

УДК 549.37

О GERMAНОКОЛУСИТЕ ИЗ КИПУШИ (КАТАНГА)

С.Н. Ненашева., Л.А. Паутов

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, sn@fmm.ru

Изучен образец борнита № 64332 из фондов Минералогического Музея им. Аю.Е.Ферсмана из месторождения Кипуши, в котором оказались мелкие овальные включения германоколусита в ассоциации с реньеритом, теннантитом, халькопиритом, сфалеритом. В его составе немного больше Zn и V и меньше As по сравнению с германоколуситом первооткрывателя. Предложена новая структурная формула для германоколусита, учитывающая характерный для сложных сульфидов германия изоморфизм $Zn^{2+} + Ge^{4+} \rightarrow As^{5+} + Cu^{+}$. Это первая находка германоколусита на месторождении Кипуши.

В статье 5 таблиц, список литературы из 7 названий.

Германоколусит утверждён как минеральный вид в 1992 г. (Спиридонов и др. 1992), но ещё раньше среди германитов выделялись «желтые германиты», в составе которых определяли значительное количество V и As и которые стали называть «ванадиевыми» или «ванадиево-мышьяковыми» германитами. Э.М.Спиридонов с соавторами (Спиридонов и др. 1992) показал, что те из «ванадиевых» или «ванадиево-мышьяковых» германитов, в формуле которых германий преобладает над мышьяком, являются германоколуситами. Авторы (Спиридонов и др. 1992) приводят 3 анализа германоколусита из месторождений Уруп (Россия), Цумёб (Намибия) и Челопеч (Болгария) (табл. 1, ан. 1–3). Ещё один близкий по составу к германоколуситу анализ германиевого сульфида из Урупа опубликован В.М.Качаловской с соавторами (Качаловская и др., 1975) и позднее повторен под названием «колусит-Ge» в работе Э.М.Спиридонова с соавторами (Спиридонов и др. 1986) (табл. 1, ан. 4). Содержание германия в нём превышает содержание мышьяка. Э.М.Спиридонов с соавторами (Спиридонов и др. 1992) предложили для германоколусита структурную формулу $Cu^{+}_{18+x}Cu^{2+}_4(Cu^{2+}, Fe, Zn)_{4-x}V^{3+}_2X^{4+}_6S_{32}$, где $X^{4+} = Ge^{4+}, (As, Sb^{5+} + As, Sb^{3+})$: 2, $Sn^{4+}, Mo^{4+}, Te^{4+}$.

При пересчете на эту формулу анализов германоколусита, приводимых в работе (Спиридонов и др. 1992), выяснилось, что два анализа из трёх не электронейтральны (баланс валентности 4,2 и 3,5%) (табл. 2, ан. 1 и 3). Электронейтральными считаются анализы, баланс валентности которых не превышает 3%. Если учесть характерный для сложных сульфидов германия изоморфизм $Ge^{4+} + Zn^{2+} \rightarrow As^{5+} + Cu^{+}$, то формулу первооткрывателей можно представить в виде

$Cu^{+}_{18+x}Cu^{2+}_4(Cu^{2+}, Fe, Zn)_{4-x}V^{3+}_2(Ge^{4+}, As^{5+}_x)_6S_{32}$ или $Cu^{+}_{18+x}Cu^{2+}_4Me^{2+}_{4-x}V^{3+}_2(Ge^{4+}, As^{5+}_x)_6S_{32}$, где $0 \leq x \leq 3$. При пересчете на эту формулу все анализы из работы (Спиридонов и др. 1992) оказываются электронейтральными (табл. 2), что свидетельствует в пользу формулы с учётом изоморфного замещения $Ge^{4+} + Zn^{2+} \rightarrow As^{5+} + Cu^{+}$.

Нами германоколусит обнаружен в образце № 64332, который записан в фонды Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана как борнит из месторождения Кипуши (Катанга). Германоколусит выделяется в виде овальных мелких зерен размером до 10–15 микрон, как правило в реньерите, который в свою очередь находится в борните в ассоциации с теннантитом, сфалеритом, халькопиритом. Германоколусит в отраженном свете розовато-сиреневый изотропный. Отражение ниже, чем у халькопирита, теннантита, выше, чем у борнита, сфалерита. Выделения такие мелкие, что невозможно провести их рентгенодиагностику.

