окруженный самородным теллуrom, халькопиритом (*cp*), теннантитом (*tn*) и баритом (*ba*). Челопеч, Болгария [491]. Ув. 1400. *б* — ассоциации, возможные в системе Sb — As — S.

ный акантит (при $\sim 176^\circ\text{C}$), кубический агвиларит — ромбический агвиларит (при $\sim 122^\circ\text{C}$) и кубический науманнит — ромбический науманнит (при $\sim 133^\circ\text{C}$) позволяют хорошо проследить направление минерализации. В Гуанахуато наиболее ранние ассоциации, находимые на более глубоких горизонтах, содержат акантит, а более поздние ассоциации, приуроченные к верхним горизонтам, обогащены агвиларитом. Агвиларит Ag_4SSe в Камоола-Риф, Новая Зеландия, образует псевдомирмекитовые сростания с халькопиритом, возможно, при $\sim 200^\circ\text{C}$ в карбонатной основной массе, характерной для селенидных ассоциаций [321].

Поздняя кристаллизация парагенезисов редких и благородных металлов ярко выражена в большинстве гидротермальных рудных месторождений Армении, где наиболее поздние парагенезисы включают креннерит — калаверит — силванит — самородное золото, петцит — гессит — самородное золото, алтаит — креннерит — гессит — самородное золото — самородный теллур — самородное серебро [76]. Характерными парагенезисами в этих рудных месторождениях являются также висмут — висмутин — тетрадимит — теллу ровисмутит, халькопирит — виттихенит — эмплектит — висмутин, галенит — галенобисмутит — айкинит, а также борнит — теннантит — реньерит, халькопирит — борнит — энаргит — теннантит — реньерит — германит. Последовательное выделение согласуется с предложенной выше общей схемой.

Изучая содержания селена в акантите многих жильных месторождений Японии, Сиказано [446] пришел к выводу, что Ag-Au -месторождения образовались в относительно окислительных условиях, в то время как для Pb-Zn -месторождений необходима относительно восстановительная среда, причем адуляр для первых, а серицит для вторых определяют соответствующий интервал рН их образования. Au-Ag -месторождения Омидани и полиметаллические месторождения Икуно рассматриваются как представительные примеры, причем акантит в первом руднике особенно обогащен селеном. Заметные количества меди, обнаруженные в акантитах, приписываются сростаниям акантита и ялпаита или акантита и агвиларита особенно, если содержание селена в акантите превышает 4,7 вес.%, т. е. выше предела растворимости селена в этом минерале. В руднике Икуно выявляется показательная зональность с ранними Cu-Sn-W -ассоциациями, промежуточными Cu-Zn -ассоциациями, поздними Pb-Zn -ассоциациями и, наконец, Au-Ag -ассоциациями, с образованием последних в близповерхностных условиях. В современных гидротермальных системах происходит аналогичное отложение Ag-Au-Hg -соединений с окисленными, а не восстановленными соединениями серы.

Некоторые ртутьсодержащие сульфиды, по-видимому, играют связующую роль между Ag-Au- и Pt-Pd-ассоциациями. Балканит $Cu_9Ag_5HgS_8$ отчетливо связан с Ag и Au, встречаясь совместно с борнитом, халькозином, джарлентом, дигенитом, теннантитом, штроейеритом, ртутным серебром и киноварью в месторождении Седмочисленицы, Западные Балканы [140]. Темагамит Pd_3HgTe_3 , обнаруженный в Темагами, Онтарио, в ассоциации с меренскинитом, штюцитом, гесситом и обильным халькопиритом, является хорошим примером второго случая. Темагамит плавится при $570^\circ C$ и $670^\circ C$ (перитектическая реакция $Pd_3HgTe_3 \rightarrow 3PdTe + Hg$ с последующим конгруэнтным плавлением $PdTe$), штюцит — при $\sim 420^\circ C$, меренскинит — при $\sim 740^\circ C$, а гессит — при $\sim 960^\circ C$. Эти четыре минерала кристаллизуются из рудной магмы при охлаждении. Необычен по составу сопцент $Ag_4Pd_3Te_4$, обнаруженный в Мончегорском месторождении в ассоциации с халькопиритом, пентландитом, магнетитом, пиритом, кубанитом, макинавитом, нигглиитом, меренскинитом и самородным золотом [102]. Минерал встречается включенным в халькопирит и образуется, вероятно, из растворов, мобилизуя необходимые компоненты из ранее существовавших минералов.

Ассоциации сульфосолей

Для иллюстрации обобщенной последовательности ассоциаций Cu, Cu — Pb, Pb, Pb — Ag, Ag и Tl, соответствующих ранее описанным ассоциациям сульфидных минералов, выбрано лишь ограниченное число фазовых диаграмм и парагенезисов сульфосолей.

Сульфосоли легко разлагаются, распад их, видимо, представлен двумя главными типами [33]: а) суммарный состав новообразованных минералов соответствует составу изменяющегося минерала и б) минералы, образующиеся за счет ранее существовавшего минерала, имеют составы, отличающиеся от его состава. Первый тип связан с явлениями распада в высокотемпературных фазах или в метастабильных твердых растворах сульфосолей, второй осуществляется при изменении активности серы, кислорода или рудообразующих компонентов. Следовательно, эти два типа можно использовать как геотермометры или показатели режима серы, кислорода или вариаций рудообразующих компонентов. Для системы полуметаллов $Bi_2S_3 - Sb_2S_3 - As_2S_3$, как уже упоминалось, имеется достаточное количество экспериментальных и полевых данных, указывающих на существование однонаправленного твердого раствора при низких температурах, т. е. $Bi_2S_3 \leftarrow Sb_2S_3 \leftarrow As_2S_3$. В ряду $Bi_2S_3 - Sb_2S_3$ существует ограниченная смесимость в направле-

нии к висмутиновому конечному члену — в висмутин могут входить переменные количества сурьмы (до атомных отношений $\text{Bi}:\text{Sb} \approx 1:1$), в то время как антимонит висмута не содержит. Хорбетсуит $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_3$ обычно характеризуется зональным строением, и чередование зон с отношениями $\text{Bi}:\text{Sb}$, равными 3:1, 1:1 и 1:3 [468], подчеркивает, видимо, определенное упорядочение доменов висмутина и антимонита. Гетчеллит AsSbS_3

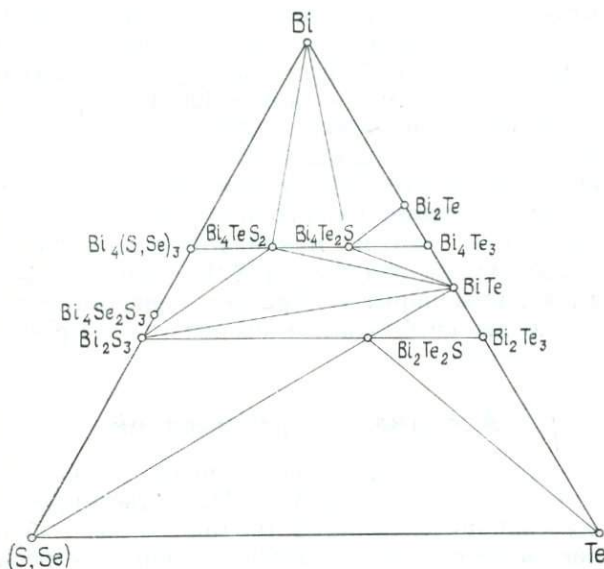


Рис. 112. Возможные парагенезисы в системе $\text{Bi}-\text{Te}-(\text{S}, \text{Se})$.

имеет определенный строго стехиометрический состав. В системе $\text{Sb}-\text{As}-\text{S}$ помимо гетчеллита был выявлен другой минерал, располагающийся внутри треугольника, — пяккёненит Sb_2AsS_2 , а прямо у соединительной линии $\text{S}-\text{As}$ — вакабаяшилит $\text{Sb}_2\text{As}_{20}\text{S}_{36}$. Пяккёненит был найден впервые в рудном районе Сейняйоки, Финляндия, в тесной ассоциации с самородной сурьмой, арсенопиритом и никельсодержащим лёллингитом [29]. Считается, что минерал образовался при низкой активности серы в растворах, которые отлагали позже антимонит и бертьерит, замещающие самородную сурьму и гудмундит. Возможные ассоциации в системе $\text{Sb}-\text{As}-\text{S}$ показаны на рис. 111, б. При высоких температурах антимонит может включать значительные количества мышьяка (до 40 мол. % As_2S_3), тогда как аурипигмент и особенно реальгар могут содержать

лишь весьма ограниченные количества сурьмы (до 13 и 2,7 мол. % соответственно).

Тенденция к обогащению селеном, проявляющаяся в висмут-содержащих минералах, подчеркивается составами икунолита, лейтакарнита и гуанахуатита. Состав икунолита из рудника Икуно в Японии представляется как $\text{Bi}_4(\text{S}, \text{Se})_3$, но в других его находениях (Высокогорск в СССР и Кингсгейт в Австралии) он содержит значительные количества свинца, а также всегда

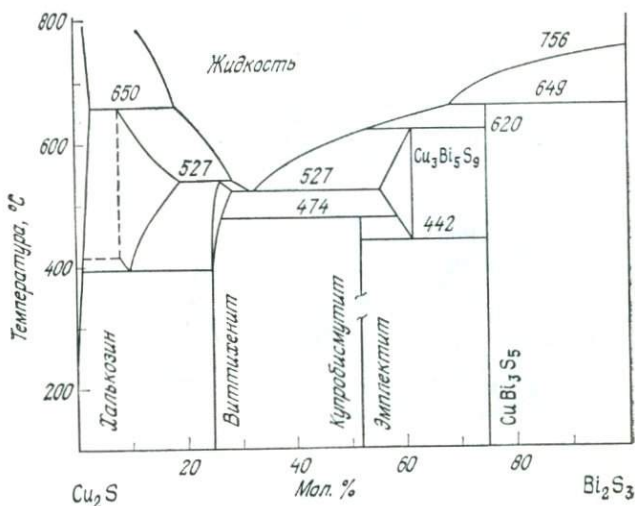


Рис. 113. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ [473].

некоторые количества теллура. Самородный висмут и висмутин, по-видимому, неизменно ассоциируются с икунолитом, а также с некоторыми сульфосолями висмута и такими минералами, как ферберит, молибденит, турмалин, арсенопирит, самородное золото и т. д. Как уже упоминалось, характерна также теллуروفильная тенденция висмута, выражающаяся в образовании соответствующих теллуридов и сульфотеллуридов. На рис. 112 схематически представлены наблюдаемые и предполагаемые парагенезисы: тройная ассоциация цумонт—тетрадимит—висмутин, известная в руднике Цумо, Япония, и теллуоровисмутит—тетрадимит—самородный висмут, рудник Челопеч, Болгария. Новые минералы—ингодит Bi_2TeS [56] и сульфоцумонт $\text{Bi}_3\text{Te}_2\text{S}$ [57] пополняют число минералов тройной системы. Первый минерал встречается в ассоциации, включающей жозеит А и висмутин, в месторождении Ингода, СССР, и в образцах из Камберленда, Англия; второй минерал найден в Якутии сов-

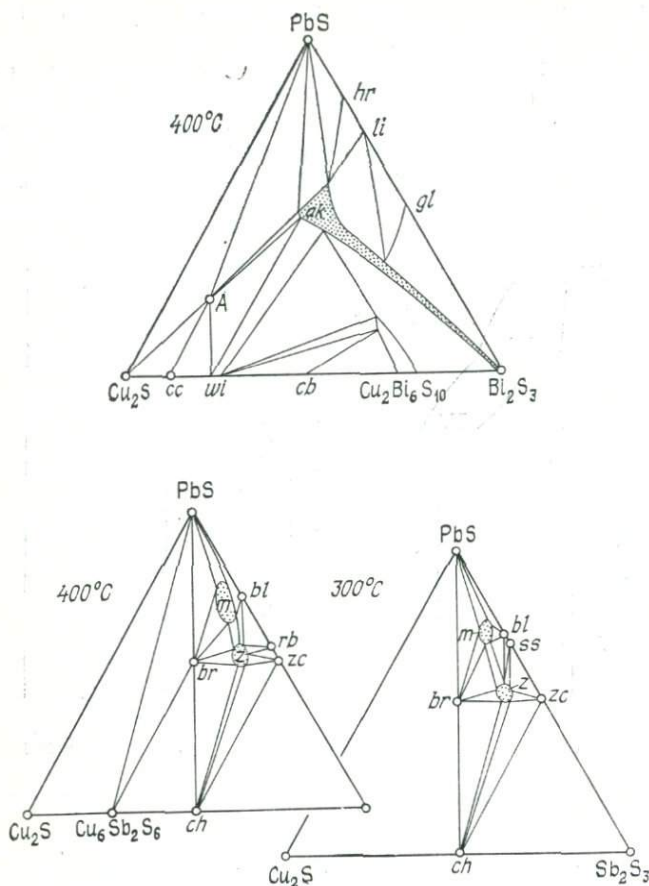


Рис. 114. Фазовые соотношения в системах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$: hr — хейровскит, li — лиллианит, gl — галенобисмутит, ak — айкиннит, cc — халькозин, wl — виттихенит, cb — купробисмутит, bl — буланжерит, rb — робинсонит, zc — цинкениит, ch — халькостибит, m — менегенит, ss — семсейт, br — бурнонит [259].

местно с жозентом В и цумоитом, с которыми одновременно кристаллизовался. В Маттагами-Лейк, Квебек, в типичной теллуридной ассоциации в алтаите встречаются включения теллуритимона Sb_2Te_3 [493].

Помимо халькозина, висмутина, купробисмутита, виттихенита и эмплектита бинарная система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ (рис. 113) включает как фазы, устойчивые при более высоких и более низких температурах, две дополнительные фазы, не найденные в

природе [73]. В псевдотройной системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ при 400°C помимо хейровскита, лиллианита и галенобисмутита на соединительной линии $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ и купробисмутита, виттихенита, гексагонального твердого раствора Cu_2S и фазы состава $\text{Cu}_2\text{Bi}_6\text{S}_{19}$ (тв. р.) на соединительной линии $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ имеется богатая медью тройная фаза и айкинит-висмутиновые твердые растворы (рис. 114, 115). Нижний предел устойчивости галенобисмутита установлен между 375 и 390°C . Фазовые соотношения в псевдотройной системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ при 400°C выявляют бурнонит внутри треугольной диаграммы совместно с твердыми растворами менегинита, которые становятся

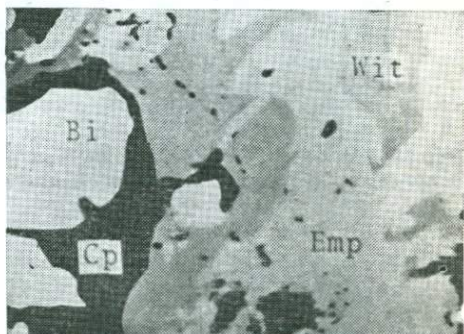


Рис. 115. Самородный висмут (Bi), халькопирит (cp), эмплектит (Emp) и виттихенит (Wit) — изображение в отраженном электронном пучке. Рудник Даниель, Виттихен [470].

более ограниченными при более низкой температуре, а также фазу Z с составом $\text{Pb}_5\text{Cu}_2\text{Sb}_8\text{S}_{18}$, возможную в качестве минерала. При температурах более высоких, чем $453 \pm 5^\circ\text{C}$, менегинит и фаза Z образуют непрерывное поле [259]. При 400°C ассоциации, включающие козалит, например козалит+галенобисмутит+лиллианит+жидкая сера, козалит+лиллианит+фаза (F), не известная как минерал+жидкая сера, козалит+висмутин+галенобисмутит+лиллианит и козалит+фаза F+айкинитовый твердый раствор+лиллианит, существуют только в системе $\text{CuS} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ [467]. Соотношения этих псевдотройных фаз с псевдобинарными фазами вдоль соединительных линий $\text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ показаны на рис. 114. Показательный пример бурнонита совместно со сферлитом и халькопиритом, нарастающими на тетраэдрит и галенит, приводится Туфаром [499] из свинцово-цинкового месторождения Принценкогель, Австрия (рис. 89). В гипс-ангидритовом месторождении Миртенграбен, Австрия, свинцово-цинковая руда включает энаргит, теннантит, зелигманит и антимонит с развитием последовательных тонких кайм замещения по краям галенита, представленных иорданитом, а затем зелигманитом в связи с привнесением вначале мышьяка, а затем меди. Соотношения этих при-

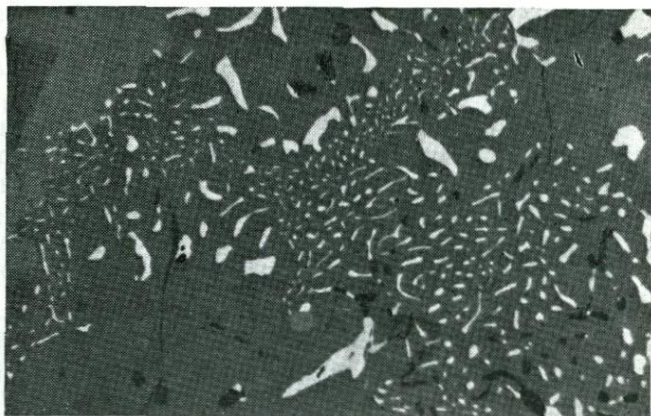


Рис. 116. Мирмекитовое сростание энаргита (*темно-серое*) и норданита (*светло-серое*) с теннантитом (*серое*). Миртенграбен, Австрия [503]. Ув. 1000.

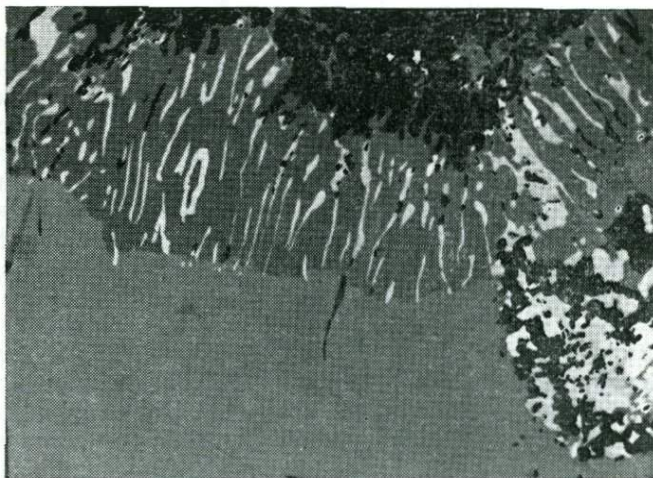


Рис. 117. Энаргит (*темно-серое*) в сростании с норданитом (*светло-серое*) и зелигманитом (*немного темнее*), окруженные теннантитом (*серое*). Миртенграбен, Австрия [503]. Ув. 1000.

родных фаз, иллюстрирующие псевдотройную систему $\text{Cu}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{As}_2\text{S}_3$, показаны на рис. 116, 117 и 118. Тонкие мирмитовые сростания энаргита и иорданита и энаргита и антимонита также отмечались в этих месторождениях [503].

Помимо айкинита имеются другие многочисленные Cu-Pb -висмутовые сульфосоли (см. рис. 42), тесно связанные с сульфидами меди и свинца, а также с монометаллическими свинцовыми и/или медными сульфосолями. Две генерации виттихенита наблюдаются в медных месторождениях Пропада и Бурд-

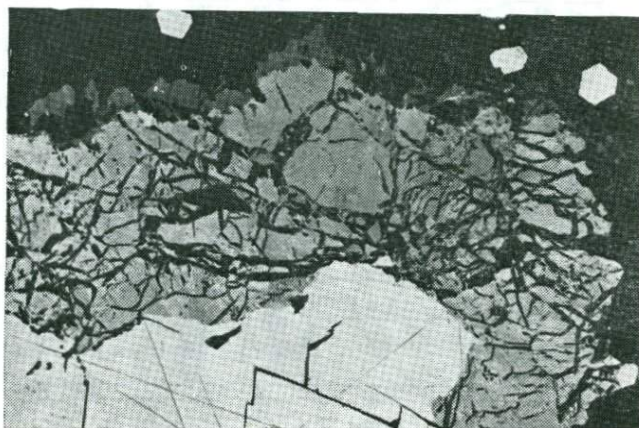


Рис. 118. Галенит (светло-серое), по краям замещенный иорданитом (серое), последний окаймлен зелигманитом (темно-серое); все минералы по трещинкам цементируются гипсом и доломитом (черное); метакристаллы пирита — белое. Миртенграбен, Австрия [503]. Ув. 75.

сето, горы Странджа, Болгария. В обеих генерациях он находится в сростании с халькопиритом, более ранняя включает также висмутин, галенобисмутит, айкинит и догначкаит, более поздняя — тетраэдрит, теннантит, жарлеит, халькозин, электрум, гессит, тетрадимит, самородное золото и т. д. [21]. Последовательность минералов: висмутин → айкинит → виттихенит, причем последний замещает висмутин, что позволяет рассматривать последовательность как «обратную». Такой же является, видимо, последовательность в руднике Джуно, Северные Территории, Австралия, где богатые свинцом висмутовые сульфосоли с высоким отношением Se/S (виттит) преобладают в глубоких частях, а сверху сменяются медьсодержащими висмутовыми сульфосолями типа джуноита [316].

Основываясь на фазовых соотношениях в псевдобинарных системах $\text{PbS} - \text{As}_2\text{S}_3$, $\text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (рис. 119),

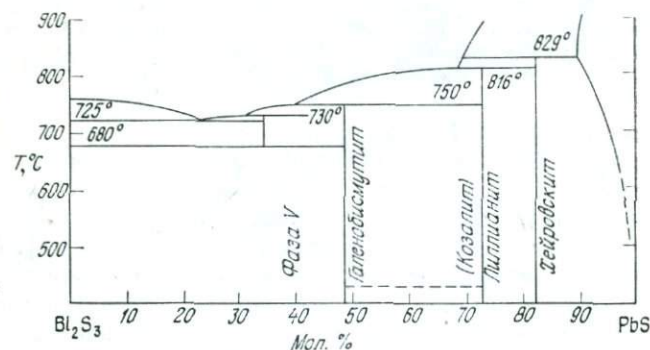
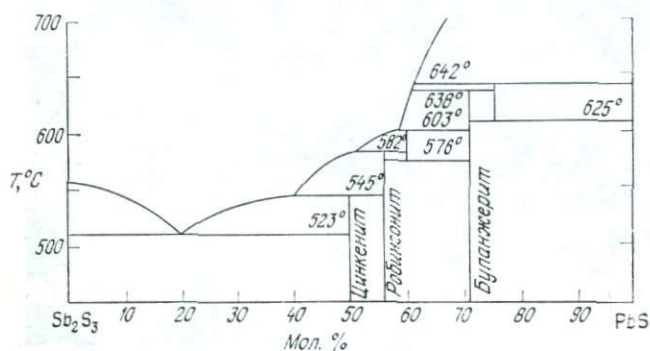
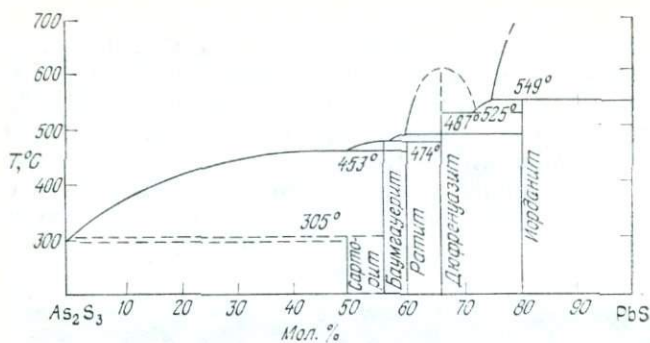


Рис. 119. Фазовые соотношения в системах $\text{PbS} - \text{As}_2\text{S}_3$ [314], $\text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [192] и $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ [198].

Чанг и Бивер [181] дают обобщенную последовательность свинцовых сульфоарсенидов, сульфоантимонитов и сульфовисмутитов: более ранними являются обогащенные металлом (свинцом) фазы, а затем образуются соединения, обогащенные обоими полуметаллами и серой (рис. 120). На основании этих данных

была предложена обобщенная диаграмма последовательности формирования трех групп сульфосолей свинца соответствующих структурных типов [307]. Висмутовые сульфосоли, как уже упоминалось, относятся преимущественно к аксиальным типам, сурьмяные — к псевдоизометрическим, мышьяковые — к планарным. Диаграмма (рис. 121) отражает прежде всего тенденцию постепенного изменения состава по мере понижения температуры — как анионного (отдельные псевдотройные диаграммы), так и катионного (в пределах каждой из псевдотройных диаграмм). Таким образом, наблюдается тренд: аксиальные → псевдоизометрические → планарные, имеющий определенное значение для условий кристаллизации соответствующих сульфосольных минералов. Отмечается склонность минералов-сульфосолей выделяться

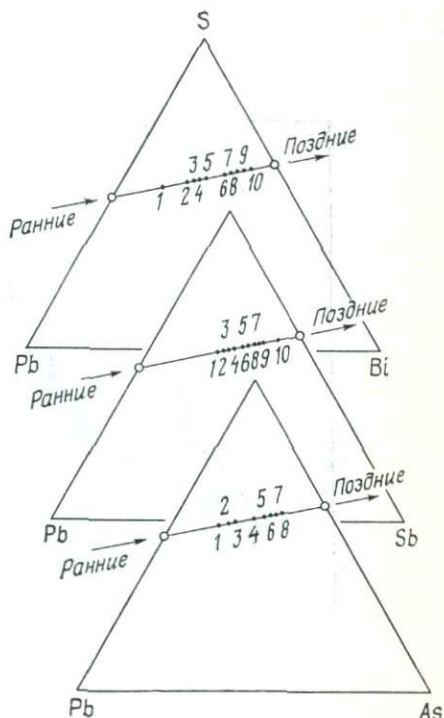


Рис. 120. Изменения парагенезисов сульфосолей в системах Pb—Bi—S, Pb—Sb—S и Pb—As—S [181]. Цифры обозначают соответствующие члены.

после сульфидных минералов — последовательность, типичная для Камышинских медно-полиметаллических месторождений, Алтай, где самыми ранними сульфидами являются пирит и в небольшом количестве сфалерит, за которыми следуют халькопирит и сфалерит с кубанитом, пирротином, арсенопиритом и саффоритом, в свою очередь сменяющиеся халькопиритом со сфалеритом и галенитом, и, наконец, наиболее поздние галенит, тетраэдрит, самородный висмут, самородное золото, электрум и разнообразная ассоциация сульфосолей, включающая эмплектит, виттихенит, линдстремит, айкинит, козалит, матильдит и пираргирит [109].

Псевдобинарная система $PbS - Bi_2S_3$ изучалась многими исследователями [440, 44, 45, 190, 59, 405], но полученные ими фазы не совсем согласуются между собой. Козалит — наиболее обычный представитель $Pb-Bi$ -сульфосолей — устойчив лишь ниже $425 \pm 25^\circ C$, тогда как галенобисмутит характеризуется более высокими температурами ($550-610^\circ C$), и выше $300^\circ C$ он становится нестехиометричным. Как показывают природные

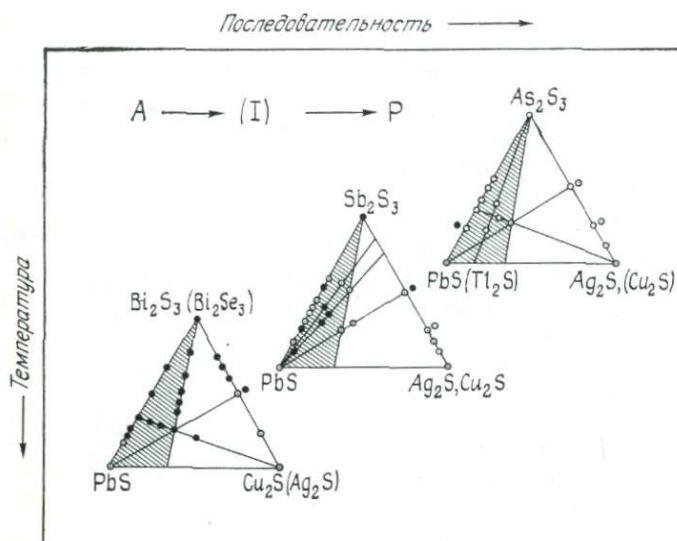


Рис. 121. Парагенетические и кристаллогенетические изменения висмутовых, сурьмяных и мышьяковых сульфосолей [307].

нахождения, $Pb-Bi$ -сульфосоли представляют собой часто пластинчатые сростания, возникающие благодаря распаду или разложению высокотемпературных промежуточных фаз. Пластинчатые агрегаты галенита и козалита наблюдались в виде полных или частичных псевдоморфоз по хейровскиту в средневековом руднике Хурки, Чехословакия [293], но они могут представлять также частичное или полное разложение по идеализированному уравнению $Pb_6Bi_2S_9 \rightleftharpoons 4PbS + Pb_2Bi_2S_5$. Такие галенит-козалитовые графические сростания установлены также в руднике Паулюс, Венгрия, и в месторождении Спокойное, Восточное Забайкалье, где они представляют собой псевдоморфозы по кристаллам гунгаррита (рис. 122). Во втором месторождении встречается также гомогенный гунгаррит состава $Pb_{10}AgBi_5S_{18}$, сосуществующий с галенитом, очевидно, как реликт относительно высокотемпературной фазы [370]. Аналогич-

ные графические сростания распада установлены между другими членами серии, а также, например, между галенобисмутитом и галенитом из Гладхаммар, Швеция, и между висмутином и айкинитом из Коунрада, СССР. Сростания наблюдались и между сурьмяными сульфосолями плагионитового ряда и франкеитом и цилиндритом [369]. Сульфосоли состава $PbBi_4S_7$, соответствующая по химическому составу бончевиту, получена как высокотемпературная фаза между 675 и 735 °С ([469] и др.).

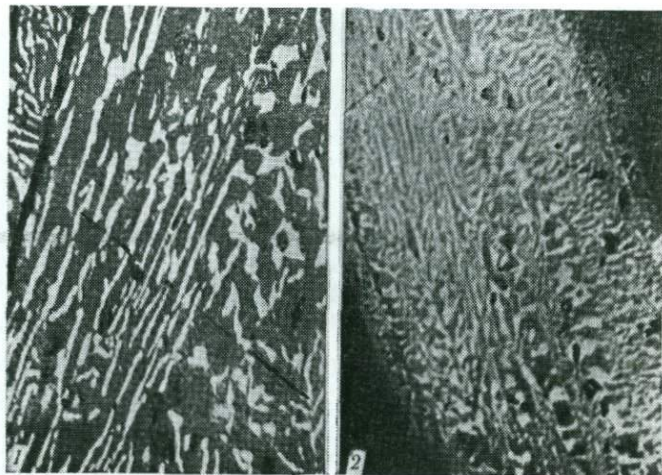


Рис. 122. Галенит-козалитовые сростания [370] из рудника Паулюс, Венгрия (1), и месторождения Спокойное, СССР (2), образующие мирмекитовые псевдоморфозы по кристаллам гунгаррита. Ув. 470 и 285 соответственно.

В природе это соединение рассматривается как неустойчивое. Возможно, бончевит, встречающийся в Родопских горах в высокотемпературном парагенезисе с шеелитом и молибденитом, подобно гунгарриту, мог образоваться при высокой температуре, а при понижении температуры перейти в более устойчивые фазы. В Оберпринцгау, Австрия, $Pb-Bi$ -сульфосоли обнаружены в виде стратиформных скоплений палеозойского возраста и в более молодых (альпийских) жилах — как продукты ремобилизации образований первого типа. Здесь найдены следующие ассоциации: лиллианит+хейровскит, галенит+козалит+хейровскит, галенит+козалит+хейровскит+лиллианит и галенит+козалит, а также фридрихит+халькопирит+ковеллин, хейровскит+галенит+лиллианит (рис. 123) совместно с галенобисмутитом, самородным висмутом, висмутином, самородным золотом в ассоциации с пиритом, халькопиритом, арсенопиритом, пирротинном и т. д. [409].

В интенсивно изучавшейся системе $PbS - Sb_2S_3$ имеется значительное число минералов. Недавние экспериментальные исследования этой системы, выполненные Саланци [441], были направлены на изучение соотношений соответствующих минералов в их природных находениях. Выше $400^\circ C$ устойчивы восемь фаз, среди них галенит, лишенный меди, менегинит, буланжерит, робинсонит, цинкениит и антимонит, остальные две фазы неизвестны как минералы. Ниже $400^\circ C$ равновесие достигается

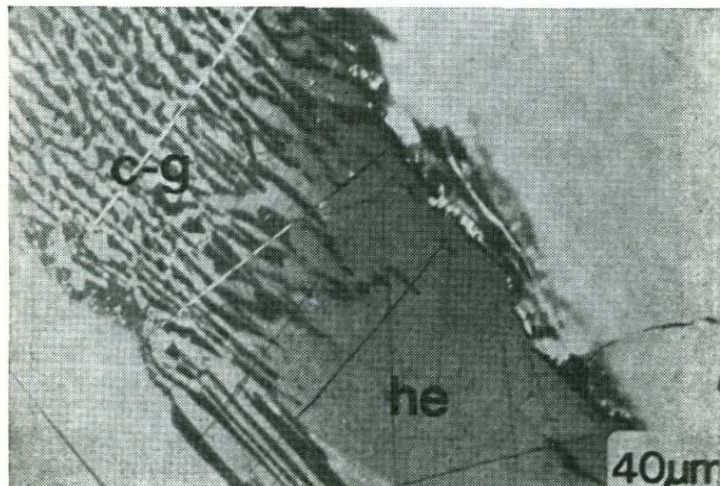


Рис. 123. Хейровскит (*he*), частично разложенный с образованием козалит-галенитового сростания (*c-g*). Оберпринцгау, Австрия [409].

лишь за более длительное время, но буланжерит устойчив в виде стабильной фазы при $270^\circ C$ совместно с двумя другими фазами, состав которых не определен. Синтетический робинсонит отклоняется от формул $Pb_7Sb_{12}S_{25}$, $Pb_6Sb_{10}S_{21}$ и $Pb_3Sb_4S_9$, приводимых для этого минерала. Эта фаза существует в интервале температур $335 \pm 65^\circ C$ и $583^\circ C$. Цинкениит устойчив примерно в тех же температурных границах, а буланжерит — от 637 до $270^\circ C$, менегинит только при высоких температурах ($633 - 640^\circ C$). Для большинства минералов, представляющих эту систему, примеси могут оказывать большое влияние на их устойчивость в природе.

В то время как при «сухом» синтезе в системе $PbS - Sb_2S_3$ неизменно образуются буланжерит, робинсонит и цинкениит и иногда плагионит и джемсонит, при гидротермальных экспериментах при температурах $450 - 300^\circ C$ к числу этих сульфосолей добавляются семсейит, фюллёппит, дедсонит, гетероморфит и

лонэит [388]. При добавлении олова и в присутствии кислорода в системе образуются ассоциации галенит+касситерит+буланжерит, тиллит+касситерит+буланжерит, франкеит+тиллит+буланжерит при увеличивающейся f_{S_2} и уменьшающейся f_{O_2} . Увеличение фугитивности кислорода приводит к разложению франкеита на галенит+буланжерит+касситерит и тиллита на галенит+касситерит. При более высоких значениях рН происходят аналогичные превращения. Генезис и зональность месторождений «болливийского» типа контролируются, очевидно, изменениями температуры и величинами f_{S_2} , f_{O_2} и рН. В обстоятельной монографии Чвилёвой [133] основное значение в образовании сульфосольных минералов и последовательности их кристаллизации придается концентрации свинца и сурьмы в рудообразующем растворе. Как уже упоминалось, нормальная последовательность — это кристаллизация от богатых свинцом к богатым сурьмой представителям с одновременным увеличением также роли серы. Логично, однако, предположить отклонения от этой нормальной последовательности в связи с повторениями процесса и локальными вариациями в составе растворов.

Разнообразные ассоциации сульфоантимонитов и сульфоарсенитов были описаны Джамбором [270] в районе Мэдок, Онтарио, где вслед за пиритом, арсенопиритом и галенитом отлагались баумгауерит, геттардит, веенит, твиннит, сорбит, стеррит, джемсонит, цинкенил, мэдокит, буланжерит, геокронит, плейферит, лонэит, тетрадимит, бурнонит, халькопирит и семсейит, последовательность их отложения установлена по пересечениям. Это месторождение, вероятно, самое богатое в отношении минеральных видов сульфосолей, в нем подчеркивается склонность сульфосольных минералов к группировке. Плейферит и дедсонит содержат небольшие количества хлора [271], подчеркивающие склонность некоторых сульфосолей включать в свою структуру этот необычный элемент вплоть до образования самостоятельных минералов типа ардаита $Pb_{17}Sb_{15}S_{35}Cl_9$ [164]. Ранние сульфосоли района Мэдок богаты мышьяком, поздние — сурьмой. Общее направление смены парагенезисов сульфосолей: от галенита к сульфосолям, богатым как сурьмой, так и мышьяком. Сходная направленность отмечается в свинцово-цинковых жилах Хуачокольпа [157], где выявлена «обратная» временная зональность с обогащением ранних минералов мышьяком, а поздних сурьмой. Геокронит здесь сосуществует с буланжеритом и веенитом, причем последний все более обогащается сурьмой в процессе минерализации. Оба примера нельзя считать противоречащими общей последовательности $Bi \rightarrow Sb \rightarrow As$, наоборот, они подчеркивают значение относительной концентрации соответствующих компонентов полуметаллов.

Так, например, в месторождении Куньяссес, район Орпьер в Высоких Альпах, проявляется «обратная» тенденция в последовательности цинкениит → плагионит → семсейит → геокронит → галенит [353]. Другая подобная последовательность установлена в месторождениях Бестобе в Центральном Казахстане, где вслед за мирмекитовыми сростаниями менегинита и бурнонита отлагался галенит [126]. Более сложная двойная последовательность выявлена Уильямсом [513] в свинцово-цинковых рудах Мори, Невада, где ранний андорит превращается в довольно обильный вихиит и физелиит, диафорит или реже фрейеслебенит, ассоциирующиеся с поздними стефанитом, пираргиритом, джемсонитом, буланжеритом и галенитом.

Значение железа для стабилизации структур некоторых сульфосолей подчеркивается джемсонитом и железосодержащими сульфосолями, прежде всего бертьеритом, а также парагенезисами сульфосолей с гудмундитом. В Дальнегорском месторождении, СССР, сульфоантимониты образуются в аксинит-пироксен-гранатовых скарнах и в ранних кварц-адуляровых, кварц-арсенопирит-касситеритовых и сидерит-галенит-сфалеритовых гидротермальных парагенезисах. Гудмундит концентрируется здесь в верхних частях рудных тел, замещая пирротин и нарастая на дискразит; он образуется также за счет тетраэдрита или путем замещения джемсонита или буланжерита. Его взаимоотношения с сосуществующими минералами свидетельствуют о том, что природные парагенезисы пирротин — сурьма и самородная сурьма — гудмундит устойчивы [31]. Гудмундит, ассоциирующий в богатой цинком руде с Sb-сульфосолями, которые отлагаются после выделения сульфидов, установлен в Шеллефте, Швеция [508]. Тетраэдрит в этом месторождении, один из наиболее распространенных медьсодержащих сульфидов с высоким содержанием серебра, ассоциируется преимущественно с галенитом и местами сростается с ним; бурнонит, следующий по значению минерал, также имеет склонность образовывать мирмекитовые сростания с галенитом в тесной ассоциации с буланжеритом, менегинитом и другими сульфидами меди. Пульсирующий характер минерализации определяется буланжеритом, образующимся до и после галенита и одновременно с ним.

