

- АН СССР. Т. 1. 1960. 618 с.; Т. 2, вып. 2. 1965. 342 с.; Т. 2, вып. 3. 1967. 676 с.; Т. 3, вып. 2. 1972. 884 с.
24. Мейсон Б. Метеориты. М.: Мир, 1965. 306 с.
 25. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 424 с.
 26. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 520 с.
 27. Поваренных А.С. Современная кристаллохимическая классификация силикатов // Геол. журн. 1977. Т. 37, вып. 5. С. 45–69.
 28. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
 29. Пушаровский Д.Ю., Литвин Б.Н. Кристаллохимия германо-германатов // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1981. № 1. С. 17–23.
 30. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 206 с.
 31. Справочник химика. Л.; М.: Госхимиздат. 1964. Т. 3. 1006 с.
 32. Фрондель Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 334 с.
 33. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
 34. Amphiboles and other hydrous pyriboles — mineralogy / Ed. D.R. Veblen. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer., 1981. 372 p. (Rev. Mineral.; Vol. 9A).
 35. Carrok J.P. Vue d'ensemble sur la rhéologie des magmas silicates naturels // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1969. Vol. 92, N 2. P. 435–446.
 36. Feldspar mineralogy / Ed. P.H. Ribble. 2nd ed. Wash. (D.C.): Soc. Amer., 1983. 362 p. (Rev. Mineral.; Vol. 2).
 37. Kostov I. Crystal chemistry and classification of silicate minerals // Геохимия, минералогия и петрология. София, БАН. 1975. Т. 1. С. 58–75.
 38. Mesen O., Virgo D., Scarfe C. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts a Raman spectroscopic study // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 7/8. P. 680–710.
 39. Povarennykh A.S. Crystal chemical classification of minerals: In 2 vol. N.Y.; L.: Plenum press, 1972. Vol. 1. 458 p.; Vol. 2. 458–766 p.
 40. Pyroxenes / Ed. C.T. Prewitt. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer., 1982. 526 p. (Rev. Mineral.; Vol. 7).
 41. Ramdohr P. The opaque minerals in stony meteorites. Berlin: Akad.-Verl., 1973. 246 p.
 42. Stepanov V.I. On sodering of mineral nomenclature // 13th Ses. IMA, Varna, 1982; Abstr. Solfia, 1982. P. 83–85.
 43. Strunz H. Mineralogische Tabellen/Geest, K. -G. Portig. Leipzig: Akad.-Verl., 1978. 622 S.

УДК 549.371:549.9

А.А. ГОДОВИКОВ, С.Н. НЕНАШЕВА, Т.А. КАЛИНИНА

ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА¹

ВВЕДЕНИЕ

До середины 40-х годов существовало представление, что в природе существует лишь один сложный сульфид Cu, Fe и Sn-станнин, состав которого из-за изоморфных примесей и микровключений других минералов может изменяться в широких пределах. Детальное исследование станнинов из разных месторождений в отраженном свете привело П. Рамдора [30] к выводу о том, что наряду со станнином существуют и другие минералы, по своим свойствам близкие к станнину, которые он условно выделил как станнин I, станнин II, станнин III и станнин IV. Эти сведения о станнинах были повторены П. Рамдором в его сводке по рудным минералам [31] и в таком же виде вошли в вышедший в 1960 г. первый том справочника "Минералы" [11].

¹Исследование месс-бауэровского спектра Sn в рассматриваемых минералах [38] показало присутствие в них $[SnS_4]$ -тетраэдров, на основании чего ряд исследователей [9, 10] называют их сульфостаннатами, т.е. относят к тиосолям. Однако эти же исследования показали, что и Fe в этих минералах имеет тетраэдрическую координацию, характеризуясь, так же как и Cu, ковалентной связью с S. Таким образом, они являются промежуточным звеном между сложными сульфидами и тиосолями (тиостаннатами или сульфостаннатами), хотя по межатомным расстояниям, типу химической связи и структуры скорее должны причисляться к сложным сульфидам, чем к тиостаннатам.

Новые данные по рассматриваемым минералам удалось получить лишь после появления современных локальных методов исследования минералов, развития методов спектроскопии, в том числе ЯМР и мёсс-бауэровской. Это привело к обнаружению большого числа новых сложных Sn-содержащих сульфидов, общее число которых достигло в настоящее время 33 (см. таблицу). Одновременно возникла и некоторая путаница в номенклатуре. Поэтому представляется целесообразным остановиться прежде всего на истории открытия отдельных из рассматриваемых минералов, их номенклатуре.

Наиболее сложной оказалась, пожалуй, история дальнейшего изучения выделенного П. Рамдором станнина I. По данным П. Рамдора, это минерал коричнево-розового цвета с отчетливым двуотражением и сильной анизотропией, имеющий структуру вюрцитита и встречающийся в основном в виде тонких пленок между станнином и халькопиритом. Автор назвал его в дальнейшем [31] гексастаннином и предположил, что его состав отвечает формуле Cu_3FeSnS_6 , т.е. отличается от станнина относительно более высокой ролью S. По оптическим характеристикам он близок к "оранжевому борниту". Гексастаннин всеми исследователями принимался в качестве самостоятельного минерала до 1965 г., а некоторые минералоги придерживаются этой точки зрения практически до сих пор [12, 31].

В 1965 г. Н. Маркхам и Л. Лоуренс [27] в рудах Австралии обнаружили новый минерал, по оптическим свойствам отвечающий гексастаннину, с составом $Cu_7Fe_2SnS_{10}$, т.е. с отношением M:S, равным 1, как и у станнина. Этот минерал авторами был назван моусонитом. Встречается он в ассоциации с халькопиритом, борнитом, гексастаннином состава $Cu_{4,5}(Fe, Zn)_2SnS_7$. Более поздними исследованиями [26, 33, 35] для моусонита была установлена формула $Cu_6Fe_2SnS_8$, которая и принимается в настоящее время.