Микрорентгеноспектральный анализ выполнен на микрозонде JXA – 50А фирмы JEOL с энергодисперсионным спектрометром TRACOR – Xr, при 20 kv и токе зонда $30 \cdot 10^{-9}$ А. Расчёт концентраций проводился с использованием ZAF – коррекции. Использовались следующие эталоны (аналитические линии): ZnS ($Zn_{K\alpha}$ и $S_{K\alpha}$), GaAs ($As_{K\alpha}$ и $Ga_{K\alpha}$), Cu_2FeSnS_4 ($Cu_{K\alpha}$, $Fe_{K\alpha}$, $Sn_{L\alpha}$, $S_{K\alpha}$), V и Ge – металлические ($V_{K\alpha}$, $Ge_{K\alpha}$, $Ge_{K\beta}$). Состав германоколусита из Кипуши представлен в таблицах 3, 4. Прослеживается чёткая положительная корреляция между медью и мышьяком, а также цинком и германием и отрицательная корреляция между германием и мышьяком. Все анализы, рассчитанные на основе формулы, учитывающей изоморфное замещение $Ge^{4+} + Zn^{2+} \rightarrow As^{5+} + Cu^{+}$, электронейтральны в пределах допустимых 3%.

Таблица 1. Микрорентгеноспектральные анализы германоколусита. (мас.% – верхняя строка и формульные коэффициенты – нижняя строка). Ан. № 1–3 по (Спиридонов и др., 1992), ан. № 4 – по (Качаловская и др., 1975)

| №. | Содержание элементов | | | | | | | | Σ | Me/S |
|----|----------------------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|-------|
| | Cu | Fe | Zn | Ge | As | Sb | V | S | | |
| 1 | 49.69 | 0.47 | 0.91 | 8.62 | 5.19 | 0.08 | 3.22 | 32.10 | 101.4 | 1.064 |
| | 24.96 | 0.27 | 0.44 | 3.79 | 2.21 | 0.02 | 2.02 | 31.96 | 66 | |
| 2 | 49.22 | 1.56 | 0.15 | 6.55 | 5.90 | 0.12 | 3.19 | 31.97 | 100.31 | 1.059 |
| | 24.91 | 0.90 | 0.07 | 2.90 | 2.53 | 0.03 | 2.01 | 32.06 | 65.99 | |
| 3 | 48.04 | 1.54 | 1.28 | 9.13 | 3.38 | 0.40 | 3.17 | 31.05 | 100.66 | 1.073 |
| | 24.50 | 0.89 | 0.63 | 4.08 | 1.46 | 0.11 | 2.02 | 31.39 | 65.99 | |
| 4 | 47.8 | 1.00 | 5.5 | 10.6 | 2.9 | | 3.1 | 32.0 | 102.9 | 1.102 |
| | 23.66 | 0.56 | 2.65 | 4.59 | 1.22 | | 1.91 | 31.40 | 65.99 | |

Примечание:

В том числе в ан. № 1 Sn 0.14% (0.04 ф.к.), W 0.03 (0.01), Mo 0.67 (0.22), Ag 0.13 (0.04), Bi 0.15 (0.02); в ан. № 2 Ga 0.35 (0.16), Sn 0.06 (0.02), W 0.06 (0.01), Mo 1.18 (0.39); в ан. № 3 Ga 0.17 (0.08), Sn 0.17 (0.08), Ag 0.09 (0.03), Se 1.08 (0.44). Ан. № 1 и 4 образцов из месторождения Уруп, № 2 – Цумёб, № 3 – Чехолеч.