В псевдотройной системе $PbS - Fe_{1-x}S - Sb_2S_3$ единственной фазой в треугольной диаграмме при $500^\circ C$ является джемсонит, занимающий довольно широкое поле твердого раствора в равновесии с цинкениитом, робинсонитом, буланжеритом и бертьеритом и с фазой состава $Pb_2Sb_2S_5$ и антимонитом, но не с галенитом [182]. Установленные минеральные ассоциации согласуются с фазовой диаграммой, представленной на рис. 124, причем наиболее обычны ассоциации джемсонит — буланже-

рит — пирротин и джемсонит — бертьерит — пирротин, подчеркивающие значение железа для образования джемсонита.

Морфологически необычный джемсонит описан в районе Дачан, Гуанси, КНР, где сначала образовывались округлые изометричные кристаллы, идиоморфные по отношению к пириту или арсениопириту, а затем поздняя генерация иглочатого джемсонита [425]. Другие ассоциирующиеся минералы в этом

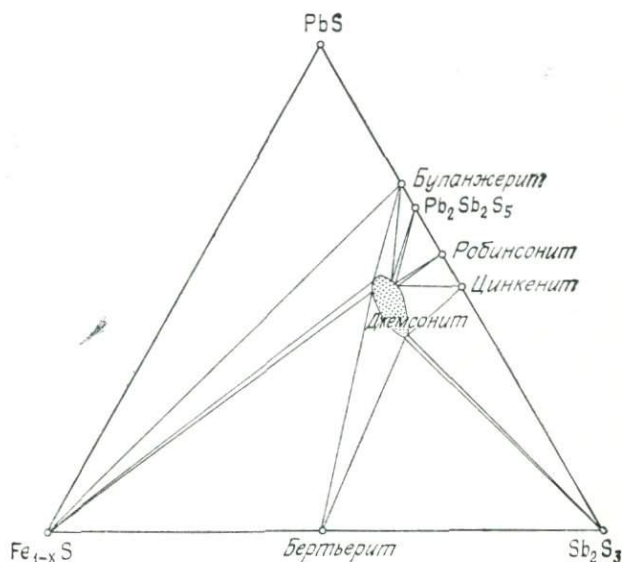


Рис. 124. Фазовые соотношения в системе $PbS - Fe_{1-x}S - Sb_2S_3$ [182].

месторождении представлены цилиндритом, касситеритом, станином и франкеитом. При исследовании синтетических свинцово-олово-сурьмяных сульфосолей установлено, что при повышенных температурах лишенный олова джемсонит охватывает довольно большой интервал составов, понижение температуры вызывает сужение этого интервала, а при $300^\circ C$ он становится обедненным железом [510]. Джемсонит из Дачана показывает частичные замещения свинца оловом, железа цинком и возможное замещение Sb^{3+} на As^{3+} или Sn^{2+} на Sn^{4+} . Структура джемсонита, согласно этому исследованию, сохраняется до состава с отношением $Sn/(Sn+Pb) = 7/8$; более высокое отношение приводит к образованию двух лишенных свинца фаз: $Sn_2Sb_2S_5$ и $FeSb_2S_4$ (бертьерит). Богатые свинцом разновидности природного джемсонита обычно обладают типичным иглочатым габитусом кристаллов с двойникованием, параллельным осям игл

[510]. Аналогичные результаты получены Бортниковым и др. [30]. Внутри поля тройной системы Fe—Sb—S установлены лишь бертьерит и гудмундит; фазы, присутствующие на граничных линиях, представлены пирротинном, пиритом, антимонитом и двумя фазами FeSb и FeSb₂, причем последняя соответствует сейннйокиту (рис. 125). Бертьерит и гудмундит устойчивы лишь при низкой активности серы, гудмундит разлагается в вакууме при 280 °С [144]. Ассоциация гудмундит—сурьма устойчива

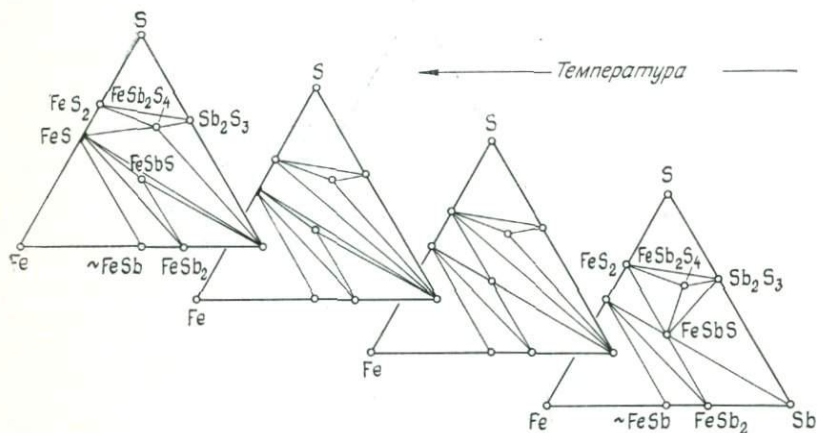


Рис. 125. Фазовые соотношения в системе Fe—Sb—S [144].

при 285 °С. В месторождении Пезинок-Пернек, Западная Словакия, характерная ассоциация антимонит—бертьерит—гудмундит—жемсонит—самородная сурьма—пирит развита совместно с арсенопиритом, лёллингитом, халькопиритом, сфалеритом и пирротинном, иллюстрируя взаимоотношения всех фаз, показанных на диаграмме [281]. Природные ассоциации включают антимонит—пирит, антимонит—бертьерит, антимонит—гудмундит, бертьерит—пирит, бертьерит—гудмундит, пирит—гудмундит, бертьерит—пирротин, гудмундит—пирротин. Заметное количество мышьяка (~3 вес. %) установлено в бертьерите, сосуществующем с антимонитом, месторождение Рибново, Родопские горы [69].

С предыдущими фазовыми взаимоотношениями связаны взаимоотношения в псевдотройных системах PbS—Ag₂S—Bi₂S₃ и PbS—Ag₂S—Sb₂S₃ [260]. Удивительной особенностью первой системы является исчезновение галенобисмутита как устойчивой фазы при 400 °С, что позволяет прийти к заключению о необходимости довольно высокой температуры для его образова-

ния. Хейровскит и лиллианит сосуществуют при этой температуре так же, как павонит и α -матильдит вдоль соответствующих соединительных линий (рис. 126). Павонит и густавит также сосуществуют в природе. При температуре немного ниже 300°C хейровскит неустойчив и замещается, как уже упоминалось, галенитом и козалитом. В системе $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ андорит образует довольно большое поле устойчивости и может сосу-

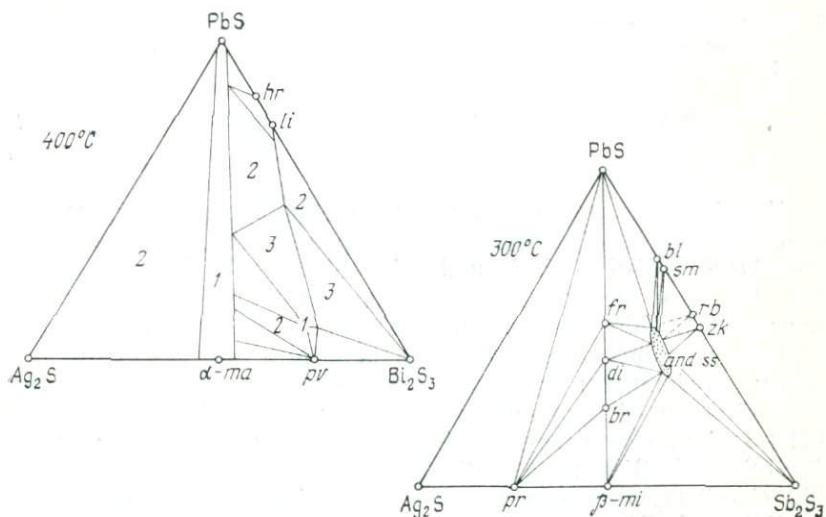
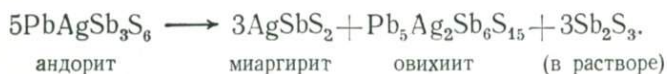


Рис. 126. Фазовые соотношения в системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S} - \text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$: hr — хейровскит, li — лиллианит, ma — матильдит, pv — павонит, bl — буланжерит, sm — семсейит, rb — робинсонит, zk — цинкениит, and и ss — андорит, твердый раствор, fr — фрейеслебенит, di — диафорит, br — броньяртит, pr — пираргирит, mi — миаргирит. Цифрами 1, 2, 3 обозначены соответственно одно-, двух- и трехфазные поля устойчивости [260].

ществовать почти со всеми другими сульфoантимонитами свинца. Андорит является одним из главных минералов серебра в рудах Оуро, Боливия, где он образуется раньше или одновременно с цинкениитом, буланжеритом, плагионитом, семсейитом, фрейеслебенитом, миаргиритом, антимонитом и овихнитом. В последнем проявляется тенденция кристаллизоваться позже всех, как это установлено в Мори, Невада, где он замещает андорит, физелиит, фрейеслебенит и другие сульфосоли [259]. Системы $\text{PbS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{PbS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и Ag_2S с MnS , SnS , FeS и ZnS изучались Чангом [180] в интервале температур 300 и 500°C . В системе $\text{PbS} - \text{MnS} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ фаза с составом $\text{Pb}_4\text{MnSb}_6\text{S}_{14}$, изоструктурная с джемсонитом $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$, находится в равновесии со всеми другими фазами, за исключе-

нием галенита. Этот Мп-джемсонит образует непрерывные серии твердых растворов с джемсонитом. Были синтезированы также марганецсодержащие сульфоантимониды с составами в пределах андорит-рамдоритовых серий, но с несогласующимися структурными параметрами. Возможная андорит-миаргирит-овихинитовая ассоциация упоминается Берчем [155] в рудах Мершаум-Майн, Виктория, Австралия, где она возникает вслед за образованием тетраэдрита, сфалерита, самородного золота и наиболее ранних пирит-арсенопиритовых агрегатов. Три фазы устойчиво встречаются ниже 300 °С и связаны следующей реакцией:



Устойчивость монометалльных серебро-висмутовых, серебро-сурьмяных и серебро-мышьяковых фаз в псевдотройных системах $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ показана на рис. 127, там же показаны наблюдаемые природные парагенезисы [183]. Обе системы важны для понимания ассоциаций с пруститом, пиростильпнитом, миаргиритом, матильдитом, павонитом, стефанитом, смититом, трехманнитом, ксантоконитом и арамайонитом. В тройной системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ выше 451 ± 3 °С присутствует устойчивый твердый раствор между AgSbS_2 и AgBiS_2 типа PbS, однако при температурах около 300 °С образуются миаргирит и арамайонит, а твердый раствор $\text{AgSbS}_2 - \text{AgBiS}_2$ типа PbS сохраняется только на участках, богатых висмутом. Существование пираргирита, миаргирита и арамайонита возможно, таким образом, как природный парагенезис. Фазы, соответствующие стефаниту и пиростильпниту, синтезированы не были. Из предшествующего экспериментального исследования, однако, известно, что пиростильпнит превращается в пираргирит при 198 °С, в то время как стефанит разлагается на акантит и пираргирит при 197 °С.

В системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ пираргирит и прустит образуют полный ряд твердых растворов, смитит и миаргирит кристаллизуются выше 300 °С, а при 300 ± 3 °С устойчивой фазой становится трехманнит. Гетчелит плавится инконгруэнтно при 285 ± 5 °С на антимонит + жидкость с образованием эвтектики с As_2S_3 при 265 ± 5 °С и 20 мол. % Sb_2S_3 . Фаза, соответствующая по составу вакабаяшилиту, не была получена в бинарной системе. В третьей системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ представлены прустит, смитит или трехманнит (выше 300 °С), матильдит, павонит и висмутин, связанные парагенетически. Хотя здесь наблюдается полная смесимость между пруститом и пираргиритом по крайней мере до 300 °С, природные образования свидетельству-

ют о разрыве составов при более низких температурах, на что указывают мирмекитовые сростания двух минералов [498].

Данные по ассоциациям свинцово-серебряных сульфосолей были суммированы Свешниковой [123], подчеркнувшей их парагенетические соотношения, на основании которых устанавли-

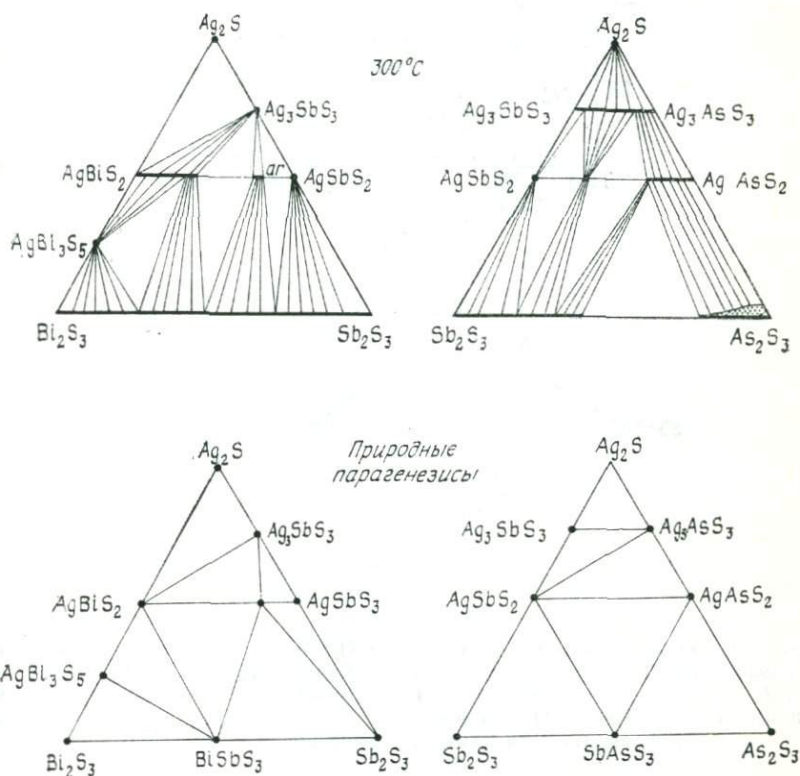


Рис. 127. Фазовые соотношения в системах $Ag_2S - Bi_2S_3 - Sb_2S_3$, $Ag_2S - Sb_2S_3 - As_2S_3$ [183].

вается следующая «нормальная» последовательность: $PbS \rightarrow Pb$ -сульфоантимониты $\rightarrow (Pb+Ag)$ -сульфоантимониты $\rightarrow Ag$ -сульфосоли $\rightarrow Ag$. Такая последовательность была выявлена в месторождениях Якутии, Забайкалья и других районов СССР, в Пришибраме, Чехословакия, Байя-Спрне и Капник, Румыния, Ривертри, Австралия, и т. д. Роль относительных количеств металлов в рудообразующих растворах проявляется в классических рудниках Фрейберга, где за фрейбергитом следу-

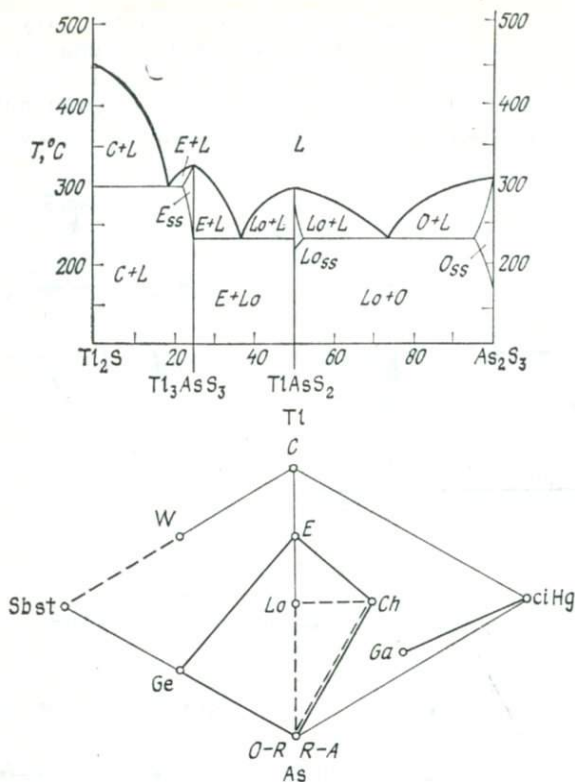


Рис. 128. Фазовые соотношения в системе $Tl_2S - As_2S_3$ и парагенетическая последовательность в рудах месторождения Карлин, Невада [200]: *C* — карлинит, *E* — эллисит, *W* — вейсбергит, *Ge* — гетчелит, *st* — антимонит, *Lo* — лорандит, *Ch* — хрстит, *O* — аурипигмент, *R* — реальгар, *A* — самородный мышьяк, *Ga* — галхант, *ci* — киноварь, *L* — жидкость.

ют $Ag-Pb-Sb$ -сульфосоли, затем $Pb-Sb$ -сульфосоли и, наконец, галенит. Густавит $Ag_2Pb_2Bi_6S_{12}$, первоначально обнаруженный в криолитовом месторождении Ивигтут, юго-западная Гренландия, встречается в руднике Терра-Проперти, к юго-востоку от Большого Медвежьего озера в Канаде, в ассоциации с арсенидами никеля и кобальта, но также в тесной ассоциации с самородным серебром, самородным висмутом, висмутином, матильдитом, акантитом и минералом типа павонита. Он, по-видимому, имеет относительно высокотемпературное происхождение, о чем свидетельствует его третья находка в богатом поллуцитом сподумен-танталитовом пегматитовом месторождении Танко в юго-восточной Манитобе, где он ассоциируется с айкинитом и

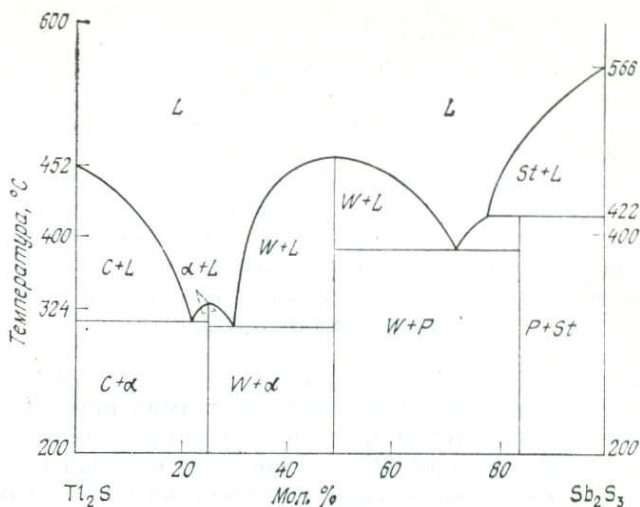


Рис. 129. Фазовые соотношения в системе $Ti_2S-Sb_2S_3$ [199]: C — карлинит, W — вейсбергит, P — паразерротит, St — антимонит.

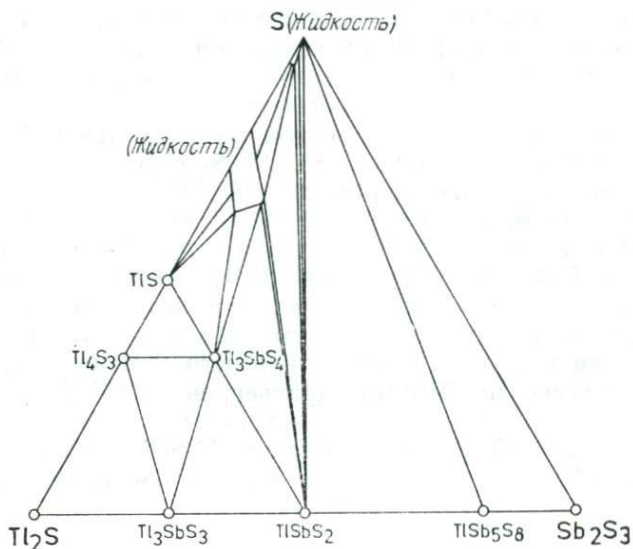


Рис. 130. Фазовые соотношения в системе $Ti_2S-Sb_2S_3$ при $200^{\circ}C$ [451].

висмутином [252]. Сложные парагенезисы серебросодержащих минералов были описаны в рудных месторождениях на Северо-Востоке СССР. Их возникновение связывается с неустойчивым физико-химическим режимом рудоотложения [120]. Процесс кристаллизации здесь характеризовался большим температурным интервалом и инверсиями и заканчивался низкотемпературным парагенезисом стефанита. Более ранние парагенезисы включают самородное серебро с интерметаллическими соединениями, т. е. проявляют тенденцию, до некоторой степени обратную упомянутой выше общей тенденции. Серебросодержащие минералы обогащены селеном, причем как характерный минерал в этих месторождениях появляется также науманнит.

В связи с находждением нового минерала — эллисита Tl_3AsS_3 Диксоном и др. [200] проводилось исследование системы $Tl_2S - As_2S_3$ для сопоставления с соответствующими природными ассоциациями и определения пределов их устойчивости. Эллисит плавится конгруэнтно при $325^\circ C$ и образует ограниченный твердый раствор с карлинитом Tl_2S . В системе возникает также лорандит, но без твердого раствора с эллиситом. В золоторудном месторождении Карлин в Неваде, США, помимо эллисита, карлинита, христита $TlHgAsS_3$, вейсбергита $TlSbS_2$, лорандита $TlAsS_2$, авиценнита Tl_2O_3 , франкдиксонита BaF_2 , гетчелита и галхаита присутствуют также обычные аурипигмент, реальгар, антимонит и киноварь. Соотношения составов минералов, содержащих четыре металла (Tl, Hg, Sb и As), показаны на рис. 128 совместно с псевдобинарной фазовой диаграммой $Tl_2S - As_2S_3$. По данным отношений D/H в жильных минералах рудообразующие растворы, сформировавшие это месторождение, имели метеорное происхождение, а сера была морской.

Аналогична предыдущей системе, но относится к более высокотемпературным система $Tl_2S - Sb_2S_3$ с устойчивыми фазами — карлинитом, вейсбергитом $TlSbS_2$, парапьерроитом $TlSb_5S_8$ и антимонитом (рис. 129), природные аналоги которых встречаются в золоторудном месторождении Карлин [199].

Система $Tl_2S - Sb_2S_3 - S$ при $200^\circ C$ изучалась Соботтом [451]: Она показана на рис. 130 как согласующаяся с природными парагенезисами. Она включает все известные до настоящего времени минералы соответствующего состава, т. е. карлинит Tl_2S , вейсбергит $TlSbS_2$, парапьерроит $TlSb_5S_8$ и антимонит Sb_2S_3 . Возможно, в природе встречается также сурьмяный аналог эллисита (Tl_3AsS_3) с составом Tl_3SbS_3 . Последний, по видимому, образует непрерывные серии твердых растворов с эллиситом.

Общие замечания

Как известно, не существует единой общепринятой классификации, это также относится к сульфидам и родственным им минералам. Нет необходимости подчеркивать значение рациональной классификации минералов; можно привести лишь следующее высказывание Орсея [403]: «Хорошая классификация является инструментом исследования: она служит фундаментальной основой любой теоретической работы, позволяя подняться от частного к характерному и от него к общему». До сих пор, однако, не достигнуто согласия в отношении того, как классифицировать минералы. Существуют, как известно, искусственные и естественные системы классификации. Первые основываются на отдельных фенетических признаках и не рассматривают взаимосвязи всех таких признаков; естественные классификации исходят из всех или большей части существующих данных, и всегда остается возможность их совершенствования по мере получения новых данных. Некоторые авторы считают, что классификация минералов, рассматриваемых как природные химические соединения, должна совпадать с классификацией химических соединений как таковых. Такая концепция, безусловно, ошибочна. Следует подчеркнуть, что минералы представляют собой геосторические продукты и в них запечатлены следы геологических процессов, образовавших и преобразовавших их во времени и пространстве, что они встречаются совместно в виде характерных ассоциаций и что их общий химический состав не совпадает с химическим составом лабораторных продуктов.

Рациональная классификация должна отражать по возможности все эти особенности минералов, чтобы быть близкой к естественной системе, и учитывать соотношения между химическим составом, кристаллической структурой и физическими свойствами.

Существующие классификации

Нет необходимости останавливаться на известных к настоящему времени классификациях сульфидов и родственных минералов. Во всех них есть рациональные моменты, но все они отличаются друг от друга, и вряд ли какая-либо из них может претендовать на совершенство. Для иллюстрации и сопоставления некоторые из наиболее известных схем кратко здесь упомянем. Начнем с классической систематики, предложенной Дана [11]. Рационально в этой классификации отделение сульфидов и родственных им минералов от сульфосолей. Дальнейшие подразделения последовательно объединяют типы соединений с уменьшающимся отношением металл/неметалл (A_3X , A_2X , A_3X_2 , AX , A_3X_4 , AX_2 и AX_3), что приводит к несколько формальной группировке минералов различного химического состава.

Принимая во внимание тип связи и взаимоотношения полиэдров в структурах этих минералов, Хиллер [258] предложил схему, включающую три главных подразделения (соединения, подобные сплавам и богатые металлами, соединения с отдельными атомами S и соединения с комплексными группами S_2), каждое из которых включает трехмерные слоистые или цепочечные структуры, мономиктовые или полимиктовые. В этой схеме сульфосоли смешались с сульфидами и родственными минералами, состав соответствующих членов в каждом подразделении довольно разнородный, противоречащий природным ассоциациям. В аналогичном направлении разработана классификация Поваренных [108], включающая три главных подразделения: *I* — арсениды, антимониды и висмутиды, *II* — теллуриды и *III* — сульфиды и селениды. В каждое входят минералы с различной координацией (изодесмической) и выделяются подклассы основных слоистых, кольцевых, цепочечных или трехмерных соединений. Недостаток этой классификации заключается также в неотделенности сульфосолей и сульфидов, некоторой химической неупорядоченности и в том, что она основывается на систематике структурных мотивов, а не самих минералов.

В справочнике «Минералы» [6], выпускаемом АН СССР, предлагается классификация, сходная с предыдущей схемой, но более детальная: 1) арсениды — антимониды — висмутиды, 2) простые и сложные сульфиды, 3) селениды и 4) теллуриды. Каждое главное подразделение включает группы в соответствии с довольно многочисленными структурными типами ($NiAs$, PbS , ZnS , FeS_2 , MoS_2 и т. д.), сульфосолевые минералы снова рассматриваются совместно с сульфидами. Проявляется тенденция расположения групп согласно уменьшению отношения металл/неметалл, как и в системе Дана.

В недавнем издании широкоизвестного «Клокманновского учебника минералогии» [14] два первых подразделения включают сплавы и некоторые интерметаллические соединения, а в последующие входят соединения с отношением металл/неметалл, большим (подразделение А), равным (подразделение В) или меньшим (подразделение С), чем 1:1, кроме того, выделяются еще два подразделения — сульфосоли и неметаллические сульфиды (D и E соответственно). В первом (подразделение А) минералы Cu, Ag, Hg-Tl и Ni расположены последовательно; во второе (подразделение В) входят соединения, обладающие структурами с тетраэдрической, октаэдрической, тригонально-призматической координацией и слоистым расположением атомов; в подразделении сульфосолей (D) логично выделяются соединения со структурами из конечных групп (соро-) и с островными (незо-), кольцевыми (цикло-), цепочечными (ино-) и слоистыми (фило-) структурами. Предложенная схема современна и представляет попытку объединить структурные и химические принципы, но эти принципы в ней сбалансированы неравномерно. Классификацию Рёсслера [16] можно назвать узкой, так как построена она только на геохимической основе, включает лишь 15 групп с тенденцией расположения согласно связанным металлам, т. е. Cu-Ag-Pb-Hg, Zn-Cu-Fe, Ni-Co, Mo; две последние группы этой систематики включают минералы-сульфосоли, расположенные по преобладающим металлам, сначала серебросодержащие и затем сульфосоли с Cu-(Cu, Pb)-Pb.

Предлагаемая классификация

Учитывая различия известных к настоящему времени классификаций сульфидов и родственных минералов одним из авторов [66] был выдвинут модернизированный вариант систематики, представленный в этой книге, основанный на кристаллохимии и природных ассоциациях. Используя такой двойной, кристаллохимический и геохимический, принцип, мы считаем, что получили логичное расположение минеральных видов, больше соответствующее их особенностям и генезису.

Главные подразделения предложенной классификации следующие:

1. Сульфиды металлов и связанные с ними соединения

1.1. Pt-Pd-ассоциации

1.1.1. Аксиальные типы

1.1.2. Планарные типы

1.1.3. (Псевдо)изометрические типы

1.2. Ni-Co-Fe-ассоциации

1.2.1. Аксиальные типы

1.2.2. Планарные типы

- 1.2.3. (Псевдо)изометрические типы
- 1.3. Mn-V-Tl(K)-ассоциации
 - 1.3.1. Аксиальные типы
 - 1.3.2. Планарные типы
 - 1.3.3. (Псевдо)изометрические типы
- 1.4. Mo-W-Sn-ассоциации
 - 1.4.1. Аксиальные типы
 - 1.4.2. Планарные типы
 - 1.4.3. (Псевдо)изометрические типы

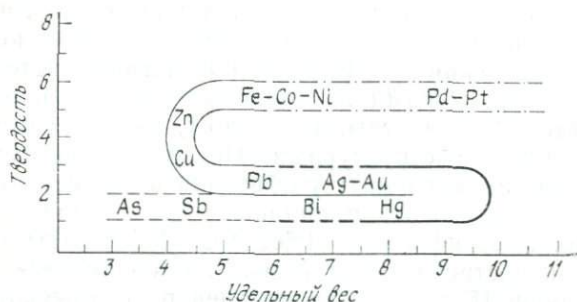


Рис. 131. Вариации твердость — удельный вес в сульфидов и связанных с ними минералах: *штрихпунктирная линия* — преимущественно арсениды и сходные соединения; *сплошная линия* — преимущественно сульфиды; *прерывистая жирная линия* — преимущественно селениды; *сплошная жирная линия* — преимущественно теллуриды; *прерывистая тонкая линия* — сульфиды полуметаллов.

- 1.5. Zn-Cu(Ge)-Pb-ассоциации
 - 1.5.1. Аксиальные типы
 - 1.5.2. Планарные типы
 - 1.5.3. (Псевдо)изометрические типы
- 1.6. Ag-Au-Hg-ассоциации
 - 1.6.1. Аксиальные типы
 - 1.6.2. Планарные типы
 - 1.6.3. (Псевдо)изометрические типы
- 2. Сульфосоли
 - 2.1. Cu-Pb-(Fe, Sn)-ассоциации
 - 2.1.1. Аксиальные типы
 - 2.1.2. Планарные типы
 - 2.1.3. (Псевдо)изометрические типы
 - 2.2. Ag-(Pb, Tl)-Hg-ассоциации
 - 2.2.1. Аксиальные типы
 - 2.2.2. Планарные типы
 - 2.2.3. (Псевдо)изометрические типы
- 3. Сульфиды полуметаллов

- 3.0.1. Аксиальные типы
- 3.0.2. Планарные типы
- 3.0.3. (Псевдо)изометрические типы
- 4. Оксисульфиды
- 4.0.1. Аксиальные типы
- 4.0.2. Планарные типы
- 4.0.3. (Псевдо)изометрические типы

В деталях классификация представлена в следующих ниже-таблицах, где приведены также некоторые основные данные о минералах. Группировка минералов близка к природным соотношениям и связывает кристаллохимически сходные минеральные виды, входящие в генетически связанные ассоциации. В предлагаемой классификации могут понадобиться второстепенные перераспределения, когда будут получены дополнительные данные, но авторы склонны думать, что принципы классификации и расположение минералов достаточно хорошо соответствуют предмету минералогии. В приведенной ниже классификации представлены все сульфиды и родственные им минералы, известные до конца января 1982 г., не считая минералов, не получивших еще названия.

Схематическое представление о распределении сульфидов и родственных минералов в зависимости от их твердости и удельного веса, показанное на рис. 131, снова подчеркивает значение ассоциаций металлов как главных подразделений систематики.

1. Металлические

1.1. Pt-Pd-ассоциации

1.1.1. Аксиальные типы

		Симметрия	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α	β	γ	<i>Z</i>
Хонгшиит	PtCuAs	Гекс.	10,51	—	4,52	—	—	—	
Омейит	OsAs ₂	<i>Pnnm</i> ?	5,41	6,17	3,02	—	—	—	2
Андуоит	RuAs ₂	<i>Pnnm</i>	5,41	6,21	3,01	—	—	—	2
Темагамит	Pd ₃ HgTe ₃	Ромб.	11,57	12,16	6,76	—	—	—	6

1.1.2. Планарные типы

Мертиит II	Pd ₈ (Sb, As) ₃	Гекс.	7,55	—	43,18	—	—	—	
Стиллуотерит	Pd ₈ As ₃	$\overline{P3}$	7,40	—	10,31	—	—	—	3
Паларстанид	Pd ₈ (Sn, As) ₃	Гекс.	6,78	—	14,80	—	—	—	
Стибиопалладинит	Pd ₅ Sb ₂	<i>P22₁2</i>	12,80	15,04	11,36	—	—	—	
Мертиит I	(Pd, Cu) _{5+x} (Sb, As) _{2-x}	Псевдогекс.	15,04	—	22,41	—	—	—	
Арсенопалладинит	Pd ₅ As ₂	$P\overline{1}$	7,40	14,06	7,35	92°03'	118°57'	95°54'	6
Генкинит	(Pt, Pd) ₄ Sb ₃	<i>P4₁2₁2?</i>	7,74	—	24,16	—	—	—	8
Даоманит	PtCuAsS ₂	<i>Amam</i> ?	5,93	16,23	3,76	—	—	—	4
Фрудит	PdBi ₂	<i>C2/m</i>	12,70	4,28	5,65	—	102°32'	—	4
Теллурупалладинит	Pd ₉ Te ₄	<i>P2₁/c</i>	7,45	13,94	8,82	—	91°54'	—	4

1.1.3. (Псевдо)изометрические типы

Палладобисмут-арсенид	Pd ₁₀ BiAs ₂	<i>Pmca</i> ?	7,50	18,88	6,84	—	—	—	20
Гуанглинит	Pd ₃ As	Ромб.	10,83	3,33	6,07	—	—	—	

Атенеит	(Pd, Hg) ₃ As	<i>P6/mmm</i>	6,80	—	3,48	—	—	—	2
Изомертиит	(Pd, Cu) ₅ (Sb, As) ₂	<i>Fd3m</i>	12,28	—	—	—	—	—	16
Винцентит	(Pd, Pt) ₃ (As, Sb, Te)	Мон.							
Теларгпалит	(Pd, Ag) _{4+x} Te	Кубич.	12,60	—	—	—	—	—	4
Кейтконнит	Pd _{3-x} Te	$R\overline{3}$	11,45	—	11,40	—	—	—	7
Сопчеит	Pd ₃ Ag ₄ Te ₄	Ромб.	9,645	7,91	11,04	—	—	—	4
Палладоарсенид	Pd ₂ As	<i>P2/m</i>	9,25	8,47	10,44	—	94°	—	18
Маякит	PdNiAs	<i>P62m</i>	6,07	—	7,20	—	—	—	6
Боровскит	Pd ₃ SbTe ₄	<i>Fm3m</i> ?	5,79	—	—	—	—	—	1
Палладсеит	Pd ₁₇ Se ₁₅	<i>Pm3m</i>	10,64	—	—	—	—	—	2
Остербошит	(Pd, Cu) ₇ Se ₅	Ромб.	10,42	10,60	14,43	—	—	—	8
Полярит	Pd(Bi, Pb)	<i>Ccm2₁</i>	7,19	8,69	10,68	—	—	—	
Соболевскит	PdBi	<i>P6₃/mmc</i>	4,23	—	5,69	—	—	—	2
Урванцевит	Pd ₂ PbBi ₃	Гекс.	13,82	—	6,53	—	—	—	
Садберит	PdSb	<i>P6₃/mmc</i>	4,06	—	5,59	—	—	—	2
Штумпфлит	PtSb	<i>P6₃/mmc</i>	4,175	—	5,50	—	—	—	2
Рутенарсенид	RuAs	<i>Pmcm</i>	5,63	3,24	6,18	—	—	—	4
Куперит	PtS	<i>P4₂/mmc</i>	3,465	—	6,11	—	—	—	2
Брэггит	(Pt, Pd, Ni)S	<i>P4₂/m</i>	6,38	—	6,57	—	—	—	8
Высоцкит	(Pd, Ni)S	<i>P4₂/m</i>	6,37	—	6,54	—	—	—	8
Синьхунит	(Ir, Cu, Rh)S	Псевдокуб.	8,72	—	—	—	—	—	
Котульскит	PdTe	<i>P6₃/mmc</i>	4,19	—	5,67	—	—	—	2
Гексатестибио-панкелит	(Ni, Pd) ₂ SbTe	Гекс.	3,98	—	5,35	—	—	—	
Маланит	Pt(Ir, Co)CuS ₄	Куб.	9,91	—	—	—	—	—	

		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z
Дайингит-Кобальтмаланит	(Pt, Co) ₂ CuS ₄	<i>Fd3m</i>	9,70	—	—	—	—	—	
Инсизваит	PtBi ₂	<i>Pa3</i>	6,625	—	—	—	—	—	4
Геверсит	PtSb ₂	<i>Pa3</i>	6,43	—	—	—	—	—	4
Сперрилит	PtAs ₂	<i>Pa3</i>	5,97	—	—	—	—	—	4
Платарсит	Pt(As, S) ₂	<i>Pa3</i>	5,79	—	—	—	—	—	4
Иридарсенит	IrAs ₂	Мон.	6,06	6,07	6,16	—	113°16'	—	4
Лаурит	RuS ₂	<i>Pa3</i>	5,60	—	—	—	—	—	4
Эрликманит	OsS ₂	<i>Pa3</i>	5,62	—	—	—	—	—	4
Ченгболит ¹	PtTe _{2-x}	Гекс.	4,04	—	5,22	—	—	—	
Мончеит	PtTe ₂	<i>P3m1</i>	4,05	—	5,29	—	—	—	
Меренскиит	PdTe ₂	<i>P3m1</i>	4,04	—	5,125	—	—	—	1
Толовкит	IrSbS	<i>P2,3</i>	6,03	—	—	—	—	—	4
Ирарсит	IrAsS	<i>Pa3</i>	5,79	—	—	—	—	—	
Холингуортит	RhAsS	<i>Pa3</i>	5,78	—	—	—	—	—	
Руарсит	RuAsS	Мон.	5,93	5,915	6,00	—	112°27'	—	
Осарсит	OsAsS	Мон.	5,93	5,92	6,01	—	112°21'	—	4
Майченерит	PdBiTe	<i>P2,3</i>	6,64	—	—	—	—	—	4
Масловит	PtBiTe	<i>P2,3</i>	6,69	—	—	—	—	—	4
Тестибиопалладит	Pd(Sb, Bi)Te	<i>Pa3</i>	6,57	—	—	—	—	—	4

1.2. Ni-Co-Fe-ассоциации

1.2.1. Аксиальные типы

Вожминит	(Ni, Co) ₄ (As, Sb)S ₂	Гекс.	17,46	—	7,20	—	—	—	18
Миллерит	NiS	<i>R3m</i>	9,62	—	3,15	—	—	—	9