Почти в то же время в рудах Боливии и Перу Г. Шпрингером [33] наряду с гексастаннином и моусонитом в ассоциации с ними и с халькопиритом, станнином, кестеритом был обнаружен близкий по оптическим свойствам к гексастаннину родостаннин, имеющий состав $Cu_2FeSn_3S_8$. Автор указал для родостаннина гексагональную симметрию. Изучая синтетические кристаллы родостаннина, Н. Ванг [37] установил для него тетрагональную структуру с параметрами $a = 7,29$, $c = 10,31 \text{ \AA}$, ф.гр. $I4_1/a$.

Минерал, подобный по оптическим свойствам, рентгенограмме и условиям выделения гексастаннину П. Рамдора [31], установлен в 1969 г. в рудах ряда ксенотермальных месторождений Японии [23]. Его назвали станноидитом. Состав станноидита отвечает формуле $Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_8$ или $Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_7$. Но реальная идентичность станноидита и гексастаннина не была окончательно установлена из-за неопределенности химического состава и структурных параметров гексастаннина.

Более поздние исследования станноидита [25] показали, что состав его отличается от формулы, предложенной А. Като, и соответствует $Cu_8Fe_3Sn_2S_{12}$. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии. Последняя формула является в настоящее время общепризнанной. Таким образом, более глубокое исследование на современном уровне руд, подобных тем, в которых П. Рамдор впервые наблюдал станнин I или гексастаннин, позволило установить три новых минерала: моусонит, родостаннин и станноидит.

Станнин II П. Рамдора — изотропный минерал, по составу такой же, как станнин. Считается, что это высокотемпературная модификация станнина, получившая название "изостаннин".

Станнины III и IV П. Рамдор наблюдал в рудах Боливии и Аргентины в парагенезисе с тиосолями серебра. В 1968 и 1982 гг. в рудах Боливии и рудника Пиркитас в Аргентине были обнаружены новые минералы — окартит Ag_2FeSnS_4 [17] и пиркитасит Ag_2ZnSnS_4 [21], отвечающие по составу станнину и кестериту, в которых медь замещена на серебро.

Природный станнин обычно содержит много примесей. Среди них: Zn (до 11%), In (до 2,1%), Cd (до 1,5%), Ge, Ag, Sb, Pb, Hg, Mn, Mo, W, Se. Эти примеси обусловле-

Химико-структурная систематика сложных сульфидов олова¹

№ п/п	Группа (ΣM на 4S)	Подгруппа M-2Cu(Ag)	Минерал	Федоровская группа	$\bar{\gamma}$ орбит на 4 атома S	\bar{Z}	Кристаллохимическая формула	Формула, приведенная к 4 атомам серы
		Sn + Ge						
1	Родостаннина (3)	Родостаннина	Родостаннина	$I4_1a$	66,3	39,0	$Cu_6^+Fe_2^{2+}Sn_8^{4+}S_{16}$	$(Cu^+Fe_{0,5}^{2+}Sn_{0,5}^{4+})_2Sn^{4+}S_4$
2		(0:1)	Синтетическое соединение		62,8	45,0	$Ag_4^+Fe_2^{2+}Sn_8^{4+}S_{16}$	$(Ag^+Fe_{0,5}^{2+}Sn_{0,5}^{4+})_2Sn^{4+}S_4$
3	Сфалерита-халькопирита (4)	Сфалерита-халькопирита (2:0)	Сфалерит	$F\bar{4}3m$	61,3	30,0	Zn_4S_4	Zn_4S_4
4			Халькопирит	$I42d$	55,6	27,5	$Cu_4Fe_4S_8$	$Cu_2Fe_2S_4$
5			Илаит		62,4	28,5	$Cu^+Cu_2^+Fe^{3+}S_6$	$Cu_{0,5}^+Cu_{2,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}S_{0,5}S_4$
6	Станнина (4)	Минерала V (1,25:0,75)	Минерал V	$P4_12m$	68,7	32,3	$Cu_1^+Cu_4^{2+}Fe_2^+Fe_4^{3+}Sn_6^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Fe_{0,5}^+Fe_{0,5}^{3+}S_{0,2}^{4+}S_{0,7}^{4+}S_4$
7	Станнина (1:1)		Изостаннин	$I43m$	48,8	33,5	$Cu_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$	$Cu_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$
8			Станнин	$I42m$	48,8	33,5	$Cu_2^+Fe_2^{2+}Sn^{4+}S_8$	$Cu_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$
9			Окартит	$I42m$	43,5	43,5	$Ag_4^+Fe_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Ag_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$
10			Курамит синтет	$I42m$	54,2	34,2	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cu^{2+}SnS_4$
11	Кестерита (1:1)		Курамит	$I42m$	52,0	34,1	$Cu_4^+(Cu_{1/3}Fe_{1/3}Zn_{1/3})_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+(Cu_{1/3}Fe_{1/3}Zn_{1/3})^{2+}Sn^{4+}S_4$
12			Кестерит	$I42m, 14$	53,0	34,5	$Cu_4^+Zn_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Zn^{2+}Sn^{4+}S_4$
13			Пиркитасит	$I42m, 14$	47,7	44,5	$Ag_4^+Zn_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Ag_2^+Zn^{2+}Sn^{4+}S_4$
14			Великит	$I42m$	45,5	47,0	$Cu_2^+Hg^{2+}Sn^{4+}S_4$	$Cu_2^+Hg^{2+}Sn^{4+}S_4$
15			Чернит	$I42m$	46,0	39,0	$Cu_2^+Cd_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cd^{2+}Sn^{4+}S_4$
16			Се-чернит	$I42m$	46,0	39,0	$Cu_2^+Cd_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cd^{2+}Sn^{4+}S_4$
17			Синтетическое соединение	$I42m$	47,8	33,2	$Cu_2^+Mn_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Mn^{2+}Sn^{4+}S_4$
18			Минерал IV		51,5	33,9	$Cu_1^+Cu_4^{2+}Fe_2^{2+}Sn_8^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Fe_{0,5}^+Fe_{0,5}^{2+}Sn^{4+}S_4$
19	Виньсенита (1:1)		Виньсенит	$P4_12m$	58,4	30,9	$Cu_1^+Cu_4^{2+}Fe_3^{3+}Sn_4^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu_{0,5}^{2+}Fe^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
20			Сакураит		54,3	33,9	$Cu_2^+Zn_{0,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}In_{0,5}^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$	$Cu_2^+Zn_{0,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}In_{0,5}^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
21	Хемусита-киддкрита (1:1)		Хемусит	$I43m$	53,4	33,2	$Cu_1^+Cu_6^{2+}(Mo_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+})_8^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu^{2+}Mo_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
22			Киддкрита	$I43m$	50,9	58,0	$Cu_1^+Cu_6^{2+}(W_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+})_8^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu^{2+}W_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$