Таблица 2. Пересчёт анализов германоколусита, приведенных в таблице 1

| № | Формулы, рассчитанные на основе формулы, предложенной Э.М.Спиридоновым с соавт. (Спиридонов и др., 1992) $Cu_{18}Cu_2(Cu^{2+}, Fe, Zn)_4V^{3+}_2X^{4+}_6S_{32}$ | Баланс валентности | |
|---|---|--------------------|-----|
| | | ±Δ | % |
| 1 | $(Cu^{+18.00}Ag^{+0.04})_{18.04}Cu_2(Cu^{2+}_{2.96}Fe^{2+}_{0.27}Zn_{0.44})_{3.67}(V^{3+}_{2.02}W^{4+}_{0.01}Mo^{3+}_{0.22})_{2.25}$ $[Ge^{4+}_{3.79}Sn^{4+}_{0.04}(As^{5+}_{2.21}Sb^{5+}_{0.02}Bi^{5+}_{0.02})_{2.23}]_{6.06}S_{31-96}$ | +2.79 | 4.2 |
| | $Cu_{18}Cu_2(Cu^{2+}_{2.91}Fe^{2+}_{0.90}Zn_{0.07})_{3.88}(V^{3+}_{2.01}W^{4+}_{0.01}Mo^{3+}_{0.39})_{2.41}$ $[Ge^{4+}_{2.90}Ga^{3+}_{0.16}Sn^{4+}_{0.02}(As^{5+}_{2.53}Sb^{5+}_{0.03})_{2.56}]_{5.64}S_{32-09}$ | -1.78 | 2.7 |
| 3 | $(Cu^{+18.00}Ag^{+0.03})_{18.3}Cu_2(Cu^{2+}_{2.50}Fe^{2+}_{0.89}Zn_{0.63})_{4.02}V^{3+}_{2.02}$ $[Ge^{4+}_{4.08}Ga^{3+}_{0.08}Sn^{4+}_{0.36}(As^{5+}_{1.46}Sb^{5+}_{0.11})_{1.57}]_{6.09}(S_{31-39}Se_{0-44})_{31.83}$ | +2.32 | 3.5 |
| | $Cu_{18}Cu_2(Cu^{2+}_{1.66}Fe^{2+}_{0.56}Zn_{2.65})_{4.87}V^{3+}_{1.91}$ $(Ge^{4+}_{4.59}As^{5+}_{1.22})_{5.81}S_{31-40}$ | +3.13 | 4.7 |
| 4 | $Cu_{18}Cu_2(Cu^{2+}_{1.66}Fe^{2+}_{0.47}Zn_{2.65})_{4.78}(V^{3+}_{1.91}Fe^{3+}_{0.09})_{4.78}$ $(Ge^{4+}_{4.59}As^{5+}_{1.22})_{5.81}S_{31-40}$ | +3.22 | 4.9 |
| | Формулы, рассчитанные на основе формулы $Cu_{18+x}Cu_2(Cu^{2+}_{4-x}Me^{2+}_{2-2x}V^{3+}_{2}Ge^{4+}_{6-x}As_6S_{32})$ | | |
| 1 | $(Cu^{+20.25}Ag^{+0.04})_{20.29}Cu_2(Cu^{2+}_{0.71}Fe^{2+}_{0.27}Zn_{0.44})_{1.42}(V^{3+}_{2.02}W^{4+}_{0.01}Mo^{3+}_{0.22})_{2.25}$ $[Ge^{4+}_{3.79}Sn^{4+}_{0.04}(As^{5+}_{2.21}Sb^{5+}_{0.02}Bi^{5+}_{0.02})_{2.23}]_{6.06}S_{31-96}$ | +0.53 | 0.8 |
| | $Cu_{20.56}Cu_2(Cu^{2+}_{0.35}Fe^{2+}_{0.90}Zn_{0.07})_{1.32}(V^{3+}_{2.01}W^{4+}_{0.01}Mo^{3+}_{0.39})_{2.41}$ $[Ge^{4+}_{2.90}Ga^{3+}_{0.16}Sn^{4+}_{0.02}(As^{5+}_{2.53}Sb^{5+}_{0.03})_{2.56}]_{5.64}S_{32-09}$ | -0.78 | 1.2 |
| 3 | $(Cu^{+19.57}Ag^{+0.03})_{19.6}Cu_2(Cu^{2+}_{0.93}Fe^{2+}_{0.89}Zn_{0.63})_{2.45}V^{3+}_{2.02}$ $[Ge^{4+}_{4.08}Ga^{3+}_{0.08}Sn^{4+}_{0.36}(As^{5+}_{1.46}Sb^{5+}_{0.11})_{1.57}]_{6.09}(S_{31-39}Se_{0-44})_{31.83}$ | +0.75 | 1.2 |
| | $Cu_{19.22}Cu_2(Cu^{2+}_{0.44}Fe^{2+}_{0.47}Zn_{2.65})_{3.56}(V^{3+}_{1.91}Fe^{3+}_{0.09})_{2.00}$ $(Ge^{4+}_{4.59}As^{5+}_{1.22})_{5.81}S_{31-40}$ | +2.0 | 3.1 |