Мэкинениит	NiSe	<i>R3m</i>	10,01	—	3,28	—	—	—	9
1.2.2. Планарные типы									
Паркерит	Ni ₃ Bi ₂ S ₂	<i>Pmat</i>	5,545	5,73	4,05	=	—	—	4
Бисмутогаухекорнит	Ni ₉ Bi ₂ S ₈	<i>P4/mmm</i>							
Гаухекорнит	Ni ₉ BiSbS ₈	<i>P4/mmm</i>	7,30	—	5,40	—	—	—	1
Арсеногаухекорнит	Ni ₉ BiAsS ₈	<i>P4/mmm</i>	14,52	—	10,80	—	—	—	1
Теллуругаухекорнит	Ni ₉ BiTeS ₈	<i>P4/mmm</i>	14,64	—	10,87	—	—	—	1
Тучекит	Ni ₉ Sb ₂ S ₈	<i>P42m</i>	7,17	—	5,40	—	—	—	1
Паракостибит	CoSbS	<i>Pbca</i>	5,81	5,96	11,71	—	—	—	8
Парараммельсбергит	NiAs ₂	<i>Pbca</i>	5,75	5,80	11,41	—	—	—	8
Киткаит	NiSeTe	<i>P3m1</i>	3,72	—	5,13	—	—	—	1
Мелонит	NiTe ₂	<i>P3m1</i>	3,84	—	5,26	—	—	—	1
Макинавит	FeS	<i>P4/nmm</i>	3,68	—	5,03	—	—	—	2
Смайтит	(Fe, Ni) ₉ S ₁₁	<i>R3m</i>	3,47	—	34,5	—	—	—	
Хаапалаит	2(Fe, Ni)S · ·(Mg, Fe)(OH) ₂	Гекс.	3,64	—	34,02	—	—	—	4
Валлериит	2(Fe, Cu)S · ·3(Mg, Fe)(OH) ₂	Гекс.	3,80	—	34,4	—	—	—	6
Точилинит I	6Fe _{0,9} S · 5(Mg, Fe)(OH) ₂	Трикл.	5,37	15,65	10,72	—	95°	—	6
Точилинит II	6Fe _{0,8} S · 5(Mg, Fe)(OH) ₂	Трикл.	5,42	15,77	10,74	—	95°	—	6

1.2.3. (Псевдо)изометрические типы		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	z
Динерит	Ni ₃ As								
Орселит	Ni ₂ As	Гекс.	6,81	—	12,50	—	—	—	—
Орегонит	Ni ₂ FeAs ₂	R32	6,08	—	7,13	—	—	—	3
Маухерит	Ni ₁₁ As ₈	P4 ₁ 2 ₁ 2	6,87	—	21,82	—	—	—	4
Шандит	Ni ₃ Pb ₂ S ₂	R32	11,15	—	13,66	—	—	—	12
Хизлевудит	Ni ₃ S ₂	R32	5,74	—	7,14	—	—	—	3
Годлевскит	Ni ₇ S ₆	Cmmm	9,18	11,26	9,46	—	—	—	
Пентландит	(Ni, Fe) ₉ S ₈	Fm3m	10,03	—	—	—	—	—	4
Кобальтпентландит	Co ₉ S ₈	Fm3m	9,93	—	—	—	—	—	4
Аргентопентландит	Ag(Fe, Ni) ₈ S ₈	Fm3m	10,52	—	—	—	—	—	4
(Джерфишерит)	K ₆ Na(Fe, Cu, Ni) ₂₄ S ₂₆ Cl								
(Талфенисит)	Tl ₆ (Fe, Ni, Cu) ₂₅ S ₂₆ Cl								
Брейтгауптит	NiSb	P6 ₃ /mmc	3,95	—	5,15	—	—	—	2
Никелин	NiAs	P6 ₃ /mmc	3,62	—	5,03	—	—	—	2
Лангисит	(Co, Ni)As	P6 ₃ /mmc	3,54	—	5,13	—	—	—	2
Моддерит	CoAs	Pm3n	3,52	5,97	5,16	—	—	—	2
Вестервелдит	FeAs	Pm3n	3,64	6,04	5,32	—	—	—	4
Джайпурит	CoS	P6 ₃ /mmc	3,38	—	5,15	—	—	—	2
Пирротин	Fe _{1-x} S	P6 ₃ /mmc	3,45	—	5,75	—	—	—	2
Троилит	FeS	P6 ₃ /mmc	16,35	—	17,05	—	—	—	2

Пирротин 3C	Fe ₇ S ₈	P3 ₁ 21	6,86	—	—	—	—	—	3
Пирротин 4C	Fe ₇ S ₈	F2/d	11,90	6,87	22,79	—	90°26'	—	8
Пирротин 5C	Fe ₉ S ₁₀	Ромб.	6,88	11,94	28,68	—	—	—	4
Пирротин 11C	Fe ₁₀ S ₁₁	Ромб.	6,89	11,94	63,25	—	—	—	
Пирротин 6C	Fe ₁₁ S ₁₂	Мон.	6,89	11,95	34,52	—	90°00'	—	
Седерхолмит	NiSe	P6 ₃ /mmc	3,67	—	5,34	—	—	—	2
Фребольдит	CoSe	P6 ₃ /mmc	3,61	—	5,28	—	—	—	2
Имгрэит	NiTe	P6 ₃ /mmc	3,97	—	5,36	—	—	—	2
Полдимит	Ni ₃ S ₄	Fd3m	9,42	—	—	—	—	—	8
Трюстедтит	Ni ₃ Se ₄	Fd3m	9,94	—	—	—	—	—	8
Вилкманит	Ni ₃ Se ₄	I2/m	6,22	3,63	10,52	—	90°53'	—	2
Зигенит	CoNi ₂ S ₄	Fd3m	9,42	—	—	—	—	—	8
Линнеит	Co ₃ S ₄	Fd3m	9,40	—	—	—	—	—	8
Борнхардтит	Co ₃ Se ₄	Fd3m	~10,2	—	—	—	—	—	8
Карролит	CuCo ₂ S ₄	Fd3m	9,46	—	—	—	—	—	8
Флетчерит	Cu(Ni, Co) ₂ S ₄	Fd3m	9,52	—	—	—	—	—	8
Виоларит	FeNi ₂ S ₄	Fd3m	9,53	—	—	—	—	—	8
Грейгит	Fe ₃ S ₄	Fd3m	9,88	—	—	—	—	—	8
Тирреллит	(Cu, Co, Ni) ₃ Se ₄	Fd3m	10,00	—	—	—	—	—	8
Индит	FeIn ₂ S ₄	Fd3m	10,62	—	—	—	—	—	8
Добреелит	FeCr ₂ S ₄	Fd3m	9,975	—	—	—	—	—	8
Хейдеит	(Fe, Cr)(Ti, Fe) ₂ S ₄	I2/m	5,97	3,42	11,4	—	90°12'	—	2
Брецинаит	Cr ₃ S ₄	I2/m	5,96	3,425	11,27	—	91°32'	—	2
Нисбит	NiSb ₂	Pnnm	5,16	6,30	3,84	—	—	—	2
Сейняяокит	FeSb ₂	Ромб.?	3,19	5,18	6,49	—	—	—	2

		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z
Крутовит	NiAs ₂	P2 ₁ 3	5,79	—	—	—	—	—	4
Раммельсбергит	NiAs ₂	Pnnt	4,79	5,79	3,54	—	—	—	2
Сафлорит	CoAs ₂	Pnnt	5,04	5,87	3,13	—	—	—	2
Клиносафлорит	CoAs ₂	P2 ₁ n	10,12	5,86	6,24	—	90°36'	—	2
Лёллингит	FeAs ₂	Pnnt	5,30	5,98	2,88	—	—	—	2
Вазсит	NiS ₂	Pa3	5,67	—	—	—	—	—	4
Катьерит	CoS ₂	Pa3	5,52	—	—	—	—	—	4
Пирит	FeS ₂	Pa3	5,42	—	—	—	—	—	4
Бравойт	(Fe, Ni, Co)S ₂	Pa3	5,54	—	—	—	—	—	4
Вилламаннит	(Cu, Fe, Ni, Co)S ₂	Pa3	5,69	—	—	—	—	—	4
Трогталит	CoSe ₂	Pa3	5,87	—	—	—	—	—	4
Пенрозит	NiSe ₂	Pa3	6,03	—	—	—	—	—	4
Кулерудит	NiSe ₂	Pnnt	4,89	5,96	3,67	—	—	—	2
Хастит	CoSe ₂	Pnnt	4,84	5,72	3,60	—	—	—	2
Марказит	FeS ₂	Pnnt	4,44	5,42	3,39	—	—	—	2
Ферроселит	FeSe ₂	Pnnt	4,80	5,78	3,58	—	—	—	2
Маттагамит	CoTe ₂	Pnnt	5,305	6,29	3,87	—	—	—	2
Фробергит	FeTe ₂	Pnnt	5,29	6,27	3,86	—	—	—	2
Ульманнит	NiSbS	P2 ₁ 3	5,92	—	—	—	—	—	4
Герсдорфит I	NiAsS	P2 ₁ 3	5,66	—	—	—	—	—	4
Герсдорфит II	NiAsS	Pa3	5,65	—	—	—	—	—	4
Герсдорфит III	NiAsS	P1	5,685	5,68	5,68	—	—	—	4
Кобальтин	CoAsS	Pca2 ₁ (Pa3)	~5,61	~5,61	~5,61	—	—	—	4

Костибит	CoSbS	Pn2 ₁ m	3,60	4,87	5,84	—	—	—	2
Аллоклазит	CoAsS	P2 ₁	4,66	5,60	3,41	—	90°02'	—	2
Гудмундит	FeSbS	P2 ₁ /c	6,69	10,06	5,94	—	—	—	8
Арсенопирит	FeAsS	P2 ₁ /c	5,74	5,67	5,78	—	112°10'	—	4
Никельскуттерудит	NiAs ₃	Im3	8,3	—	—	—	—	—	8
Скуттерудит	CoAs ₃	Im3	8,21	—	—	—	—	—	8
Хлоантит	(Ni, Co, Fe)As _{3-x}	Im3	8,28	—	—	—	—	—	8

1.3. TI-K-Mn-(V)-ассоциации

1.3.1. Аксальные типы

Патронит	V(S ₂) ₂	C2/c	6,78	10,42	12,11	—	100°48'	—	8
Рагинит	TlFeS ₂	Ромб.	12,40	10,44	5,26	—	—	—	8
Пикополит	TlFe ₂ S ₃	Cmmm	5,40	10,72	9,04	—	—	—	4
Расваумит	KFe ₂ S ₃	Pnm	9,12	11,08	5,47	—	—	—	4
Бартонит	K ₃ Fe ₁₀ S ₁₄	I4/mmm	10,42	—	20,63	—	—	—	2
Эрдит	NaFeS ₂ ·2H ₂ O	C2/c	10,68	9,08	5,50	—	92°23'	—	4
Койотит	NaFe ₃ S ₅ (OH) ₂	I4/mmm	—	—	—	—	—	—	—

1.3.2. Планырные типы

Казвеллсилверит	NaCrS ₂	R3m	3,55	—	19,5	—	—	—	—
Карлинит	Tl ₂ S	R3	12,20	—	18,175	—	—	—	27
Халькоталлит	Tl ₂ Cu ₅ FeSbS ₄	Ромб.	7,66	3,83	34,28	—	—	—	—
Роганит	Tl ₂ Cu ₉ Sb ₂ S ₄	P222?	7,6	3,8	20,99	—	—	—	—
Сабатьерит	TlCu ₆ Se ₄	Ромб.	3,99	5,62	9,78	—	—	—	1
Галкусит	Tl ₂ Cu ₃ FeS ₄	I4m2?	3,88	—	13,25	—	—	—	1
Мурунскит	K ₂ Cu ₃ FeS ₄	I4m2?	3,88	—	13,10	—	—	—	1
Буковит	Tl ₂ Cu ₃ FeSe ₄	I4m2?	3,98	—	13,70	—	—	—	—

		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z
1.3.3. (Псевдо)изометрические типы									
Алабандин	MnS	<i>Fm3m</i>	5,22	—	—	—	—	—	4
β -Алабандин	MnS	<i>C6mc</i>							
Нинингерит	(Mg, Fe, Mn)S	<i>Fm3m</i>	5,17	—	—	—	—	—	4
Ольдгамит	CaS	<i>Fm3m</i>	5,69	—	—	—	—	—	4
Гауерит	MnS ₂	<i>Pa3</i>	6,10	—	—	—	—	—	4
(Сульванит)	Cu ₃ VS ₄								
(Колусит)	Cu ₃ (As, Sn, V)S ₄								
Джерфишерит	K ₆ NaFe ₂₄ S ₂₆ Cl	<i>Pm3m</i>	10,46	—	—	—	—	—	1
Талфенисит	Tl ₆ (Fe, Ni, Cu) ₂₅ S ₂₆ Cl	<i>Pm3m</i>	10,29	—	—	—	—	—	1
(Галхаит)	Tl(Cu, Hg, Zn) ₁₂ As ₈ S ₂₄								
(Крукесит)	(Cu, Tl, Ag) ₂ Se								
1.4. Mo-W-Sn-ассоциации									
1.4.1. Аксиальные типы									
Отеманит	Sn ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	8,86	14,02	3,75	—	—	—	4
1.4.2. Планарные типы									
Герценберgit	SnS	<i>Pbnm</i>	4,33	11,20	3,99	—	—	—	4
Монтезит	PbSn ₄ S ₅	<i>Pbnm</i>							
Тиллит	PbSnS ₂	<i>Pbnm</i>	4,29	11,35	4,05	—	—	—	2
Молибденит 2H	MoS ₂	<i>P6₃/mmc</i>	3,16	—	12,29	—	—	—	2
Молибденит 3R	MoS ₂	<i>R3m</i>	3,16	—	18,37	—	—	—	3
Дрисдаллит	MoSe ₂	<i>P6₃/mmc</i>	3,29	—	12,93	—	—	—	2
Тунгстенит	WS ₂	<i>P6₃/mmc</i>	3,19	—	12,50	—	—	—	2
Берндтит C6	SnS ₂	<i>P3m1</i>	3,64	—	5,88	—	—	—	1
Берндтит C27	SnS ₂	<i>P6₃mc</i>	3,65	—	11,81	—	—	—	2
Кастенит	CuMo ₂ S ₅	<i>Pbnm</i>							
1.4.3. (Псевдо)изометрические типы									
Стистаит	SnSb	Кубич.	4,15	—	—	—	—	—	
(Курамит)	Cu ₂ CuSnS ₄								
(Мохит)	Cu ₂ SnS ₃								
(Станнин)	Cu ₂ FeSnS ₄								
(Родостаннин)	Cu ₂ FeSn ₃ S ₈								
(Кёстерит)	Cu ₂ ZnSnS ₄								
(Черниит)	Cu ₂ CdSnS ₄								
(Великит)	Cu ₂ HgSnS ₄								
(Станноидит)	Cu ₈ Fe ₂ (Fe, Zn)Sn ₂ S ₁₂								
(Моусонит)	Cu ₆ Fe ₂ SnS ₈								
(Чаткалит)	Cu ₆ FeSn ₂ S ₈								
(Колусит)	Cu ₃ (As, Sn, V)S ₄								
(Хемусит)	Cu ₆ MoSnS ₈								
(Канфильдит)	Ag ₃ SnS ₆								
(Окартит)	Ag ₂ SnFeS ₄								
(Пиркитасит)	AgSnZnS ₄								
1.5. Zn-Cu(Ge)-Pb-ассоциации									
1.5.1. Аксиальные типы									
Паксит	Cu ₂ As ₃	<i>Pbnm</i>	12,84	11,50	7,65	—	—	—	4
Фурутобейт	Cu ₅ AgPbS ₄	<i>Cm?</i>	20,025	3,96	9,705	—	101°34'	—	4

	Состав	Симметрия	Параметры кристаллической решетки				Продолжение таблицы			
			a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z	
Бетехтинит	(Cu, Fe) ₂₁ Pb ₂ S ₁₅	<i>I</i> mmm	3,86	14,67	22,80	—	—	—	4	
Ларозит	(Cu, Ag) ₂₁ PbBiS ₁₃	Ромб.	22,15	24,03	11,67	—	—	—	10	
1.5.2. Планарные типы										
Умангит	Cu ₃ Se ₂	<i>P</i> 22 ₁ 2 ₁	4,28	6,40	12,46	—	—	—	4	
Атабаскаит	Cu ₅ Se ₄	Ромб.	8,23	11,98	6,44	—	—	—	4	
Рикардит	Cu _{4-x} Te ₂	<i>P</i> 4/ <i>n</i> mm	3,98	—	6,12	—	—	—	2	
Ковеллин	CuS	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> mc	3,80	—	16,34	—	—	—	6	
Клокманит	CuSe	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> mc	3,94	—	16,25	—	—	—	6	
Вулканит	CuTe	<i>P</i> mm	3,10	4,02	6,86	—	—	—	12	
Бамболлаит	Cu(Se, Te) ₂	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>	5,47	—	5,63	—	—	—	2	
Нукундамит	Cu _{3,37} Fe _{0,66} S _{3,97}	<i>P</i> 3m1	3,78	—	11,19	—	—	—	1	
(Шандит)	Ni ₃ Pb ₂ S ₂									
(Нагнагит)	Pb ₅ Au(Te, Sb) ₄ S ₅₋₈									
1.5.3. (Псевдо)изометрические типы										
Горсфордит?	Cu ₆ Sb									
Альгодонит	Cu ₆ As	Псевдогекс.	2,59	—	4,23	—	—	—	2	
Новакит	Cu ₄ As	Тетр.	8,21	—	11,88	—	—	—	12	
α -Домейкит	Cu ₃ As	<i>I</i> 43d	9,62	—	—	—	—	—	16	
β -Домейкит	Cu ₃ As	<i>P</i> 3c1	7,10	—	7,13	—	—	—		
Кутинаит	Cu ₂ AgAs	Кубич.	11,76	—	—	—	—	—	28	
Купростибит	Cu ₂ Sb	<i>P</i> 4/ <i>m</i> mm	3,99	—	6,09	—	—	—	2	
Коутекит	Cu ₂ As	Гекс.	11,51	—	14,54	—	—	—	18	

Халькозин (высокий)	Cu ₂ S	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> mc	3,92	—	6,72	—	—	—	2
Халькозин (низкий)	Cu ₂ S	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	15,25	11,88	13,49	—	116°21'	—	28
Джарлеит	Cu _{1,94} S	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	26,90	15,745	13,565	—	90°08'	—	128
Дигенит (высокий)	Cu ₉ S ₅	<i>F</i> m3m	5,59	—	—	—	—	—	1
Дигенит (промежуточный)	Cu ₉ S ₅	<i>F</i> d3m	27,71	—	—	—	—	—	125
Дигенит (низкий)	Cu ₉ S ₅	<i>R</i> 3m	3,92	—	48,6	—	—	—	1
Джирит	Cu _{1,60} S	Кубич.							
Анилит	Cu ₇ S ₄	<i>P</i> nma	7,89	7,84	11,01	—	—	—	4
Спионкопит	Cu ₃₉ S ₂₃	<i>P</i> 3m1?	22,96	—	41,43	—	—	—	18
Ярроунит	Cu ₉ S ₈	<i>P</i> 3m1?	3,80	—	67,26	—	—	—	3
Берцелианит	Cu ₂ Se	<i>F</i> d3m	5,74	—	—	—	—	—	4
Беллидоит	Cu ₂ Se	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>	11,52	—	11,74	—	—	—	
Крукесит	(Cu, Tl, Ag) ₂ Se	<i>I</i> 4/ <i>m</i> mm	10,40	—	3,93	—	—	—	2
Вейссит (высокий)	Cu ₂ Te	Кубич.	10,0	—	—	—	—	—	
Вейссит (низкий)	Cu ₂ Te	<i>P</i> 6/ <i>m</i> mm	4,23	—	7,27	—	—	—	
Борнит (высокий)	Cu ₅ FeS ₄	<i>F</i> m3m	5,50	—	—	—	—	—	1
Борнит (промежуточный)	Cu ₅ FeS ₄	<i>F</i> d3m	10,98	—	—	—	—	—	8
Борнит (низкий)	Cu ₅ FeS ₄	<i>P</i> bca	10,95	21,86	10,95	—	—	—	16
Геффруанит	(Cu, Fe, Ag) ₉ (Se, S) ₈	<i>F</i> m3m	10,89	—	—	—	—	—	4
Халькопирит	CuFeS ₂	<i>I</i> 42d	5,29	—	10,42	—	—	—	4
Талнахит	Cu ₉ Fe ₈ S ₁₆	<i>I</i> 43m	10,59	—	—	—	—	—	2

			Продолжение таблицы						
		Симметрия	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α	β	γ	<i>Z</i>
Путоранит	$\text{Cu}_{18}(\text{Fe}, \text{Ni})_{18}\text{S}_{32}$	$Pm\bar{3}m$	5,30	—	—	—	—	—	1
Моихукит	$\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$	$P\bar{4}2m$	10,58	—	5,37	—	—	—	1
Хейкокит	$\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$	$P222$	10,71	10,73	31,63	—	—	—	12
Орицкит	$\text{CuFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гекс.	3,703	—	6,168	—	—	—	1
Эскеборнит	CuFeSe_2	$Pm\bar{3}m$	5,53	—	—	—	—	—	—
Галлит	CuGaS_2	$I\bar{4}2d$	5,35	—	10,48	—	—	—	4
Рокезит	CuInS_2	$I\bar{4}2d$	5,51	—	11,05	—	—	—	4
Мохит	Cu_2SnS_3	$P1$	6,64	11,51	19,93	—	$109^\circ 45'$	—	12
Курамит	$\text{Cu}_2\text{CuSnS}_4$	$I\bar{4}2m$	5,445	—	10,75	—	—	—	2
Станнин	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	$I\bar{4}2m$	5,45	—	10,76	—	—	—	2
Родостаннин	$\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$	Гекс.	7,27	—	18,07	—	—	—	3
Кёстерит	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$I\bar{4}$	5,43	—	10,87	—	—	—	2
Черниит	$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	$I\bar{4}2m$	5,53	—	10,83	—	—	—	2
Великит	$\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$	$I\bar{4}2m$	5,54	—	10,91	—	—	—	2
Бриартит	$\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$	$I\bar{4}2m$	5,32	—	10,51	—	—	—	2
Станноидит	$\text{Cu}_8\text{Fe}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{Sn}_2\text{S}_{12}$	Ромб.	10,76	5,40	16,09	—	—	—	3
Сакураит	$(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_3\text{InS}_4$	$I\bar{4}2m$	5,45	—	10,91	—	—	—	2
Моусонит	$\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$	$P\bar{4}m2$	7,603	—	5,36	—	—	—	1
Чаткалит	$\text{Cu}_6\text{FeSn}_2\text{S}_8$	$P\bar{4}m2$	7,61	—	5,37	—	—	—	1
Кубанит	CuFe_2S_3	Pcm	6,46	11,12	6,23	—	—	—	4
Шамеанит	$(\text{Cu}, \text{Fe})_4\text{As}(\text{Se}, \text{S})_4$	Кубич.	11,04	—	—	—	—	—	8
Тетраэдрит	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,32	—	—	—	—	—	8
Теннантит	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,17	—	—	—	—	—	8

Sb-зандбергерит	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,37	—	—	—	—	—	8
As-зандбергерит	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,28	—	—	—	—	—	8
Фрейбергит	$\text{Cu}_4\text{Ag}_6(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,50	—	—	—	—	—	8
Гиродит	$(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ag})_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4 \cdot (\text{Se}, \text{S})_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,58	—	—	—	—	—	2
Галхаит	$(\text{Cu}, \text{Hg}, \text{Zn})_{12}\text{TIAs}_8\text{S}_{24}$	$I\bar{4}3m$	10,38	—	—	—	—	—	1
Новацкнит	$\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$	$R\bar{3}$	13,44	—	9,17	—	—	—	3
Хакит	$(\text{Cu}, \text{Hg})_3\text{SbSe}_3$	$I\bar{4}3m$	10,88	—	—	—	—	—	8
Мгриит	Cu_3AsSe_3	$Pd\bar{3}m?$	5,53	—	—	—	—	—	1
Голдфилдит	$\text{Cu}_{12-x}\text{Te}_4\text{S}_{13}$	$I\bar{4}3m$	10,33	—	—	—	—	—	8
Фаматинит	Cu_3SbS_4	$I\bar{4}2m$	5,38	—	10,76	—	—	—	2
Перминжатит	Cu_3SbSe_4	$I\bar{4}2m$	5,63	—	11,23	—	—	—	2
Люционит	Cu_3AsS_4	$I\bar{4}2m$	5,29	—	10,46	—	—	—	2
Лазаревичит	Cu_3AsS_4	$P\bar{4}3m$	5,28	—	—	—	—	—	1
Колусит	$\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sn}, \text{V})\text{S}_4$	$I\bar{4}3m?$	10,48	—	—	—	—	—	8
Реньерит	$\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$	$I\bar{4}2m$	10,60	—	10,53	—	—	—	—
Германит	$\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Fe})(\text{S}, \text{As})_4$	Кубич.	10,48	—	—	—	—	—	—
Полковницит	Fe_3GeS_4	Тетр.	—	—	—	—	—	—	—
Сульванит	Cu_3VS_4	$P\bar{4}3m$	5,38	—	—	—	—	—	1
Энарцит	Cu_3AsS_4	$Pnm2_1$	6,46	7,43	6,18	—	—	—	2
Лаутит	CuAsS	$Pnma$	11,36	3,75	5,45	—	—	—	4
Шадлунит	$\text{Cu}_4\text{Fe}_4\text{PbS}_8$	$Fm\bar{3}m?$	10,91	—	—	—	—	—	4
Мп-Шадлунит	$\text{Cu}_4\text{Fe}_4\text{MnS}_8$	$Fm\bar{3}m?$	10,70	—	—	—	—	—	4
Хемусит	$\text{Cu}_6\text{MoSnS}_8$	Кубич.	10,82	—	—	—	—	—	—
Фукучилит	Cu_3FeS_8	$Pa\bar{3}$	5,58	—	—	—	—	—	4
Крутаит	CuSe_2	$Pa\bar{3}$	6,06	—	—	—	—	—	4

		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	z
Сфалерит	ZnS	$\bar{F}43m$	5,41	—	—	—	—	—	4
Вюртцит 2H	ZnS	$P6_3mc$	3,82	—	6,25	—	—	—	2
Вюртцит 4H	ZnS	$P6_3mc$	3,82	—	12,465	—	—	—	4
Вюртцит 6H	ZnS	$P6_3mc$	3,82	—	18,73	—	—	—	6
Вюртцит 8H	ZnS	$P6_3mc$	3,82	—	24,96	—	—	—	8
Вюртцит 10H	ZnS	$P6_3mc$	3,82	—	31,20	—	—	—	10
Вюртцит 3R	ZnS	$R3m$	3,82	—	9,42	—	—	—	3
Вюртцит 9R	ZnS	$R3m$	3,82	—	28,08	—	—	—	9
Вюртцит 12R	ZnS	$R3m$	3,82	—	37,44	—	—	—	12
Вюртцит 15R	ZnS	$R3m$	3,82	—	46,88	—	—	—	15
Вюртцит 21R	ZnS	$R3m$	3,82	—	65,52	—	—	—	21
Штиллеит	ZnSe	$\bar{F}43m$	5,67	—	—	—	—	—	4
Хоулит	CdS	$\bar{F}43m$	5,82	—	—	—	—	—	4
Гринокит	CdS	$P6_3mc$	4,14	—	6,72	—	—	—	2
Кадмоселит	CdSe	$P6_3mc$	4,27	—	6,97	—	—	—	2
Галенит	PbS	$Fm3m$	5,93	—	—	—	—	—	4
Клаусталит	PbSe	$Fm3m$	6,15	—	—	—	—	—	4
Алтаит	PbTe	$Fm3m$	6,45	—	—	—	—	—	4
Морозевичит	Pb ₃ GeS ₄								
1.6. Ag-Au-Hg-ассоциации									
1.6.1. Аксиальные типы									
Балканит	Ag ₅ Cu ₉ HgS ₈	$Pmmm?$	10,62	9,42	3,92	—	—	—	1
Киноварь	HgS	$P3_121$	4,15	—	9,50	—	—	—	3
1.6.2. Планарные типы									
(Темагамит)	Pd ₃ HgTe ₃								
Креннерит	(Au, Ag)Te ₂	$Pma2$	16,54	8,82	4,46	—	—	—	8
Сильванит	AuAgTe ₄	$P2/c$	8,96	4,49	14,62	—	145°26'	—	2
Костовит	AuCuTe ₄	Ромб.				—	—	—	4
Нагиагит	Pb ₅ Au(Te, Sb) ₄ S ₅₋₈	$\bar{P}4$ (псевдо)	12,5	—	30,30	—	—	—	8
1.6.3. (Псевдо)изометрические типы									
Ялпаит	Ag ₃ CuS ₂	$I4_1/amd$	8,69	—	11,76	—	—	—	16
Штротмейерит	AgCuS	$Cmcm$	4,06	6,66	7,99	—	—	—	4
Эвкайрит	AgCuSe	Ромб.	4,10	20,35	6,31	—	—	—	10
Маккинстриит	Ag _{1,2-x} Cu _{0,8+x} S	$Pnam$	14,04	15,68	7,80	—	—	—	32
Штернбергит	AgFe ₂ S ₃	$Cmma$	6,62	11,66	12,70	—	—	—	8
Аргентопирит	AgFe ₂ S ₃	$Pm\bar{m}n?$	6,64	11,47	6,45	—	—	—	4
Аргиродит (высокий)	Ag ₈ GeS ₆	Кубич.	21,11	—	—	—	—	—	32
Аргиродит (низкий)	Ag ₈ GeS ₆	Ромб.	14,96	12,24	6,82	—	—	—	4
Канфильдит	Ag ₈ SnS ₆	Ромб.				—	—	—	4
Окартит	Ag ₂ SnFeS ₄	$I\bar{4}2m$	5,74	—	10,96	—	—	—	2
Пиркитасит	Ag ₂ SnZnS ₄	$I\bar{4}2m?$	5,79	—	10,83	—	—	—	2
Дискразит	Ag ₈ Sb	$Pmm2$	2,99	5,23	4,82	—	—	—	1
Билибинскит	Au ₅ Cu ₃ (Pb, Te) ₅	Псевдокуб.	4,10	—	—	—	—	—	2
Богдановит	Au ₃ (Cu, Fe) ₃ (Pb, Te) ₂	$Fm3m$	4,09	—	—	—	—	—	2
Аргентит	Ag ₂ S	$Im3m$	4,89	—	—	—	—	—	2
Акантит	Ag ₂ S	$P2_1/n$	4,23	6,91	7,87	—	99°35'	—	4

		Симметрия	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α	β	γ	Z
Агвиларит	Ag_4SeS	Мон.?							
Науманнит (высокий)	Ag_2Se	$I\bar{m}3m$	4,99	—	—	—	—	—	2
Науманнит (низкий)	Ag_2Se	$P2_12_12_1$	4,33	7,06	7,76	—	—	—	4
Гессит (высокий)	Ag_2Te	$Fm\bar{3}m$	6,58	—	—	—	—	—	4
Гессит (низкий)	Ag_2Te	$P2_1/c$	8,09	4,48	8,96	—	$123^\circ 20'$	—	4
Эмпрессит	Ag_5Te_3	$Pm\bar{m}m$	8,90	20,07	4,62	—	—	—	16
Штютцит	$\text{Ag}_2\text{Te}_{1,2}$	$P6/mmm$	13,38	—	8,45	—	—	—	18
Югенбогардит	Ag_3AuS_2	$P4_122?$	9,76	—	9,78	—	—	—	8
Лиуджининит	Ag_3AuS_2	Терр.	10,01	—	11,11	—	—	—	8
Фишессерит	Ag_3AuSe_2	$I4_132$	9,97	—	—	—	—	—	8
Петцит (Сопчеит)	$\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$	$I4_132$	10,385	—	—	—	—	—	8
Қалаверит	AuTe_2	$C2/m$	7,19	4,41	5,08	—	$\sim 90^\circ 30'$	—	2
Монтбрайт	Au_2Te_3	$P1$	12,10	13,46	10,80	$104^\circ 30'$	$97^\circ 34'$	$107^\circ 53'$	12
Вольнский	AgBiTe_2	Ромб.							
Метациннабарит	HgS	$F\bar{4}3m$	5,85	—	—	—	—	—	4
Сауковит	$(\text{Hg}, \text{Zn})\text{S}$	$F\bar{4}3m$	5,80	—	—	—	—	—	4
Полхемусит	$(\text{Zn}, \text{Hg})\text{S}$	$P4/n?$	8,71	—	14,74	—	—	—	24?
Тиманит	HgSe	$F\bar{4}3m$	6,08	—	—	—	—	—	4
Колорадоит	HgTe	$F\bar{4}3m$	6,45	—	—	—	—	—	4
(Галхант)	$(\text{Hg}, \text{Cu}, \text{Zn})_{12}\text{TeAs}_8\text{S}_{24}$								
Кордероит	$\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	$I2_13$	8,94	—	—	—	—	—	4

2. Сульфосоли

2.1. Cu-Pb-(Fe, Sn)-ассоциации

2.1.1. Аксиальные типы

Эмплектит	CuBiS_2	$Pnma$	6,14	3,91	14,53	—	—	—	4
Халькостибит	CuSbS_2	$Pnma$	6,02	3,79	14,49	—	—	—	4
Купробисмутит	CuBiS_2	$C2/m$	17,52	3,93	15,26	—	$100^\circ 11'$	—	6
Ходрушит	$\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Bi})\text{Bi}_5\text{S}_{11}$	$A2/m$	27,21	3,93	17,58	—	$92^\circ 09'$	—	2
Нейит	$\text{Cu}_4\text{Pb}_7\text{Bi}_6\text{S}_{17}$	$C2/m$	37,5	4,07	41,6	—	$96^\circ 48'$	—	8
Нафилдит	$\text{Cu}_4\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{10}\text{S}_{27}$	$Pnam?$	14,39	21,01	4,05	—	—	—	1
Айкинит	CuPbBiS_3	$Pbnm$	11,32	11,64	4,04	—	—	—	4
Фридрихит	$\text{Cu}_5\text{Pb}_5\text{Bi}_7\text{S}_8$	$Pb2_1/m$	33,84	11,65	4,01	—	—	—	2
Хаммарит	$\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$	$Pbnm$	33,45	11,58	4,01	—	—	—	4
Берриит	$\text{Cu}_3\text{Pb}_2\text{Bi}_5\text{S}_{11}$	$P2_1m$	12,72	4,02	58,07	—	$102^\circ 30'$	—	6
Линдстрёмит	$\text{Cu}_3\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{15}$	$Pbnm$	56,115	11,57	4,00	—	—	—	4
Крупкаит	$\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$	$Pb2_1m$	11,20	11,56	4,00	—	—	—	2
Джуноит	$\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{16}$	$C2/m$	26,66	4,06	17,03	—	$127^\circ 12'$	—	2
Гладит	$\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$	$Pbnm$	33,66	11,45	4,02	—	—	—	4
Пеконит	$\text{CuPbBi}_{11}\text{S}_{18}$	$Pb2_1m$	33,50	11,50	3,99	—	—	—	2
Михараит (Петровицит)	$\text{Cu}_4\text{PbFeBiS}_6$	$Pbmm?$	10,85	11,98	3,87	—	—	—	2
	$\text{Cu}_3\text{PbHgBiSe}_5$								
Нордстрёмит	$\text{CuPb}_3\text{Bi}_7(\text{Se}_4\text{S}_{10})$	$P2_1/m$	17,97	4,11	17,62	—	$94^\circ 18'$	—	1
Хейровский	$\text{Pb}_{6-x}\text{Bi}_{2+x}\text{S}_9$	$Bbmm$	13,71	31,21	4,13	—	—	—	4
Бурсаит	$\text{Pb}_5\text{Bi}_4\text{S}_{11}$								
Гунгаррит	$\text{Pb}_{10}\text{AgBi}_5\text{S}_{18}$	$Pnmm$	13,71	31,24	4,10	—	—	—	2
Лиллианит	$\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$	$Bbmm$	13,53	20,45	4,10	—	—	—	4

		Симметрия	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α	β	γ	z
Козалит	$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	$Pbnm$	19,10	23,89	4,06	—	—	—	8
Проудит	$\text{Pb}_{15}\text{Cu}_2\text{Bi}_{18}(\text{S}, \text{Se})_{43}$	$C2/m$	31,96	4,12	36,69	—	$109^\circ 31'$	—	—
Гиссенит	$\text{Pb}_8\text{Bi}_6\text{S}_{17}$	$P2_12_12_1?$	34,5	38,3	4,08	—	—	—	—
Вейбуллит	$\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{Se}_4\text{S}_9$								
Виттит	$\text{Pb}_8\text{Bi}_{10}(\text{S}, \text{Se})_{23}$								
Каннищарит	$\text{Pb}_{46}\text{Bi}_{54}\text{S}_{127}$	$P2_1m$	189,8	4,09	74,06	—	$119^\circ 18'$	—	2
Кобеллит	$\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{S}_{17}$	$Pnmm$	22,60	34,08	4,02	—	—	—	4
Галенобисмутит	PbBi_2S_4	$Pnam$	11,79	14,59	4,10	—	—	—	4
Сахароваит	PbBiSbS_4								
Бончевит	PbBi_4S_7	Ромб.							
Устарасит	$\text{Pb}(\text{Bi}, \text{Sb})_6\text{S}_{10}$								
Бертьерит	FeSb_2S_4	$Pnam$	11,44	14,12	3,76	—	—	—	4
Гаравеллит	FeBiSbS_4	$Pnam$	11,44	14,09	3,75	—	—	—	4
Менегинит	$\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$	$Pn2_1m$	11,36	24,06	99,08	—	—	—	1
(Груздевит)	$\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{Sb}_4\text{S}_{12}$								
(Акташит)	$\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_5\text{S}_{12}$		35,10	5,75	36,92	$\sim 90^\circ$	$92^\circ 35'$	$\sim 90^\circ$	
Ленгенбахит	$\text{Cu}_6\text{Pb}_{37}\text{Ag}_7\text{As}_{23}\text{S}_{18}$	$P1$							
Потосинит	$\text{Pb}_{48}\text{Sn}_4^2\text{Sn}^4_{14}\text{Fe}_7\text{Sb}_{16}\text{S}_{111}$	$P1?$	188,06	70,10	17,28				
Буланжерит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	$P2_1/a$	21,51	23,51	8,09	—	$100^\circ 48'$	—	8
Цинкениит	$\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$	$P6_3$	22,15	—	4,33	—	—	—	1,5
Робинсонит	$\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	$P\bar{1}$	16,56	17,69	3,98	$96^\circ 04'$	$96^\circ 22'$	$91^\circ 12'$	2
Тинтинаит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$	$Pnmm$	22,30	34,00	4,40	—	—	—	4
Джемсонит	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$	$P2_1/a$	15,71	19,05	4,04	—	$91^\circ 48'$	—	2
Бенавидесит	$\text{Pb}_4\text{MnSb}_6\text{S}_{14}$	$P2_1/a?$	15,74	19,14	4,06	—	$91^\circ 30'$	—	2
Ардаит	$\text{Pb}_{17}\text{Sb}_{15}\text{S}_{35}\text{Cl}_9$	Мон.	22,09	21,11	8,05	—	$103^\circ 01'$	—	2
Гратонит	$\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$	$R\bar{3}m$	17,76	—	7,81	—	—	—	3
2.1.2. Планарные типы									
Алексит	$\text{PbBi}_2\text{S}_2\text{Te}_2$	Триг.	4,24	—	79,76	—	—	—	6
Поубаит	$\text{PbBi}_2(\text{Se}, \text{Te})_4$	$R\bar{3}m$	4,25	—	40,10	—	—	—	3
Цилиндрит	$\text{Pb}_3\text{FeSn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{15}$	Трикл.	См. в тексте						
Инкаит	$\text{Pb}_6\text{FeSn}_6\text{Sb}_2\text{S}_{16}$	Трикл.	См. в тексте						
Франкеит	$\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	Мон.	46,94	11,64	17,31	—	$94^\circ 48'$	—	16
Геокронит	$\text{Pb}_{14}\text{Sb}_{4-x}\text{As}_{2+x}\text{S}_{23}$	$P2_1/m$	8,96	31,93	8,50	—	$118^\circ 36'$	—	2
Иорданит	$\text{Pb}_{14}\text{As}_6\text{S}_{23}$	$P2_1/m$	8,92	31,90	8,46	—	$117^\circ 47'$	—	2
Дюфренуазит	$\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$	$P2_1$	7,90	25,74	8,37	—	$90^\circ 21'$	—	8
Баумгауерит	$\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9$	$P1$	22,80	8,36	7,89	$90^\circ 03'$	$97^\circ 16'$	$89^\circ 55'$	4
Ратит I	$\text{Pb}_7\text{As}_9\text{S}_{20}$	$P2_1/a$	25,16	7,94	8,47	—	$100^\circ 28'$	—	—
Ратит II	$\text{Pb}_9\text{As}_{13}\text{S}_{28}$	$P2_1?$	7,37	70,49	8,37	—	$90^\circ 08'$	—	4
Ратит III	$\text{Pb}_6\text{As}_{10}\text{S}_{20}$	Мон.	24,52	7,91	8,43	—	$90^\circ 00'$	—	—
Ратит IV	?	$P2_1?$	138,3	7,92	8,47	—	$90^\circ 20'$	—	—
Сарторит	PbAs_2S_4	$P2_1/n$	19,62	7,89	4,19	—	$90^\circ 00'$	—	4
2.1.3. Псевдоизометрические типы									
Виттихенит	Cu_3BiS_3	$P2_12_12_1$	7,72	10,395	7,72	—	—	—	4
Скиннерит (высокий)	Cu_3SbS_3	$Pnma$	7,81	10,25	6,61	—	—	—	4
Скиннерит (низкий)	Cu_3SbS_3	$P2_1/c$	7,81	10,25	13,27	—	$90^\circ 21'$	—	8