23	Германита (1:1)	Реньярит синтетический	$I\bar{4}2m$	67,3	29,0	$Cu_2^+Fe^{2+}Ge^{4+}S_4$	$Cu_2^+Fe^{2+}Ge^{4+}S_4$	
24		Бриартит		72,9	29,5	$Cu_4^+Fe^{2+}Zn^{2+}Ge_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Fe_0,5^{2+}Zn_0,5^{2+}GeS_4$	
25		Германит		72,6	29,8	$Cu_2^+Cu^{2+}Ge^{4+}S_4$	$Cu_2^+Cu^{2+}Ge^{4+}S_4$	
26	Мохита (0,66:1,33)	Мохит		50,2	28,7	$Cu_2^+Sn_1^{4+}S_3$	$Cu_2^+Cu_0,6^{2+}Sn_{1,3}^{4+}S_4$	
27	Талнахита—вольфсонита (2,25:0) (4,25)	Талнахит	$I43m$	51,6	29,2	$Cu_2^+(Fe, Ni)_{1,6}S_{3,2}$	$Cu_{2,2}^+(Fe, Ni)_{0,2}^{2+}(Fe, Ni)_{0,7}^{3+}S_4$	
28	Минерала II (3:1)	Минерал II	$P42_1m$	50,7	30,8	$Cu_1^+Cu^{2+}Fe_4^{3+}Sn_2^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+Cu_{2,5}^{2+}Fe_{3,5}^{3+}Sn_{1,5}^{4+}S_4$	
29	Вольфсонита (2:0)	Вольфсонит А		48,9	32,0	$Cu_0^+Cu_3^+Fe^{2+}Fe_3^{3+}Sn_7^{4+}(As, Sb, Sn)_2S_4$	$Cu_{2,5}^+Cu_{0,2}^{2+}Fe_{0,0}^{3+}Fe_{0,6}^{3+}Sn_{0,5}^{4+}(As, Sb, Sn)_{0,17}S_4$	
30		Вольфсонит	$P42_1m$	49,1	32,2	$Cu_0^+Cu^{2+}Fe^{2+}Fe_3^{3+}Sn_4^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+Cu_{0,2}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}Fe_{0,6}^{3+}Sn_{0,7}^{4+}S_4$	
31		Минерал IIIA	$P42_1m$	46,3	35,7	$Cu_0^+Cu^{2+}(Fe, Zn)^{2+}Fe^{3+}Sn_3^{4+}(As, Sb)^{3+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+Cu_{0,2}^{2+}(Fe, Zn)_{0,2}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}Fe_{0,2}^{3+}(As, Sb)_{0,2}^{3+}Sn_{0,7}^{4+}S_4$	
32		Некрасовит	$P42_1m$	47,5	33,6	$Cu_1^+Cu^{2+}Fe_2^{3+}Sn_4^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+Cu_{0,2}^{2+}Fe_{0,8}^{3+}Sn^{4+}S_4$	
32a		Некрасовит (1,25:1)						
		Некрасовит	$P\bar{4}3m$	50,6	32,0	$Cu_0^+Cu_3^+V^{4+}Sn_3^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+Cu_{0,7}^{2+}V_{0,2}^{4+}Sn_{0,7}^{4+}S_4$	
33	Станноидита (4,33)	Гипотетический (2,33:0)	Гипотетический	49,8	27,6	$Cu_{2,1}^+Fe_3^{3+}Fe_{1,3}^{3+}S_3$	$Cu_{2,3}^+Fe_{0,3}^{3+}Fe_{1,6}^{3+}S_4$	
34		Станноидита	Ромбическая	47,5	31,5	$Cu_2^+Fe_3^{3+}Fe_3^{3+}Sn_6^{4+}S_{36}$	$Cu_{2,6}^+Fe_{0,3}^{3+}Fe_{0,6}^{3+}Sn^{4+}S_4$	
35		Купростанноидит (2,52:1)		48,8	31,7	$Cu_2^+Cu_2^+Fe_6^{3+}Sn_6^{4+}S_{36}$	$Cu_{2,6}^+Cu_{0,3}^{2+}Fe_{0,6}^{3+}Sn_{0,6}^{4+}S_4$	
36	Минерала VII (4,44)	Минерала VII (2,66:1)	Ромбическая	46,2	31,4	$Cu_2^+Fe_3^{3+}Fe_3^{3+}Sn_6^{4+}S_{36}$	$Cu_{2,8}^+Fe_{0,2}^{3+}Fe_{0,6}^{3+}Sn_{0,8}^{4+}S_4$	
37	Моусонита (4,5)	Мойхукита (2,5:0)	Мойхукит	$P42m$	46,4	27,5	$Cu_5^+Fe_9S_{16}$	$Cu_{2,2}^+Fe^{2+}Fe_{1,2}^{3+}S_4$
38		Хейкокит	P	45,0	27,3	$Cu_4^+Fe_6S_9$	$Cu_2^+Fe_{1,5}^{2+}Fe_{3,0}^{3+}S_4$	
39		Моусонита (4:1)	$P42m$	47,0	30,7	$Cu_4^+Fe_3^{3+}Sn^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cu^+Fe^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$	
40		Минерал IA		38,6	31,0	$Cu_1^+Fe_3^{3+}(Sb, As)^{3+}(Sn, Sb, As)_2S_{16}$	$Cu_3^+Fe_{0,7}^{3+}(Sb, As)_{0,2}^{3+}(Sn, Sb, As)_{0,9}^{4+}S_4$	
41		Минерала I (2,33:1)	$P4m2$	45,5	32,0	$Cu_3^+Fe_{0,6}^{2+}Fe^{3+}Sn_{1,5}^{4+}S_8$	$Cu_3^+Fe_{0,3}^{2+}Fe_{0,3}^{3+}Sn_{0,7}^{4+}S_4$	
42	Чаткалита (1,5:1)	Чаткалит	$P4m2$	44,0	33,3	$Cu_4^+Fe^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_3^+Fe_{0,5}^{2+}Sn^{4+}S_4$	