Таблица 3. Микрорентгеноспектральные анализы германоколусита из месторождения Кипуши (обр. 64332) (мас.% – верхняя строка и формульные коэффициенты – нижняя строка)

| № п.п. | Содержание элементов | | | | | | | Σ | Me/S |
|--------|----------------------|------|------|------|------|------|-------|--------|-------|
| | Cu | Fe | Zn | Ge | As | V | S | | |
| 1 | 50.14 | 0.30 | 3.75 | 7.98 | 3.89 | 3.53 | 32.17 | 101.76 | 1.047 |
| | 24.96 | 0.17 | 1.82 | 3.48 | 1.64 | 2.19 | 31.74 | 66 | |
| 2 | 49.41 | 0.29 | 4.31 | 8.03 | 4.11 | 3.68 | 32.35 | 102.18 | 1.045 |
| | 24.49 | 0.16 | 2.08 | 3.48 | 1.73 | 2.28 | 31.78 | 66 | |
| 3 | 49.37 | 0.50 | 4.69 | 8.75 | 3.57 | 3.19 | 31.74 | 101.81 | 1.099 |
| | 24.68 | 0.28 | 2.28 | 3.82 | 1.52 | 1.98 | 31.44 | 66 | |
| 4 | 48.94 | 0.12 | 4.11 | 8.79 | 3.15 | 3.63 | 32.37 | 101.11 | 1.060 |
| | 24.45 | 0.07 | 2.00 | 3.84 | 1.34 | 2.26 | 32.04 | 66 | |
| 5 | 48.21 | 0.39 | 4.24 | 8.68 | 2.79 | 3.43 | 31.43 | 99.17 | 1.076 |
| | 24.61 | 0.22 | 2.10 | 3.88 | 1.21 | 2.18 | 31.79 | 65.99 | |
| 6 | 48.11 | 0.35 | 4.91 | 8.68 | 2.84 | 3.58 | 32.47 | 100.95 | 1.062 |
| | 24.03 | 0.20 | 2.38 | 3.80 | 1.20 | 2.23 | 32.15 | 65.99 | |
| 7 | 48.10 | 0.56 | 4.84 | 8.93 | 2.96 | 3.65 | 32.38 | 101.42 | 1.065 |
| | 23.96 | 0.32 | 2.34 | 3.89 | 1.25 | 2.27 | 31.96 | 65.99 | |
| 8 | 47.76 | 0.53 | 4.89 | 8.63 | 2.86 | 3.44 | 32.36 | 100.47 | 1.050 |
| | 23.97 | 0.30 | 2.38 | 3.79 | 1.22 | 2.15 | 32.18 | 65.99 | |
| 9 | 47.75 | 0.54 | 4.87 | 9.11 | 2.70 | 3.47 | 31.89 | 100.33 | 1.072 |
| | 24.08 | 0.31 | 2.39 | 4.02 | 1.16 | 2.18 | 31.86 | 66 | |
| 10 | 47.12 | 0.36 | 5.03 | 9.00 | 2.90 | 3.16 | 31.71 | 99.27 | 1.061 |
| | 24.01 | 0.21 | 2.49 | 4.05 | 1.25 | 2.00 | 32.02 | 66 | |