		Симметрия	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α	β	γ	Z
Зиперит	$\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$	$P1$	9,06	9,83	9,08	$90^\circ 00'$	$109^\circ 30'$	$107^\circ 48'$	2
Соучекит	$\text{CuPbBi}(\text{S}, \text{Se})_3$	$Pn2_1m$	8,15	8,50	8,08	—	—	—	4
Бурнонит	CuPbSbS_3	$Pn2_1m$	8,16	8,71	7,81	—	—	—	4
Зелигманит	CuPbAsS_3	$Pn2_1m$	8,08	8,74	7,63	—	—	—	4
Семсейит	$\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$	$C2/c$	13,60	11,93	24,44	—	$106^\circ 29'$	—	4
Мэдокит	$\text{Pb}_{17}\text{Sb}_{16}\text{S}_{41}$	Ромб.	27,2	34,1	8,12	—	—	—	4
Веенит	$\text{Pb}_2(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_5$	$P2_1cn$	8,44	26,2	7,90	—	—	—	8
Плейферит	$\text{Pb}_{16}\text{Sb}_{18}\text{S}_{43}$	Мон.	45,4	8,29	21,3	—	$92^\circ 30'$	—	4
Гетероморфит	$\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$	$C2/c$	13,60	11,93	21,22	—	$90^\circ 49'$	—	4
Стеррит	$\text{Pb}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_{10}\text{S}_{27}$	$Pba2$	28,4	42,6	8,20	—	—	—	4
Дедсонит	$\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{12}\text{S}_{29}$	$P2/m$	19,06	2,11	17,26	—	—	—	
Лонэит	$\text{Pb}_{22}\text{Sb}_{26}\text{S}_{61}$	$C2?$	42,6	8,04	32,2	—	$102^\circ 05'$	—	8
Сорбит	$\text{Pb}_{17}(\text{Sb}, \text{As})_{22}\text{S}_{50}$	Мон.	44,9	8,28	26,4	—	$113^\circ 25'$	—	2
Плагионит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$	$C2/c$	13,49	11,87	19,98	—	$107^\circ 10'$	—	4
Геттардит	$\text{Pb}_9(\text{Sb}, \text{As})_{16}\text{S}_{33}$	$P2_1/a$	20,0	7,94	8,72	—	$101^\circ 35'$	—	1
Твиннит	$\text{Pb}(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_4$	$Pnmm$ (псев- до)	19,6	7,99	4,60	—	—	—	8
Фюлэппит	$\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$	$C2/c$	13,44	11,73	16,93	—	$94^\circ 42'$	—	4
2.2. Ag-(Pb, Tl)-Hg-ассоциации									
2.2.1. Аксальные типы									
Урейт	$\text{Ag}_{12,5}\text{Pb}_{15}\text{Bi}_{20,5}\text{S}_{52}$	$Bbmm$	13,49	44,17	4,05	—	—	—	1
Эскимонит	$\text{Ag}_7\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{15}\text{S}_{36}$	$B2/m?$	13,46	30,19	4,10	—	—	$93^\circ 21'$	4
Викингит	$\text{Ag}_5\text{Pb}_8\text{Bi}_{13}\text{S}_{30}$	$B2/m?$	13,60	25,25	4,11	—	—	$95^\circ 30'$	4
Трежерит	$\text{Ag}_7\text{Pb}_6\text{Bi}_{15}\text{S}_{32}$	$B2/m?$	13,35	26,54	4,09	—	$92^\circ 46'$	—	4
Ширмерит	$\text{AgPb}_2\text{Bi}_3\text{S}_7$	$Bbmm?$	13,49	44,39	4,02	—	—	—	8
Павонит	AgBi_3S_5	$C2/m$	13,31	4,04	16,41	—	$94^\circ 12'$	—	4
Бенжаминит	$\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{S}_{12}$	$C2/m$	13,30	4,07	20,21	—	$103^\circ 19'$	—	2
Купропавонит	$\text{AgCu}_2\text{PbBi}_5\text{S}_{10}$	$C2/m?$	13,45	4,02	33,06	—	$93^\circ 30'$	—	16
Овихит	$\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{15}$	$Pnam$	22,82	27,20	8,19	—	—	—	8
Рамдорит	$\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$	$Pnma$	12,99	19,21	25,74	—	—	—	3
Теремковит	$\text{Ag}_2\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{20}$	Ромб.	22,58	26,68	4,08	—	—	—	3
Физелиит	$\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{18}$	$Pmnm?$	13,14	19,23	8,72	—	—	—	2
Самсонит	$\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$	$P2_1/n$	10,36	8,10	6,65	—	$92^\circ 38'$	—	2
Ливингстонит	HgSb_4S_8	$A2/a$	30,25	4,00	21,48	—	$104^\circ 12'$	—	8
Петровицит	$\text{HgCu}_3\text{PbBiSe}_5$	$Pnam?$	16,18	14,68	4,33	—	—	—	4
Твалдчрелидзеит	$\text{Hg}_{12}(\text{Sb}, \text{As})_8\text{S}_{15}$	Мон.	11,51	4,39	15,62	—	$92^\circ 08'$	—	
Груздевит	$\text{Hg}_3\text{Cu}_6\text{Sb}_4\text{S}_{12}$	$R\bar{3}$	13,90	—	9,43	—	—	—	3
Акташит	$\text{Hg}_3\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_{12}$	$R\bar{3}$	13,72	—	9,32	—	—	—	3
Рутьерит	HgTlAsS_3	$14mmm$	9,99	—	11,29	—	—	—	8
2.2.2. Планарные типы									
Густавит	$\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$	$P2_1/c$	7,08	19,56	8,27	—	$107^\circ 11'$	—	4
Гутчинсонит	$(\text{Tl}, \text{Pb})_2\text{As}_5\text{S}_9$	$Pbca$	10,81	35,36	8,16	—	—	—	8
Пиростильпнит	Ag_3SbS_3	$P2_1/c$	6,84	15,84	6,24	—	$117^\circ 09'$	—	4
Ксантоконит	Ag_3AsS_3	$C2/c$	11,99	6,21	17,08	—	$110^\circ 00'$	—	8
Смитит	AgAsS_2	$C2/c?$	17,23	7,78	15,19	—	$101^\circ 42'$	—	8
Богдановичит	AgBiSe_2	$\bar{P}3m1$	4,18	—	19,56	—	—	—	3
Вейсбергит	TlSbS_2	$P1$	11,8	6,4	6,1	$109^\circ 54'$	$81^\circ 48'$	$105^\circ 24'$	4
Врбаит	$\text{TlSbAs}_2\text{S}_5$	$Cmca$	13,38	23,37	11,25	—	—	—	4

		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	z
Лорандит	TlAsS ₂	<i>P2₁/a</i>	12,27	11,34	6,11	—	104°12'	—	8
Имхофит	Tl _{5,6} As ₁₅ S _{25,3}	<i>P2₁/n</i>	8,755	24,425	5,74	—	108°17'	—	1
Парапьерротит	Tl ₂ Sb ₁₀ S ₁₆	<i>Pn</i>	8,10	19,415	9,06	—	91°57'	—	4
Пьерротит	Tl ₂ (Sb, As) ₁₀ S ₁₆	<i>Pbnm</i>	8,77	38,8	8,03	—	—	—	4
Христит	TlHgAsS ₃	<i>P2₁/n</i>	6,11	16,19	6,11	—	96°43'	—	4
Симонит ²									
Лафитит	AgHgAsS ₃	<i>P2₁/c</i>	6,57	14,02	6,39	—	119°0'	—	8
2.2.3. Псевдоизометрические типы									
Матильдит (высокий)	AgBiS ₂	Трикл.	5,64	5,64	5,67	90°00'	90°00'	88°10'	2
Матильдит (промеж.)	AgBiS ₂	Гекс.	8,12	—	19,02	—	—	—	
Матильдит (низкий)	AgBiS ₂	<i>P3m1</i>	3,93	4,05	5,67	—	—	—	4
Арамайонт (высокий)	AgBiSbS ₂	Трикл.	5,68	5,68	5,74	100°22'	90°	94°08'	2
Арамайонт (низкий)	AgBiSbS ₂	<i>P1</i>	7,76	8,85	8,23	100°11'	90°43'	103°50'	6
Миаргирит (высокий)	AgSbS ₂	Трикл.	5,83	5,83	5,48	88°58'	91°02'	82°02'	2
Миаргирит (низкий)	AgSbS ₂	<i>Cc</i>	12,86	4,41	13,22	—	98°38'	—	8
Трехманнит	AgAsS ₂	<i>R3</i>	13,98	—	9,12	—	—	—	18
Фрейеслебенит	AgPbSbS ₃	<i>P2₁/a</i>	7,52	12,81	5,94	—	92°15'	—	4
Маррит	AgPbAsS ₃	<i>P2₁/a</i>	7,27	12,63	5,985	—	91°14'	—	4
Диафорит	Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈	<i>C2₁/a</i>	15,85	17,91	5,90	—	—	116°25'	4
Броньярдит	Ag ₃ PbSb ₃ S ₇								
Накасит	Ag ₅ Pb ₈ Sb ₂₄ S ₄₈	Мон.	13,02	19,18	102,24	—	—	—	24
Андорит	AgPbSb ₃ S ₆	<i>Pm2₁?</i>	12,98	19,15	51,12	—	—	—	6
Шабурнеит	Tl ₂₁ Sb ₄₉ As ₄₂ S ₁₄₇	<i>P1</i>	16,35	42,60	8,53	95°51'	86°55'	96°53'	1
Хатчит	TlAgPbAs ₂ S ₅	<i>P1</i>	9,22	7,84	8,06	66°25'	65°17'	74°54'	2
Валлисит	TlCuPbAs ₂ S ₅	<i>P1</i>	8,98	7,76	7,98	65°33'	65°30'	73°55'	2
Полибазит T1ac	Ag ₁₃₋₁₁ Cu ₃₋₅ Sb ₂ S ₁₁	<i>P31m?</i>	7,41	—	11,91	—	—	—	2
Полибазит T2ac	Ag ₁₆ Sb ₂ S ₁₁	<i>P31m?</i>	15,11	—	11,95	—	—	—	8
Полибазит T2a2c	Ag ₁₆ Sb ₂ S ₁₁	<i>P31m?</i>	15,11	—	23,94	—	—	—	16
Пирсеит T1ac	Ag ₁₃₋₁₁ Cu ₃₋₅ As ₂ S ₁₁	<i>P31m?</i>	7,29	—	11,90	—	—	—	2
Пирсеит T2ac	Ag ₁₆ As ₂ S ₁₁	<i>P31m?</i>	14,78	—	12,25	—	—	—	8
Пирсеит T2a2c	Ag ₁₆ As ₂ S ₁₁	<i>P31m?</i>	15,04	—	24,00	—	—	—	16
Стефанит	Ag ₅ SbS ₄	<i>Cmc2₁</i>	7,84	12,47	8,54	—	—	—	4
Биллингслейт	Ag ₇ (As, Sb)S ₆	<i>C222₁</i>	14,8	14,8	10,4	—	—	—	8
Sb-Биллингслейт	Ag ₇ SbS ₆								
Тапальпит	Ag ₃ Bi(S, Tl) ₃								
Пираргирит	Ag ₃ SbS ₃	<i>R3c</i>	11,06	—	8,73	—	—	—	6
Прустит	Ag ₃ AsS ₃	<i>R3c</i>	10,76	—	8,66	—	—	—	6
Эллисит	Tl ₃ AsS ₃	<i>R3m</i>	9,57	—	6,99	—	—	—	3
Аркубит	Ag ₆ CuBiS ₄								
3. Полуметаллические									
3.0.1. Аксиальные типы									
Парагуанахуатит	Bi ₂ (Se, S) ₃	<i>R3m</i>	4,08	—	54,7	—	—	—	
Гуанахуатит	Bi ₂ (Se, S) ₃	<i>Pbnm</i>	11,37	11,50	4,05	—	—	—	4

		Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å	α	β	γ	Z
Висмутин	Bi ₂ S ₃	<i>Pbnm</i>	11,115	11,25	3,97	—	—	—	4
Хоробетсуит	(Bi, Sb) ₂ S ₃	<i>Pbnm</i>	11,23	11,27	3,91	—	—	—	4
Антимонит	Sb ₂ S ₃	<i>Pbnm</i>	11,20	11,28	3,83	—	—	—	4
Вакабаяшилит	As ₁₁ S ₁₈	<i>P2₁?</i>	25,17	6,48	25,24	—	120°	—	6
3.0.2. Планарные типы									
Хедлиит	Bi ₂ Te	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,47	—	119,0	—	—	—	3
Верлит	Bi ₄ Te ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,43	—	42,00	—	—	—	3
Жозеит А	Bi ₄ TeS ₂	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,25	—	39,77	—	—	—	3
Жозеит В	Bi ₄ Te ₂ S	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,34	—	40,83	—	—	—	3
Лайтакарит	Bi ₄ Se ₂ S ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,23	—	39,93	—	—	—	3
Икунолит	Bi ₄ (S, Se) ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,15	—	39,19	—	—	—	3
Цумоит	Bi ₂ Te ₂	<i>P$\bar{3}m$1</i>	4,42	—	24,05	—	—	—	3
Ингодит	Bi ₂ TeS	<i>P$\bar{3}m$1?</i>	4,25	—	23,30	—	—	—	9
Раклиджит	(Bi, Pb) ₃ Te ₄	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,44	—	41,64	—	—	—	3
Теллуробисмутит	Bi ₂ Te ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,38	—	30,60	—	—	—	3
Кавацулит	Bi ₂ Te ₂ Se	<i>R$\bar{3}m$?</i>	4,24	—	29,66	—	—	—	3
Сульфоцумоит	Bi ₃ Te ₂ S	<i>P$\bar{3}m$1?</i>	4,32	—	23,43	—	—	—	2
Тетрадимит	Bi ₂ Te ₂ S	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,32	—	30,07	—	—	—	3
Чикловаит	Bi ₂ TeS ₂	<i>R$\bar{3}m$</i>	—	—	—	—	—	—	—
Теллурантимон	Sb ₂ Te ₃	<i>R$\bar{3}m$</i>	4,26	—	30,52	—	—	—	3
Пяккёненит	Sb ₂ AsS ₂	Мон.	5,37	3,75	11,41	—	89°42'	—	2
Гетчелит	SbAsS ₃	<i>P2₁/a</i>	11,85	8,99	10,16	—	116°27'	—	2
Аурипигмент	As ₂ S ₃	<i>P2₁/n</i>	11,48	9,58	4,26	—	90°41'	—	4
Реальгар	AsS	<i>P2₁/n</i>	9,32	13,57	6,58	—	106°23'	—	7
α-Сульфид мышьяка	AsS								
3.0.3. Псевдоизометрические типы									
Диморфит	As ₄ S ₃	Ромб.	—	—	—	—	—	—	—
Дюранюзит	As ₄ S	Ромб.	3,58	6,76	10,07	—	—	—	2
Парареальгар	AsS	<i>Pc?</i>	9,93	9,68	8,50	—	97°36'	—	16
4. Оксисульфиды									
4.0.1. Аксиальные типы									
Кермезит	Sb ₂ S ₂ O	<i>P1</i>	11,66	8,24	11,19	111°48'	110°44'	78°10'	8
Сарабауит	Ca(SbO) ₁₀ S ₆	<i>C2/c</i>	25,37	5,65	16,87	—	117°36'	—	4
Герстлит	(Na, Li) ₄ As ₂ Sb ₈ S ₁₇ ·6H ₂ O	Мон.?	5,6	22,5	4,9	—	~97°	—	—
(Эрдит)	NaFeS ₂ ·2H ₂ O								
(Койотит)	NaFe ₃ S ₅ (OH) ₂								
4.0.2. Планарные типы									
(Хаапалаит)	2(Fe, Ni)S·(Mg, Fe)(OH) ₂	Гекс.							
(Валлериит)	2(Fe, Cu)S·3(Mg, Fe)(OH) ₂								
(Точилинит I)	6Fe _{0,9} S·5(Mg, Fe)(OH) ₂								
(Точилинит II)	6Fe _{0,8} S·5(Mg, Fe)(OH) ₂								
4.0.3. Псевдоизометрические типы									
Версиллаит	Fe ₅ ²⁺ ZnFe ₃ ³⁺ Sb ₁₂ AsO ₃₂ S	<i>Pbam</i>	8,49	8,33	11,94	—	—	—	—
Апуанит	Fe ₄ ²⁺ Fe ₁₅ ³⁺ Sb ₁₆ AsO ₄₈ S	<i>P4₂/mbc</i>	8,37	—	17,97	—	—	—	—

¹ См. [530].² См. [531].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Общие вопросы

1. Белов Н. В., 1947. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М.: АН СССР, 63 с.
2. Белов Н. В., 1976. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 344 с.
3. Бокий Г. Б., 1964. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов. — Новосибирск: СО АН СССР.
4. Годовиков А. А., 1979. Химические основы систематики минералов. — М.: Недра, 303 с.
5. Генезис эндогенных рудных месторождений. Под ред. В. И. Смирнова. — М.: Недра, 1968, 719 с.
6. Минералы. Справочник. Под ред. Ф. В. Чухрова. Т. 1. — М.: АН СССР, 1960, 616 с.
7. Bragg L., Claringbull G. F., 1965. Crystal Structures of Minerals. London, G. Bell and Sons. Ltd. [имеется перевод: Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф., 1967. Кристаллическая структура минералов. — М.: Мир, 389 с.].
8. Burns R. G., 1970. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. Cambridge Univ. Press, 224 p.
9. Fleischer M., 1971. Glossary of Mineral Species. Mineralog. Record. Inc. Bowie, Maryland, 20715, 103+XVII p.
10. Hey M. H., 1950. Chemical Index of Minerals. — British Museum (Natural History). Appendix (1963); 2nd Appendix (1974).
11. Palache Ch., Berman H., Frondel Cl., 1944. The System of Mineralogy. Vol. I, 7 Edition. John Wiley a. Sons, N. Y., Inc. Chapman a. Hall, Ltd. London, 834 p.
12. Pearson W. B., 1972. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley-Interscience, New York [имеется перевод: Пирсон У., 1977. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. — М.: Мир, ч. 1, 419 с., ч. 2, 471 с.].
13. Ramdohr P., 1975. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 4. Aufl., Berlin, Akad. Verlag, 1277 S.
14. Ramdohr P., Strunz H., 1978. Klockmann's Lehrbuch für Mineralogie. 16. Auflage, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 876 S.
15. Ribbe P. H. (ed.), 1974. Sulfide Mineralogy. Mineral. Soc. Amer. Short Course Notes, 276 p.
16. Rösler H. J., 1979. Lehrbuch der Mineralogie. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 832 S.
17. Strunz H., 1970. Mineralogische Tabellen. 5. Aufl., Leipzig, Akad. Verlagsges., 621 S.
18. Tatsumi T., 1970. Volcanism and Ore Genesis University of Tokyo Press, 448 p.
19. Vaughan D. J., Craig J. R., 1978. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Camb. Univ. Press, 493 p. [имеется перевод: Воган Д., Крейг Дж., 1981. Химия сульфидных минералов. — М.: Мир].

Специальные вопросы

20. Анненкова Г. А., Добровольская М. Г., Полковский Г. Ф., 1972. Первая находка мышьяковой разновидности пиротилльпнита в СССР. — М.: Тр. Минер. музея АН СССР, 21, 168—173.
21. Атанасов В. А., Бонев Ил. И., 1979. Върху бисмутовата минерализация в медните и медно-железните находища от Малкотърновското рудно поле. — Спис. Бълг. геол. д-во, 40, 143—154.
22. Бегизов В. Д., Завьялов Е. Н., Павлов Е. Г., 1981. Паларстанид $Pd_3(Sn,As)_3$ — новый минерал. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 110, 4, 487—492.
23. Бетехтин А. Г., 1955. Гидротермальные растворы; их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. — М.: АН СССР, 125—278.
24. Бонев И., 1966. Ориентирани срствания между никелов кобалтин с арсенипирит и пирит. — Изв. Геол. инст., БАН, 15, 99—113.
25. Бонев И., 1966. Псевдоморфози на марказит и пирит по пиротин от Маданските полиметаллни находища. — Труд. геол. България, сер. Геох., минер. и петрогр., 6, 207—218.
26. Бонев И., 1966. Относно ориентираното нарастване на арсенипирит върху пиротин и марказит. — Труды. геол. България, сер. Геол., минер., петрогр., 6, 219—224.
27. Бонев И., 1975. Отсмесвания на кубанит и макиноит в халкопирит и някои съображения за произхода на макиноита. — Геох., минер., петрол., БАН, 2, 15—31.
28. Боршанская С. С., Виноградова Р. А., Крутов Г. А., 1981. Минералы никеля и кобальта. — М.: Изд-во МГУ, 220 с.
29. Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Озерова Н. А., Бортников Н. С., Ойванен П., Илетуйнен В., 1981. Пяккёненит — Sb_2AsS_2 — новый минерал из рудного района Сейняйоки в Финляндии. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 110, 4, 480—487.
30. Бортников Н. С., Некрасов И. Я., Мозгова Н. Н., 1978. О фазовых соотношениях в системе Fe—Pb—HCl—Sb при температурах 400—500 °C. — ДАН СССР, 239, 2, 420—423.
31. Бортников Н. С., Бородаев Ю. С., Вальсов Л. Н., Мозгова Н. Н., 1975. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье). — Тр. Минер. музея АН СССР, 24, 3—13.
32. Бортников Н. С., Мозгова Н. Н., Цепин А. И., Бресковска В. В., 1979. Первый опыт синтеза хлорсульфоантимонитов свинца. — ДАН СССР, 244, 4, 955—958.
33. Бортников Н. С., Мозгова Н. Н., Некрасов И. Я., 1982. Парагенезисы рудных минералов, образующиеся при разложении сульфосолей, как индикаторы физико-химических параметров. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария. Тезисы докладов, с. 36.
34. Виноградова Р. А., Крутов Г. А., 1979. О сульфоарсенидах кобальта, никеля и железа. — Новые данные о минералах СССР, АН СССР, 28, 47—57.
35. Виноградова Р. А., Округин В. М., Свешникова О. Л., Сошкина Л. Т., 1978. Виоларит из медно-никелевого месторождения Шануч на Камчатке. — Новые данные о минералах СССР, 27, 28—38.
36. Виноградова Р. А., Ридашевский Н. С., Будько И. А., Бочек Л. И., Кашпар П., Падера К., 1976. Крутовит — новый кубический диарсенид никеля. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 105, 59—71.
37. Воробьев Ю. К., 1975. Влияние изоморфной примеси ZnS на температуру фазового превращения в халькопирите. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука, 142—146.

38. Гасымов Г. Б., Асадов Ю. Г., Гусейнов Г. Г., Гезалов М. А., Белов Н. В., 1978. О кристаллической структуре высокотемпературного дигенита $Cu_9S_5(Cu_{1-x})S$. — ДАН СССР, 239, 4, 846—849.
39. Генкин А. Д., 1968. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. — М.: Наука, 106 с.
40. Генкин А. Д., Дистлер В. В., Филимонова А. А., 1977. Парагенетические ассоциации минералов Норильских медно-никелевых сульфидных руд. — В кн.: Проблемы рудообразования. IV Симпоз. МАГРМ, 2, Варна, 1974. — София: — БАН, 225—231.
41. Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Тронева Н. В., Вяльсов Л. Н., 1976. Маякит $PdNiAs$ — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 105, 6, 698—703.
42. Генкин А. Д., Логинов В. П., Органова Н. И., 1965. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротитов в рудах. — Геол. руд. месторождений, 7, 3—24.
43. Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлун Т. Н., Соболева С. В., Тронева Н. В., 1966. О кубическом кубаните и кубическом халькопирите. — Геол. руд. месторождений, 1, 41—54.
44. Годовиков А. А., 1965. Минералы ряда висмутии—галенит. — Новосибирск — Москва: Наука, 188 с.
45. Годовиков А. А., 1972. Висмутовые сульфосоли. — М.: Наука, 303 с.
46. Дистлер В. В., Лапутина И. П., 1979. Сульфоарсениды никеля и кобальта, содержащие платиновые металлы. — ДАН СССР, 248, 3, 718—721.
47. Дмитриева М. Т., Илюхин В. В., 1975. Кристаллическая структура джерфшериита. — ДАН СССР, сер. физ., 223, 343—346.
48. Дмитриева М. Т., Бокий Г. Б., Добровольская М. Г., Соколова М. Н., 1977. Кристаллохимическая интерпретация неоднородности джерфшериита из месторождений разных типов. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. — М.: Наука, 69—74.
49. Добровольская М. Г., Соколова М. Н., Цепин А. И., 1979. Химический состав калийсодержащих сульфидов из Хибинского массива. — Изв. АН СССР, сер. геол., 6, 152—156.
50. Добровольская М. Г., Цепин А. И., Вяльсов Л. Н., Илупин И. П., Муравьева И. В., Басова Г. В., Беляевская Г. П., 1975. Об изоморфизме железа, никеля, меди в джерфшериите. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука, 162—169.
51. Добровольская М. Г., Цепин А. И., Евстигнеева Т. Л., Вяльсов Л. Н., Заозерина О. Н., 1981. Мурунскит $K_2Cu_3FeS_4$ — новый сульфид калия, меди и железа. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 110, 4, 468—473.
52. Дымков Ю. М., Лосева Т. И., Завьялов Е. Н., Рыжов Б. И., Бочек Л. И., 1982. Мгриит $(Cu, Fe)_3AsSe_3$ — новый минерал. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 111, 2, 215—219.
53. Евстигнеева Т. Л., Генкин А. Д., Коваленкер В. А., 1975. Новый висмутид палладия — соболескит — и номенклатура минералов системы $PdBi-PdTe-PdSb$. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 104, 5, 568—579.
54. Евстигнеева Т. Л., Генкин А. Д., 1982. Минералы Pd, Sn, Sb и As: ассоциации и кристаллохимические особенности. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, с. 69.
55. Емелина Л. Н., Митенков Г. А., Карпенков А. М., Рудашевский Н. С., Шишкин Н. Н., 1982. О химическом составе валлеринита. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 111, 1, 84—92.
56. Завьялов Е. Н., Бегизов В. Д., 1981. О новом висмутовом минерале ингодите Bi_2TeS . — Зап. Всес. минерал. об-ва, 110, 594—600.
57. Завьялов Е. Н., Бегизов В. Д., 1982. Сульфоцумонт Bi_3Te_2S — новый висмутовый минерал. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 111, 2, 316—320.
58. Каплунник Л. Н., Победимская Е. А., Белов Н. В., 1977. Кристаллическая

- структура великита $Cu_{3,75}Hg_{1,75}Sn_2S_8$. — Кристаллография, 22, 1, 175—177.
59. *Кляхин В. А.*, 1968. Гидротермальный синтез минералов ряда $PbS-Vi_2S_3$. — Автореферат. — Новосибирск: СО АН СССР, 25 с.
60. *Коваленкер В. А.*, 1977. Минералогия и геохимия селена и теллура. — М.: Наука, 136 с.
61. *Коваленкер В. А., Вяльсов Л. Н., Тронева Н. В., Завьялов Е. Н.*, 1980. О находке редких минералов системы $Ag-Te$. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 109, 52—62.
62. *Коваленкер В. А., Евстигнеева Т. Л., Тронева Н. В., Вяльсов Л. Н.*, 1979. Курамит Cu_3SnS_4 — новый минерал из группы станнина. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 108, 5, 564—569.
63. *Коваленкер В. А., Тронева Н. В., Кузьмина О. В., Вяльсов Л. Н., Голощук П. М.*, 1979. Первая находка костовита в СССР. — ДАН СССР, 247, 1249—1252.
64. *Коваленкер В. А., Малов В. С., Евстигнеева Т. Л., Вяльсов Л. Н.*, 1982. Мохит Cu_2SnS_3 — новый сульфид олова и меди. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 111, 1, 110—114.
65. *Кольковски Б.*, 1982. О химизме и номенклатуре блеклых руд. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, с. 44.
66. *Костов И.*, 1952. Парагенетичен анализ и систематика на сульфидните минерали. — Год. Соф. унив., Биол.-геол.-геогр. фак., 47, 3—54.
67. *Костов И.*, 1957. К вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолей. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 86, 3, 336—342.
68. *Костов И.*, 1962. Генетические типы габитусов минералов. — Минер. сб. Львовск. геол. общ., 16, 75—90.
69. *Костов Р.*, 1979. Бертиерит от Рибново, Югозападните Родопи — новый минерал за България. — Спис. Бълг. геол. д-во, 40, 313—316.
70. *Костов И., Минчева-Стефанова Я., Куйкин С.*, 1964. Върху морфологията на пирита. — Изв. Геол. инст. БАН, 13, 5—13.
71. *Косяк Е. А., Макаров В. Б., Савостин Б. А.*, 1980. О минералах в системе $Cu-S$. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 109, 5, 583—589.
72. *Крутов Г. А.*, 1959. Месторождения кобальта. — М.: Изд. литер. по геол. и охр. недр., 232 с.
73. *Курилова Л. Н.*, 1982. Кобальтовый макинавит из медно-никелевых сульфидных руд Йоко-Довыренского массива. — ДАН СССР, 262, 6, 1468—1472.
74. *Лапутина И. П., Генкин А. Д.*, 1975. О минералах ряда брэггит—высоцкит. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М., Наука, 146—150.
75. *Магакьян И. Г., Карамян К. А., Мартиросян М. Я., Хуршудян Э. Х.*, 1978. Селенистый метациннабарит (онофрит) из Вартанского месторождения. — Изв. АН АрмССР, Науки о земле, 1, 77—78.
76. *Магакьян И. Г., Амирян Ш. О., Зарьян Р. Н., Карапетян А. И., Пиджян Г. О., Фарамазян А. С.*, 1982. Парагенезисы минералов редких и благородных элементов в рудах гидротермальных месторождений Армянской ССР. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, с. 47.
77. *Маракушев А. А.*, 1975. Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов в процессах глубинного минералообразования. — Очерки физ.-хим. петрологии, 5, 121—194.
78. *Махмудов А. И.*, 1982. Парагенетические ассоциации сульфидов, сульфидарсенидов и арсенидов железа, кобальта и никеля в скарново-рудных месторождениях. — XIII Конгресс '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, с. 48.
79. *Минчева-Стефанова Я.*, 1968. Минералпарагенетично и геохимично значение на пирсента в полиметалните орудявания тип «Седмочисленици». — Спис. Бълг. геол. д-во, 29, 237—247.
80. *Минчева-Стефанова Я.*, 1971. Междинни членове на тройната система

- FeS_2 — NiS_2 — CoS_2 в находищата тип Седмочисленици. — Изв. Геол. инст. БАН, сер. Геох., минер. и петр., 20, 69—89.
81. *Мицчева-Стефанова Я.*, 1975. Никелов кобалтин, купрозигенит, никелов каролит и кобалтов герсдорфит от стратиформните полнметални орудявания в Западна Стара планина. — Геох., минер. и петрол., 3, 31—51.
 82. *Мицчева-Стефанова Я.*, 1977. Вариации с съдържанието на желязо в моногенерационно-зонални сфалерити. — Геохим., минер. и петрол., 6, 20—47.
 83. *Мицчева-Стефанова Я., Бонев И., Пунев Л.*, 1979. Пирсент с междинна елементарна клетка — първо установяване в природата. — Геохим., минерал. и петрол., 11, 13—33.
 84. *Мозгова Н. Н.*, 1975. Об изоморфизме в сулфидах и их аналогах. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука, 86—113.
 85. *Мозгова Н. Н.*, 1975. Група сурмяно-висмутовых сложных сульфидов (сульфосолей) свинца. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука, 170—179.
 86. *Мозгова Н. Н.*, 1976. Об изоморфизме в сульфосолях. — В кн.: Кристаллохимические аспекты изоморфизма. — Киев: Наукова думка, 103—111.
 87. *Мозгова Н. Н.*, 1977. Проблемы номенклатуры сульфосолей в связи с их нестехиометрией и гомологическими рядами. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 106, 201, 213.
 88. *Мозгова Н. Н.*, 1977. Нестехиометрия и микрорастания сульфосолей. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. — М.: Наука, 28—42.
 89. *Мозгова Н. Н.*, 1982. Новая схема изоморфизма двухвалентных металлов в блеклых рудах. — ДАН СССР, 265, 3, 712—716.
 90. *Мозгова Н. Н.*, 1982. Особенности изоморфизма и систематика блеклых руд. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, 50—51.
 91. *Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С.*, 1972. Гомологический ряд семсейта — фюлеппита. — Зав. Всес. минерал. об-ва, 101, 3, 299—312.
 92. *Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Органова Н. И.*, 1977. Полифазность выделений франкентов и цилиндритов. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. — М.: Наука, 43—64.
 93. *Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Свешикова О. Л.*, 1975. Новые данные о франкенте и цилиндрите. — ДАН СССР, 220, 1, 191—194.
 94. *Мозгова Н. Н., Органова Н. И., Горшков А. И.*, 1976. О структурном сходстве никейта с франкентом. — ДАН СССР, 228, 3, 705—708.
 95. *Мънков Сл.*, 1978. Нови телуриди за родопските оловно-цинкови находища и тяхната парагенетична принадлежност. — Год. ВМГИ, София, 24, 2, 61—71.
 96. *Некрасов И. Я., Рядчиков А. П.*, 1975. Условия синтеза тиллита и фазовые соотношения в системе PbS — SnS — HCl (при 300—400 °C). — Очерки физ.-хим. петрологии, 5, 195—211.
 97. *Новацкий В.*, 1982. Изотипия акташита $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$ и новацкинита $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$. — Кристаллография, 27, 1, 49—50.
 98. *Новгородова М. И., Розова Е. В.*, 1975. К вопросу о зависимости электрических свойств халькопирита от его химического состава. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука, 132—141.
 99. *Новгородова М. И., Цепин А. И., Дмитриева М. Г.*, 1978. Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 107, 1, 100—110.
 100. *Озерова Н. А., Груздев В. С.*, 1975. Об изоморфизме в природных соединениях ряда ZnS — HgS . — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука, 123—132.
 101. *Органова Н. И., Генкин А. Д., Дмитрик А. Л., Евстигнеева Т. Л., Лапутина И. П.*, 1975. О структурных особенностях и изоморфизме минералов

- группы валлерита. — В кн.: Изоморфизм в минералах. — М.: Наука.
102. Орсов Д. А., Реженова С. А., Богданова А. Н., 1982. Сопчит $Ag_4Pd_3Te_4$ — новый минерал из медно-никелевых руд Мончегорского плутона. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 111, 114—117.
 103. Осадчий Е. Г., 1982. Распределение кадмия между кестеритом и сульфидом цинка. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов.
 104. Петрова И. В., Каплунник Л. Н., Бортыков Н. С., Победимская Е. А., Белов Н. В., 1978. Кристаллическая структура синтетического робинсонита. — ДАН СССР, 241, 1, 88—90.
 105. Петрова И. В., Кузнецов А. И., Белоконова Е. Л., Симонов М. А., Победимская Е. А., Белов Н. В., 1978. О кристаллической структуре буланжерита. — ДАН СССР, 242, 2, 337—340.
 106. Петрунина А. А., Максимов Б. А., Илюхин В. В., Белов Н. В., 1969. Кристаллическая структура stefanita. — ДАН СССР, 188, 2, 342—344.
 107. Победимская Е. А., Каплунник Л. Н., Петрова И. В., Белов Н. В., 1982. Кристаллохимия природных сульфосолей крупных катионов. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, с. 56.
 108. Поваренных А. С., 1966. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев: Наукова думка, 177—221.
 109. Позднякова Н. В., 1978. Условия залегания и минеральный состав рудных тел Камышинского месторождения. — Вестник МГУ, сер. Геология, 5, 83—92.
 110. Поплавко Е. М., Марчукова И. Д., Жак С. С., 1962. Ренийевый минерал из Джеккаганского месторождения. — ДАН СССР, 146, 433—436.
 111. Разин Л. В., 1975. Минералы — природные сплавы золота и меди в рудах медно-никелевых месторождений Норильского типа. — Тр. Минер. музея АН СССР, 24, 93—106.
 112. Разин Л. В., Бегизов В. Д., Мещанкина В. И., 1973. Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и генезиса никелевых и платиновых месторождений. — Труды ЦНИГРИ, 108, 96—150.
 113. Разин Л. В., Дубакина Л. С., Мещанкина В. И., Бегизов В. Д., 1975. Боршанскит — новый плумбоарсенид палладия из медно-никелевых сульфидных руд Талнахского дифференцированного интрузива. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 104, 1, 57—61.
 114. Разин Л. В., Рудашевский Н. С., Сидоренко Г. А., 1981. Толовкит $IrSbS$ — новый сульфоантимонид иридия с Северо-Востока СССР. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 110, 4, 474—480.
 115. Рудашевский Н. С., Григорьев Д. П., 1976. Микронзондовый анализ тетраарсенидов кобальта и никеля и номенклатура скуттерудитов. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 105, 3, 265—281.
 116. Рудашевский Н. С., Йоффле П. А., Григорьев Д. П., 1978. Химический состав и зональность кристаллов раммельсбергита, сафлорита и леллингита. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 107, 3—20.
 117. Рудашевский Н. С., Карпенко А. М., Шипова Г. С., Шишкин Н. Н., Рябикин В. А., 1979. Талфенсит — таллиевый аналог джерфишерита. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 58, 6, 696—701.
 118. Рудашевский Н. С., Шишкин Н. Н., Будько И. А., Сидоров А. Ф., Спиридонов Г. В., 1975. Крайний никелевый член изоморфного ряда $CoAs_3 - NiAs_3$ — Зап. Всес. минерал. об-ва, 104, 2, 209—216.
 119. Сахарова М. С., 1966. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд. — Геол. рудн. местор., 1, 23—40.
 120. Сахарова М. С., Брызгалов И. А., Чевычелов В. Ю., 1982. Парагенезисы минералов серебра в вулканогенных гидротермальных образованиях. — XIII Конгресс ММА '82, Варна, Болгария, Тезисы докладов, с. 59.
 121. Свешникова О. Л., 1972. Минералогия и химическая конституция сульфосолей серебра (на примере сульфоантимонитов свинца и серебра и крас-

- ных серебряных руд). — Автореферат 04.127. — М.: МГУ, Геол. ф-т, 23 с.
122. *Свешникова О. Л.*, 1975. Химический состав и классификация сульфидоантимонитов свинца и серебра. — Тр. Минер. музея АН СССР, **24**, 107—119.
 123. *Свешникова О. Л.*, 1978. Минеральные ассоциации сульфидоантимонитов свинца и серебра в различных типах месторождений. — Новые данные о минералах СССР, АН СССР, **27**, 128—131.
 124. *Свешникова О. Л., Ракчеев А. Д.*, 1969. Марганецсодержащий бертьерит из Тырнауза (Северный Кавказ). — Тр. Минер. музея АН СССР, **19**, 218—223.
 125. *Спиридонов Э. М., Безсмертная М. С., Чвилёва Т. М., Безсмертный З. В.*, 1978. Билибинскит $Au_3Cu_2PbTe_2$ — новый минерал золото-теллуридных месторождений. — Зап. Всес. минерал. об-ва, **107**, 3, 310—315.
 126. *Успенская М. Е., Щибрик В. И.*, 1976. О нахождении менегенита и последовательности образования сульфидоантимонитов свинца в рудах месторождения Бестобе (Центральный Казахстан). — Вестник МГУ, сер. Геология, **1**, 104—108.
 127. *Филимонова А. А., Евстигнеева Т. Л., Лапутина И. П.*, 1980. Путоранит и никелистый путоранит — новые минералы из группы халькопирита. — Зап. Всес. минерал. об-ва, **109**, 3, 335—341.
 128. *Финашин В. К., Литаврина Р. Ф., Романенко И. М., Чубаров В. М.*, 1981. О лиллианите, густавите и минералах ряда лиллианит — густавит в оловянных рудах Кавалеровского района. — Зап. Всес. минерал. об-ва, **110**, 3, 304—310.
 129. *Хамид Ш., Победимская Е. А., Спиридонов Э. М., Белов Н. В.*, 1978. Уточненная структура петцита $AuAg_3Te_2$. — Кристаллография, **23**, 3, 483—486.
 130. *Хомяков А. П., Коробицын М. Ф., Добровольская М. Г., Цепин А. И.*, 1979. Эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$ — первая находка в СССР. — ДАН СССР, **249**, 4, 968—971.
 131. *Цепин А. И.*, 1978. Химический состав блеклых руд и особенности методики его исследования на микроанализаторе. — Автореферат. — М.: АН СССР, ИГЕМ, 19 с.
 132. *Цепин А. И., Мозгова Н. Н., Бортников Н. С., Вяльсов Л. Н.*, 1979. О цинксодержащих блеклых рудах. — ДАН СССР, **247**, 1, 208—212.
 133. *Чвилёва Т. Н.*, 1973. Минералогическая характеристика и диагностика сульфидоантимонитов свинца. — М.: Наука, 163 с.
 134. *Чухров Ф. В., Звягин Б. Б., Ермилова Е. П., Соболева С. В., Хитров В. Г.*, 1968. Политипы молибденита и их нахождение в рудах. — Геол. рудных местор., **2**, 12—26.
 135. *Щербина В. В.*, 1972. Химия природных соединений олова. — Геохимия, **4**, 437—446.
 136. *Юшкин Н. П.*, 1978. Новая кадмиевая разновидность тетраэдрита. — ДАН СССР, **242**, 426—429.
 137. *Abel M. K., Buchan R., Coats C. I. A., Penstone M. E.*, 1979. Copper mineralization in the footwall complex, Strathcona mine, Sudbury, Ontario. — Can. Mineral., **17**, 275—285.
 138. *Amstutz G. C., El Goresi A., Frenzel G., Kluth C., Moh G., Wauschkuhn A., Zimmermann R. A.*, 1982. Ore Genesis. The State of the Art. Berlin, Springer-Verlag, 804 p.
 139. *Atanassov V. A.*, 1975. Argentinian mercurian tetrahedrite, a new variety from the Chiprovtsi ore deposit, Western Stara Planina, Bulgaria. — Mineral. Mag., **40**, 233—237.
 140. *Atanassov V. A., Kirov G. N.*, 1973. Balkanite, $Cu_9Ag_5HgS_8$, a new mineral from the Sedmochislenitsi Mine, Bulgaria. — Am. Mineral., **58**, 11—15.
 141. *Balic-Zunic T., Ščavničar S., Engel P.*, 1982. The crystal structure of rebullite, $Tl_5Sb_5As_8S_{22}$. — Z. Kristallogr., **160**, 109—125.