Примечание. Для полноты картины наряду со сложными сульфидами Sn в таблицу включены родоначальные минералы отдельных групп (талнахит и т.п.) и группа сфалерита—халькопирита.

ны как изоморфными замещениями [13, 34], так и механическими примесями самостоятельных минералов чаще всего со структурой станнина, открытых в 70–80-е годы. Так, в месторождении Кестер был установлен кестерит с составом $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Однако только в 1978 г. работой С.Р. Холла с соавт. [19] была доказана его самостоятельность.

Индий устанавливался в станнинах ряда месторождений Канады [14], Японии. В 1968 г. А. Като [22] был открыт новый минерал — сакураит, имеющий состав, близкий к составу станнина. В сакураите половина олова замещена на индий.

Было установлено также, что примеси кадмия и германия часто обусловлены присутствием редких минералов со структурой станнина — черниита $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, синтезированного В. Шафером и Р. Нидше в 1974 г. [32] и позднее обнаруженного в месторождениях Канады [24], и бриартита $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$, найденного впервые в африканских месторождениях [18].

Чрезвычайно интересны находки минерала состава $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, имеющего структуру станнина. Впервые он был синтезирован Г. Мо с соавт. в 1962 г. [28], а позже был обнаружен в месторождениях Китая и Японии [29]. Структуру станнина имеет великит $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ [4].

В 1971 г. в рудах Болгарии (месторождение Челопеч), а позднее в месторождении Кочбулак (Восточный Узбекистан) был установлен новый минерал хемусит с составом $\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$ [36], а в 1984 г. в Канаде обнаружен его вольфрамовый аналог — киддкрикит Cu_8SnWS_8 [20].

Количество минералов, близких к станнину по составу и условиям образования, значительно увеличилось после исследования руд месторождений Средней Азии, где В.А. Коваленкер с соавт. установили несколько новых минералов. Среди них: чаткалит, вольфсонит, курамит и ряд недостаточно полно исследованных минералов, не утвержденных пока в качестве новых Международной минералогической ассоциацией [5–9].

Впервые наиболее полную систематику сложных сульфидов, содержащих Sn, учитывая состав и свойства 22 минералов, дали В.А. Коваленкер с соавт. [9]. В ее основу были положены, с одной стороны, отношения $(M + \text{ПМ}) : S$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}$ и др., $\text{ПМ} = \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$, к ним же причислялись W, Mo), с другой — структурные данные (сингония, ф. гр., параметры ячейки). Это позволило объединить минералы в группы (по $(M + \text{ПМ}) : S$) и ряды (по ф. гр.), располагая их в рядах по мере изменения состава, например замены в ряде станнина Fe^{2+} на $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})$ в курамите, Zn в кестерите, Hg в великите и Cd в черниите.

Такая систематика несомненно является существенным шагом вперед в понимании взаимосвязей, особенностей состава и структуры рассматриваемых минералов. В то же время она не может быть принята безоговорочно, так как, с одной стороны, она не опирается на единый строгий подход, позволяющий определить положение рассматриваемых минералов среди остальных, близких к ним по составу и условиям образования, не давая трактовки преимущественности и значения такого признака, как $(M + \text{ПМ}) : S$, с другой — авторы при ее применении оказались недостаточно последовательными. Так, например, в группу станнина они объединяют минералы двух рядов станнина и хемусита с $(M + \text{ПМ}) : S = 1$, тогда как в группу моусонита — ряды виньсенита — $(M + \text{ПМ}) : S = 1$, вольфсонита — $(M + \text{ПМ}) : S = 1,062$ и моусонита — $(M + \text{ПМ}) : S = 1,125$, которые, скорее всего, следовало бы выделить, опираясь на предложенный критерий, в самостоятельные группы. То же относится и к группе станноидита, включающей ряд станноидита с $(M + \text{ПМ}) : S = 1,083$ и минерала VII с $(M + \text{ПМ}) : S = 1,11$. В то же время в самостоятельную выделена группа мохита с $(M + \text{ПМ}) : S = 1$, попадающая по неясным причинам между рядами моусонита и станноидита, имеющими отношение $(M + \text{ПМ})$ к сере, равными соответственно 1,125 и 1,083. Недостатком этой систематики является исключение из рассмотрения других простых (ZnS) и сложных (халькопирит, талнахит, мойхукит) сульфидов, близких по составу и структуре к рассмотренным.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ СИСТЕМАТИКИ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И БЛИЗКИХ К НИМ МИНЕРАЛОВ