Таблица 4. Пересчёт анализов германоколусита из месторождения Кипуши

| № | Формулы, рассчитанные на основе формулы $Cu^{+18+3}Cu^{2+4}Me^{2+4-x}V^{3+2}Ge^{4+6-x}As_xS_{32}$ | Баланс валентности | |
|--|--|--------------------|-----|
| | | $\pm\Delta$ | % |
| 1 | $Cu^{+20.0}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.96}Zn_{1.82})_{2.78}(V^{3+1.83}Fe^{3+0.17})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.48} (As ⁵⁺ _{1.64} V ⁵⁺ _{0.36}) _{2.00}] _{5.48} S _{31.74} | 0.0 | 0.0 |
| 2 | $Cu^{+20.17}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.32}Zn_{2.08})_{2.40}(V^{3+1.84}Fe^{3+0.16})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.48} (As ⁵⁺ _{1.73} V ⁵⁺ _{0.44}) _{2.17}] _{5.65} S _{31.78} | +0.18 | 0.3 |
| 3 | $Cu^{+19.78}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.90}Zn_{2.28})_{3.18}(V^{3+1.72}Fe^{3+0.28})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.82} (As ⁵⁺ _{1.52} V ⁵⁺ _{0.26}) _{1.78}] _{5.60} S _{31.44} | +1.44 | 2.2 |
| 4 | $Cu^{+19.67}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.78}Zn_{2.00})_{2.78}(V^{3+1.93}Fe^{3+0.07})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.84} (As ⁵⁺ _{1.34} V ⁵⁺ _{0.33}) _{1.67}] _{5.51} S _{32.04} | -1.14 | 1.8 |
| 5 | $Cu^{+19.61}Cu^{2+4}(Cu^{2+1.00}Zn_{2.10})_{3.10}(V^{3+1.78}Fe^{3+0.22})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.88} (As ⁵⁺ _{1.21} V ⁵⁺ _{0.40}) _{1.61}] _{5.49} S _{31.79} | -0.2 | 0.3 |
| 6 | $Cu^{+19.63}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.40}Zn_{2.38})_{2.78}(V^{3+1.80}Fe^{3+0.20})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.80} (As ⁵⁺ _{1.20} V ⁵⁺ _{0.43}) _{1.63}] _{5.43} S _{32.15} | -1.76 | 2.7 |
| 7 | $Cu^{+19.84}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.12}Zn_{2.34})_{2.46}(V^{3+1.68}Fe^{3+0.32})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.89} (As ⁵⁺ _{1.25} V ⁵⁺ _{0.59}) _{1.84}] _{5.73} S _{31.96} | -0.4 | 0.6 |
| 8 | $Cu^{+19.67}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.30}Zn_{2.68})_{2.68}(V^{3+1.70}Fe^{3+0.30})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{3.79} (As ⁵⁺ _{1.22} V ⁵⁺ _{0.45}) _{1.67}] _{5.46} S _{32.18} | -1.82 | 2.8 |
| 9 | $Cu^{+19.63}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.43}Zn_{2.39})_{2.82}(V^{3+1.69}Fe^{3+0.32})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{4.02} (As ⁵⁺ _{1.16} V ⁵⁺ _{0.49}) _{1.65}] _{5.67} S _{31.86} | -0.1 | 0.2 |
| 10 | $Cu^{+19.46}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.55}Zn_{2.49})_{3.04}(V^{3+1.79}Fe^{3+0.21})_{2.00}$ [Ge ⁴⁺ _{4.02} (As ⁵⁺ _{1.25} V ⁵⁺ _{0.21}) _{1.46}] _{5.48} S _{32.02} | -1.12 | 1.7 |
| Формулы, рассчитанные на основе формулы, предложенной Э. М. Спиридоновым с соавт. (Спиридонов и др., 1992) $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+}, Fe, Zn)_4V^{3+2}X^{4+}_6S_{32}$ | | Баланс валентности | |
| | | $\pm\Delta$ | % |
| 1 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.96}Fe^{2+0.17}Zn_{1.82})_{4.95}V^{3+2.19}$ (Ge ⁴⁺ _{3.48} As ⁵⁺ _{1.64}) _{5.12} S _{31.74} | +1.11 | 1.7 |
| 2 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.14}Fe^{2+0.16}Zn_{2.04})_{4.34}V^{3+2.24}$ (Ge ⁴⁺ _{3.44} As ⁵⁺ _{1.70}) _{5.14} S _{32.28} | -0.9 | 1.4 |
| 3 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.68}Fe^{2+0.28}Zn_{2.28})_{5.24}V^{3+1.98}$ (Ge ⁴⁺ _{3.82} As ⁵⁺ _{1.52}) _{5.34} S _{31.44} | +2.42 | 3.7 |
| 4 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.45}Fe^{2+0.07}Zn_{2.00})_{4.52}V^{3+2.26}$ (Ge ⁴⁺ _{3.84} As ⁵⁺ _{1.34}) _{5.18} S _{32.04} | -0.2 | 0.3 |
| 5 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.22}Fe^{2+0.22}Zn_{2.10})_{4.93}V^{3+2.18}$ (Ge ⁴⁺ _{3.88} As ⁵⁺ _{1.21}) _{5.09} S _{31.79} | +0.39 | 0.6 |
| 6 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.03}Fe^{2+0.20}Zn_{2.38})_{4.61}V^{3+2.23}$ (Ge ⁴⁺ _{3.80} As ⁵⁺ _{1.20}) _{5.00} S _{32.15} | -1.19 | 1.8 |
| 7 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+1.96}Fe^{2+0.32}Zn_{2.34})_{4.62}V^{3+2.27}$ (Ge ⁴⁺ _{3.89} As ⁵⁺ _{1.25}) _{5.14} S _{31.96} | -0.06 | 0.2 |
| 8 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.97}Fe^{2+0.30}Zn_{2.38})_{4.65}V^{3+2.15}$ (Ge ⁴⁺ _{3.79} As ⁵⁺ _{1.22}) _{5.01} S _{32.18} | -1.35 | 2.0 |
| 9 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.08}Fe^{2+0.31}Zn_{2.39})_{4.78}V^{3+2.18}$ (Ge ⁴⁺ _{4.02} As ⁵⁺ _{1.16}) _{5.18} S _{31.86} | +0.98 | 1.5 |
| 10 | $Cu^{+18}Cu^{2+4}(Cu^{2+0.21}Fe^{2+0.21}Zn_{2.49})_{4.71}V^{3+2.00}$ (Ge ⁴⁺ _{4.02} As ⁵⁺ _{1.25}) _{5.27} S _{32.02} | -0.54 | 1.6 |