142. *Barsanov G. P.*, 1964. The principles of a modern classification of minerals. — In: Aspects of theoretical mineralogy in the USSR. N. Y., MacMillan Co., 202—218.
143. *Barton P. B.*, 1959. The chemical environment of the deposition and the problem of low-temperature ore transport. *Researches in geochemistry*. N. Y., 279—500.
144. *Barton P. B.*, 1971. The Fe—Sb—S System. — *Econ. Geol.*, **66**, 121—132.
145. *Barton M. D., Kieft C., Burke E. A. J., Oen I. S.*, 1978. Uytnebogaardite, a new silver-gold sulfide. — *Can. Mineral.*, **16**, 651—657.
146. *Basu K., Borinikov N. S., Mozgova N. N., Tsepina A. I.*, 1981. Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. III. Plumbian tetrahedrite. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **141**, 3, 280—289.
147. *Bayliss P.*, 1969. X-ray data, optical anisotropism and thermal stability of cobaltite, gersdorffite and ullmanite. — *Mineral. Mag.*, **37**, 26—33.
148. *Bayliss P., Nowacki W.*, 1972. Refinement of the crystal structure of stibnite, Sb_2S_3 . — *Kristallogr.*, **135**, 308—315.
149. *Bayliss P., Stephenson N. C.*, 1968. The crystal structure of gersdorffite (III), a distorted and disordered pyrite structure. — *Mineral. Mag.*, **36**, 940—947.
150. *Belov N. V.*, 1975. *Mineralogy and Periodic Law*. — Moscow, Acad. Sci., 32 p.
151. *Bernardini G. P., Corsini F., Mazzetti G., Tanelli G.*, 1976. Investigation in the Cu—S—Se System. — *Chem. Erde*, **35**, 50—62.
152. *Berry L. G.*, 1942. Studies of mineral sulphosalts. A systematic arrangement on the of cells dimensions. — *Contr. Can. Mineral.*, **47**, 9—30.
153. *Berry L. G.*, 1965. Recent advances in sulfide mineralogy. — *Am. Mineral.*, **50**, 301—313.
154. *Bianconi F., Haldemann E. G., Muir I. E.*, 1978. Geology and nickel mineralization of the eastern end of the Finero ultramafic-mafic complex (Ct. Ticino, Switzerland). — *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, **58**, 223—236.
155. *Birch W. D.*, 1981. Silver sulphosalts from the Meerscham Mine, Mt. Wills, Victoria, Australia. — *Mineral. Mag.*, **44**, 73—78.
156. *Birnie R. W., Burnham Ch. W.*, 1976. The crystal structure and extent of solid solution of geocronite. — *Am. Mineral.*, **61**, 963—970.
157. *Birnie R. W., Peterson U.*, 1977. The paragenetic association and compositional zoning of lead sulfosalts at Huachocolpa, Peru. — *Econ. Geol.*, **72**, 983—992.
158. *Bishop A. C., Criddle A. J., Clark A. M.*, 1977. Plumbian tennantite from Sark, Channel Islands. — *Mineral. Mag.*, **41**, 59—63.
159. *Blankenburg H. I., Stempok M.*, 1978. Über die Kinetik des Reaktionsverlaufes im System Sn—S. — *Chem. Erde*, **37**, 176—179.
160. *Boctor N. Z.*, 1981. Partitioning of nickel and cobalt between pyrrhotite, pyrite and magnetite. — *Carnegie Inst. Washington Yb.*, **80**, 352—356.
161. *Bonev I.*, 1974. On the hypogenic alterations of chalcopyrite from some polymetallic and copper deposits. — In: Problems of Ore Deposition. 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1974. Sofia, Bulg. Acad. Sci., 261—268.
162. *Boyd R., Mathiesen C. O.*, 1979. The nickel mineralization of the Roma mafic intrusion, Nordland, Norway. — *Can. Mineral.*, **17**, 287—298.
163. *Breskovska V. V., Mozgova N. N., Bortnikov N. S., Tsepina A. I.*, 1979. On the first discovery of chlorine-sulphosalts in nature. — *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **32**, 1, 63—66.
164. *Breskovska V. V., Mozgova N. N., Bortnikov N. S., Gorshkov A. I., Tsepina A. I.*, 1982. Ardaite — a new lead-antimony chlorosulphosalt. *Mineral. Mag.*, **46**, 357—361.
165. *Buerger M. J., Hahn Th.*, 1955. The crystal structure of berthierite, $FeSb_2S_4$. — *Am. Mineral.*, **40**, 226—238.

166. *Burkart-Baumann I., Amstutz G. C.*, 1982. New ore microscopic observation on a Hg-rich Cu-Sn-sulfide from Quiruvilca, Peru. — In: Applied Experimental Ore Petrology (G. H. Moh). N. Jb. Miner. Abh., **144**, 3, 307—309.
167. *Cabri L. J.*, 1973. New data on phase relations in the Cu—Fe—S System. — Econ. Geol., **68**, 443—454.
168. *Cabri L. J.*, 1975. New data on some palladium arsenides and antimonides. — Can. Mineral., **13**, 321—335.
169. *Cabri L. J., Laflamme J. H. G.*, 1974. Sudburyite, a new palladium-antimony mineral from Sudbury, Ontario. — Can. Mineral., **12**, 4, 275—279.
170. *Cabri L. J., Laflamme J. H. G.*, 1974. Rhodium, platinum and gold alloys from the Stillwater Complex. — Can. Mineral., **12**, 6, 399—403.
171. *Cabri L. J., Hall S. R.*, 1972. Mooihoekite and haycockite, two new copper-iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite. — Am. Mineral., **57**, 689—708.
172. *Cabri L. J., Clark A. M., Chen T. T.*, 1977. Arsenopalladinite from Itabira, Brazil, and from the Stillwater Complex, Montana. — Can. Mineral., **15**, 70—73.
173. *Cabri L. J., Laflamme J. H. G., Stewart J. M.*, 1977. Platinum-group minerals from Onverwacht. II. Platarsite, a new sulfarsenide of platinum. — Can. Mineral., **15**, 385—388.
174. *Cabri L. J., Laflamme J. H. G., Stewart J. M.*, 1978. On cooperite, braggite and vysotskite. — Am. Mineral., **63**, 832—839.
175. *Cabri L. J., Rowland J. F., Laflamme J. H. G., Stewart J. M.*, 1979. Keithconnite, telluropalladinite and other Pd-Pt-tellurides from the Stillwater Complex, Montana. — Can. Mineral., **17**, 589—594.
176. *Cabri L. J., Stewart J. M., Laflamme J. H. G., Szymanski J. T.*, 1977. Platinum-group minerals from Onverwacht. III. Genkinite (Pt,Pd)₄Sb₃, a new mineral. — Can. Mineral., **15**, 389—392.
177. *Cambel B., Jarkovský J., Kristin I.*, 1977. Geochemický výskum hlavných sulfidických mineralov železa pomocou elektronickej mikrosondy. — Veda vydavat. SAV, 317 pp.
178. *Čech F., Vavrin I.*, 1979. Součekite CuPbBi(S,Se)₃, a new mineral of the bournonite group. — N. Jb. Miner. Mh., **7**, 289—295.
179. *Cerny P., Harris D. C.*, 1978. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XI. Native elements, alloys, sulfides and sulfosalts. — Can. Mineral., **16**, 625—640.
180. *Chang L. L. Y.*, 1982. Phase relations in the systems of silver sulphosalts and lead sulphosalts with selected common sulphides (Mn, Sn, Fe, Zn). — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 65.
181. *Chang L. L. Y., Bever I. E.*, 1973. Lead sulfosalts minerals: crystal structures, stability relations and paragenesis. — Miner. Sci. Engng., **5**, 181—191.
182. *Chang L. L. Y., Knowles Ch. R.*, 1977. Phase relations in the systems PbS—Fe_{1-x}S—Sb₂S₃ and PbS—Fe_{1-x}S—Bi₂S₃. — Can. Mineral., **15**, 374—379.
183. *Chang L. L. Y., Knowles Ch. R., Chen T. T.*, 1977. Phase relations in the systems Ag₂S—Sb₂S₃—Bi₂S₃, Ag₂S—As₂S₃—Sb₂S₃ and Ag₂S—As₂S₃—Bi₂S₃. — Mem. Geol. Soc., China, **2**, 229—237.
184. *Chen T. T., Kirchner E., Paar W.*, 1978. Friedrichite, Cu₅Pb₅Bi₇S₁₈, a new member of the aikinite-bismuthinite series. — Can. Mineral., **16**, 127—130.
185. *Chen T. T., Szymanski J. T.*, 1981. The structure and chemistry of galkhaite, a mercury sulfosalts containing Cs and Tl. — Can. Mineral., **19**, 571—581.
186. *Childs J. D., Hall S. R.*, 1973. The crystal structure of braggite (Pt,Pd,Ni)₃S. — Acta Crystallogr., **29**, 1446—1451.
187. *Cho S.-A., Wuensch B. J.*, 1974. The crystal structure of plagionite, Pb₅Sb₈S₁₇, the second member in the homologous series Pb_{3+2n}Sb₈S_{15+2n}. — Z. Kristallogr., **139**, 351—378.

188. Clark A. H., 1972. On the natural occurrence of the sulfides (Brendtite). — *Naturwissenschaften*, **59**, 361.
189. Cousins C. A., Vermaak C. F., 1976. The contribution of Southern African ore deposits to the geochemistry of the platinum group metals. — *Econ. Geol.*, **71**, 287—305.
190. Craig J. R., 1967. Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S System. — *Mineral. Deposita*, **1**, 278—306.
191. Craig J. R., Carpenter A. B., 1977. Fletcherite, $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{CO})_2\text{S}_4$, a new thio-spinel from the Viburnum Trend (New Lead Belt), Missouri. — *Econ. Geol.*, **73**, 480—486.
192. Craig J. R., Chang L. L. Y., 1972. Investigation on the system Pb—Sb—S. — *Geol. Soc. Am. Annual Meeting Prog.*, **4**, 479.
193. Craig J. R., Scott S. D., 1974. Sulfide phase equilibria. Sulfide Mineralogy. — *Miner. Soc. Amer. short course. Notes*, **1**, CS, 1—110.
194. Craig J. R., Vaughan D. J., 1979. Cobalt-bearing sulfide assemblages from the Shinkolobwe deposit, Katanga, Zaire. — *Am. Mineral.*, **64**, 136—139.
195. Craig J. R., Vaughan D. J., Higgins B., 1979. Phase relations in the Cu—Co—S system and mineral associations of the carrollite (CuCo_2S_4) — linnæite (Co_3S_4) series. — *Econ. Geol.*, **74**, 3, 657—671.
196. Czamanske G. K., Erd R. C., Sokolova M. N., Dobrovolskaya M. G., Dmitrieva M. T., 1979. New data on rasvumite and djerfisherite. — *Am. Mineral.*, **64**, 776—778.
197. Czamanske G. K., Erd R. C., Leonard B. F., Clark J. R., 1981. Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral. — *Am. Mineral.*, **66**, 369—375.
198. Davis R. J., Clark A. M., Criddle A. J., 1977. Palladseite a new mineral from Itabira Minas Gerais, Brazil. — *Mineral. Mag.*, **41**, 320, M10—13.
199. Dickson F. W., Radtke A. S., 1978. Weissbergite, TiSbS_2 , a new mineral from the Carlin gold deposit, Nevada. — *Am. Mineral.*, **63**, 720—724.
200. Dickson F. W., Radtke A. S., Peterson J. A., 1979. Ellisite, Ti_3AsS_3 , a new mineral from the Carlin gold deposit, Nevada, and associated sulfide and sulfoaluminates. — *Am. Mineral.*, **64**, 1979, 701—707.
201. Divjakovič V., Nowacki W., 1975. Die Kristallstruktur von Galchait ($\text{Hg}_{0.76}(\text{Cu}, \text{Zn})_{0.24}\text{Ti}_{10.96}(\text{AsS}_3)_8$). — *N. Jb. Miner. Mh.*, **7**, 291—293.
202. Divjakovič V., Nowacki W., 1976. Die Kristallstruktur von Imhofit $\text{Ti}_{56}\text{As}_{15}\text{S}_{25.3}$. — *Z. Kristallogr.*, **144**, 323—333.
203. Dobrovolskaya M. G., Sokolova M. N., Tsepina A. I., Malov V. S., Rogova V. P., 1982. Mineral paragenesis of the K- and Ti-bearing sulfides in different rocks. — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 66.
204. Dornberger-Schiff U., Höhne E., 1957. Die Kristallstruktur eines neuen Blei-Kupfersulfids des Betschinitits. — *Geologie*, **6**, 1, 109—111.
205. Douglas Scott J., 1976. A microprobe-homogeneous intergrowth of Galena and Matildite from the Nipissing Mine, Cobalt, Ontario. — *Can. Mineral.*, **14**, 182—184.
206. Douglas Scott J., Nowacki W., 1976. The crystal structure of alloclasite, CoAsS , and the alloclasite-cobaltite transformation. *Can. Mineral.*, **14**, 561—566.
207. Durazzo A., Taylor L. A., 1982. Experimental exsolution textures in the system bornite-chalcocopyrite: genetic implications concerning natural ores. — *Mineral Deposita*, **17**, 79—97.
208. Durazzo A., Taylor L. A., 1982. Exsolution in the M_{ss} -Pentlandite system: textural and genetic implications for Ni-sulfide ores. — *Mineral. Deposita*, **17**, 313—332.
209. Edenharter A., 1976. Fortschritte auf dem Gebiete der Kristallchemie der Sulfosalze. — *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **56**, 195—217.
210. Edenharter A., 1980. Die Kristallstruktur von Heteromorphit, $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$. — *Zt. Kristallogr.*, **151**, 193—202.

211. *Edenharter A., Nowacki W.*, 1974. Die Kristallstruktur von Fülöppit, $Pb_3Sb_8S_{15}$. — N. Jb. Miner. Mh., 2, 92—94.
212. *Edenharter A., Nowacki W.*, 1974. Verfeinerung der Kristallstruktur von Samsonit $(SbS_3)_2Ag_2^{III}Ag_2^{IV}Mn^{VI}$. — Z. Kristallogr., 140, 87—99.
213. *Edenharter A., Nowacki W.*, 1975. Die Kristallstruktur von Heteromorphit, $Pb_7Sb_{89}S_{19}$. — N. Jn. Miner. Mh., 5, 193—195.
214. *Edenharter A., Nowacki W.*, 1975. Die Kristallstruktur von Fülöppit. — Z. Kristallogr., 142, 196—215.
215. *Ejfenberger H., Pertlik F.*, 1981. Ein Beitrag zur Kristallstruktur von α -CuSe (Klockmannite). — N. Jb. Miner. Mh., 5, 197—205.
216. *Ekström M., Hålenius U.*, 1982. A new rhenium-rich sulphide from two Swedish localities. — N. Jb. Miner. Mh., 1, 6—10.
217. *Engel P.*, 1980. Die Kristallstruktur von synthetischem Parapierrotit, $TlSb_5S_8$ — Z. Kristallogr., 151, 203—216.
218. *Engel P., Nowacki W.*, 1968. Die Kristallstruktur von Xanthokon, Ag_3AsS_3 . — Acta Crystallogr., B24, 1, 77—81.
219. *Engel P., Nowacki W.*, 1969. Die Kristallstruktur von Baumhauerit. — Z. Kristallogr., 129, 178—202.
220. *Engel R. F., Peacor D. R., Kelly W. C.*, 1978. A new 5C pyrrhotite. — Am. Mineral., 63, 1274—1277.
221. *Eppelsheimer D.*, 1974. Investigation within the tin-antimony-sulfur system. — N. Jb. Miner., Mh., 11, 526—529.
222. *Erd R. C., Evans H. T., Richter D.*, 1957. Smythite, a new iron sulfide and associated pyrrhotite from Indiana. — Am. Mineral., 42, 309—333.
223. *Evans H. T.*, 1979. The crystal structure of low chalcocite and djurleite. — Z. Kristallogr., 150, 299—320.
224. *Evans H. T., Konnert J. A.*, 1976. Crystal structure refinement of covellite. — Am. Mineral., 61, 996—1000.
225. *Evans H. T., Clark J. A.*, 1981. The crystal structure of bartonite, a potassium iron sulfide and its relationship to pentlandite and djuriferite. — Am. Mineral., 66, 376—384.
226. *Ewers G. R., Keays R. R.*, 1977. Volatile and precious metal zoning in the Broadlands geothermal field, New Zealand. — Econ. Geol., 72, 1337—1354.
227. *Feather C.*, 1976. Mineralogy of Platinum Group Minerals in the Witwatersrand, South Africa. — Econ. Geol., 71, 1399—1428.
228. *Fleet M. E.*, 1972. The crystal structure of parammelsbergite $(NiAs_2)$. — Am. Mineral., 57, 1—9.
229. *Fleet M. E.*, 1973. The structure of maucherite $(Ni_{11}As)_8$. — Am. Mineral., 58, 203—210.
230. *Fleet M. E.*, 1973. The crystal structure of parkerite $(Ni_3Bi_2S_2)$. — Am. Mineral., 58, 435—439.
231. *Fleet M. E.*, 1982. Synthetic smythite and monoclinic Fe_3S_4 . — Phys. Chem. Minerals, 8, 241—246.
232. *Forman S. A., Peacock N. A.*, 1949. Crystal structure of rickardite, $Cu_{4-x}Te_x$. — Am. Mineral., 34, 441—451.
233. *Genkin A.*, 1971. Some replacement phenomena in copper-nickel sulphide ores. — Mineral. Deposita, 6, 348—355.
234. *Goble R. J.*, 1980. Copper sulfides from Alberta: Yarrowite Cu_9S_8 and spionkopite $Cu_{39}S_{28}$. — Can. Mineral., 18, 4, 511—518.
235. *Goodell Ph. C.*, 1975. Binary and ternary sulphosalt assemblages in the Cu_2S — Ag_2S — PbS — As_2S_3 — Sb_2S_3 — Bi_2S_3 system. — Can. Mineral., 13, 27—42.
236. *Gostojić M.*, 1980. Die Kristallstruktur von synthetischen Ellisit. Tl_3AsS_3 — Z. Kristallogr., 151, 249—254.
237. *Grace J. D., Cohen L. H.*, 1979. Effect of pressure on chalcocite phase transition. — Econ. Geol., 74, 689—692.

238. *Graeser S., Guggenheim R.*, 1978. Zur Unterscheidung von Wallisit und Hatchit. — Schweiz. miner. petr. Mitt., **58**, 215—222.
239. *Gregorio F., Lattanzi P., Tanelli G.*, 1979. Garavellite, FeSbBiS_4 — a new mineral from the Cu—Fe deposit of Vallo del Frigido in the Apuane Alps, northern Tuscany, Italy. — Mineral. Mag., **43**, 99—102.
240. *Grice J. D., Ferguson R. B.*, 1974. Crystal structure refinement of millerite (β -NiS). — Can. Mineral., **12**, 248—252.
241. *Groves D. I., Hall S. R.*, 1978. Argentinian pentlandite with parkerite, joseite A and the probable Bi-analogue of ulmanite from Mount Windarra, Western Australia. — Can. Mineral., **16**, 1—7.
242. *Groves D. I., Keays R. R.*, 1979. Mobilization of ore-forming elements during alteration of dunites, Mt. Keith-Betheno, Western Australia. — Can. Mineral., **17**, 373—389.
243. *Häkli T. A., Hänninen E., Vuorelainen Y., Papunen H.*, 1976. Platinum-group minerals in the Hitura nickel deposit, Finland. — Econ. Geol., **71**, 1206—1213.
244. *Halenius U., Alinder C.*, 1982. Occurrence and formation of cuprostitite in a Zn-Pb-Ag mineralized siliceous dolomite at Långsjön, Central Sweden. — N. Jb. Miner., Mh., **5**, 201—215.
245. *Hall S. R., Rowland J. F.*, 1973. The crystal structure of synthetic mooihokite, $\text{Cu}_2\text{Fe}_9\text{S}_{16}$. — Acta Crystallogr., **29**, 2365—2372.
246. *Hall S. R., Stewart J. M.*, 1973. The crystal structure of argentinian pentlandite $(\text{Fe,Ni})_8\text{AgS}_8$, compared with the refined structure of pentlandite $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$. — Can. Mineral., **12**, 169—177.
247. *Hall S. R., Stewart J. M.*, 1973. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS_2 . — Acta Crystallogr., **29**, 579.
248. *Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M.*, 1978. Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals. — Can. Mineral., **16**, 131—137.
249. *Halls C., Clark A. M., Stumpfl E. F.*, 1967. Some observations on silver-antimony phases from Silverfields mine, Ontario, Canada. — Applied earth science. Trans. Inst. Min. Met., **B**, **76**, 19—24.
250. *Haranczyk C.*, 1977. Sulfur isotopes and Karst feature of the Zn-Pb ores (Krakow-Silesian Zn-Pb deposits). — In: Problems of Ore Deposition. 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1974, Sofia, Bulg. Acad. Sci., 77—85.
251. *Harris D. C.*, 1974. Ruthenarsenite and iridarsenite, two new minerals from the territory of Papua and New Guinea and associated irarsite, laurite and cubic iron-bearing platinum. — Can. Mineral., **12**, 280—284.
252. *Harris D. C., Chen T. T.*, 1976. Crystal chemistry and re-examination of nomenclature of sulfosalts in the aikinite-bismuthinite series. — Can. Mineral., **14**, 194—205.
253. *Harris D. C., Nickel E. H.*, 1972. Pentlandite compositions and Associations in some mineral deposits. — Can. Mineral., **11**, 861—878.
254. *Harris D. C., Nuffield E. W.*, 1972. Bambollaite, a new copper telluro-selenide. — Can. Mineral., **11**, 738—742.
255. *Hellner E.*, 1958. Zur Struktur des Diaphorites, $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$. — Z. Kristallogr., **110**, 169—172.
256. *Hellner E.*, 1958. A structural scheme for sulfide minerals. — Journ. Geol., **66**, 503—525.
257. *Hiemstra S. A.*, 1979. The role of collectors in the formation of the platinum deposits in the Bushveld complex. — Can. Mineral., **17**, 469—482.
258. *Hiller J. E.*, 1953. Eine kristallchemische Systematik der Sulfide, Selenide und Telluridminerale. — N. Jb. Miner. Mh., 145—153.
259. *Hoda S. N., Chang L. Y.*, 1975. Phase relations in the pseudoternary system $\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ and the synthesis of meneghenite. — Can. Mineral., **13**, 388—393.

260. Hoda S. N., Chang L. L., 1975. Phase relations in the systems $PbS-Ag_2S-Sb_2S_3$ and $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$. — *Am. Mineral.*, **60**, 621—633.
261. Hoffman E., MacLean W. H., 1976. Phase relations of michenerite and merenskyite in the Pd—Bi—Te System. — *Econ. Geol.*, **71**, 1461—1468.
262. Horiuchi H., Wuensch B. J., 1977. Londströmite, $Cu_3Pb_3Bi_7S_{15}$: its space group and ordering scheme for metal atoms in the crystal structure. — *Can. Mineral.*, **15**, 527—535.
263. Hudson D. R., Robinson B. W., Vigers R. B. W., Travis G. A., 1978. Zoned michenerite-teslibiopalladite from Kambalda, Western Australia. — *Can. Mineral.*, **16**, 121—126.
264. Iglesias J. E., Nowacki W., 1977. Refinement of the crystal structure of a domeykite, a structure related to the A15 type. — *Z. Kristallogr.*, **145**, 334—345.
265. Iitaka Y., Nowacki W., 1962. A redetermination of the crystal structure of galenobismutite, $PbBi_2S_4$. — *Acta Crystallogr.*, **15**, 691—698.
266. Imai H., Iida K., Takenouchi S., 1977. Fluid inclusion study in the quartz from the Ashio mine, Japan. — In: *Problems of Ore Deposition*, 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1974. Sofia, Bulg. Acad. Sci., 171—173.
267. Ito T., Nowacki W., 1974. The crystal structure of freieslebenite, $PbAgSbS_3$. — *Z. Kristallogr.*, **139**, 85—102.
268. Ixer R. A., Stanley C. J., Vaughan D. J., 1979. Cobalt-nickel-, and iron-bearing sulpharsenides from the north of England. — *Mineral. Mag.*, **43**, 389—395.
269. Jambor J. L., 1967. New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario. Part 1 and Part 2 — *Mineral descriptions*. — *Can. Mineral.*, **9**, 7—24 and 191—213.
270. Jambor J. L., 1968. New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario. — *Can. Mineral.*, **9**, 505—521.
271. Jambor J. L., Laflamme J. H. G., Walker D. A., 1982. A re-examination of the Madoc sulfosalts. — *Mineral. Record*, **13**, 2, 43—100.
272. Johan Zd., Kvaček M., Picot P., 1978. La sabatierite, un nouveau séléniure de cuivre et de thallium. — *Bull. Minéral.*, **101**, 557—560.
273. Johan Zd., Mantiene J., Picot P., 1981. La chabourneite, un nouveau minéral thallifère. — *Bull. Minéral.*, **104**, 10—15.
274. Johan Zd., Picot P., 1982. La pirquitasite Ag_2ZnSnS_2 , un nouveau membre du groupe de la stannite. — *Bull. Minéral.*, **105**, 229—235.
275. Johan Zd., Picot P., Ruhlmann F., 1982. Evolution paragénetique de la minéralisation uranifère de Chaméane (Puy-de-Dôme), France: chaméanite, géffroyite et giraudite, trois séléniures nouveaux de Cu, Fe, Ag et As. — *TMPM*, **29**, 151—167.
276. John E. C., 1978. Mineral Zones in the Utah Copper Orebody. — *Econ. Geol.*, **73**, 1250—1259.
277. Just J., 1980. Bismutohauchecornite — new name: hauchecornite redefined. — *Mineral. Mag.*, **43**, 873—876.
278. Just J., Feather C. E., 1978. Tučekite, a new antimony analogue of hauchecornite. — *Mineral. Mag.*, **42**, 278, M21—22.
279. Juve G. Ore mineralogy and ore types of the Stekenjokk deposit, Central Scandinavian Caledonides, Sweden. — *Sver. Geol. Undersökning*, Ser. C, Nr. 706, Avhandl. och uppsatser, Årsb. 68, Nr. 13, 162 p.
280. Kanazawa Y., Koto K., Morimoto N., 1978. Bornite (Cu_5FeS_4): stability and crystal structure of the intermediate form. — *Can. Mineral.*, **16**, 397—404.
281. Kantor L., 1977. Sulphur isotope studies of the stibnite deposits Pezinok, Pernek and Kuchyna from the Male Karpaty Mts. crystalline, Czechoslovakia. — In: *Problems of Ore Deposition*, 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1977. Sofia, Bulg. Acad. Sci., 86—93.
282. Karup-Møller S., Makovicky E., 1979. Topotactic replacement of niccolite by

- rammelsbergite; new data on alloclasite. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **136**, 310—325.
283. *Karup-Møller S., Makovicky E.*, 1982. Ourayite from Ivigtut Greenland: exsolution phenomena and position in the sulphosalt sequence. — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 409.
284. *Keays R. R., Davison R. M.*, 1976. Palladium, iridium and gold in the ores and host rocks of nickel sulfide deposits in Western Australia. — *Econ. Geol.*, **71**, 1214—1228.
285. *Keays R. R., Nickel E. H., Groves D. I., McGoldrick P. J.*, 1982. Iridium and palladium as discriminants of volcanic — exhalative, hydrothermal, and magmatic nickel sulfide mineralization. — *Econ. Geol.*, **77**, 1535—1547.
286. *Kelly D. P., Vaughan D. J.*, 1982. The formation of pyrrhotite — pentlandite intergrowths: a mechanistic approach to ore textures. — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 410.
287. *Kieft C., Oen I. S.*, 1973. Ore minerals in the telluride-bearing gold-silver ores of Salida, Indonesia, with special reference to the distribution of selenium. — *Mineral. Deposita*, **8**, 312—320.
288. *Kieft C., Oen I. S.*, 1977. Ore mineral paragenesis in Mn—Sn—Ag—Au—Se — bearing veins of Mangani, Sumatra, Indonesia. — In: *Problems of Ore Deposition*. 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1977, Sofia, Bulg. Acad. Sci., 295—302.
289. *Kingston G. A.*, 1966. The occurrence of platinoid bismutho-tellurides in the Merensky Reef at Rustenburg platinum mine in the Western Bushveld. — *Mineral. Mag.*, **35**, 815—834.
290. *Kingston G. A., El-Dosuky B. T.*, 1982. A contribution of the platinum-group mineralogy of the Merensky Reef at the Rustenburg platinum mine. — *Econ. Geol.*, **77**, 1348—1366.
291. *Kissin S. A., Owens D. R.*, 1979. New data on stannite and related tin sulfide minerals. — *Can. Mineral.*, **17**, 125—135.
292. *Klemm D. D.*, 1965. Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAs—CoAs—NiAs und FeS₂—CoS₂—NiS₂. — *N. Jb. Miner., Abh.*, **103**, 205—255.
293. *Klominsky J., Rieder M., Kieft C., Mráz L.*, 1971. Heyrovskyite, $6(\text{Pb}_{0.86}\text{Bi}_{0.08}(\text{Ag,Cu})_{0.04})\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, from Hürky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest. — *Mineral. Deposita*, **6**, 133—147.
294. *Knight J. E.*, 1977. A thermochemical study of alunite, luzonite and tennantite deposits. — *Econ. Geol.*, **72**, 1321—1336.
295. *Knowles C. R.*, 1964. A redetermination of the structure of miargyrite, AgSbS₂. — *Acta Crystallogr.*, **17**, 847—851.
296. *Kocman V., Nuffield E. W.*, 1973. The crystal structure of wittichenite, Cu₃BiS₃. — *Acta Crystallogr.*, **29**, 2528—2535.
297. *Kocman V., Nuffield E. W.*, 1977. The crystal structure of antimonian hauchecoonite from Westphalia. — *Can. Mineral.*, **12**, 269—274.
298. *Kohatsu I., Wuensch B. J.*, 1971. The crystal structure of aikinite, PbCuBiS₃. — *Acta Crystallogr.*, **27**, 1245—1252.
299. *Kohatsu I., Wuensch B. J.*, 1974. Prediction of structures in the homologues series $\text{Pb}_{3+2n}\text{Sb}_8\text{S}_{15+2n}$ (the plagionite group). — *Acta Crystallogr.*, **30**, 2935—2937.
300. *Kohatsu I., Wuensch B. J.*, 1976. The crystal structure of gladite, $\text{PbCuBi}_5\text{S}_9$, a superstructure intermediate in the series Bi_2S_3 — PbCuBiS_3 (bismuthinite-aikinite). — *Acta Crystallogr.*, **32**, 2401—2413.
301. *Kostov I.*, 1964. On isomorphism amongst minerals of the group of sulphosalts. — In: *Aspects of theoretical mineralogy in the USSR*. N. Y., MacMillan Co., 293—300.
302. *Kostov I.*, 1964. Paragenetic analysis and classification of the sulphide minerals. — In: *Aspects of theoretical mineralogy in the USSR*. N. Y., MacMillan Co., 258—292.

303. *Kostov I.*, 1968. Notation and genetic significance of crystal habits. — In: Intern. Mineral. Assoc., V Gen. Meeting, Pap. a. Proc., Cambridge, 100—109.
304. *Kostov I.*, 1972. The structural patterns of crystal faces and crystal growth. — *Krist. u. Techn.*, **7**, 1, 27—35.
305. *Kostov I.*, 1977. Crystal chemistry and fractionation of the ore-forming elements in the Earth's crust. — *Geol. Balcanica*, **7**, 27—46.
306. *Kostov I.*, 1978. Sulphosalt Minerals: Crystal chemistry and morphology. — *Krist. u. Techn.*, **13**, 4, 449—458.
307. *Kostov I.*, 1979. A rational classification of the sulfide and related minerals. — *Mineral. Mag.*, **14**, 1, 11—13 (in Japanese).
308. *Koto K., Morimoto N.*, 1970. The crystal structure of anilite. — *Acta crystallogr.*, **26**, 915—924.
309. *Koto K., Morimoto N., Gyobu A.*, 1975. The superstructure of the intermediate pyrrhotite. I. Partially disordered distribution of metal vacancy in the 6C type, $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$. — *Acta Crystallogr.*, **31**, 2759—2764.
310. *Kretschmar U., Scott S. D.*, 1976. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application. — *Can. Mineral.*, **14**, 364—386.
311. *Kullerud G., El Goresy A.*, 1969. Sulfide assemblages in the Odessa meteorite. Carnegie Institution. — In: Annual Report for 1967—1968, 187—192.
312. *Kupčik V., Vesela-Nováková L.*, 1970. Zur Kristallstruktur des Bismuthinitz, Bi_2S_3 . — *Tscherm. Mineral., Petrogr. Mitt. (TMPM)*, **14**, 55—59.
313. *Kutoglu A.*, 1968. Die Struktur des Pyrostilpnitz (Feuerblende) Ag_3SbS_3 . — *N. Jb. Miner. Mh.*, 145—160.
314. *Kutoglu A.*, 1969. Röntgenographische und thermische Untersuchungen im quasibinären System $\text{PbS} - \text{As}_2\text{S}_3$. — *N. Jb. Miner. Mh.*, 68—72.
315. *Lamprecht G.*, 1978. Phasengleichgewichte im System Co—Ni—S unterhalb 1000°C. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **4**, 176—191.
316. *Large R. R., Mumme W. G.*, 1975. Junoite, «wittite», and related seleniferous bismuth sulfosalts from Juno Mine, Northern Territory, Australia. — *Econ. Geol.*, **70**, 369—383.
317. *Leonard B. F., Desborough G. A., Mead C. W.*, 1978. Polhemusite, a new Hg—Zn sulfide from Idaho. — *Am. Mineral.*, **63**, 1153—1161.
318. *Lima-de-Faria J., Figueiredo M. O.*, 1978. General chart of inorganic structural units and building units. — Garcia de Orta, Serie geologia, Lisbon.
319. *Lind I. L., Makovicky E.*, 1982. Phase relations in the system Cu—Sb—S at 200°C, 10⁸ Pa by hydrothermal synthesis. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **145**, 2.
320. *Luce F. D., Tuttle C. L., Skinner B. J.*, 1977. Studies of sulfosalts of copper: V. Phases and phase relations in the system Cu—Sb—As—S between 350° and 500°C. — *Econ. Geol.*, **72**, 271—289.
321. *Main J. V., Rodgers K. A., Kobe H. W., Woods C. P.*, 1972. Aguilarite from the Camoda Reef, Maratoto Valley, New Zealand. — *Mineral. Mag.*, **38**, 961—964.
322. *Makovicky E.*, 1967. Bemerkungen zu der Systematik und Mineralogie der Sulfosalze der Metalle der 5. Gruppe. — *Geol. Sborn. slov. ved.*, **18**, 39—64.
323. *Makovicky E.*, 1974. Mineralogical data on cylindrite and incaite. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **6**, 235—256.
324. *Makovicky M.*, 1979. Phases and phase relations in the system Cu—Ag—As at 500°C, 400°C and 350°C. — *N. Jb. Mineral. Abh.*, **135**, 221—269.
325. *Makovicky E.*, 1981. The building principles and classification of bismuth-lead sulphosalts and related compounds. — *Fortschr. Mineral.*, **59**, 2, 137—190.
326. *Makovicky E., Karup-Møller S.*, 1977. Chemistry and crystallography of the lillianite homologues series. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **131**, 1, 56—82.