Общее представление о взаимосвязи состава и структуры рассматриваемых минералов, позволяющее наметить основы их систематики, можно получить, опираясь на такие фундаментальные свойства элементов, выступающих в них в виде катионов, как их силовая характеристика (СХ) — $\bar{\gamma}_{орб^{n+}} = I_n/r_{орб^{n+}}$ [3] и атомный номер Z , в зависимости от которых обычно прослеживаются закономерности изменения структуры соединений [1–3]. При этом вместо обычных величин разности СХ и ΣZ в рассматриваемом случае удобно использовать средние величины — $\bar{\gamma}_{орб^{n+}}$ и \bar{Z} .

В этом случае на графике $\bar{Z} - \bar{\gamma}_{орб^{n+}}$ (рис. 1) четко выделяются семь полей: *I* — родостаннина, *II* — сфалерита (халькопирита), *III* — станнина, *IV* — германита (бриарти-та), *V* — талнахита, *VI* — станноидита, *VIII* — мойхукита, причем минералы, попадающие в поля *II–IV*, обладают одинаковой величиной $M : S$, равной 1, тогда как для минералов полей *V–VII* она выше, а для поля *I* — ниже 1.

Таким образом, основным признаком в выделении отдельных групп среди рассматриваемых минералов следует положить, как это делали В.А. Коваленкер с соавт. [9], отношение $M : S$, используя его строго последовательно, включая в рассмотрение сфалерит и сложные сульфиды, не содержащие олова, прежде всего халькопирит, мойхукит, хейкокит, талнахит, у которых $M : S \geq 1$ и которые являются родоначальными видами выделенных групп.

Сказанное подтверждается особенностями их кристаллических структур. Так, минералы группы станнина имеют структуры, производные от структур сфалерита–халькопирита. Для этих структур при трактовке их с позиций плотнейшей упаковки атомов S характерно заполнение катионами всех тетраэдрических пустот одной ориентации (рис. 2, *a*), причем в кубическом $H\text{-CuFeS}_2$ тетраэдрические позиции заполнены атомами Cu и Fe статистически, а в $L\text{-CuFeS}_2$ — упорядоченно. Если структура халькопирита является производной от структуры сфалерита, то структура станнина — производной от структуры халькопирита: $2\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

В следующей группе минералов с $\Sigma M = 4,25$ в качестве родоначального выступает талнахит $\text{Cu}_{18}(\text{Fe}, \text{Zn})_1\text{S}_{32}$ [15], в структуре которого атомами меди заполнены два тетраэдра обратной ориентации на элементарную ячейку [1]. Структуры остальных минералов этой группы пока не расшифрованы, но, учитывая сказанное, представляется, что весьма вероятно их близость к структуре талнахита.

В начале группы с $\Sigma M = 4,33$ находится гипотетическое соединение $\text{Cu}_{21}^+\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_1^{3+}\text{S}_{36}$, попытки синтеза которого в настоящее время предпринимаются.

В группу с $\Sigma M = 4,44$ попадает лишь минерал VII. Родоначальниками группы с $\Sigma M = 4,5$ можно рассматривать мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокит $\text{Cu}_8\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ [16], причем в структуре мойхукита (рис. 2, *б, в*) "избыточные" атомы Fe оказываются также в тетраэдрах обратной ориентации, что, возможно, типично и для структур других минералов этой группы.

С характером структуры станнина связаны, с одной стороны, особенности полиморфизма минералов этой группы (переход от низкотемпературных тетрагональных к высокотемпературным кубическим модификациям), с другой — то, что во всех них половина заполненных тетраэдров содержит атомы Cu(Ag), тогда как другая их половина отличается тем, что заполняется различными атомами, причем половина их чаще всего заполнена только атомами Sn(Ge) и лишь в сакураите это Sn + In, а в хемусите и киддкрите это Sn + Mo и Sn + W соответственно. Вторая же их половина (т.е. 1/4 всех тетраэдрических пустот) оказывается наиболее непостоянной по своему заполнению. Здесь могут быть Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} как в целочисленных, так и в переменных соотношениях.

Все сказанное относится к минералам с отношением $M : S = 1$ (или 4 : 4), занимающим поля *II–IV* на рис. 1. При увеличении отношения $M : S$ и сохранении тетраэдрической координации катионов последние должны начинать заполнять вторую систему