Таблица 5. Колебания содержаний основных элементов в мас.% в германоколусите из месторождения Кипуши (1) и из месторождений Уруп, Цумёб и Челопеч (2)

| Элемент | 1 | 2 |
|---------|---------------|---------------|
| Cu | 47.12 – 50.14 | 48.04 – 49.69 |
| Fe | 0.12 – 0.56 | 0.47 – 1.56 |
| Zn | 3.75 – 5.03 | 0.07 – 0.63 |
| Ge | 7.98 – 9.11 | 6.55 – 9.13 |
| As | 2.70 – 4.11 | 3.38 – 5.90 |
| V | 3.16 – 3.68 | 3.17 – 3.22 |
| S | 31.43 – 32.38 | 31.05 – 32.02 |

Из таблицы 5, где показаны колебания основных компонентов состава германоколусита, видно, что в анализах германоколусита из месторождения Кипуши больше цинка и меньше мышьяка, немного больше германия и меньше железа по сравнению с анализами германоколусита из месторождений Уруп, Цумёб и Челопеч. Средний из 10 анализов германоколусита из Кипуши не совсем отвечает структурной формуле, учитывающей изоморфизм $Ge^{4+} + Zn^{2+} \rightarrow As^{5+} + Cu^{+}$, $Cu^{+}_{19.75}Cu^{2+}_{4.0}(Cu^{2+}_{0.60}Zn_{2.22})_{2.82}(Fe^{3+}, V^{3+})_{2.0}[Ge^{4+}_{3.80}(As^{5+}_{1.35}V^{5+}_{0.40})_{1.75}]_{5.55}S_{31.90}$ или