327. *Makovicky E., Makovicky M.*, 1978. Representation of compositions in the bismuthinite-aikinite series. — *Can. Mineral.*, **16**, 405—409.
328. *Makovicky E., Mumme W. G.*, 1979. The crystal structure of benjaminite, $\text{Cu}_{0.50}\text{Pb}_{0.10}\text{Ag}_{2.50}\text{Bi}_{6.80}\text{S}_{12}$. — *Can. Mineral.*, **17**, 607—618.
329. *Makovicky E., Skinner B. J.*, 1975. Studies of the sulfosalt of copper. IV. Structure and twinning of sinnerite, $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$. — *Am. Mineral.*, **60**, 998—1012.
330. *Makovicky E., Johan Zd., Karup-Møller S.*, 1980. New data on bukovite, thalcusite, chalcocothalite and rohaite. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **138**, 122—146.
331. *Makovicky E., Mumme W. G., Watts J. A.*, 1977. The crystal structure of synthetic pavonite, AgBi_3S_5 , and the definition of the pavonite homologues series. — *Can. Mineral.*, **15**, 339—348.
332. *Mankov Sl., Ulirova Dh., Taborsky Zd.*, 1976. Séligmanite, luzonite et énarigte des gisements tertiaires de la Tunisie du Nord. — *Ore-Forming Processes and Mineral Deposits*, **5**, Sofia, 33—45.
333. *Markham N. L.*, 1960. Synthetic and natural phases in the system Au—Ag—Te. — *Econ. Geol.*, **55**, 6—7.
334. *Marumo F.*, 1967. The crystal structure of nowackite, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$. — *Z. Kristallogr.*, **124**, 352—368.
335. *Marumo F., Nowacki W.*, 1967. The crystal structure of dufrenoyite, $\text{Pb}_{16}\text{As}_{16}\text{S}_{40}$. — *Z. Kristallogr.*, **124**, 6, 409—419.
336. *Marumo F., Nowacki W.*, 1967. The crystal structure of hatchite, $\text{PbTiAgAs}_2\text{S}_5$. — *Z. Kristallogr.*, **125**, 249—265.
337. *Matsukuma T., Horikoshi E.*, 1970. Kuroko deposits in Japan, a review. — In: *Volcanism and Ore Genesis*, 153—179.
338. *Matsumoto T., Nowacki W.*, 1969. The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2 . — *Z. Kristallogr.*, **129**, 163—177.
339. *McKinstry H.*, 1959. Mineral assemblages in sulfide ores of the system Cu—Fe—S—O. — *Econ. Geol.*, **54**, 975—1001.
340. *McKinstry H. E., Kennedy G. C.*, 1957. Some suggestions concerning the sequence of certain ore minerals. — *Econ. Geol.*, **52**, 379—390.
341. *Mellini M., Merlino St.*, 1979. Versiliaite and apuanite: derivative structures related to schafarzikite. — *Am. Mineral.*, **64**, 1235—1242.
342. *Mellini M., Merlino St., Orlandi P.*, 1979. Versiliaite and apuanite, two new minerals from the Apuan Alps, Italy. — *Am. Mineral.*, **64**, 1230—1234.
343. *Minčeva-Stefanova J.*, 1979. Crystallochemical and polytype relationships in pearceite and polybasite. — *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **32**, 4, 501—504.
344. *Minčeva-Stefanova J.*, 1979. Paragenetische und geochemische Bedeutung der Mineralien von den Bravoit-, Cobaltin- und Linneit-Gruppen in den Polymetallvererzungen des «Strata-Bound»-Typs in den Balkaniden. — *Verh. Geol. B-A, Jahrg. 1978*, **3**, 419—435 (*Proceed. 3rd ISMIDA, Leoben, Oct. 7—10, 1977*, 245—261).
345. *Minčeva-Stefanova J.*, 1982. New considerations on the species in the linnaeite group. — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 70.
346. *Minčeva-Stefanova J., Kostov I.*, 1976. On siegenite and the «miscibility» between linnaeite and polydymite. — *Geochem., Miner., Petrol.*, **4**, 35—56.
347. *Mingxin W.*, 1981. Some new data on the crystal structure of liujinyinite. — *Scientia Geologica Sinica*, 232—234 (Ref. *Am. Mineral.*, **67**, 1982, 1081).
348. *Misra K. G., Fleet M. E.*, 1973. The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages. — *Econ. Geol.*, **68**, 518—539.
349. *Misra K. C., Fleet M. E.*, 1974. Chemical composition and stability of violarite. — *Econ. Geol.*, **69**, No. 3.
350. *Misra K. C., Fleet M. E.*, 1975. Textural and compositional variations in a Ni—Co—As assemblage. — *Can. Mineral.*, **13**, 8—14.
351. *Močlo Y.*, 1979. Quaternary compounds in the system Pb—Sb—S—Cl: dadsonite and synthetic phases. — *Can. Mineral.*, **17**, 595—600.

352. *Možlo Y.*, 1982. Genesis of lead sulfosalts: some general principles — 13th Gen., Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 71.
353. *Možlo Y., Lévy Cl.*, 1976. L'indice à sulfoantimoniures de plomb des Cougnasses (commune d'Orpierre, Haute-Alpes). Partie II: étude paragenétique. — Bull. Mineral. (Soc. fr. Mineral. Crystallogr.), **99**, 38—49.
354. *Moh G. H.*, 1971. Blue remaining covellite and its relations to phases in the sulfur rich portion of the copper-sulfur system at low temperature. — Miner. Soc. Japan, Spec. Pap., **1**, 226—232.
355. *Moh G. H.*, 1975. Tin-containing mineral systems. Part II: Phase relations and mineral assemblages in the Co—Fe—Zn—Sn—S-system. — Chem. Erde, **34**, 1—61.
356. *Moh G. H.*, 1976. Ore mineral systems. — N. Jb. Miner. Abh., **126**, 2, 126—145.
357. *Moh G. H.*, 1977. Scheme of mineral systems: microscopical observations on typical sulfide ores with an interpretation bases on laboratory experiments. — Fortschr. Mineral., **55**, 79—104.
358. *Moh G. H.*, 1982. Applied Experimental Ore Petrology. — N. Jb. Miner. Abh., **144**, 3, 291—342.
359. *Moh G., Jager A.*, 1979. Phasengleichgewichte des Systems Ge—Pb—Zn—S in Relation zu Germaniumgehalten alpiner Pb—Zn—Lagerstätten. — Verh. Geol. Bundesanst., 1978, **3**, 437—440 (Proceed. 3rd ISMIDA. Leoben, 1977, 263—266).
360. *Moore P. B.*, 1971. Copper-nickel arsenides of the Mohawk, Nr. 2 mine, Mohawk, Keweenaw Co., Michigan. — Am. Mineral., **56**, 1319—1331.
361. *Morimoto N.*, 1970. Crystal-chemical studies of the Cu—Fe—S system. — In: Volcanism and Ore Genesis, 323—338.
362. *Morimoto N.*, 1978. Incommensurate superstructures in transformation of minerals. — Rec. Progr. Nat. Sci., Japan, **3**, 183—193.
363. *Morimoto N., Clark L. A.*, 1961. Arsenopyrite crystal-chemical relations. — Am. Mineral., **46**, 1448—1469.
364. *Morimoto N., Gyobu A.*, 1971. The composition and stability of digenite. — Am. Mineral., **56**, 11—12, 1889—1909.
365. *Morimoto N., Nakazawa H., Watanabe E.*, 1975. Superstructure and non-stoichiometry of intermediate pyrrhotite. — Am. Mineral., **60**, 240—248.
366. *Morimoto N., Gyobu A., Mukaiyan H., Izawa E.*, 1975. Crystallography and stability of pyrrhotites. — Econ. Geol., **70**, 824—833.
367. *Morimoto N., Gyobu A., Tsukuma K. T., Koto K.*, 1975. Superstructure and nonstoichiometry of intermediate pyrrhotite. — Am. Mineral., **60**, 240—248.
368. *Moster A. B., Hofmeyer P. K., Potgieter G. A.*, 1982. The platinum-group mineralogy of the Merensky Reef at the Impala Platinum mines, Bophuthatswana. — Econ. Geol., **77**, 1385—1394.
369. *Mozgova N. N., Borodaev Yu. S., Ozerova N. A., Pääkkönen V.*, 1977. New minerals of the group of iron antimonides and arsenides from Seinäjoki deposit, Finland. — Bull. Geol. Soc. Finland, **49**, 47—52.
370. *Mozgova N. N., Borodaev Yu. S., Syytso L. E., Romanov D. P.*, 1976. New data on goongarrite (warthaite) and about the identity of heyrovskyite with goongarrite. — N. Jb. Miner. Abh., **127**, 62—83.
371. *Mozgova N. N., Bortnikov N. S., Borodaev Yu. S., Tsepina A. I.*, 1982. Sur la non-stoichiométrie des sulfosels antimonieux arséniques de plomb. — Bull. Mineral., **105**, 3—10.
372. *Muir J. E., Comba C. D. A.*, 1979. The Dundonald deposit: an example of volcanictype nickel-sulfide mineralization. — Can. Mineral., **17**, 351—359.
373. *Mukaiyama H., Izawa E.*, 1970. Phase relations in the Cu—Fe—S system: the copperdeficient part. — In: Volcanism and ore genesis, 339—355.
374. *Mullen D. J. E., Nowacki W.*, 1972. Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment, As₂S₃. — Z. Kristallogr., **136**, 48—65.

375. Mullen D. J. E., Nowacki W., 1974. The crystal structure of aramayoite, $\text{Ag}(\text{Sb,Bi})\text{S}_2$. — *Z. Kristallogr.*, **139**, 54—69.
376. Mumme W. G., 1975. The crystal structure of krupkaite, $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$, from the Juno Mine at Tennant Creek, Northern Territory, Australia. — *Am. Mineral.*, **60**, 300—308.
377. Mumme W. G., 1975. Junoite, $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_8(\text{S,Se})_{16}$, a new sulfosalt from Tennant Creek, Australia: its crystal structure and relationship with other bismuth sulfosalts. — *Am. Mineral.*, **60**, 548—558.
378. Mumme W. G., 1976. Proudite from Tennant Creek, Northern Territory Australia: its crystal structure and relationship with weibullite and wittite. — *Am. Mineral.*, **61**, 839—852.
379. Mumme W. G., 1980. Weibullite $\text{Ag}_{0,32}\text{Pb}_{5,09}\text{Bi}_{8,55}\text{Se}_{6,08}\text{S}_{11,92}$ from Falun, Sweden: a higher homologue of galenobismutite. — *Can. Mineral.*, **18**, 1—12.
380. Mumme W. G., Watts J. A., 1976. Pecoite, $\text{CuPbBi}_{11}\text{S}_{18}$, a new member of the bismuthinite-aikinite mineral series: its crystal structure and relationship with naturally- and synthetically-formed members. — *Can. Mineral.*, **14**, 322—336.
381. Muramatsu Y., Nambu M., Takeuchi T., 1975. Valleriite and mackinawite from Akagane mine, Iwata Prefecture, J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol., **70**, 236—244 (in Japanese).
382. Muramatsu Y., Nambu M., 1980. Tochilinite and cuprian tochilinite from the Kamaishi mine, Iwate prefecture, Japan. — *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol., Econ. Geol.*, **75**, 377—384.
383. Nagl A., 1979. The crystal structure of a thallium sulfosalt, $\text{Tl}_3\text{Pb}_4\text{Sb}_{24}\text{As}_{19}\text{S}_{68}$. — *Z. Kristallogr.*, **150**, 85—106.
384. Nakamura T., 1970. Mineral zoning and characteristic minerals in the polymetallic veins of the Ashio copper mine. — In: *Volcanism and Ore Genesis*, 231—246.
385. Nakazawa H., Morimoto N., 1971. Phase relations and superstructures of pyrrhotite, Fe_{1-x}S . — *Materials Res. Bull.*, **6**, 345—358.
386. Nakazawa H., Morimoto N., Watanabe E., 1975. Direct observation of metal vacancies by high-resolution electron microscopy. Part I: 4C type pyrrhotite ($\text{Fe}_7\text{—S}_8$). — *Am. Mineral.*, **60**, 359—366.
387. Naldrett A. J., Gasparrini E., Buchan R., Muir J. E., 1972. Godlevskite ($\beta\text{-Ni}_7\text{S}_6$) from the Texmont mine, Ontario. — *Can. Mineral.*, **11**, 879—885.
388. Nekrasov I. Y., Bortnikov N. S., 1978. The formation of sulfostannates and Pb and Sb sulfosalts in the deposits of the «Bolivian» type (experimental study). — In: *Metallization associated with acid magmatism (IGCP)*, Praha, **3**, 359—366.
389. Newberry R. J. J., 1979. Polytypism in molybdenite (I): a non-equilibrium impurity-induced phenomenon; (II) relationship between polytypism, ore deposition (alteration stages and rhenium contents). — *Am. Mineral.*, **64**, 758—775.
390. Nickel E. H., 1968. Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and löllingite structures. — *Can. Mineral.*, **9**, 311—321.
391. Niggli P., 1926. *Lehrbuch der Mineralogie*, **2**, Berlin, 712 p.
392. Nowacki W., 1967. Überblick über einige Sulfid- und Arsensulfosalz-Kristallstrukturen. — *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **47**, 659—681.
393. Nowacki W., 1969. Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. — *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **49**, 109—156.
394. Nowacki W., Edenharter A., Ito T., Srikrishnan T., Mullen D. J. E., Ohmura M., 1974. Some new investigations on sulfosalts. — In: *Mineral Genesis*, Sofia, 1974, 118—124.
395. Nowacki W., Edenharter A., Engel P., Gostojić M., Nagl A., 1982. On the

- crystal chemistry of some thallium sulphides and sulphosalts. — In: *Ore Genesis. The State of the Art*. Berlin, Springer-Verlag, 689—704.
396. *Novak F.*, 1971. Ferroan alabandite from hydrothermal veins at Chvalětice, Eastern Bohemia. — *Acta Mus. Nation. Prague*, **27B**, 1971, 5, 197—211.
397. *Nuffield E. W.*, 1975. The crystal structure of fülöppite, $Pb_3Sb_8S_{15}$. — *Acta Crystallogr.*, **31**, 151—157.
398. *Oen I. S.*, 1970. Paragenetic relations of some Cu—Fe—Sn-Sulfides in the Mangualde Pegmatite, North Portugal. — *Mineral. Deposita*, **5**, 59—84.
399. *Oen I. S., Burke E. A. J., Kieft C.*, 1973. Bismuthian tennantite from Mangualde, Portugal. — *N. Jb. Miner. Mh.*, 1973, 43—46.
400. *Oen I. S., Burke E. A. J., Kieft C.*, 1977. Westerveldite from Igdlunguaq, Ilimaussaq alkaline massif, South Greenland. — *Mineral. Mag.*, **41**, 77—83.
401. *Oen I. S., Kager D., Kieft C.*, 1974. Hawleyite and greenockite in ores from Los Blancos, Sierra de Cartagena, Spain. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **11**, 507—513.
402. *Ohmura M., Nowacki W.*, 1970. A redetermination of the crystal structure of aikinite ($BiS_2/S/Cu^{IV}Pb^{VI}$). — *Z. Kristallogr.*, **132**, 71—86.
403. *Orcel J.*, 1954. Essai sur le concept d'espèce et les classifications en minéralogie et pétrographie. — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **57**, 45—69.
404. *Ostwald J.*, 1978. Linnaeite series minerals from the Kalgoorlie district, Western Australia. — *Mineral. Mag.*, **42**, 93—98.
405. *Otto H. H., Strunz H.*, 1968. Zur Kristallchemie synthetischer Blei-Wismut-Spießglanze. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **108**, 1—19.
406. *Ozawa T., Nowacki W.*, 1974. Note on the mineral rathite-IV. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **11**, 530—531.
407. *Ozawa T., Nowacki W.*, 1975. The crystal structure of and the bismuth-copper distribution in synthetic cuprobismuthite. — *Z. Kristallogr.*, **142**, 161—176.
408. *Paar W. H., Chen T. T.*, 1979. Gersdorffit (in zwei Strukturvarietäten) und Sb-hältiger Parkerit, $Ni_3(Bi,Sb)_2S_2$, von der Zinkwand, Schlagminger Tauern, Österreich. — *Tscherm. Mineral. petrogr., Mitt.*, **26**, 59—67.
409. *Paar W. H., Chen T. T., Meixner H.*, 1980. Pb—Bi—(Cu)-Sulfosalts in Paleozoic gneisses and schists from Oberprinzzgau, Salzburg Province, Austria. — *Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **27**, 1—16.
410. *Papunen H.*, 1977. The sulfide mineral assemblages of some Finnish Ni-Cu deposits. — In: *Problems of Ore Deposition*. 4th Symp., IAGOD, vol. 2, Varna, 1974. Sofia, Bulg. Acad. Sci., 311—319.
411. *Patrick R. A. D.*, 1978. Microprobe analyses of cadmium-rich tetrahedrites from Tyndrum, Perthshire, Scotland. — *Mineral. Mag.*, **42**, 286—288.
412. *Pauling L.*, 1975. The formula, structure and chemical bonding of tetradymite, $Bi_{14}Te_{13}S_8$, and the phase $Bi_{14}Te_{15}S_6$. — *Am. Mineral.*, **60**, 994—997.
413. *Pauling L.*, 1978. Covalent chemical bonding of transition metals in pyrite, cobaltite, skutterudite, millerite and related minerals. — *Can. Mineral.*, **16**, 447—452.
414. *Peterson J. A.*, 1976. Phase relations in the system $Tl_2S-As_2S_3$. — Thesis. Stanford Univ., California.
415. *Petruk W.*, 1972. Larosite, a new copper-lead-bismuth sulphide. — *Can. Mineral.*, **11**, 886—891.
416. *Petruk W., Owens D.*, 1974. Some mineralogical characteristics of the silver deposits in the Guanajuato mining district, Mexico. — *Econ. Geol.*, **69**, 1078—1085.
417. *Portheine J. C., Nowacki W.*, 1975. Refinement of the crystal structure of zinckenite, $Pb_6Sb_{14}S_{27}$. — *Z. Kristallogr.*, **141**, 79—96.
418. *Portheine J. C., Nowacki W.*, 1975. Refinement of the crystal structure of emplectite, $CuSiS_2$. — *Z. Kristallogr.*, **141**, 387—404.
419. *Potter R. W.*, 1977. An electrochemical investigation of the system copper-sulfur. — *Econ. Geol.*, **72**, 1524—1542.

420. Powarennych A. S., 1963. Grundsätze einer kristallchemischen Klassifikation der Sulfide. — *Geologie*, **12**, 377—400.
421. Radtke A. S., Dickson F. W., 1975. Carlinite, Tl_2S , a new mineral from Nevada. — *Am. Mineral.*, **60**, 559—565.
422. Radtke A. S., Dickson F. W., Slack J. F., Brown K. L., 1977. Christite, a new thallium mineral from the Carlin gold deposit, Nevada. — *Am. Mineral.*, **62**, 421—425.
423. Rajamani V., Prewitt C. T., 1974. The crystal structure of millerite. — *Can. Mineral.*, **12**, 253—257.
424. Rajamani V., Prewitt C. T., 1975. Refinement of the structure of Co_9S_8 . — *Can. Mineral.*, **13**, 75—78.
425. Ramdohr P., Moh G. H., Bernhardt H.-J., 1982. Unusual jamesonite. — In: *Applied Experimental Ore Petrology* (G. H. Moh). *N. Jb. Miner. Abh.*, **144**, 3, 301—304.
426. Reimer T. O., 1979. Platinoids in auriferous Proterozoic conglomerates of South Africa. Evaluation of existing data. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **135**, 3, 287—314.
427. Ribar B., Nowacki W., 1969. Neubestimmung der Kristallstruktur von Grattonit, $Pb_9As_4S_{15}$. — *Z. Kristallogr.*, **128**, 321—338.
428. Ribar B., Nowacki W., 1970. Die Kristallstruktur von Stephanite ($SbS_3/S/Ag_5^{111}$). — *Acta Crystallogr.*, **26**, 201—207.
429. Rice C. M., Aikin D., Bowles J. F. W., Criddle A. J., 1979. Nukundamite, a new mineral and idaite. — *Mineral. Mag.*, **43**, 193—200.
430. Riley J. F., 1974. The tetrahedrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb—Zn—Ag-orebody. — *Mineral. Deposita*, **9**, 117—124.
431. Riley J. F., 1977. The pentlandite group $(Fe, Ni, Co)_9S_8$: new data and an appraisal of structure-composition relationships. — *Mineral. Mag.*, **41**, 345—349.
432. Riley J. F., 1978. Slag occurrences of djerfisherite and isconite. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **10**, 433—439.
433. Ripley L. G., 1972. Crystal growth. Part IV: The arsenides and sulpharsenides of cobalt, iron and nickel. — *Ottawa min. br. res. rep. R. 238*, Sulph. res. contribut., **56**, 112 p.
434. Rojkovič I., 1973. Silver mineralization at Great Bear Lake, Canada. — *Geol. Zb. Geol. Carp.*, **24**, 325—337.
435. Roland G. W., 1968. The system Pb—As—S. Composition and stability of jordanite. — *Mineral. Deposita*, **3**, 249—260.
436. Roseboom E. H., 1962. Skutterudite $(Co, Ni, Fe)As_{3-x}$: composition and all dimensions. — *Am. Mineral.*, **47**, 310—327.
437. Roseboom E. H., 1963. Co—Ni—Fe-diarsenide: composition and cell dimensions. — *Am. Mineral.*, **48**, 3—4, 271—299.
438. Ross V., 1957. Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides. — *Econ. Geol.*, **52**, 755—774.
439. Sachdev S. C., Chang L. L. Y., 1975. Phase relations in the system tin-antimony-lead sulfides and the synthesis of cylindrite and franckeite. — *Econ. Geol.*, **70**, 1111—1122.
440. Salanci B., 1965. Untersuchungen an System Bi_2S_3 —PbS. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **12**, 384—388.
441. Salanci B., 1979. Beiträge zum System PbS— Sb_2S_3 in Beziehung zu natürlichen Blei-Antimon-Sulfomineralien. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **135**, 315—326.
442. Salanci B., Moh G. H., 1969. Die experimentelle Untersuchung des pseudo-binären Schnittes PbS— Bi_2S_3 innerhalb des Pb—Bi—S Systems in Beziehung zu natürlichen Blei-Wismut-Sulfosalzen. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **112**, 63—95.
443. Schachner-Korn D., 1982. Bravoite and Co-Ni-bearing marcasite and their zoning relationships. — In: *Ore Genesis. The State of the Art*. Berlin, Springer Verlag, 768—772.

444. Schäfer W., Nitsche R., 1977. Zur Systematik tetraedrischer Verbindungen vom Typ $\text{Cu}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}_4^{\text{VI}}$ (Stannite and Wurtzstannite). — Z. Kristallogr., **145**, 356—370.
445. Scounakis S., Sideris C., Ecinomou M., 1982. A new natural occurrence of Co_9S_8 in pyrrhotite ore from the ophiolite complex of Pindos, Greece. — N. Jb. Miner. Mh., **4**, 169—174.
446. Shikazano N., 1978. Selenium content of acanthite and the chemical environments of Japanese vein-type deposits. — Econ. Geol., **73**, 4, 524—533.
447. Shimazaki H., Ozawa T., 1978. Tsumoite, BiTe , a new mineral from the Tsumo mine, Japan. — Am. Mineral., **63**, 1162—1163.
448. Skinner B. J., Luce F. D., 1971. Solid solutions of the type $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{S}$ and their use as geothermometers for the enstatite chondrites. — Am. Mineral., **56**, 1269—1296.
449. Skinner B. J., Luce F. D., Makovicky E., 1972. Studies of the sulfosalts of copper. III. Phases and phase relations in the system Cu—Sb—S . — Econ. Geol., **67**, 924—938.
450. Skinner B. J., Luce F. D., Dill J. A., Ellis D. E., Hagan H. A., Lewis D. M., Odell D. A., Sverjensky D. A., Williams H., 1976. Phase relations in ternary portions of the system Pt—Pd—Fe—As—S . — Econ. Geol., **71**, 1469—1475.
451. Sobott R. J. G., 1982. $\text{Ti}_2\text{S—Sb}_2\text{S}_3\text{—S}$ phase relations. — In: Applied Experimental Ore Petrology (G. H. Moh). N. Jb. Miner. Abh., **144**, 3, 324—329.
452. Spiridonov E. M., Chvileva T. N., 1982. New gold-mineral group — bilibinskite group (plumbo- and stibioplumbotellurides). — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 72.
453. Springer G., 1961. Electronprobe analyses of tetrahedrite. — N. Jb. Miner. Mh., 1961, 1, 24—32.
454. Srikrishnan T., Nowacki W., 1974. A redetermination of the crystal structure of cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. — Z. Kristallogr., **140**, 114—136.
455. Srikrishnan T., Nowacki W., 1975. A redetermination of the crystal structure of livingstonite, HgSb_4S_8 . — Z. Kristallogr., **141**, 174—192.
456. Stumpfl E. F., 1961. Some new platinoid-rich minerals, identified with the electron micro-analyser. — Mineral. Mag., **254**, 833—847.
457. Stumpfl E. F., 1972. Compositional variations in the hollingworthite-irarsite group. — N. Jb. Miner. Mh., **9**, 406—415.
458. Stumpfl E. F., Rucklidge J., 1968. New data on natural phases in the system Ag—Te . — Am. Mineral., **53**, 1513—1522.
459. Stumpfl E. F., Tarkian M., 1976. Platinum genesis: new mineralogical evidence. — Econ. Geol., **71**, 1451—1460.
460. Sugaki A., 1955. Thermal studies on the diffusion between some sulphide minerals in the solid phase. — Sci. Rept. Tohoku Univ., **5**, 3, 95—120.
461. Sugaki A., 1955. Thermal studies on the lattice intergrowth of chalcopyrite in bornite from the Jimmu Mine, Japan. — Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 3, **5**, 113—128.
462. Sugaki A., 1972. Thermal study on the inversion of cubanite. — Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., 263—272 (in Japanese).
463. Sugaki A., Kitakaze A., 1972. Chemical composition of synthetic alabandite solid solution and its phase relations in the system Fe—Mn—S . — In: Proceed. 6th Intern. Conf. X-Ray Optics and Microanalyses, 755—760.
464. Sugaki A., Tashiro Ch., 1956. Thermal studies on the diffusion between chalcopyrite and metallic copper in the solid phase. — Sci. Rept. Tohoku Univ., **5**, 3, 201—211.
465. Sugaki A., Tashiro Ch., 1957. Thermal studies on the skeletal crystals of sphalerite in chalcopyrite. — Sci. Rept. Tohoku Univ., III, **5**, 293—308.
466. Sugaki A., Kitakaze A., Hayashi K., 1982. Exsolution texture of chalcopyrite

- and wittichenite in bornite and solid solution field of bornite in the system Cu—Fe—Bi—S. — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 421.
467. *Sugaki A., Kitakaze A., Shima H.*, 1982. Synthesis of cosalite and its phase relations in the Cu—Pb—Bi—S quaternary system. — 13th Gen. Meeting IMA '82, Varna, Bulgaria, Abstracts of papers, p. 73.
468. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1973. On the chemical composition of natural minerals in the Bi—Sb—S system. — Mem. Fac. Eng., Yamaguchi Univ., 21—26. (in Japanese).
469. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1974. Synthetic phases in the PbS—Bi₂S₃ System: PbBi₄S₇ and Pb₂Bi₂S₅. — Techn. Rep. Yamaguchi Univ., 1.
470. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1974. Study on chemical composition of minerals in the system Cu—Bi—S. (1) Wittichenite (Klaprothite). — Petrol. Mineral. Econ. Geol. Dept., Tohoku Univ., 69, 32—43 (in Japanese).
471. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1976. Experimental study on argentine tetrahedrite. — Rept. Geol. Surv., Japan, 63—72.
472. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1976. Hydrothermal synthesis of sulfide minerals with complex compositions. — Sci. Rept. Tohoku Univ., 13, 115—129.
473. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1976. Study on chemical composition of minerals in the system Cu—Bi—S. (2) Wittichenite and emplectite from Daniel and Imooka Mines. — Petrol. Mineral. Econ. Geol. Dept., Tohoku Univ., 71, 73—90 (in Japanese).
474. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A.*, 1978. Study on chemical composition of luzonite-famatinitite series minerals by electron probe microanalyser. — Petrol. Mineral. Econ. Geol. Dept., Tohoku Univ., 73, 63—77.
475. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H.*, 1975. Isothermal phase relations in the system Cu—Fe—S under hydrothermal conditions at 350 °C and 300 °C. — Econ. Geol., 70, 800—823.
476. *Sullivan C. J.*, 1957. Heat and temperature in ore deposition. — Econ. Geol., 52, 5—24.
477. *Sweeney R. E., Kaplan I. R.*, 1973. Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments. — Econ. Geol., 68, 618—634.
478. *Szymanski J. T.*, 1976. The crystal structure of mawsonite, Cu₆Fe₂SnS₈. — Can Mineral., 14, 529—535.
479. *Szymanski J. T.*, 1978. The crystal structure of černyite, Cu₂CdSnS₄, a cadmium analogue of stannite. — Can. Mineral., 16, 147—151.
480. *Szymanski J. T.*, 1979. The crystal structure of platarsite, Pt(As,S)₂, and a comparison with sperryllite, PtAs₂. — Can. Mineral., 17, 117—123.
481. *Takagi J., Takeuchi Y.*, 1972. Structural principles of the crystalline phases in the PbS—Bi₂S₃ system. — Acta Crystallogr., A28, Collected Abstr. 9th Intern. Congress Cryst., 66—69.
482. *Takeuchi Y.*, 1970. On the crystal chemistry of sulfides and sulphosalts. — In: Volcanism and ore Deposits, Tokyo, University of Tokyo Press, 395—420.
483. *Takeuchi Y.*, 1978. Tropochemical twinning: a mechanism of building complex structures. — Recent Progress Natural Sciences, Japan, 3, 153—162.
484. *Takeuchi Y., Ohmasa M.*, 1968. The crystal structure of wallisite, PbTiCuAs₂S₅, the Cu analogue of hatchite, PbTiAgAs₂S₅. — Z. Kristallogr., 127, 349—365.
485. *Takeuchi Y., Sadanaga R.*, 1969. Structural principles and classification of sulphosalts: — Z. Kristallogr., 130, 346—368.
486. *Takeuchi Y., Ozawa T., Takagi J.*, 1979. Tropochemical cell-twinning and the 60 Å structure of phase V in the PbS—Bi₂S₃ system. — Z. Kristallogr., 150, 75—84.
487. *Tarkian M., Stumpfl E. F.*, 1975. Platinum mineralogy of the Driekop Mine, South Africa. — Mineral. Deposita, 10, 71—85.

488. *Tatsuka K., Morimoto N.*, 1977. Tetrahedrite stability relations in the Cu—Fe—Sb—S system. — *Am. Mineral.*, **62**, 1101—1109.
489. *Taylor L. A.*, 1970. Low-temperature phase relations in the Fe—S phase system. — *Ann. Rep. Geoph. Lab., No. 1560, Carnegie Inst.*, 259—270.
490. *Taylor L. A.*, 1970. The system Ag—Fe—S: phase equilibria and mineral assemblages. — *Mineral. Deposita*, **5**, 41—58.
491. *Terziev G.*, 1966. Kostovite, a gold-copper telluride from Bulgaria. — *Am. Mineral.*, **51**, 29—36.
492. *Terziev G.*, 1971. Hemusite — a complex copper-tin-molybdenum sulfide from the Chelopech ore deposits, Bulgaria. — *Am. Mineral.*, **56**, 1847—1854.
493. *Thorpe R. T., Harris D. C.*, 1973. Mattagamite and tellurantimony, two new telluride minerals from Mattagami Lake mine, Matagami area, Quebec. — *Can. Mineral.*, **12**, 55—60.
494. *Tischendorf G.*, 1960. Über Eskeborni: von Tilkerode im Harz. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **94**, 1169—1182.
495. *Tischendorf G.*, 1966. Zur Verteilung des Selen in Sulfiden. — *Freiberger Forschungsh.*, **C208**, 9—162.
496. *Tischendorf G., Ungethüm H.*, 1964. Über die Bildungsbedingungen von Clausthalit-Galenit und Bemerkungen zur Selenverteilung im Galenit in Abhängigkeit vom Redoxpotential und vom pH-Wert. — *Chem. Erde*, **23**, 279—311.
497. *Tokonami M., Nishiguchi K., Morimoto N.*, 1972. Crystal structure of a monoclinic pyrrhotite (Fe₇S₈). — *Am. Mineral.*, **57**, 1066—1081.
498. *Toulmin P.*, 1963. Proustite-pyrrgryrite solid solutions. — *Am. Mineral.*, **48**, 725—736.
499. *Tufar W.*, 1965. Neue Wismutmineralfund und ein neuer Goldfund aus der Steiermark. — *Joanneum, Miner. Mitt.*, **2**, 67—72.
500. *Tufar W.*, 1967. Die Kupferlagerstätte von Trattenbach (Niederösterreich). — *Tscherm. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **12**, 140—181.
501. *Tufar W.*, 1967. Der Bornit von Trattenbach (Niederösterreich). — *N. Jb. Miner. Abh.*, **106**, 334—351.
502. *Tufar W.*, 1974. Zur Altersgliederung der ostalpinen Vererzung. — *Geol. Rundschau*, **63**, 105—124.
503. *Tufar W.*, 1979. Mikroskopisch-lagerstättenkundliche Charakteristik ausgewählter Erzparagenesen aus dem Altkristallin, Paläozoikum und Mesozoikum der Ostalpen. — *Verh. Geol. Bundesanst.*, 1978, **3**, 499—528 (Proceed. 3rd ISMIDA, Leoben, 1977, 325—354).
504. *Tzonev D.*, 1977. Evolution of the mineral parageneses in the Radka and Elshitsa cupriferous pyritic deposits, Panagyurishte ore district, Bulgaria. — In: *Problems of Ore Deposition. 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1974, Bulg. Acad. Sci., Sofia*, 327—331.
505. *Vaughan D. J., Burns R. G., Burns V. M.*, 1971. Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 465—381.
506. *Vaughan D., Tossell J. A.*, 1981. Electronic structure of thiospinel minerals: results from MO calculations. — *Am. Mineral.*, **66**, 1250—1252.
507. *Vermaak C. F., Hendriks L. P.*, 1976. A review of the mineralogy of the Merensky Reef, with specific reference to new data on the precious metal mineralogy. — *Econ. Geol.*, **71**, 1244—1269.
508. *Vesterberg K.*, 1977. Antimony sulphominerals from some sulphide deposits of the Skellefte field, Sweden. — In: *Problems of Ore Deposition. 4th Symp. IAGOD, vol. 2, Varna, 1974, Sofia, Bulg. Acad. Sci.*, 332—344.
509. *Wang N.*, 1981. Covellite related phases within the Cu—Fe—Sn—S system. — *N. Jb. Miner. Mh.*, **8**, 337—343.
510. *Wang N., Moh G. H., Klein D.*, 1982. Synthesis of lead-tin-antimony sulfosalts. — In: *Applied Experimental Ore Petrology (G. H. Moh). N. Jb. Miner. Abh.*, **144**, **3**, 304—307.

511. *Watkinson D. H., Dunning G.*, 1979. Geology and platinum-group mineralization, Lac-Des-Iles complex, Northwestern Ontario. — *Can. Mineral.*, **17**, 453—462.
512. *Wiedemeier H., Schnering H. G., v.*, 1978. Refinement of the structure of GeS, GeSe, SnS and SnSe. — *Z. Kristallogr.*, **148**, 195—303.
513. *Williams S. A.*, 1968. Complex silver ores from Morey, Nevada. — *Can. Mineral.*, **9**, 478—484.
514. *Williams K. L., Kullerud G.*, 1970. The Ni—Sb—S system. — *Ann. Rep. Geoph. Lab. Carnegie Inst.*, 270—273.
515. *Wood B. J., Strens R. G. J.*, 1979. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. — *Mineral. Mag.*, **43**, 509—518.
516. *Wu I. J., Birnie R. W.*, 1977. The bournonite-seligmannite solid solution. — *Am. Mineral.*, **62**, 1097—1100.
517. *Wuensch B. J.*, 1964. The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. — *Z. Kristallogr.*, **199**, 437—453.
518. *Wuensch B. J.*, 1974. Determination, relationship and classification of sulfide mineral structures. — In: *Sulfide Mineralogy*, W-1-44.
519. *Wuensch B. J., Nowacki W.*, 1967. The crystal structure of marriite, PbAgAsS_3 . — *Z. Kristallogr.*, **125**, 459—488.
520. *Yamanaka T., Kato A.*, 1976. Möesbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite and mawsonite. — *Am. Mineral.*, **61**, 260—265.
521. *Yingxin R., Qinde Hu, Jingao Xu.* 1978. A preliminary study on the new mineral of platinum group — omeiite, OsAs_2 . — *Acta Geol. Sinica*, **52**, 163—167 (in Chinese, abstract in English).
522. *Yu X., Ding K., Zhon J.*, 1978. Daomanite, a new platinum mineral. — *Acta Geol. Sinica*, **52**, 320—325.
523. *Yund R. A.*, 1962. The system Ni—As—S. Phase relation and mineralogical significance. — *Am. J. Sci.*, **260**, 761—782.
524. *Zuxiang Yu.*, 1981. A restudy of malanite and cobalt-malanite (dayingite). — *Geol. Rev.*, **27**, 57—71 (Ref. *Am. Mineral.*, **67**, 1982, 9—10, 1081—1082).