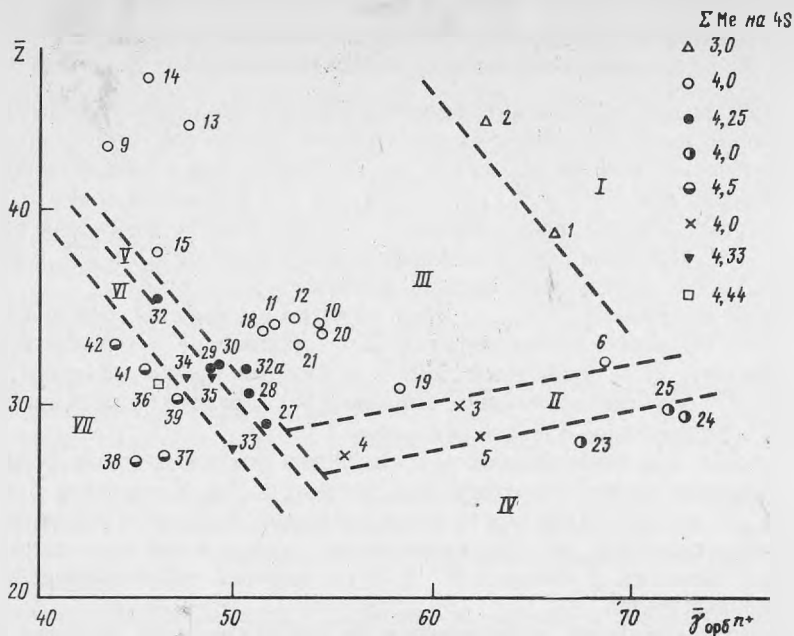


Рис. 1. Распределение сложных сульфидов Sn и близких по составу и структуре других сульфидов в зависимости от среднего атомного номера \bar{Z} и средней силовой характеристики катионов $\bar{Z}_{орб} n^+$. Поля: I – родостаннина; II – сфалерита и двойных сульфидов типа халькопирита; III – станинов; IV – германита (бриаррита); V – талнахита; VI – станноидита; VII – мойхукита, хейкокита и близких к ним по M : S сложных сульфидов Sn

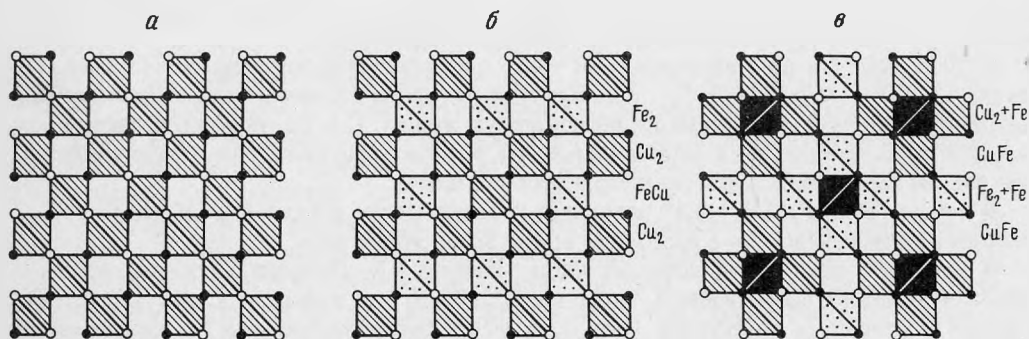


Рис. 2. Сопоставление структур сфалерита (а) и мойхукита (б и в). Распределение катионов Cu (линейная штриховка) и Fe (точечная штриховка и залитые тетраэдры) в разных этажах тетрагональной двухэтажной структуры, производной от структуры сфалерита: один этаж (б) идентичен сфалеритовому, другой (в) содержит кластерные группы из пяти тетраэдров, в которых внешние четыре тетраэдра имеют общие ребра с центральными (залитые Fe – тетраэдры).

тетраэдрических пустот плотнейшей упаковки атомов серы с образованием кластерных групп, типа тех, которые установлены в мойхуките (см. рис. 2, б, в), при M : S < 1 часть тетраэдрических пустот одной ориентации, полностью заполненных в сфалерите, халькопирите, станине, скорее всего, остается вакантной.

Учитывая все это, сопоставление химического состава рассматриваемых минералов целесообразно проводить на основе формул, рассчитанных на 4 атома серы или кратное их количество, считая содержание $Cu_2(Ag_2)$ или кратное число атомов Cu(Ag) постоянным, т.е. анализировать различия в составе элементов, заполняющих вторую по-

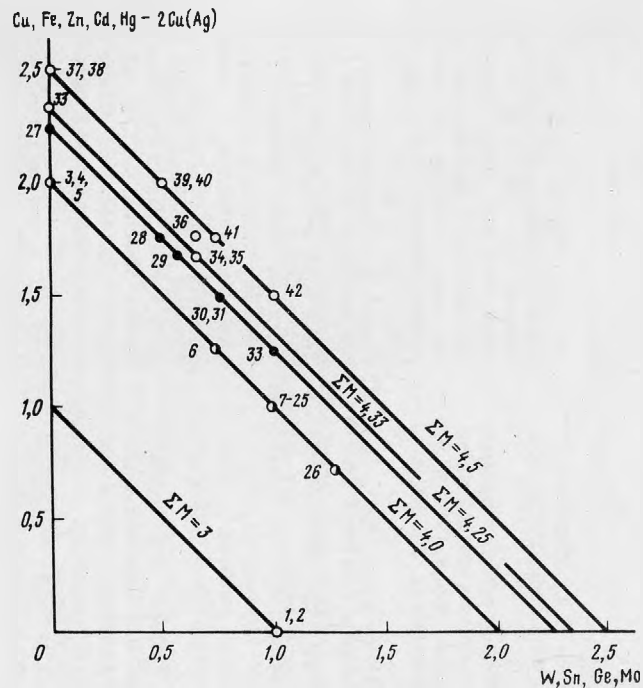


Рис. 3. Распределение анализов сложных сульфидов и близких к ним минералов в зависимости от соотношения в них $(Cu + Ag + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag)$ к $(Sn + In + Mo + W + Ge)$.