$Cu^{+}_{19.8}Cu^{2+}_{4.0}(Cu^{2+}_{0.6}Zn_{2.2})_{2.8}(Fe^{3+}, V^{3+})_{2.0}[Ge^{4+}_{3.8}(As^{5+}_{1.4}V^{5+}_{0.4})_{1.8}]_{5.6}S_{32}$. Количество двухвалентных катионов больше, а сумма четырёхвалентных и пятивалентных меньше, чем необходимо по этой формуле, приблизительно на одну и ту же величину. Вероятно, часть двухвалентных катионов занимает позицию четырёхвалентных и пятивалентных, т.е. изоморфизм более сложный. Такое предположение основано на результатах исследования положения Fe в реньерите методом Мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что железо занимает три разных положения (Bernstein *et al.*, 1986). То же самое подтверждено при изучении структуры реньерита методом Ретвельда (Bernstein *et al.*, 1989). В этом случае структурная формула германоколусита будет

$Cu^{+}_{18+x}Cu^{2+}_{4}Me^{2+}_{4-x}Me^{3+}_{2}[Me^{4+}_{6-x-y}Me^{5+}_{x}Me^{2+}_{y}]_{6}S_{32}$, где $Me^{2+} - Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$;

$Me^{3+} - V^{3+}, Fe^{3+}$;

$Me^{4+} - Ge^{4+}, Sn^{4+}, Ga^{3+}$;

$Me^{5+} - As^{5+}, V^{5+}, Sb^{5+}, Bi^{5+}$;

при $0 \leq x \leq 3.0$ и $0 \leq y \leq 0.5$.

Анализ литературы показал, что до настоящего времени не опубликовано ни одного анализа ни германита, ни колусита из месторождения Кипуши. Германиевую минерализацию Кипуши изучали В.Вайен и Дж.Моро (Viaene *et al.*, 1968). Они из сульфидов, содержащих германий, обнаружили только бриартит и реньерит. Ни германит, ни колусит, содержащий германий, ими не отмечены. В работе Л.Р.Бернштейна о ренье-

рите (Bernstein, 1986) в таблице указывается германит на месторождении Кипуши, однако при описании минеральной ассоциации этого месторождения из сульфидов германия отмечен только реньерит. В геологическом справочнике по сидерофильным и халькофильным редким металлам, опубликованном в 1989 году (Геологический справочник, 1989), говорится, что в Кипуши есть только реньерит. Вероятно, наша находка германоколусита является первой для месторождения Кипуши.

Литература

- Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. Под ред. Н.П.Лавёрова. // 1989. М. Недра.
- Качаловская В.М., Осипов Б.С., Кукоев В.А., Козлова Е.В. Германий содержащие минералы из борнитовых руд месторождения Уруп. // ЗВМО, 1975, ч. 104, вып. 1, С. 94–97.
- Спиригонов Э.М., Качаловская В.М., Багалов А.С. Разновидности колусита, о ванадиевом и ванадиево-мышьяковом германите. // Вестник Московского Университета. 1986, сер.4, геология, № 3, С. 60–68.
- Спиригонов Э.М., Качаловская В.М., Ковачев В.В., Крапива Л.Я. Германоколусит $Cu_{26}V_2(Ge,As)_6S_{32}$ – новый минерал. // Вестник Московского Университета. 1992, сер. 4, геология, № 6, С. 50–54.
- Bernstein L.R. Renierite, $Cu_{10}ZnGe_2Fe_4S_{16}$ – $Cu_{11}GeAsFe_4S_{16}$ a coupled solid solution series. // Amer. Mineral., 1986, vol. 71, p. 210–221.
- Bernstein L.R., Reichel D.G., Merlino S. Renierite crystal structure from Rietveld analysis of powder neutron – diffraction data. // Amer. Mineral., 1989, vol. 74, p. 1177–1181.
- Viaene W., Morean J. Contribution a l'etude de la germanite, de la renierite et de la briartite. // Ann. De la Societe Geologique de Belgique. 1968, n. 91, p. 127–143.