Дополнения к списку литературы

525. *Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д., Филимонова А. А., Евстигнеева Т. Л., Коваленкер В. А., Лапутина И. П., Смирнов А. В., Грохотская Т. Л.*, 1981. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. — М.: Наука, 234 с.
526. *Коваленкер В. А.*, 1982. Минералы олова и их парагенезисы близповерхностного золоторудного месторождения. — *Геол. рудн. местор.*, **24** (1), 31—41.
527. *Рудашевский Н. С., Мочалов А. Г., Жднов В. В.*, 1983. Минеральные парагенезисы платиноидов ультрамафитов. — *Зап. Всес. минерал. об-ва*, **112**, 3—13.
528. *Bayliss P.*, 1982. A further crystal structure refinement of cobaltite. — *Am. Mineral.*, **67**, 1048—1057.
529. *Bayliss P.*, 1982. A further crystal structure refinement of gersdorffite. — *Am. Mineral.*, **67**, 1058—1064.
530. *Embrey P. G., Fuller J. P.*, 1980. *A manual of New Mineral Names 1892—1978.* — Oxford University Press, 467 pp.
531. *Engel P., Nowacki W., Balic-Zunic T., Scavnica S.*, 1982. The crystal structure of simonite THgAs_2S_8 . — *Zt. f. Kristallogr.*, **161**, 159—166.
532. *Imai N., Marico T., Shiga Y.*, 1973. Siegenite from the Nippo ore deposit of the Kamaishi mine, Iwate Prefecture. — *Japan. Min. Geol.*, **24**, 347—354.
533. *Moh G. H., Kullerud G.*, 1982. The Cu—Ni—S system and low temperature mineral assemblages [In: *Amstutz et al.*, 1982], 677—688.

УКАЗАТЕЛЬ МИНЕРАЛОВ

Межплоскостные расстояния (dA) и интенсивность (I)

Агвиларит	2,82(10)-2,44(9)-1,99(8)-2,09(6)-2,22(5)		228
Айкниит	3,68(10)-3,18(8)-2,88(7)-3,59(6)-2,59(5)	83, 84,	229
Акантит	2,43(10) 2,20(6)-4,10(5)-2,83(2)-2,63(2)		67, 227
Акташит	3,01(10)-2,78(8)-4,27(7)-7,40(5)-1,841(5)		230, 233
Алабандин	2,61(10)-1,847(5)-1,509(2)-1,168(2)-1,066(2)		220
β -Алабандин			220
Алексит	3,09(10)-2,12(6)-2,25(4)-1,348(4)-1,307(4)		231
Аллоклазит	2,74(10)-2,46(10)-2,41(9)-1,818(8)-3,58(5)	42,	219
Алтант	3,23(10)-2,28(8)-1,442(5)-1,314(4)-1,858(3)		226
Альгодонит	1,989(10)-2,11(4)-2,25(2)-1,299(2)-1,194(2)		222
Аляскаит <i>с.м.</i> Павонит			
Андорит	3,30(10)-2,90(8)-3,45(4)-2,76(4)-3,74(3)	13,	235
Андуоит	1,920(10)-1,501(9)-1,095(9)-1,133(8)-1,210(7)		212
Анилит	1,965(10)-2,77(7)-3,20(6)-2,16(4)-1,677(4)-2,54(3)		
		67,	223
Антимонит	2,76(10)-3,05(10)-3,56(7)-3,57(7)-5,05(6)	12, 17, 23,	236
Апуанит	3,17(10)-1,922(5)-2,96(4)-1,647(3)-2,65(2)		237
Арамайонт		115,	116
Арамайонт (высокий)			234
Арамайонт (низкий)	2,82(10)-3,22(4)-1,945(3)-3,44(2)-2,05(2)		234
Аргентит	2,61(10)-2,44(8)-2,38(8)-2,84(7)-2,58(7)	67,	227
Аргентопентландит	3,17(10)-1,861(8)-3,035(5)-2,025(3)-1,073(2)	47,	216
Аргентопирит	3,31(10)-1,805(7)-3,09(6)-1,917(5)-3,60(4)		227
Аргиродит (высокий)	3,02(10)-1,863(5)-2,66(4)-3,14(3)-2,44(3)		227
	3,39(10)-3,36(8)-2,87(6)-2,10(4)-2,82(4)		231
Аргиродит (низкий)			235
	2,77(10)-2,38(9)-2,28(8)-1,854(8)-4,33(7)		215
Ардаит			
Аркубисит			227
Арсеногаухекорнит			
Арсенопалладинит	2,13(10)-2,34(6)-1,41(4)-1,24(3)-1,21(3)	12,	212
Арснопирит	2,68(10)-2,66(10)-2,42(10)-2,44(9)-1,814(9)		
		12, 15, 39, 43, 157,	219
Атабаскаит			222
Атенеит	2,42(10)-2,25(9)-1,371(7)-1,302(7)-1,259(7)		213
Аурипигмент	4,85(10)-4,02(5)-2,47(4)-1,755(4)-3,22(3)	33,	236
Балканиит	2,98(10)-2,61(9)-2,55(10)-1,962(9)-3,01(8)		226
Бамболант	3,19(10)-1,96(7)-1,653(5)-1,931(4)-1,689(3)		222
Бартонит	3,00(10)-5,99(8)-1,833(4)-9,31(3)-3,14(3)	48,	219
Баумгауерит	4,15(10)-2,96(9)-3,59(8)-3,47(8)-2,77(8)	97, 100, 102,	231
Безсмертновит			69
Беллидонит	2,06(10)-3,38(8)-1,763(7)-2,26(5)-6,80(3)		223
Бенавидесит			231
Бенжаминит	2,85(10)-3,54(8)-3,43(8)-2,81(6)-2,02(6)	90,	233
Беридтит			27
Беридтит С6	5,89(10)-2,78(6)-3,16(3)-1,824(3)-2,16(3)		221
Беридтит С27			221
Берринт	3,47(10)-2,89(8)-2,80(7)-2,18(4)-2,00(4)		229
Бертьерит	3,68(10)-2,63(8)-4,37(6)-7,10(5)-3,02(4)	91, 92,	230

Берцелинит	2,03 (10) -3,33 (9) -1,729 (8) -1,171 (4) -1,434 (3)	223
Бетехинит	1,832 (10) -2,93 (9) -3,08 (8) -1,103 (8) -1,946 (7)	17, 24 222
Билибинскит	2,37 (10) -2,05 (7) -1,448 (6) -1,232 (8) -3,06 (4)	69, 227
Биллингслент	3,03 (10) -2,80 (7) -2,47 (7) -2,91 (5) -1,851 (5)	235
Sb-Биллингслент		235
Биннит		15
Бисмутогаухекор- нит		215
Богдановит	2,36 (10) -1,230 (8) -2,045 (6) -1,447 (6) -1,180 (3)	69, 227 230
Богдановичит	2,91 (10) -6,54 (2) -3,40 (2) -3,26 (2) -2,03 (3)	233
Бончевит	3,50 (10) -3,08 (8) -1,939 (8) -2,78 (6) -1,733 (6)	12, 230
Борнит		63, 64, 164, 165
Борнит (высокий)		223
Борнит (низкий)	1,937 (10) -3,18 (6) -2,74 (5) -1,258 (5) -1,119 (5)	223
Борнит (промежу- точный)		223
Борнхардит	2,70 (10) -2,40 (10) -2,30 (10) -2,20 (10) -2,00 (10)	217
Боровскит	2,90 (10) -2,04 (6) -1,550 (5) -1,297 (4) -1,183 (4)	213
Бравоит	2,79 (10) -1,687 (8) -2,50 (5) -2,28 (4) -1,976 (4)	145, 218
Брейтгауптит	2,84 (10) -2,06 (7) -1,965 (7) -1,533 (3) -1,074 (3)	216
Брецианит	2,64 (10) -2,06 (9) -5,62 (8) -2,60 (7) -5,20 (6)	217
Бриартит	3,06 (10) -1,888 (5) -1,871 (5) -1,608 (5) -1,591 (5)	54, 171, 224
Броньярдит		235
Брэггит	2,85 (10) -2,91 (9) -2,61 (8) -1,854 (7) -1,714 (6)	12, 17, 70, 213
Буковит	3,00 (10) -2,60 (8) -1,982 (7) -1,778 (7) -1,654 (7)	219
Буланжерит	3,73 (10) -3,22 (5) -3,03 (4) -2,82 (4) -2,69 (3)	93, 230
Бурнонит	2,74 (10) -1,768 (5) -2,69 (5) -3,84 (4) -3,91 (3)	17, 110, 158, 232
Бурсаит		229
Вакабаяшиллит	6,33 (10) -4,78 (5) -3,50 (5) -3,08 (2) -3,24 (2)	24, 236
Валлерит	11,4 (10) -5,71 (10) -3,27 (6) -3,80 (5) -3,23 (5)	25, 215, 237
Валлисит	3,31 (10) -2,86 (8) -2,82 (8) -2,65 (7) -4,52 (4)	18, 111, 112, 235
Ваэсит	2,83 (10) -1,707 (8) -1,091 (6) -2,00 (5) -2,54 (4)	218
Веенит	3,81 (10) -3,03 (9) -3,42 (8) -3,26 (8) -2,76 (7)	232
Вейбуллит	3,82 (10) -3,05 (9) -2,04 (6) -2,24 (5) -2,88 (3)	88, 230
Вейсбергит	2,97 (10) -3,65 (9) -3,58 (9) -2,84 (7) -3,74 (5)	17, 102, 233
Вейссит (высокий)		223
Вейссит (низкий)	3,66 (10) -3,22 (7) -1,998 (5) -2,09 (4) -1,451 (3)	223
Великит	3,17 (10) -1,941 (8) -1,671 (4) -1,646 (3) -1,264 (3)	54, 221, 224
Верлит	3,23 (10) -2,36 (7) -2,21 (5) -1,996 (3) -1,609 (2)	31, 236
Версиллант	3,20 (10) -3,17 (10) -2,97 (8) -2,68 (4) -1,946 (4)	237
Вестервелдит	2,59 (10) -2,00 (6) -2,64 (6) -2,08 (4) -2,02 (4)	216
Викингит	3,40 (10) -1,754 (9) -2,06 (8) -2,91 (5) -3,62	88, 232
Вилкманит	2,70 (10) -2,02 (10) -1,800 (10) -2,00 (8) -1,815 (8)	217
Вилламанинит		40, 218
Винцентит	4,18-3,95, 3,24-2,75-1,997	213
Виоларит	2,85 (10) -1,674 (8) -1,820 (6) -2,36 (5) -1,059 (5)	49, 51, 217
Висмутин	3,57 (10) -3,12 (8) -3,53 (6) -2,81 (5) -3,97 (4)	12, 24, 83, 84, 236
Виттит	2,89 (10) -3,43 (7) -3,00 (5) -2,041 (5) -3,53 (4)	230
Виттихенит	2,85 (10) -3,08 (8) -4,55 (4) -2,66 (4) -3,83 (3)	109, 110, 179, 231
Вожиминит		214
Вольнскит	3,09 (10) -3,21 (8) -2,21 (5) -2,33 (3) -2,15 (3)	228
Врбант	4,04 (10) -3,33 (8) -2,57 (8) -5,18 (6) -3,15 (6)	102, 233
Вулканит	2,02 (10) -2,87 (8) -3,50 (7) -1,66 (7) -2,34 (5)	33, 222

Высоцкит	2,85(10)-2,91(9)-2,61(8)-2,65(7)-1,857(7)	213
Вюртцит		15, 61, 62
Вюртцит 2H	3,31(10)-3,13(9)-2,93(8)-1,911(7)-1,764(5)	226
Вюртцит 4H		226
Вюртцит 6H		226
Вюртцит 8H		226
Вюртцит 10H		226
Вюртцит 3R		226
Вюртцит 9R		226
Вюртцит 12R		226
Вюртцит 15R		226
Вюртцит 21S		226
Галенит	2,97(10)-3,43(8)-2,10(6)-1,790(4)-1,327(2)	12, 15, 17, 19, 38, 164, 165, 226
Галенобисмутит	3,43(10)-1,961(5)-3,03(4)-2,46(4)-2,05(4)	12, 86, 230
Галлит	3,07(10)-1,876(9)-1,610(9)-1,089(9)-1,894(6)	171, 224
Галхаит	3,01(10)-2,78(8)-4,27(7)-7,40(5)-1,841(5)	56, 60, 220, 225, 228
Гаравеллит	3,62(10)-3,20(10)-2,63(10)-2,51(10)-2,98(8)	91, 230
Гауерит	3,07(10)-1,843(7)-2,75(5)-1,175(8)-0,990(7)	220
Гаухекорнит	2,80(10)-2,39(6)-2,30(6)-4,35(5)-1,865(5)	74, 215
Геверсит	1,94(10)-1,14(10)-1,24(9)-1,19(7)-1,72(6)	214
Гексастаннин		174
Гексатестибиопаникелит	2,89(10)-2,1(8)-1,990(7)-1,108(6)-1,580(5)	213
Генкиннит	2,265(10)-3,02(9)-1,934(6)-1,910(5)	212
Геокронит	3,54(10)-3,06(9)-2,89(9)-2,24(9)-3,39(8)	98, 231
Германит	3,05(10)-1,87(8)-1,596(7)-2,64(4)-1,080(4)	225
Герсдорфит		15, 40, 41
Герсдорфит I	2,84(10)-2,54(7)-2,32(4)-1,714(4)-0,922(3)	218
Герсдорфит II		218
Герсдорфит III		218
Герстлеит	11,9(10)-3,05(9)-5,64(7)-4,03(7)-2,81(5)	237
Герценбергит	2,79(10)-1,399(7)-2,83(3)-3,24(2)-2,31(2)	31, 220
Гессит		69
Гессит (высокий)		228
Гессит (низкий)	2,31(10)-2,87(8)-2,25(7)-3,01(6)-2,14(6)	228
Гетероморфит	3,30(10)-3,40(8)-3,25(8)-3,75(7)-3,10(7)	106, 108, 232
Геттардит	3,52(10)-2,80(9)-4,19(5)-3,90(5)-2,67(5)	232
Гетчелдит	3,66(10)-2,92(10)-2,88(10)-4,96(8)-4,46(8)	34, 236
Геффураит	1,925(10)-3,28(9)-3,145(9)-2,094(6)-1,112(6)	223
Гиродит		225
Гиссенит	3,62(10)-3,32(5)-3,15(5)-2,49(4)-1,75(4)	230
Гладит		83, 229
Глаукодот		44
Годлевскит	2,86(10)-1,804(6)-1,792(6)-3,25(4)-1,661(4)	216
Голдфилдит		59, 225
Горсфордит		222
Гратонит	3,43(10)-3,75(6)-2,73(5)-3,78(6)-3,72(6)	15, 94, 95, 231
Грейгит	2,98(10)-1,746(8)-2,47(6)-3,50(3)-1,901(3)	25, 49, 51, 217
Гриноцит	3,16(10)-3,58(8)-3,36(6)-2,07(6)-1,761(5)	226
Груздевит	3,16(10)-1,929(9)-1,645(8)-1,113(6)-1,251(5)	230, 233
Гуанахуатит	2,56(10)-1,912(8)-1,410(7)-1,617(6)-1,458(6)	15, 219
Гуанглинит	3,19(10)-3,65(9)-1,989(7)-2,88(6)-2,58(5)	235
Гудмундит	2,18(10)-2,36(7)-1,242(5)-0,826(5)-0,859(4)	212
Гунгаррит		88, 229

Густавит	3,38(10)-2,91(7)-1,756(7)-3,01(5)-2,05(5)	233
Гутчинсонит	2,74(10)-3,78(7)-3,05(6)-4,44(5)-2,38(3)	233
Дайингит		50, 214
Даомаанит	3,01(10)-1,835(10)-1,079(8)-7,32(7)-0,991(7)	135, 212
Дедсонит	3,38(10)-3,78(7)-2,84(7)-3,62(6)-2,79(6)	232
Джайпурит		216
Джарлент	1,956(10)-1,870(10)-2,39(9)-3,75(2)	64, 65, 223
Джемсонит	3,43(10)-3,70(4)-2,81(4)-2,71(4)-3,82(3)	92, 93, 230
Джерфишерит	1,828(10)-2,99(7)-2,37(6)-10,3(5)-5,97(5)	48, 216, 220
Джирит	3,13(10)-1,918(5)-1,637(3)-1,109(2)	223
Джулукулит		143
Джуноит	3,54(10)-3,90(8)-2,92(7)-3,23(5)-2,97(5)	85, 229
Диафорит	3,30(10)-2,81(8)-2,95(4)-2,03(4)-1,758(3)	114, 235
Дигенит		66, 216
Дигенит (высокий)		223
Дигенит (низкий)	1,973(10)-3,21(4)-2,79(4)-1,686(3)-1,139(2)	223
Дигенит (проме- жуточный)		223
Диморфит	2,95(10)-3,92(9)-2,13(8)-4,92(6)-2,83(6)	237
Динерит		216
Дискразит	2,29(10)-2,42(4)-1,370(4)-2,61(3)-1,771(3)	227
Добреслит	3,03(10)-1,763(10)-1,299(10)-3,54(8)-2,49(8)	217
Домейкит		12, 217
α -Домейкит	2,05(10)-1,888(7)-1,965(5)-1,308(5)-3,95(4)	71, 72, 222
β -Домейкит	2,05(10)-2,00(10)-1,174(10)-2,35(8)-2,21(8)	222
Дрисдаллит	2,37-6,46-2,84-1,913-1,643	220
Дюранюзит	2,92(10)-5,62(9)-5,04(9)-1,969(9)-1,788(9)	237
Дюфренуазит	3,74(10)-3,00(9)-2,70(8)-3,21(6)-2,36(6)	17, 97—100, 231
Жозеит А	3,08(10)-2,25(4)-4,42(3)-2,12(3)-2,74(2)	236
Жозеит В	3,16(10)-2,17(5)-2,30(4)-1,784(3)-4,53(2)	236
Зандбергерит		57
As-Зандбергерит		225
Sb-Зандбергерит		225
Зелигманит	2,72(10)-3,85(8)-1,749(7)-5,72(6)-2,56(5)	15, 190, 191, 232
Зигенит	2,83(10)-1,659(8)-2,35(5)-1,807(4)-2,32(4)	49, 51, 52, 217
Зиннерит		232
Идаит см. Нукун- дамит		
Изомертит	2,17(10)-2,36(9)-0,860(7)-0,821(7)-0,799(7)	213
Икунолит		236
Имгрэнт	2,84(10)-2,10(7)-1,56(7)-1,97(5)-1,26(5)	217
Имхофит		78, 102, 234
Ингодит		236
Индит	3,20(10)-1,877(9)-1,085(8)-2,05(7)-1,28(7)	217
Инкаит	2,03(8)-2,86(10)-3,43(7)-4,31(6)	105, 178, 231
Инсизваит	1,998(10)-2,96(8)-2,70(8)-1,774(7)-1,171(7)	42, 214
Иорданит	3,18(10)-3,53(7)-3,70(6)-3,05(6)-3,37(5)	95, 97, 98, 190, 191, 231
Ирарсит	3,32(10)-2,87(10)-1,74(10)-2,04(9)-1,112(9)	214
Иридарсенит	3,90(10)-2,84(7)-2,07(6)-2,61(5)-1,910(5)	25, 214

Кавацулит	3,12(10) -4,92(4) -3,64(3) -2,61(2)	236
Кадмоселит	3,72(10) -2,15(9) -3,29(8) -3,51(7) -1,980(7)	226
Казвеллсилверит		219
Калаверит	2,99(10) -2,09(9) -2,91(7) -2,06(6) -2,19(5)	27, 228
Канницларит	3,82(10) -3,01(6) -2,68(6) -2,87(5) -2,22(5)	230
Канфильдит		221, 227
Карлинит	3,03(10) -2,29(3) -1,749(3) -2,02(3)	29, 219
Кароллит	2,86(10) -1,674(8) -1,825(6) -2,37(5) -0,994(5)	49, 217
Кастенит		221
Каттьерит	2,75(10) -1,664(9) -1,065(7) -2,46(4) -2,25(3)	145, 146, 218
Кейтконнит	2,26(10) -2,16(9) -0,791(4) -1,323(3) -0,885(3)	134, 213
Кермесит	3,14(10) -2,92(9) -2,70(8) -2,50(7) -2,27(6)	237
Кёстерит	3,15(10) -1,929(7) -1,645(5) -1,113(4) -2,73(3)	54, 221, 224
Киноварь	3,35(10) -2,86(10) -1,980(4) -3,16(3) -2,07(3)	18, 22, 226
Киткаит	2,73(10) -2,01(5) -1,510(4) -2,57(3) -1,860(3)	27, 215
Клаусталит	3,06(10) -2,17(7) -3,54(3) -1,369(3) -1,768(2)	169, 226
Клиносафлорит		218
Клокманит	2,88(10) -3,18(9) -1,967(8) -3,35(6) -1,819(6)	32, 222
Кобальтин	2,49(10) -1,680(10) -2,27(9) -2,77(8) -1,490(8)	12, 15, 39, 40, 218
Кобальтистый пи-рит		146
Кобальтпентландит	3,01(10) -1,763(10) -1,918(8) -2,88(5) -1,018(5)	216
Кобеллит	3,51(10) -3,38(10) -2,13(6) -2,84(5) -2,03(4)	230
Ковеллин	2,81(10) -1,896(8) -3,05(7) -2,72(6) -1,735(4)	32, 33, 222
Козалит	3,44(10) -2,81(3) -3,37(3) -2,96(2) -1,911(2)	12, 87, 230
Койотит	5,13-7,13-3,03-1,901-3,08	219, 237
Колорадоит	3,74(10) -2,29(9) -1,949(7) -1,318(4) -1,484(3)	228
Колусит	3,07(10) -1,881(6) -1,600(4) -2,65(2) -1,085(3)	175, 220, 221, 225
Кордероит	3,62(10) -2,57(7) -1,749(6) -2,81(5) -2,38(4)	228
Костибит	2,60(10) -2,50(9) -1,908(8) -2,90(6) -4,85(5)	17, 42, 219
Костовит	3,03(10) -2,10(9) -2,93(6) -5,03(5) -1,678(4)	183, 227
Котульскит	3,05(10) -2,24(9) -2,09(9) -1,24(8) -1,17(8)	213
Коутекит	2,08(10) -2,02(10) -1,989(10) -1,148(9) -1,324(8)	222
Креннерит	3,03(10) -2,11(7) -2,94(6) -2,23(5) -2,07(4)	27, 227
Крукесит	3,30(10) -2,60(10) -3,01(8) -2,11(5) -1,84(4)	220, 223
Крупкаит	3,56(10) -3,13(9) -2,26(5) -4,05(4) -3,64(4)	83, 84, 229
Крутаит	2,71(10) -3,02(9) -2,48(8) -1,827(6) -1,678(4)	225
Крутовит	2,59(10) -2,36(8) -1,744(8) -2,89(7) -1,545(7)	41, 218
Ксантоконит	2,97(10) -3,01(8) -2,82(7) -3,13(6) -3,07(3)	17, 103, 233
Ксинцхонгит <i>см.</i> Синьхунит		
Кубанит	3,22(10) -1,867(8) -1,750(7) -1,165(5) -1,054(5)	27, 61, 63, 150, 224
Кулерудит	2,64(10) -2,55(10) -2,94(8) -1,925(8) -1,84(8)	218
Куперит	5,01(10) -1,911(8) -1,507(7) -2,45(6) -1,753(6)	12, 69, 70, 213
Купробисмутит	3,07(10) -2,73(6) -3,25(4) -3,64(3) -1,957(3)	81, 229
Купропавонит	3,47-3,60-2,86-5,36-2,99	233
Купростибит	2,07(10) -2,56(5) -2,82(4) -1,993(4) -1,167(4)	222
Курамит	3,13(10) -1,149(8) -1,640(6) -1,108(4) -1,244(3)	54, 221, 224
Кутинаит	2,27(10) -2,08(10) -2,70(9) -2,41(8) -1,961(7)	222
Лазаревичит		225
Лайтакарит	3,07(10) -2,25(8) -2,11(8) -1,741(7) -4,43(6)	236
Лангисит	2,63(10) -1,066(9) -1,770(8) -1,493(4) -1,470(3)	216

Ларозит	1,982(10)-2,92(9)-2,85(6)-2,47(6)-3,21(5)	222
Лауранит		57
Лаурит	1,695(10)-3,25(8)-2,81(7)-0,787(7)-0,779(7)	214
Лаутиг	3,10(10)-1,903(8)-1,610(6)-1,232(5)-1,095(5)	12, 15, 61, 225
Лафитит	2,68(10)-3,20(8)-3,00(8)-3,505(7)-2,133(6)	234
Ленгенбахит	3,06(10)-2,84(9)-4,60(3)-2,93(2)-2,04(2)	101, 230
Лёллингит	2,61(10)-2,33(7)-2,60(6)-2,53(6)-1,634(4)	12, 218
Ливейнгит см. Ра- тит II		
Ливингстонит	3,00(10)-3,74(7)-3,48(7)-2,28(6)-1,734(5)	17,95, 96, 233
Лиллианит	3,52(10)-2,91(8)-3,42(7)-1,776(7)-3,01(6)	12, 229
Линдстрёмит	3,15-2,85-3,66-3,57-3,17	83, 229
Линнит	2,83(10)-1,670(8)-2,36(7)-1,815(6)-0,988(5)	49, 217
Лиуджининцит		69, 228
Лонэит	3,45(10)-4,17(8)-2,92(8)-2,01(7)-3,40(6)	232
Лорандит	3,58(10)-3,59(6)-2,88(6)-3,68(5)-3,00(4)	102, 234
Люционит	3,04(10)-1,863(8)-1,593(5)-2,64(4)-2,05(3)	60, 61, 225
Майченерит	2,97(10)-2,70(8)-2,00(6)-0,987(5)-1,77(4)	40, 41, 133, 214
Макнавит	5,03(10)-2,97(8)-2,31(8)-1,808(8)-1,055(6)	27, 149, 215
Маккинстриит	2,61(10)-2,07(7)-3,51(6)-3,06(6)-2,86(6)	227
Маланит	2,50(10)-1,75(10)-1,90(8)-0,783(8)-1,015(7)	50, 213
Марказит	2,70(10)-1,755(9)-3,43(6)-2,41(6)-2,32(6)	15, 39, 218
Маррит	3,45(10)-2,75(10)-3,00(7)-2,05(5)-2,91(4)	15, 113, 234
Масловит	3,01(10)-2,71(8)-2,02(6)-1,788(3)	214
Матильдит		115
Матильдит (высо- кий)		234
Матильдит (низ- кий)	2,85(10)-3,33(8)-2,98(4)-1,973(4)-1,716(4)	234
Матильдит (про- межуточный)		234
Маттагамит	2,82(10)-2,71(10)-2,07(10)-3,50(8)-3,14(8)	218
Маухерит	2,01(10)-1,713(10)-2,69(9)-1,212(6)-1,449(5)	18, 71, 72, 216
Маяжит	2,65(10)-1,988(10)-2,19(7)-2,30(5)-1,800(4)	213
Мгрит		225
Мелонит	2,82(10)-1,549(6)-2,06(5)-1,918(5)-2,64(3)	11, 27, 215
Менегинит	3,29(10)-3,70(9)-2,91(8)-2,07(5)-1,196(5)	230
Меренский	1,54(10)-2,89(9)-2,07(9)-1,08(9)-1,28(9)	133, 214
Мертит I	2,29(10)-2,18(9)-2,29(8)-2,24(7)-2,02(5)	212
Метациннабарит	3,38(10)-2,07(6)-1,764(5)-2,93(4)-1,342(1)	228
Миаргрит		115, 116
Миаргрит (высо- кий)		234
Миаргрит (низ- кий)	2,88(10)-3,44(9)-2,75(7)-3,18(5)-3,10(5)	234
Миллерит	2,78(10)-1,863(10)-2,51(7)-4,81(6)-2,23(6)	17, 21, 22, 214
Михарит	3,03(10)-3,00(9)-2,64(8)-3,25(7)-3,75(6)	229
Моддерит		216
Моихукит	3,06(10)-1,88(8)-1,593(6)-1,081(6)-1,870(5)	37, 53, 224
Молибденит		11, 12, 17, 29, 30
Молибденит 2H	6,15(10)-2,28(5)-1,830(3)-2,74(2)-2,05(2)	220
Молибденит 3R	6,09(10)-2,71(7)-1,581(7)-1,529(7)-2,63(6)	220

Монтбрайт	2,08(10)-2,97(8)-2,92(8)-1,717(2)-1,699(2)	228
Монтезит		214
Мончент	3,08-2,15-2,80-2,05-1,791	226
Морозовичит		220
Моусонит	3,09(10)-1,895(8)-1,618(6)-2,68(5)-1,065(5)	221, 224
Мохит		221, 224
Мурунскит	6,52(10)-2,53(8)-2,90(6)-1,940(5)-1,715(4)	219
Мэдокит	3,40(10)-3,36(9)-2,72(8)-3,67(7)-2,93(6)	232
Мэкинениит	2,88(10)-2,63(10)-2,33(10)-1,95(10)-4,99(6)	215
Нагиагит	3,02(10)-2,81(6)-1,506(6)-2,43(4)-2,08(3)	222, 227
Накасенит	3,30(10)-2,89(8)-3,42(6)-2,74(5)-3,72(4)	235
Науманнит		169
Науманнит (высокий)		228
Науманнит (низкий)	2,67(10)-2,58(10)-2,89(4)-2,73(4)-2,42(4)	228
Нафилдит	3,66(10)-3,54(10)-4,00(9)-3,16(8)-2,54(7)	229
Нейит	3,72(10)-3,51(10)-2,92(10)-2,04(6)-2,27(5)	229
Никелин	2,66(10)-1,961(9)-1,811(8)-1,071(4)-1,328(3)	11, 25, 36, 216
Никельскуттерудит	2,61(10)-1,845(10)-1,616(8)-1,688(7)-1,425(7)	219
Нинингерит	2,58-1,829	220
Нисбит	2,76(10)-2,69(9)-2,03(8)-1,843(7)-0,909(6)	217
Новакит	1,877(10)-1,959(9)-1,180(9)-1,998(8)-1,351(6)	222
Новацкинит	1,870(10)-1,182(10)-1,998(9)-1,957(9)-1,910(7)	69, 109, 225
Нордстрёмит		229
Нукундамит	3,14(10)-2,83(7)-1,891(6)-1,847(5)-2,796(4)	32, 222
Овихиит	3,25(10)-3,49(7)-2,84(6)-2,05(6)-2,90(5)	13, 233
Окартит	3,26(10)-1,98(8)-1,72(7)-2,03(5)-2,87(4)	54, 221, 227
Ольдгамит	2,85(10)-2,01(7)-1,644(2)-1,274(2)-1,163(1)	220
Омейит	2,63(10)-1,915(10)-2,67(8)-4,06(6)-2,04(6)	25, 135, 212
Орегонит	2,31(10)-2,12(10)-1,991(7)-1,788(7)-1,757(7)	216
Орселит	1,977(10)-1,918(10)-2,11(4)-1,81(4)-1,737(4)-1,38(4)	216
Орицкит	3,08-3,21-2,845-1,731-1,852	224
Осарсит	3,79(10)-1,892(10)-1,870(8)-2,74(7)-2,78(6)	214
Остербошнит	2,65(10)-2,60(8)-1,847(8)-2,74(7)-2,24(7)	213
Отеманит	4,13(10)-5,50(8)-2,67(5)-7,00(4)-3,74(4)	21, 23, 220
Павонит	2,84(10)-2,01(7)-3,58(6)-3,44(6)-3,33(6)	90, 233
Паксит	3,16(10)-3,63(8)-2,77(7)-2,62(7)-1,202(7)	221
Паларстанид		212
Палладарсенид	2,14(10)-2,21(9)-2,60(7)-1,955(7)-2,35(6)	213
Палладобисмутарсенид	3,18(10)-2,56(10)-2,04(10)-1,87(10)-3,34(8)	71, 72, 134, 213
Палладсенит	2,22(10)-2,50(9)-2,09(6)-1,880(4)	212
Парагуанахуатит	3,03(10)-2,23(6)-1,404(4)-4,80(3)-2,07(3)	235
Паракостибит	2,56(10)-2,03(9)-2,88(7)-0,959(8)-1,762(7)	215
Парапьерротит	3,49(10)-2,83(10)-4,15(9)-3,70(9)-2,91(9)-2,356(9)	103, 234
Парараммельсбергит	2,56(10)-2,52(10)-2,37(7)-2,36(7)-1,741(7)	27, 44, 215
Парареальгар	5,14(10)-5,56(9)-3,75(8)-2,795(7)-3,025(5)	237
Паркерит	2,86(10)-2,34(9)-4,02(7)-1,650(7)-1,807(6)	12, 74, 215
Патронит	5,15(10)-5,47(6)-3,92(5)-3,02(5)-3,82(4)	25, 219

Пекоит	3,14(10)-3,02(4)-3,59(3)-1,971(3)	83, 229
Пенрозент	2,68(10)-2,45(10)-1,806(9)-1,599(4)-3,02(3)	218
Пентландит	1,775(10)-3,03(8)-1,931(5)-2,90(4)-5,78(3)	12, 46, 48, 151, 216
Перминжатит	3,25(10)-1,986(9)-1,697(8)-1,148(7)-1,290(6)	225
Петровицит	3,12(10)-2,96(10)-3,55(8)-3,19(8)-3,62(7)	229, 233
Петцит	2,77(10)-2,12(8)-2,03(7)-2,44(6)-2,32(6)	69, 228
Пикополит	2,91(10)-4,26(9)-3,80(7)-3,33(7)	219
Пираргирит	2,78(10)-3,22(7)-2,57(6)-2,54(6)-3,34(6)	118, 235
Пирит	1,633(10)-2,71(9)-2,42(7)-2,21(5)-1,916(4)	12, 15, 20, 38, 218
Пиркитасит		221, 227
Пиростильпнит	2,85(10)-2,65(5)-2,42(5)-1,895(5)-3,23(4)	104, 233
Пирротин	2,08(10)-2,65(6)-1,728(5)-1,328(4)-1,105(4)	27, 35, 36, 154, 216
Пирротин 3С		217
Пирротин 4С	2,64(10)-2,05(10)-2,98(9)-2,06(9)-2,63(7)	217
Пирротин 5С	2,07(10)-2,64(9)-1,720(8)-2,98(7)-1,103(7)	217
Пирротин 6С	2,07(10)-2,65(6)-2,99(4)-1,724(3)	217
Пирротин 11С	2,07(10)-2,65(6)-2,99(4)-1,724(3)	217
Пирсеит		120, 160
Пирсеит <i>Tac</i>	3,00(10)-2,84(9)-1,828(6)-3,11(5)-2,33(5)	235
Пирсеит <i>T2ac</i>	3,08(10)-3,06(10)-2,84(8)-6,43(6)-2,52(6)	235
Пирсеит <i>T2a2c</i>	3,00-3,19-2,88-2,69-2,64	235
Плагионит	3,21(10)-3,26(9)-2,91(9)-3,87(8)-3,77(7)	78, 106, 232
Платарсит	1,799(10)-298(7)-3,45(6)-2,11(5)-1,149(4)	40, 214
Плейферит	3,39(10)-3,32(10)-2,79(7)-2,09(6)-3,98(4)	232
Полибазит		120
Полибазит <i>Tac</i>		235
Полибазит <i>T2ac</i>		235
Полибазит <i>T2a2c</i>	3,00(10)-3,19(9)-2,88(8)-2,53(6)-1,891(6)	235
Полидмит	1,674(10)-2,85(9)-2,36(9)-1,820(9)-1,232(8)	49, 217
Полковицит		225
Полхемусит	3,08(10)-1,888(8)-3,16(7)-1,608(7)-1,222(5)	55, 228
Полярит	2,65(10)-2,25(5)-2,16-1,638(5)-1,400(3)	213
Потосиит	4,32-2,88-3,45-2,94-2,067	230
Поубаит	3,09(10)-2,13-2,25(7)-1,752-1,352	231
Проудит	2,96(10)-2,05(9)-2,07(6)-3,49(6)-3,83(5)	86, 230
Прустит	2,74(10)-2,48(9)-3,27(8)-2,55(8)-3,17(7)	118, 235
Путоранит	3,05(10)-1,873(9)-1,596(6)-1,081(5)	224
Пьерротит	3,59(10)-3,49(9)-2,69(9)-3,63(8)-2,84(8)	234
Пяккёненит		236
Рагинит	2,89(10)-4,17(6)-3,35(6)-2,64(4)-2,35(3)	219
Раклиджит	3,22(10)-2,34(9)-1,473(6)-1,976(5)	236
Рамдорит	3,33(10)-2,91(6)-3,45(4)-2,78(4)	233
Раммельсбергит	2,55(10)-2,48(9)-2,84(7)-1,870(6)-1,696(3)	27, 43, 218
Расумит	2,94(10)-6,98(6)-5,51(6)-3,40(3)-1,983(3)	24, 219
Ратит		97, 99
Ратит I	2,75(10)-3,60(8)-3,39(7)-2,87(7)-4,19(6)	231
Ратит II	2,99(10)-4,11(9)-3,42(9)-3,70(8)-3,23(8)	231
Ратит III		231
Ратит IV		231
Реальгар	5,40(10)-3,19(9)-2,94(8)-2,73(8)-1,859(6)	12, 33, 237
Ребулит		96
Реньерит	3,04(10)-1,870(10)-1,597(8)-2,64(5)-3,33(3)	225
Рикардит	2,07(10)-3,35(9)-3,34(9)-2,04(9)-3,06(8)	33, 222

Робинсонит	3,39(10)-4,04(8)-3,92(8)-3,03(8)-2,75(8)	93, 230
Рогаит	3,08(10)-2,39(10)-3,80(9)-1,902(9)-2,62	27, 219
Родостанин	3,12(10)-5,93(6)-2,58(5)-6,09(4)-1,819(3)	221, 224
Рокезит	3,16(10)-1,94(8) 1,66(6)-10,6(3)-6,47(3)	224
Руарсит		214
Рутенарсенит	2,08(10)-2,71(7)-2,12(5)-1,795(4)-1,750(4)	213
Рутьерит	4,15(10)-2,99(10)-2,495(9)-3,525(8)-1,870(7)-1,763(7)	233
Сабатьерит	3,09(10)-2,71(7)-1,991(7)-2,44(6)-1,847(6)	219
Садбернит	2,18(10)-0,779(10)-0,824(9)-1,202(8)-2,98(7)	213
Сакураит	3,15(10)-1,927(4)-1,650(2)	54, 224
Самсонит	3,20(10)-3,01(9)-2,59(6)-2,86(5)-2,43(5)	90, 91, 233
Сарабауит	3,21(10)-2,82(9)-3,47(8)-3,18(6)-2,58(4)	9, 237
Сарторит	2,75(10)-3,52(9)-2,95(9)-3,46(8)-2,33(7)	97, 100, 231
Сауковит		228
Саффлорит	2,60(10)-2,55(8)-2,35(7)-1,635(6)-2,41(3)	218
Сахаровант		230
Седерхолмит	2,70(10)-2,02(8)-1,806(6)-1,535(4)-1,500(4)	217
Сейняйокит	2,81-2,59-2,03-1,790	217
Семсейт	3,26(10)-3,81(9)-2,95(9)-2,86(8)-3,35(7)	106, 232
Сильванит	3,05(10)-2,14(5)-2,25(3)-1,988(3)-2,98(2)	27, 29, 227
Симонит	См. «Дополнение. Новые минералы»	234
Синьхунит (ксинц-хонгит)	1,208(10)-3,02(8)-1,034(8)-1,020(8)-1,769(7)	213
Скиннерит (высокий)		231
Скиннерит (низкий)	2,83(10)-3,05(7)-3,91(6)-3,11(6)-2,15(5)	231
Скуттерудит	2,61(10)-1,841(9)-1,616(9)-2,20(8)-1,681(7)	44, 46, 219
Смайтит	1,732(10)-1,897(8)-11,5(6)-2,56(6)-2,26(6)	215
Смитит	2,82(10)-3,21(8)-2,72(6)-1,953(5)-1,701(4)	25, 104, 233
Собольевскит	3,07(10)-2,26(10)-2,11(9)-1,690(5)-1,182(5)	213
Сопчит		213, 228
Сорбит	3,44(10)-3,38(9)-4,13(6)-2,96(6)-2,10(5)	232
Соучекит	2,76(10)-2,72(10)-4,04(8)-4,25(6)-2,02(6)	110, 232
Сперрилит	1,801(1)-1,148(6)-2,98(6)-0,777(9)-0,798(6)	39, 214
Спионкопит		223
Станнин	3,12(10)-1,922(7)-1,642(4)-2,71(3)-1,626(3)	53, 54, 171, 174, 221, 224
Станноидит	3,11(10)-1,906(7)-1,621(2)-2,70(2)-4,83(1)	221, 224
Стеррит	3,26(10)-3,68(9)-2,84(7)-3,54(6)-2,97(6)	232
Стефанит	2,25(10)-2,19(10)-1,570(5)-1,985(4)-1,275(4)	212
Стибнопалладинит	2,11(10)-2,35(8)-1,351(5)-0,886(4)-2,70(3)	212
Стиллуотерит	3,06(10)-2,16(8)-1,370(3)-1,76(2)-1,253(2)	221
Стистаит	3,08(10)-2,58(9)-2,89(6)-2,13(5)-2,19(4)	17, 119, 235
Сульванит	5,40(10)-1,910(8)-3,12(5)-2,40(4)-1,634(4)	56, 58, 220, 225
α-Сульфид мышьяка	2,98(10)-2,88(8)-5,72(7)-4,96(6)-2,95(6)	237
Сульфоцумонт		236
Сфалерит	3,12(10)-1,912(5)-1,633(3) 2,71(1)-1,240(1)	15, 19, 38, 61, 162, 226
Талкусит	2,91(10)-2,53(10)-3,73(8)-1,941(5)-1,717(5)	219
Талнахит	3,06(10)-1,874(10)-1,082(8)-1,600(7)-1,216(6)	53, 223
Талфенисит	2,96(10)-3,42(9)-3,24(7)-1,810(7)-2,35(6)	48, 216, 220
Тапальпит		235