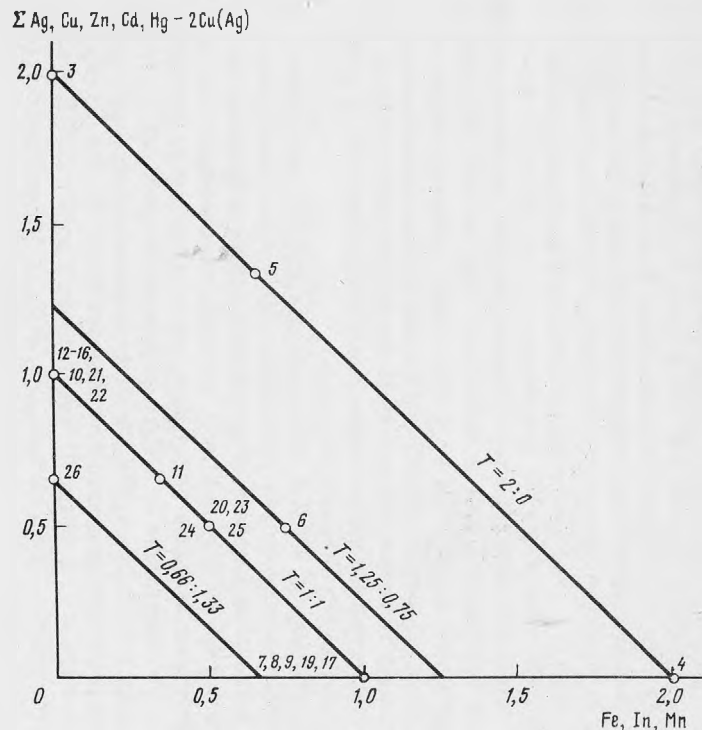


Рис. 4. Распределение анализов сложных сульфидов и близких к ним минералов в зависимости от соотношения в них $(Cu + Ag + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag)$ к $(Fe + In + Mn)$

$$T = \frac{\Sigma M - 2Cu(Ag)}{Sn + Ge + Mo + W}$$

ловину или больше (меньше), чем вторую половину, тетраэдрических пустот плотнейшей упаковки из атомов S.

По указанным признакам минералы, попадающие в каждую из выделенных ранее групп (полей на рис. 1), отчетливо делятся по величинам отношений $(Cu + Ag + Fe + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag) : (Sn + In + Mo + W + Ge)$ (рис. 3), а затем, в свою очередь, по отношению $(Cu + Ag + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag) : (Fe + In + Mn)$. При этом в первом случае все анализы группируются на серии параллельных прямых, отличающихся постепенным увеличением M, приходящихся на 4 атома серы, отвечающим каждой из выделенных групп, а во втором — на серии параллельных прямых с постоянной величиной $T = (\Sigma M - 2Cu(Ag)) : (Sn + Ge + Mo + W)$ (рис. 4).

Все изложенное позволяет предложить последовательную химико-структурную систематику сложных сульфидов олова и близких к ним по структуре минералов (см. таблицу), учитывающую сначала ΣM на 4 серы, затем и другие соотношения отдельных элементов. Из приведенной таблицы также видно, что предлагаемая систематика, отличающаяся своей обоснованностью и последовательностью, находится в хорошем согласии и со структурными параметрами отдельных минералов, в частности с федоровскими группами симметрии каждого из них.

В заключение следует отметить, что В.А. Коваленкер с соавт. [9] среди рассматриваемых минералов описаны и такие, которые содержали наряду с Sn, As и Sb, выполняли, судя по ΣM , роль Sn и считались авторами изоморфными с оловом. Необходимо, однако, обратить внимание на то, что последний вывод недостаточно очевиден. Так, просмотр приводимых этими авторами анализов показывает, что к вольфсониту отнесены, с одной стороны, анализы, не содержащие As и Sb с формулой, близкой к $Cu_{11}Fe_3Sn_3S_{16}$ (вольфсонит, см. таблицу), тогда как другие пересчитываются на формулу $Cu_3Fe_9Sn_7(As, Sb, Sn)_2S_{48}$ с близким к целочисленным отношениям Sn(As, Sb, Sn) (вольфсонит А, см. таблицу). То же относится к минералу III этих авторов с формулой $Cu_{11}Fe_2Sn_4S_{16}$ и минералу IIIA с формулой $Cu_{11}(Fe, Zn)Fe_3Sn_3(As, Sb)S_{16}$ с отношением Sn : (As, Sb) = 3. Все это говорит о возможности разрыва смесимости в рядах типа вольфсонит $Cu_3(As, Sb)S_4$ и минерал III $Cu_3(As, Sb)S_4$, в которых крайний член $Cu_3(As, Sb)S_4$ имеет также структуру, производную от ZnS, что требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 207 с.
2. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 93 с.
3. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 647 с.
4. Каплуник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура великита $Cu_3.75Hg_{1.75}Sn_2S_8$ // Кристаллография. 1977. Т. 22, вып. 1. С. 175–177.
5. Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вьяльсова Л.Н. Курамит Cu_3SnS_4 — новый минерал группы станнина // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1979. Ч. 108, № 5. С. 564–569.
6. Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Евстигнеева Т.Л., Вьяльсова Л.Н. Первая находка хемусита в СССР // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 3. С. 699–703.
7. Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Малов В.С., Вьяльсов Л.Н. Чаткалит $Cu_6FeSn_3S_9$ — новый минерал // Минерал. журн. 1981. Т. 3, № 5. С. 79–86.
8. Коваленкер В.А., Малов В.С., Евстигнеева Т.Л., Вьяльсов Л.Н. Мохит Cu_2SnS_4 — новый сульфид олова и меди // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, № 1. С. 110–114.
9. Коваленкер В.А., Некрасов И.Я., Малов В.С. Минералогия и парагенезисы сульфостаннатов меди и железа в золото-серебряных месторождениях // Геология руд. месторождений. 1986. Т. 28, № 2. С. 67–84.
10. Костов И., Минчева-Стефанова Й. Сульфидные минералы. М.: Мир, 1984. С. 280.
11. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 358–364.
12. Чистякова Н.И., Нежелюстов Г.Н., Завьялов Е.Н. Станноидит из Невского оловорудного месторождения // Минерал. журн. 1982. № 4. С. 58–66.
13. Bernhardt H.J. Untersuchungen impseudobinären System Stannin-Kupferkies // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1972. H. 12. S. 553–556.
14. Boorman R., Abbott D. Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant tin deposit // Canad. Miner. 1967. Vol. 9, pt 2. P. 166–179.
15. Cabri L.J. A new copper-iron sulfide // Econ. Geol. 1967. Vol. 62, N 7. P. 910–925.
16. Cabri L.J., Hall S.R. Mooihockite and Haуcockite, two new copperiron sulfides and their re-