Гвалчрелидзит	3,49 (10) -2,92 (10) -2,89 (10) -2,08 (10) -3,29 (7)	233
Гвиннит	3,51 (10) -2,34 (8) -2,78 (7) -3,91 (5) -2,69 (5)	232
Теларггалит	2,42 (10) -2,10 (5) -3,05 (4) -2,74 (3)	213
Теллурантимон	3,16 (10) -2,13 (8) -2,35 (7) -1,98 (7) -1,77 (6)	236
Теллуробисмутит	3,23 (10) -2,36 (7) -2,21 (5) -1,405 (4) -1,996 (3)	30, 236
Теллуурогаухекор- нит	2,80 (10) -2,314 (6) -2,405 (5) -4,35 (4) -3,66 (4)	215
Теллурупаллади- нит	2,24 (10) -1,31 (5) -2,09 (4) -2,13 (3) -1,979 (3)	212
Темагамит	2,91 (10) -2,18 (9) -1,959 (7) -1,661 (5) -1,624 (5)	212, 227
Теннантит	2,94 (10) -1,801 (8) -1,535 (5) -2,55 (3) -1,169 (3)	15, 55—56, 59, 160, 224
Теремковит	3,45 (10) -3,23 (10) -2,22 (8) -3,12 (4) -2,81 (4)	233
Тестибиопалладит	2,94 (10) -1,983 (9) -2,68 (8) -1,755 (7) -1,066 (7)	42, 214
Тетрадимит	3,10 (10) -2,29 (10) -2,11 (8) -1,965 (8) -1,929 (8)	12, 30, 236
Тетраэдрит	3,00 (10) -1,831 (6) -1,563 (3) -2,61 (2) -1,056 (2)	55, 157-158, 166, 224
Тиллит		32, 220
Тиманит	3,51 (10) -2,15 (5) -1,835 (3) -3,04 (2) -1,396 (1)	228
Тинтинант	3,40 (10) -3,52 (8) -2,71 (7) -2,87 (5) -3,96 (4)	230
Тиошпидели		49, 50
Тиррелит	1,769 (10) -2,50 (9) -2,89 (7) -3,02 (6) -1,926 (6)	217
Толовкит	1,813 (10) -2,99 (9) -1,164 (9) -1,065 (9) -2,216 (8)	214
Точилинит		25
Точилинит I		215, 237
Точилинит II		215, 237
Трежерит	3,49 (10) -3,22 (8) -1,989 (6) -1,955 (6)	89, 233
Трехманит	2,70 (10) -3,15 (8) -1,887 (8) -1,937 (7) -7,00 (6)	117, 118, 234
Трогталит	2,62 (10) -2,39 (10) -1,765 (9) -1,568 (7) -0,797 (7)	218
Троилит	2,08 (10) -1,720 (9) -1,328 (8) -2,64 (7) -2,99 (6)	36, 37, 216
Триостедтит	2,48 (10) -1,755 (10) -3,00 (8) -2,87 (8) -1,905 (6)	217
Тунгстенит	6,18 (10) -2,28 (4) -2,73 (3) -2,67 (3) -1,834 (2)	220
Тучекит	2,73 (10) -2,35 -2,26 -1,841 -1,787	74, 215
Ульманнит	2,64 (10) -1,774 (7) -2,40 (6) -1,573 (5) -1,092 (5)	15, 39, 218
Умангит	3,55 (10) -1,831 (8) -3,11 (6) -1,780 (6) -3,20 (5)	222
Урванцевит	2,64 -2,37 -1,420 -1,111 -1,166	213
Урейит	3,43 (10) -2,96 (9) -2,09 (9) -2,04 (7) -1,79 (7)	89, 232
Устарасит	3,53 (10) -2,510 -1,915 (10) -1,139 (10) -2,08 (9)	230
Учукхауант	3,80 -3,30 -2,90 -3,49 -2,75	
Фаматинит		60, 225
Ферроселит	2,57 (10) -2,47 (10) -1,885 (7) -2,87 (5) -1,695 (4)	218
Физелиит	3,32 (10) -2,29 (6) -2,94 (6) -3,47 (5) -3,79 (3)	233
Фишессерит	2,66 (10) -2,23 (8) -2,035 (8) -1,820 (8) -1,266 (7)	69, 228
Флетчерит	1,68 (10) -1,83 (8) -2,87 (7) -2,39 (7) -1,37 (7)	217
Франкеит	3,44 (10) -2,91 (10) -2,86 (10) -2,82 (10) -2,05 (8)	106, 231
Фребольдит	2,05 (10) -1,066 (10) -0,963 (10) -2,40 (5) -1,71 (5)	217
Фрейбергит		58, 225
Фрейслевенит	2,83 (10) -3,48 (8) -2,98 (7) -1,784 (5) -2,08 (4)	13, 113, 234
Фридрихит	3,16 (10) -2,85 (5) -3,58 (4) -3,67 (3) -2,74 (3)	83, 229
Фробергит	2,81 (10) -2,71 (7) -2,07 (5) -1,846 (4) -3,29 (3)	218
Фрудит	2,77 (10) -1,556 (8) -2,97 (7) -2,48 (7) -2,21 (7)	212
Фуучилиит		225
Фурутобенит	2,50 (10) -2,95 (9) -2,55 (7) -3,41 (5) -2,14 (4)	221
Фюлёппит	3,89 (10) -3,20 (9) -2,92 (8) -2,82 (8) -3,23 (7)	78, 108, 232

Хаапаалаит		25, 215, 237
Хакит		225
Халькозин		63, 65, 164, 166
Халькозин (высо- кий)		223
Халькозин (низ- кий)	1,977(10)-1,876(9)-2,40(9)-2,72(6)-2,94(5)	223
Халькопирит	3,03(10)-1,854(8)-1,591(6)-1,077(6)-1,865(4) 27, 52, 157, 160, 165, 223	
Халькостибит	3,13(10)-3,00(9)-1,762(5)-2,31(4)-1,831(4)	82, 229
Халькотаалит	2,45(10)-1,913(10)-3,80(7)-3,01(7)-2,58(5)	27, 219
Хаммарит	3,63(10)-3,14(10)-4,01(9)-3,56(8)-2,73(8)	83, 229
Хастит	2,6(10)-2,5(10)-1,9(10)-1,02(10)-2,9(3)	218
Хатчит	2,87(10)-2,71(8)-3,31(7)-3,42(6)-3,58(4)	235
Хедлиит	3,26(10)-1,493(6)-2,37(7)-2,00(5)-2,24(6)	236
Хейдеит	2,06(10)-2,64(7)-1,72(7)-2,97(5)-5,28(2)	217
Хейкокиит	3,07(10)-1,88(8)-1,889(6)-1,612(6)-1,089(6)	53, 224
Хейровскит	3,41(10)-2,09(4)-1,767(4)-3,35(3)-2,94(3)	229
Хемусит	3,11(10)-1,919(5)-1,858(3)-1,632(3)	175, 221, 225
Хизлевудит	1,826(10)-2,89(9)-1,660(8)-4,11(5)-2,03(5)	12, 73, 216
Хлоантит	2,61(10)-1,845(10)-1,616(8)-1,688(7)-1,425(7)	46, 219
Ходрушит	3,10(10)-3,62(8)-2,71(8)-3,22(7)	82, 229
Холингуортит	3,31(10)-2,87(10)-1,74(10)-2,04(9)-1,112(9)	214
Хонгшиит	4,52(10)-2,21(10)-1,910(10)-1,156(8)-0,859(1)	212
Хоробецунт		236
Хоулиит	3,36(10)-2,06(8)-1,75(6)-2,90(4)-1,34(3)	226
Христит	2,98(10)-3,62(8)-3,49(6)-2,69(6)-4,03(6)	234
Цилиндрит	3,85(10)-2,88(10)-3,90(8)-3,06(7)-2,85(7)	105, 178, 231
Цинкениит	3,45(10)-2,81(4)-1,985(3)-1,828(3)-3,02(2)	94, 230
Цумоит	3,23(10)-2,36(8)-2,21(8)-1,825(8)-4,78(5)	31, 236
Чатамит		46
Чаткалит		221, 224
Челютит		46
Ченгболит	2,90(10)-2,09(9)-1,560(8)-1,096(7)	214
Черниит	3,17-1,939-1,662-1,954-1,639	54, 221, 224
Чикловаит		236
Шабурниит	3,57(10)-2,135(9)-2,81(8)-3,93(7)-3,36(7)-2,85(7)	235
Шадлуниит	3,29(10)-1,925(9)-3,84(4)-2,11(4)-5,42(3)	48, 225
Мп-Шадлуниит		225
Шамеанит		224
Шандит	2,80(10)-2,27(8)-3,97(7)-1,612(7)-1,973(6) 12, 73, 216, 222	
Шватцит		59
Ширмерит	2,82(10)-3,27(7)-1,961(6)-1,710(6)-2,93(4)	233
Шмальтин		46
Штернберит	4,29(10)-2,79(7)-3,22(5)-2,63(4)-1,791(5)	227
Штиллеит	3,27(10)-2,00(7)-1,707(4)-1,156(2)-1,299(2)	226
Штроейерит	2,61(10)-3,30(6)-2,03(5)-1,985(5)-1,884(5) 67, 164, 166, 227	
Штумпфлит	3,03(10)-1,19(10)-2,09(8)-3,62(6)-1,512(5)	213
Штютцит	2,18(10)-2,57(7)-3,05(6)-2,63(6)-2,55(6)	228
Эвкайрит	2,13(10)-2,62(7)-2,88(5)-2,49(4)-2,03(2)	68, 227
Эллисит	2,67(10)-3,21(5)-5,33(4)-2,33(3)-3,56(2)	118, 235

Эмплектит	3,05(10)-3,23(9)-3,13(7)-7,38(5)-2,17(4)	82, 189, 229
Эмпрессит	2,70(10)-2,23(8)-3,81(6)-3,33(6)-3,18(5)	228
Энаргит	3,22(10)-1,859(9)-2,87(8)-1,731(6)-1,590(5)	15, 61—62, 175, 190, 225
Эрдит	6,91(10)-2,90(10)-2,31(8)-5,31(7)-4,58(6)	24, 219, 237
Эрликманит	3,24(10)-2,81(9)-1,694(9)-0,780(7)-1,987(6)	214
Эскеборнит	1,960(10)-3,19(10)-1,671(8)-5,53(8)-2,48(6)	169, 224
Эскимоит	3,36(10)-2,87(6)-2,96(5)-2,05(5)-1,754(5)	88, 232
Ютенбогаардит	2,71(10)-2,60(9)-2,12(7)-4,40(3)	69, 228
Ялпант	2,80(10)-2,75(10)-2,43(10)-2,35(10)-4,32(6)	227
Ярроуит		223

ДОПОЛНЕНИЕ

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Ашмальмит	$Pb_6Bi_2S_9$	3,43	-2,935	-2,92	-3,38	-2,85
Боунт	$(Rh, Ir, Pt)_2S_3$					
Генриит	$(Cu, Ag)_2Te$	2,156	-3,04	-7,03	-2,35	-1,365
Гордрумт	$(Cu, Fe)_6Hg_2S_5$					
Дервиллит	Ag_2AsS_2	3,075	-3,02	-2,84	-5,25	-2,66
Кашинит	$(Ir, Rh)_2S_3$	2,99	-1,736	-2,14	-1,028	-1,888
Кидокрикт	Cu_6WSnS_8	6,29	-1,919	-3,14	-5,41	-3,27
Киттлит	$AgHgCuSSe$					
Ксилинголит	$Pb_3Bi_2S_6$	3,39	-2,140	-2,177	-2,073	-2,051
Параджемсонит	$Pb_4FeSb_6S_{14}$					
Пенжинит	Ag_5S_4	2,59	-2,71	-2,14	-2,11	-3,38
Рейит	$Pb_8Ag_2Sb_8S_{21}$	3,37	-3,26	-2,98	-3,90	-3,74
Родплюмснт	$Rh_3Pb_2S_2$	2,86	-2,33	-3,01	-4,02	-1,807
Селеностефанит	Ag_5SbSe_4	2,96	-2,64	-2,29	-2,23	-1,918
Симонит	$TlHgAs_3S_6$	3,66	-1,80	-1,86	-1,53	-2,83
Учукхакуант	$AgMnPb_3Sb_5S_{12}$	См. Указатель минералов				
Экларит	$(Cu, Fe)Pb_9Bi_{12}S_{28}$	3,41	-2,01	-2,89	-3,01	-2,14
Яскульскинт	$Pb_2Sb_2S_5$	2,97	-3,73	-2,76	-3,60	-3,34

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абель (Abel) 152
Айксер (Iker) 44, 143, 144
Амирян 184
Амштуц (Amstutz) 55
Антонова 8
Асадов 66
Атанассов (Atanassov) 59, 184, 191
- Бартон (Barton) 69, 200**
Бегизов 132, 187
Безсмертная 69
Безсмертный 69
Бейлисс (Bayliss) 23, 32, 41, 42
Белов 38, 39, 45, 54, 55, 66, 69, 81, 93, 94, 120
Берк (Burke) 69, 137, 138
Бернардини (Bernardini) 168
Бернардт (Bernhardt) 199
Бернем (Burnham) 98
Берни (Bernie) 98, 110, 197
Бернс (Burns R. G.) 49, 52
Бернс (Burns V. M.) 49
Берч (Birch) 202
Бетехтин 149
Бивер (Bever) 193
Бишоп (Bishop) 59
Бланкенбург (Blankenburg) 177
Богданова 185
Бойд (Boyd) 150
Бокий 15, 49
Боктор (Boctor) 137
Бонев 42, 120, 143, 162, 191
Боришанская 139, 140, 200
Бородаев 106, 138, 139, 186, 194, 198
Бортников 59, 77, 93, 185, 186, 197, 198, 200
Бочек 41, 144, 170
Бресковска (Breskovska) 77, 197
Брызгалов 206
Будько 41, 46, 139, 144
Буркарт-Бауманн (Burkart-Baumann) 55
Бухан (Buchan) 152
Бьянкони (Bianconi) 150
Бюргер (Buerger) 92
- Ванг (Wang) 168, 199, 200**
Ватанабе (Watanabe) 37
Вермаак (Vermaak) 125, 133, 134
Весела-Новакова (Vesela-Nováková) 24
Вестерберг (Vesterberg) 198
Видемейер (Wiedemeier) 32
Виноградова 41, 43, 137, 139, 140, 144, 200
Витерс (Vigers) 42
- Воган (Vaughan) 6, 7, 44, 49, 143, 144, 151, 154, 156
Вуд (Wood) 40
Вуде (Woods) 89, 90, 184
Вуорелайнен (Vuorelainen) 130
Вышомирский (Wyszomirski) 144
Вюнш (Wiensch) 85, 106, 107, 114
Вьяльсов 59, 173, 182, 198
- Гануш (Hanus) 144
Гасымов 66
Гезалов 66
Геллер (Geller) 71
Генкин 7, 129, 133, 149, 153, 154, 156
Гиббс (Gibbs) 162
Гобл (Goble) 168
Годовиков 194
Голуцуклов 182
Горшков 197
Гостожиц (Gostojić) 109, 113, 119
Грайс (Grice) 21
Грегорио (Gregorio) 92
Грезер (Graeser) 111
Грейс (Grace) 168
Григорьев 46, 136, 138
Гровс (Groves) 152, 153
Гуггенхейм (Guggenheim) 111
Гусейнов 66
- Дана (Dana) 208**
Даннинг (Dunning) 156
Дасколова 8
Давьякович (Divjaković) 103
Девис (Davis) 133
Десборо (Desborough) 55
Диксон (Dickson) 119, 206
Дилл (Dill) 127, 128
Динг (Ding) 135, 156
Дистлер 143
Дмитриева 48, 49, 59
Добровольская 49, 155
Донней (Donnay) 20
Дорнбергер-Шифф (Dornberger-Schiff) 24
Дураццо (Durazzo) 150, 165
Дымков 170
- Евстегнеева 129, 156, 165, 173
Емелина 26, 27
- Жак 155**
Жаст (Just) 74, 141
Жданов 135
- Завьялов 170, 187
Зарьян 184

- Иглезнас (Iglesias) 71, 72
 Илегуинен 186
 Илюхин 48, 49, 120
 Итака (Itaka) 87
 Ито (Ito) 98, 114
Йоффе 136, 138
 Йохан (Johan), 27, 54, 170
Кабри (Sabri) 63, 126, 127, 129, 131, 133, 156, 161
 Казинс (Cousins) 125
 Кандзава (Kanzawa) 63
 Кантор (Kantor) 134
 Каплунник 55, 56, 81, 93
 Карапетян 184
 Карпенков 26, 27, 49
 Карпенгер (Carpenter) 52
 Каруп-Мюллер (Karup-Møller) 27, 88, 141, 142
 Като (Kato) 7, 55
 Кашпар 41, 144
 Келли (Kelly) 37, 151
 Кеннеди (Kennedy) 164
 Кейс (Keays) 135, 153, 181
 Кингстон (Kingston) 133
 Киров 185
 Киссин (Kissin) 173
 Китакадзе (Kitakaze) 58, 60, 88, 160, 162, 186, 187, 189
 Кифт (Kieft) 69, 137, 138, 172, 181, 182
 Кларк (Clark) 43, 59, 179
 Клейн (Klein) 199, 200
 Клемм (Klemm) 43
 Кляхин 194
 Коб (Kobe) 89, 90, 184
 Коваленкер 133, 156, 173, 183
 Кокман (Kosman) 109, 110
 Комба (Comba) 153
 Коннерт (Konner) 32
 Коробицин 155
 Корсини (Corsini) 168
 Костов 10, 12, 15, 16, 20, 47, 52, 81, 84, 124, 125, 193, 194, 200, 209
 Косяк 168
 Кото (Koto) 36, 63, 66, 67
 Котс (Coats) 152
 Кохацу (Kohatsu) 106
 Коэн (Cohen) 168
Крейг (Craig) 6, 7, 52, 154, 156, 162, 163, 192, 194
 Кречмар (Kretschmar) 142, 143
 Кридл (Criddle) 59
 Крутов 43, 139, 140, 200
 Кузьмина 182
 Куллеруд (Kullerud) 141, 142, 165
 Купчик (Kupčik) 24
 Курилова 27, 189
 Кутоглу (Kutoglu) 104
Лампрехт (Lamprecht) 144, 147
 Лапутина 143, 165
 Ларж (Large) 191
 Латтанци (Lattanzi) 92
 Лафлам (Laflamme) 126, 127, 129, 131, 133, 197
 Леви (Lévi) 198
 Леонард (Leonard) 55
 Лима-де-Фариа (Lima-de-Faria) 16
 Линд (Lind) 158
 Литаврина 88
 Лосева 170
 Льюис (Lewis) 127, 128
 Льюс (Luce) 127, 128, 155, 159
Магакьян 184
 Макаров 168
 Мак-Кинстри (McKinstry) 164
 Мак-Лин (MacLean) 133
 Маковицкий (Makovisky E.) 7, 15, 27, 84, 88—90, 106, 109, 141, 142, 158, 159, 178
 Маковицкий (Makovisky M.) 84, 178, 179
 Максимов 120
 Маллен (Mullen) 34, 98, 116, 117
 Малов 155, 173
 Мамм (Mumme) 84, 86, 88, 90, 191
 Маракушев 122
 Маркем (Markham) 180, 181
 Марумо (Marumo) 61, 99, 111
 Марчукова 155
 Матисен (Mathiesen) 150
 Маубах (Maubach) 148
 Махмудов 153
 Мацумото (Matsumoto) 117
 Маццетти (Mazzetti) 168
 Мейн (Main) 89, 90, 184
 Меллини (Mellini) 47
 Мерлино (Merlino) 47
 Мехерних (Mechernich) 148
 Мешанкина 132
 Мид (Mead) 55
 Минчева-Стефанова 47, 52, 120, 137, 145—147, 160, 164, 172
 Мисра (Misra) 137, 139, 148, 149
 Митенков 26, 27
 Михнева 8
 Мозгова 7, 57, 59, 77, 106, 109, 138, 139, 185, 186, 194, 197, 198, 200
 Моримото (Morimoto) 35—37, 43, 63, 66, 67, 157
 Мостер (Moster) 133

- Мох (Moh) 7, 144, 147, 165, 167, 171, 172, 174, 199, 200
 Мочалов 135
 Мур (Moore) 156
 Мураматы (Muramatsu) 26, 36, 153
 Мьюр (Muir) 150, 153
 Мынков 182

Нагл (Nagl) 109, 113
Найт (Knight) 160
Накадзава (Nakazawa) 37
Намбу (Nambu) 26, 36, 153
Наффилд (Nuffield) 108—110
Некрасов 176, 185, 197, 200
Ниггли (Niggli) 20
Никкел (Nickel) 40
Нисигути (Nishiguchi) 35, 36
Ницше (Nitsche) 55
Новацкий (Nowacki) 8, 14, 15, 23, 32, 34, 43, 71, 72, 81—84, 86—88, 90, 94, 95, 98—104, 107—109, 111, 113, 114, 116, 119
Новгородова 59
Ноулс (Knowles) 116, 198, 199, 203
Ньюберри (Newberry) 29

Оделл (Odell) 127, 128
Оен (Oen) 7, 69, 137, 138, 172, 174, 175, 181, 182
Озава (Ozawa) 80—82
Озерова 138, 139, 186, 195
Ойванен 186
Округин 137
Омаса (Ohmasa) 84, 98, 112
Органова 106
Орсель (Orcel) 207
Орсоев 185
Осадчий 54
Оствальд (Ostwald) 52, 154
Отто (Otto) 194
Оуэнс (Owens) 173, 182

Паар (Paar) 144, 195, 196
Падера 41, 144
Панова 8
Папунен (Papunen) 7, 130, 153
Паттрик (Patrick) 59
Паунова 8
Пенстон (Penstone) 152
Петерсон (Peterson) 119, 173, 197, 206
Петрова 81, 93
Петрук 182
Петрунина 120
Пиджян 184
Пико (Picot) 54, 170
Пикор (Peacor) 37
Пирсон (Pearson) 11, 12, 19, 57
Победимская 55, 69, 81, 93

Поваренных 7, 15, 208
Позднякова 193
Полинг (Pauling) 31, 40
Поплавко 155
Портейн (Portheine) 83, 94
Поттер (Potter) 167
Пунев 120
Пяккёнен 138, 139, 195

Раджамани (Rajamani) 46
Радтке (Radtke) 119, 206
Разин 132
Райли (Riley) 46, 47, 58
Раклидж (Ruklidge) 181
Ракчеев 92
Рамдор (Ramdohr) 7, 132, 150, 199, 209
Реженова 185
Реймер (Reimer) 129
Рёсслер (Rösler) 209
Рибар (Ribar) 94, 95, 119
Риббе (Ribbe) 6
Рипли (Ripley) 141, 150
Робинсон (Robinson) 42
Рогова 155
Роджерс (Rodgers) 89, 90, 184
Розебум (Roseboom) 45, 136, 137
Роланд (Roland) 95
Романенко 88
Романов 194
Росс (Ross) 12
Роулэнд (Rowland) 133
Рудашевский 7, 26, 27, 41, 46, 49, 136, 138, 139, 144
Рыжов 170
Рюльманн (Ruhlmann) 170
Рябкин 49
Рядчиков 176

Савостин 168
Саданага (Sadanaga) 14
Саланци (Salanci) 194, 196
Сахарова 160, 206
Сачдаев (Sachdaev) 176, 177
Сверженский (Sverjensky) 127, 128
Свешникова 92, 106, 112, 137, 203
Сидоров 46, 139
Сикадзано (Shikazano) 184
Сима (Shima) 58, 60, 88, 160, 161, 186, 187, 189
Скиннер (Skinner) 109, 127, 128, 155, 159
Скотт (Scott) 43, 114, 162, 163
Скоунакис (Scounakis) 152
Соботт (Sobott) 205, 206
Соколова 49, 155
Сошкина 137
Спридионов 69, 139

- Срикришнан (Srikrishnan) 86, 88, 95
 Стренс (Strens) 40
 Стэнли (Stanley) 44, 143, 144
 Стюарт (Stewart) 52, 126, 129, 133
 Сугаки (Sugaki) 58, 60, 88, 160—162,
 164, 165, 186, 187, 189
 Сунагава (Sunagawa) 7
 Сырицо 194
- Такаги (Takagi) 194
 Такеути (Takeuchi) 12, 14, 36, 79, 80,
 99, 112, 153
 Танелли (Tanelli) 79, 80
 Таркян (Tarkian) 128
 Тасиро (Tashiro) 162
 Таттл (Tuttle) 159
 Тацука (Tatsuka) 157
 Тейлор (Taylor) 150, 165, 180
 Терзиев (Terziev) 175, 182, 183
 Тишendorф (Tischendorf) 168, 169
 Токонами (Tokonami) 35, 36
 Торп (Thorpe) 188
 Тосселл (Tossell) 49
 Травис (Travis) 42
 Тронева 182
 Тулмин (Toulmin) 203
 Туфар (Tufar) 7, 157, 158, 165, 166,
 189—191
- У (Wu) 110**
 Уильямс (Williams) 127, 128, 141, 142,
 198
 Уолкер (Walker) 197
 Уоткинсон (Watkinson) 156
 Уоттс (Watts) 90
 Успенская 198
- Фарамазян 184**
 Фергусон (Ferguson) 21
 Фетер (Feather) 131, 141
 Фигейредо (Figueiredo) 16
 Филимонова 165
 Финаншин 88
 Флит (Fleet) 25, 44, 71, 73, 74, 137,
 139, 148, 149
 Фру (Frueh) 68
- Хадсон (Hudson) 42
 Халениус (Halenius) 155
 Хамид 69
 Хан (Hahn) 92
 Харада (Harada) 161
 Харкер (Harker) 21
 Харрис (Harris) 84, 129, 188, 206
 Хартман (Hartman) 21
 Хаяси (Hayashi) 162
 Хейган (Hagan) 127, 128
 Хельнер (Hellner) 13, 15, 114
 Хендрикс (Hendriks) 133, 134
- Хёкли (Häkli) 130
 Хёне (Höhne) 24
 Хёнинен (Hänninen) 130
 Хиггинс (Higgins) 156
 Хиллер (Hiller) 208
 Хода (Hoda) 188, 189, 200, 201
 Холдеман (Haldeman) 150
 Холл (Hall) 40, 52, 54, 70, 71, 152, 156
 Холлс (Halls) 179
 Хомяков 155
 Хориути (Horiuchi) 85
 Хофмейер (Hofmeyer) 133
 Хоффман (Hoffman) 133, 134
- Цепин 56, 59, 77, 155, 197
 Цонев (Tzonev) 175
- Чайлдс (Childs) 40, 70, 71**
 Чакалова 8
 Чанг (Chang) 176, 177, 188, 189, 192,
 193, 198—201, 203
 Чвилёва 69, 197
 Чевычелов 206
 Чен (Chen) 60, 84, 144, 195, 196, 203
 Чо (Cho) 106, 107
 Чубаров 88
- Шахнер-Корн (Schachner-Korn) 146,**
 148
 Шёфер (Schäfer) 55
 Шинманский (Szymanski) 40, 54, 55,
 60, 129
 Шипова 49
 Шишкин 26, 27, 46, 49, 139
 Шнеринг (Schnering) 32
 Шот (Schot) 26
 Штемпрок (Stemprok) 177
 Штрунц (Strunz) 7, 194, 209
 Штумпфль (Stumpfl) 128, 129, 179, 181
- Щибрик 198**
- Эванс (Evans) 32, 64, 65
 Эденхартер (Edenharter) 77, 78, 90, 96,
 107, 108, 109, 113
 Экстрём (Ekström) 155
 Эллис (Ellis) 127, 128
 Эль-Досуки (El-Dosuky) 133
 Энгел (Engel) 37, 96, 101, 102, 104,
 109, 113
 Эппелшеймер (Eppelscheimer) 177
 Эффенбергер (Effenberger) 32
- Ю (Yu) 135, 156**
 Юнгетюм (Ungethüm) 168
 Юэрс (Ewers) 181
- Яманака (Yamanaka) 55**
 Ямбор (Jambor) 197

УКАЗАТЕЛЬ ГЕОГРАФИЧЕСКИХ НАЗВАНИЙ

- Абитиб, зеленокаменный пояс 153
 Акагане, месторождение 153
 Акеси, месторождение 60
 Алтай, горы 193
 Алшар, месторождение 103
 Ани, месторождение 67
 Асио, месторождение 125, 171, 174
- Банска-Штьявница, месторождение 82, 125
 Бая-Сприе, месторождение 203
 Бая-Маре, месторождение 125
 Берч-Три, месторождение 138
 Бестобе, месторождение 198
 Бингем, месторождение 125
 Биннаталь, месторождение 113, 117
 Большое Медвежье озеро 204
 Бор, месторождение 160
 Боранья, месторождение 125
 Бруванн 150
 Бу-Аззер, месторождение 139, 140
 Бургавли, месторождение 177
 Бурдсето, месторождение 191
 Бухвальд 166
 Бушвельдский изверженный комплекс 125, 156
 Бьютт, месторождение 160
- Вальдбах, месторождение 166
 Виктория, озеро 202
 Витватерсранд, район 41, 141
 Виттхен 189
 Воз-Майн месторождение 152
 Воронежский кристаллический массив 154
 Восточное Забайкалье 160
 Восточные Родопы 77
 Восточный Узбекистан 59, 182
 Высокие Альпы, горы 198
 Высокогорск 187
- Гарц, горы 168, 169
 Гауганда, район 139
 Гетчелл, месторождение 60
 Гладхаммар месторождение 195
 Голдфилд, месторождение 59
 Гуанахуато, месторождение 182, 184
 Гуанси 55, 199
- Дайра, месторождение 162
 Дальнегорское месторождение 198
 Дальний Восток 69
 Дандоналд, месторождение 153
 Даниель, месторождение 189
 Дарасуинское месторождение 160
 Дачан, район 55, 199
 Дашкесан, месторождение 153
 Дель-Фригидо, долина 91
 Депутатское месторождение 177
 Джинму, месторождение 165
 Джозефин, месторождение 181
 Джуно, месторождение 191
 Дрикон, месторождение 128, 129
- Елшица 175
- Жа-Ру, месторождение 112
- Забайкалье 203
 Западная Австралия, штат 134, 135, 141, 152—154, 181
- Западная Словакия 200
 Западная Чехия 110
 Западные Балканы, горы 120, 145—147, 160, 164, 185
 Западный Бушвелд, 133
- Ивате, префектура 152
 Ивигтут, месторождение 89, 204
 Ивреа-Фербано 150
 Игдлунгуак 137
 Изремец 120
 Икуно, месторождение 184, 187
 Илимаусак 160
 Импала, месторождение 133
 Ингола, месторождение 187
 Инсиза, водопад 42
 Иoko-Довыренский массив 27
 Итабира, месторождение 42, 134
- Кавалерово, месторождение 88
 Казахстан 69
 Калгурли, месторождение 52, 154, 181
 Калифорния, штат 155
 Камаиси-Майн, месторождение 152
 Камбалда, месторождение 42, 134, 154
 Камберленд, графство 187
 Камоола-Риф 184
 Канова 141
 Капник, месторождение 203
 Карлин, месторождение 206
 Каталахти, месторождение 153
 Катанга 154
 Квебек, провинция 152, 188
 Кельбаджар, месторождение 153
 Кингсгейт 187
 Кипуши 171
 Кирувилка месторождение 55
 Китаками, горы 153
 Кнаппенкейше 157
 Кобальт, месторождение 115, 139, 179
 Койоте-Пик, месторождение 155
 Колорадо, штат 181
 Комори, месторождение 162
 Корнуолл, месторождение 125
 Коунрад 195
 Кочбулак 182
 Куньясес, месторождение 198
 Кураминский хребет 59
- Ла-Гальего 138
 Лак-де-Иль, комплекс 156
 Ленгенбах, месторождение 99, 113, 117
 Лонгсон 159
 Лос-Бланкос 172
 Лусон, остров 60
 Льяльягуа, месторождение 177
- Мадан 162
 Маданское месторождение 143
 Маджарово, месторождение 77
 Майданпек 160
 Макимайн, месторождение 37
 Мали-Руен 182
 Малый Кавказ, горы 152
 Мангани, месторождение 182
 Мангуалди 174, 175
 Манитоба, провинция 138, 173, 204
 Маттагами-Лейк 188
 Маунт-Кейт-Бетено 153
 Маунт-Колин, месторождение 52
 Маунт-Уиндара, месторождение 152
 Меершаум-Майн, месторождение 202

- Минас-Жерайс, штат 72, 134
 Миртеграбен, месторождение 189—191
 Монтана, штат 127, 134
 Мончегорское месторождение 41, 153, 185
 Мори, месторождение 198, 201
 Мурунский массив 155
 Мэдок 197
- Невада**, штат 59, 60, 198, 201, 204, 206
 Нижняя Австрия 164
 Ниписсинг, месторождение 115
 Ниппо, месторождение 152
 Нисиномаки, месторождение 24
 Нойер-Моргенштерн 120
 Норильск, месторождение 48, 132, 133, 153, 154, 156
 Нюгтрэсклиден 154
- Оберпринцау** 195, 196
 Озерный округ 143
 Октябрьское месторождение 41, 48, 155, 156, 165
 Олдричов 110
 Омайн, месторождение 162
 Омидани, месторождение 184
 Онвархт, месторождение 129
 Онтарио, провинция 115, 125, 131, 139, 149, 153, 156, 179, 185, 197
 Ордубад, месторождение 153
 Орпьер 198
 Оруро, месторождение 177, 201
 Оуткумпу 172
- Паулюс**, месторождение 194, 195
 Пезинок-Пернек, месторождение 200
 Пиндос, комплекс 152
 Пиркитас, месторождение 54
 Потгитерсрюс 132
 Потоси, месторождение 177
 Принценкогель, месторождение 189
 Принценкогель-Кальтенегг 158, 159
 Пропада, месторождение 191
 Прибрам, месторождение 203
 Пюи-де-Дом 168
- Радка** 175
 Раков-Дол, месторождение 145—147
 Рибново, месторождение 200
 Риверри, месторождение 203
 Родопские горы 143, 162, 182, 195, 200
 Рудные горы 170
 Рюстенбург, месторождение 133
- Садбери**, месторождение 41, 125, 131, 132, 134, 149, 152
 Саксония, область 120, 125, 170
 Салида, месторождение 181
 Северные Пеннины, горы 143
 Северные Территории 191
 Северный Кавказ 92
 Седмочисленцы 160, 164, 185
 Сейняйоки, месторождение 138, 139, 186
 Сельвактьери 154
 Сибирь 155
 Силверфилдс-Майн 179
 Скар-Крэг 143
 Скотия 154
 Спокойное, месторождение 195
 Странджа, горы 191
- Стиллуотер, комплекс 126, 127, 134
 Стратковна, месторождение 149, 152
 Суматра, остров 182
 Сьерра-де-Картахена 172
 Сычуань, месторождение 135
- Талнахское месторождение** 37, 48, 49, 132, 155, 156
 Танко 173, 204
 Тасмания, остров 149
 Тауэри, горы 144
 Тахов 110
 Темагами 185
 Терра-Проперти, месторождение 204
 Тилькероде 168, 169
 Тинботтом 143
 Тиндрам, провинция 59
 Тоскана 91
 Трайл-Харбор, месторождение 149
 Трансвааль, провинция 129, 132
 Траттенбах 164, 166
 Тырнауэз, месторождение 92
 Тянь-Шань, горы 173
- Узбекистан** 60
 Уиндарра, месторождение 47
 Урал, горы 170
 Ури 37
- Финеро**, комплекс 150
 Фрейберг, месторождение 125, 203
- Хибинский массив** 48
 Хитура, месторождение 41, 129, 130, 153
 Ховуаксинское месторождение 46, 138
 Хуачокольпа 197
 Хурки, месторождение 194
 Хьюго 173
- Центральная Болгария** 175
 Центральный Казахстан 198
 Цинкванд 144
 Цумеб, месторождение 171
 Цумо, месторождение 187
- Чаткало-Кураминская область** 173
 Челопеч, месторождение 175, 182, 183, 187
 Черны-Дол, месторождение 178, 179
 Чипровци 59
- Шамони**, месторождение 168
 Шеллефте, месторождение 198
 Шиниколобве, месторождение 154
 Шладминг 144
- Эге-Хая, месторождение 177
 Эль-Сальвадор, месторождение 160
 Эмпресс, месторождение 181
- Южная Гренландия** 137, 160
Южная Дакота, штат 173
- Якутия** 187, 203
 Яхимовское месторождение 41, 144

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию. <i>Перевод В. Б. Александрова</i>	5
Предисловие к английскому изданию. <i>Перевод В. Б. Александрова</i>	6
Введение. <i>Перевод В. Б. Александрова</i>	9
Кристаллохимия. <i>Перевод В. Б. Александрова</i>	11
Общие замечания	12
Предлагаемая систематика сульфидных структур	16
Сульфиды и родственные им минералы	21
Структуры сульфосолей	74
Фазовые равновесия и природные ассоциации. <i>Перевод А. Д. Генкина</i>	121
Общие замечания	121
Платино-палладиевые ассоциации	125
Никель-кобальт-железные ассоциации	136
Цинково-медно-железные ассоциации	156
Медно-оловянно-свинцовые ассоциации	172
Серебро-золотые ассоциации	177
Ассоциации сульфосолей	185
Систематика. <i>Перевод А. Д. Генкина</i>	207
Общие замечания	207
Существующие классификации	208
Предлагаемая классификация	209
Список литературы	238
Указатель минералов	262
Дополнение. Новые минералы	273
Именной указатель	274
Указатель географических названий	278

3р. 30к.

4118