- lations to chalcopyrite and talnakhite // Amer. Miner. 1972. Vol. 57, N 5/6. P. 689–708.
17. *Caye R., Laurent Y., Picot P., Levy C.* La hcartite, Ag_2FeSnS_4 , une nouvelle espèce minérale // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1968. Vol. 91, N 4. P. 383–387.
 18. *Francotte J., Morean J., Ottenburgs R., Lévy C.* La briartite, $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$, une nouvelle espèce minérale // Ibid. 1965. Vol. 88, N 3. P. 432–437.
 19. *Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M.* Kesterrite, $Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$ and Stannite, $Cu_2(Fe, Zn)SnS_4$, structurally similar but distinct minerals // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, pt 2. P. 131–137.
 20. *Harris D.C., Roberts A.C., Thorpe R.I.* Kidcreekite, a new mineral from the Kidd Creek Mine, Timmins, Ontario and from the Campbell Oreboddy, Bisbee // Ibid. 1984. Vol. 22, pt 2. P. 227–232.
 21. *Johan Z., Picot P.* La pirquitasite, Ag_2ZnSnS_4 , un nouveau member do groupe de la Stannite // Bull. Miner. 1982. Vol. 105, N 3. P. 229–234.
 22. *Kato A.* Sakuraiite, a new mineral // Amer. Miner. 1968. Vol. 53, N 7/8. P. 1421.
 23. *Kato A., Fujiki Y.* The occurrence of stannoidites from the xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno, and Tada Mines, Hyogo Prefecture, and the Fukoku Mine, Kyoto Prefecture, Japan // Miner. J. 1969. Vol. 5, N 6. P. 417–433.
 24. *Kissin S.A., Owens D.R., Roberts W.L.* Cernyite, a copper – cadmium tin sulfide with the Stannite-structure // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, pt 2. P. 139–146.
 25. *Lee M.S., Takenouchi S., Imai H.* Syntheses of stannoidite and mowsonite and their genesis in ore deposits // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 4. P. 834–843.
 26. *Lévy C.* Contribution à la mineralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 // Mem. Bur. rech. géol. et minières. 1967. Vol. 54, N 3. P. 178.
 27. *Markham N., Lawrence L.* Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mt. Lyell, Tasmania and Tingha, New South Wales // Amer. Miner. 1965. Vol. 50, N 7/8. P. 905.
 28. *Moh G.H., Ottemann J.* Neue Untersuchungen an Zinnkiesen und Zinnkiesverwandten // Neues Jb. Mineral. Abh. 1962. Bd. 99, N 1. S. 1–28.
 29. *Moh G.H.* Sulfosalts: Observations and Descriptions, Experiments and applications // Ibid. 1984. Bd. 150, N 1. S. 25–64.
 30. *Ramdohr P.* Zum Zinnkiesproblem // Abh. Preuss. Akad. Wiss. Math. Natur. Kl. 1944. N 4. S. 1–20.
 31. *Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. B.: Acad.-Verl., 1975. 1278 S.
 32. *Schäfer W., Nitsche R.* Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $Cu_2-II-IV-S_4(Se_4)$ // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 645–654.
 33. *Springer G.* Electroprobe analyses of stannite and related tin minerals // Miner. Mag. 1968. Vol. 36, N 284. P. 1045–1051.
 34. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Herada H.* Isothermal Phase Relations in the System Cu–Fe–S. Under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 4. P. 804–823.
 35. *Szymanski J.T.* The crystall structure of mowsonite, $Cu_6Fe_2SnS_8$ // Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 529–535.
 36. *Terziev G.I.* Hemusite – a complex copper-tin – molybdenum sulfide from the Chelopech ore Deposit, Bulgaria // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, N 11. P. 1847–1854.
 37. *Wang N.* Investigation of synthetic rhodostannite, $Cu_2FeSn_3S_8$ // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1975. H. 4. S. 166–171.
 38. *Yamanaka T., Kato A.* Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite, and mawsonite // Amer. Miner. 1976. Vol. 61, N3/4. P. 260–266.

УДК 549 : 55 : 550.4

М.Д. ДОРФМАН, А.И. ГОРШКОВ, Г.Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Г.О. ПИЛОЯН

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ АПАТИТОВЫХ ПОРОД НА МУШУГАЙ-ХУДУКЕ В МОНГОЛИИ

На территории северо-западной части Южно-Гобийского аймака, в районе сомона Мандал-Обо на юге Монголии, развит комплекс позднемезозойских пород Мушугай-Худука [8]. В его строении участвуют щелочные эффузивы, субвулканические интрузивные и эффузивные породы (нефелиновые меланолейцититы, меланонэфелиниты, трахиты, фенолиты, трахиодациты, щелочные и нефелиновые сиениты, шонкинит-порфиры и др.), силикатные и карбонатно-силикатные пирокласты, магнетит-апатитовые, апатитовые породы, минерализованные зоны брекчий и тесно связанная с ними серия карбонатитов и других рудоносных пород [1]. Мы рассмотрим лишь апатитовую породу, по которой развивается своеобразная кора выветривания (выделены два типа