

О СОСТАВЕ ГЕРМАНИТА

С.Н. Ненашева

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

Германит очень редкий минерал, встречающийся, как правило, в мелких выделениях в ассоциации с борнитом, реньеритом, блеклыми рудами, сфалеритом, галенитом, и другими сульфидами и сульфосолями. Часто наблюдаются тончайшие структуры замещения германита реньеритом. Изучение таких мелких выделений затруднительно. Оптические свойства германита несколько варьируют в различных участках и в образцах из разных месторождений. Химический состав германита изменяется в широких пределах по основным элементам. Кроме того, в нём обнаружен широкий набор примесей. Поэтому разными исследователями предлагаются для германита разные формулы. Автором собраны имеющиеся в литературе химические и микрозондовые анализы германитов и проанализированы особенности химического состава. Выяснилось, что 28 анализов из 37 удовлетворительно пересчитываются на 66 атомов в элементарной ячейке, 6 анализов — на 64 атома, а 3 анализа — на 68 атомов. Отношение Me/S в анализах колеблется от 32:32 до 34:32 и 36:32, т.е. в реальных анализах это отношение не постоянное. Это говорит о том, что мы имеем дело либо с твёрдыми растворами, либо с тремя разными, но близкими по составу и свойствам минералами. Вероятнее второе предположение. Сделан вывод о существовании трёх близких по составу к германиту минеральных видов.

В статье 8 таблиц, 3 рисунка, список литературы из 22 названий.

Германит известен с 20^х годов XX века. Его обнаружил Г.Шнейдерхен (Schneiderhohn, 1920) в месторождении Цумёб (Намибия), описал и назвал германитом О.Пуфал (Pufahl, 1922). Позднее минерал был обнаружен в месторождениях: Банкайрон (Франция) (Levy, 1966), Радка (Болгария) (Коваленкер и др., 1986). Появились сведения о находках сложных сульфидов германия в ряде месторождений России: Пай-Хой, Уруп, Гайское, III Интернационал, Курумсак и в месторождении Челопеч (Болгария). Однако эти минералы содержали большое количество As, либо V, а иногда и As и V вместе,

причем их содержание было сопоставимо с содержанием Ge, а подчас и превышало его. Нами эти анализы из рассмотрения исключены, так как они, вероятно, относятся к германоколуситу или к колуситу.

Германит во всех месторождениях встречается в ассоциации с борнитом, реньеритом, блеклыми рудами, галенитом, причем, как правило, в тесных срастаниях. Часто наблюдаются тончайшие структуры замещения германита реньеритом. Изучение таких мелких выделений затруднительно. Оптические свойства германита несколько варьируют в различных участках и в образцах из разных месторождений. Цвет его в отраженном свете розовый с фиолетовым оттенком, очень неровный. По оптическим признакам Л.А.Логинова (Логинова, 1960) выделила три самостоятельные разновидности германита.

Химический состав германита изменяется в широких пределах по основным элементам (в мас. %): Cu 40.9–51, Fe 0–10.7, Ge 3–11, Zn 0–5.5, S 30–34.5. Кроме того, в нём установлен широкий набор примесей: As, V, Ga, Sn, Sb, W, Mo, Pb, Ag. Поэтому разными исследователями предлагаются для германита разные формулы (табл. 1, 2). Соотношение катион /анион в них разное. По данным С.Б.Склера и Б.Н.Гейера (Sclar *et al.*, 1957), К.Леви (Levy, 1966) оно равно 1:1; Г.Спрингера (Springer, 1969) — 1:0.95 = 1.052; Р.Т.Тетенхорста и С.Е.Корбато (Tettenhorst, Corbato, 1984) Э.М.Спириданова (Спириданов, 1987), А.А.Годовикова (Годовиков, 1997) — 34:32 = 1.062; Э.М.Спири-

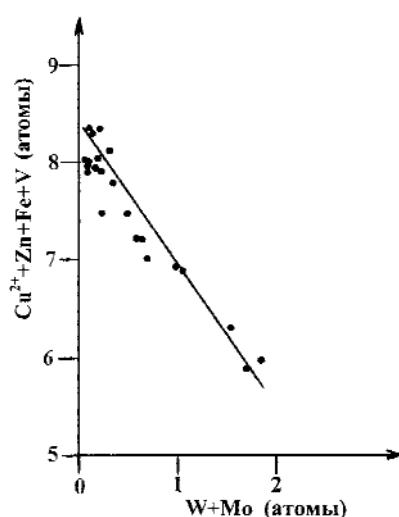


РИС. 1. Зависимость между $Cu^{2+}+Fe^{2+}+Zn+$ и $W+Mo$ в анализах германита

Таблица 1. Формулы германита, предлагаемые разными исследователями

Формулы	Ссылка	Me/S
$\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge})\text{S}_4$	De Jong, 1930	1
$\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge},\text{Zn},\text{Ga})(\text{S},\text{As})_4$	Sclar <i>et al.</i> , 1957	1
$\text{Cu}_6\text{FeGeS}_8 \rightarrow \text{Cu}^{+3}\text{Cu}^{2+3}\text{Fe}^{3+}\text{Ge}^{4+}\text{S}_8$	Levy, 1966	1
$(\text{Cu},\text{Fe},\text{Zn},\text{W},\text{Mo},\text{V},\text{Ge},\text{As Ga})\text{S}_{0.95}$	Springer, 1969	1.052
$\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32} \rightarrow \text{Cu}^{+16}\text{Cu}^{2+10}\text{Fe}^{3+4}\text{Ge}^{4+4}\text{S}_{32}$	Tettenhorst <i>et al.</i> , 1984	1.062
$\text{Cu}^{+20}(\text{Cu}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_6\text{Fe}^{3+2}\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	Спиридовон, 1987	1.062
$\text{Cu}^{+22}(\text{Cu}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_6\text{Fe}^{3+2}(\text{Ge},\text{As})_6\text{S}_{32} \text{Cu}^{+22}(\text{Cu}^{2+2}\text{Fe}^{2+2}\text{Zn}_2)_6\text{Fe}^{3+2}(\text{Ge},\text{As})_6\text{S}_{32}$	Спиридовон и др., 1992	1.125
$\text{Cu}^{+8}\text{Cu}^{2+5}\text{Fe}^{3+2}\text{Ge}^{4+2}\text{S}_{16}$	Годовиков, 1997	1.062

Таблица 2. Теоретический состав германита (в мас.-%), исходя из формул, предлагаемых разными исследователями

Авторы	Cu	Cu ⁺	Cu ²⁺	Fe	Zn	Ge	As	S
Levy, 1966	49.76	24.88	24.88	7.29		9.47		33.48
Tettenhorst, Corbato, 1984	51.76	31.85	19.91	7.00		9.1		32.14
Спиридовон Э.М., 1987	43.50	39.55	3.95	6.95	4.07	13.55		31.93
Спиридовон Э.М., 1992	45.58	41.78	3.80	6.68	3.91	8.68	4.48	30.67
Годовиков А.А., 1997	51.76	31.85	19.91	7.00		9.1		32.14

донова с соавторами (Спиридовон и др., 1992) – 36:32 = 1.125.

Структура германита является производной от структуры сфалерита и близка к структуре станинина и колусита. На этом основании Р.Т.Тетенхорстом и С.Е.Корбато (Tettenhorst, Corbato, 1984) предложена формула германита подобная формуле колусита, а именно $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$. Эта формула является электронейтральной только при условии наличия в ней 10 атомов двухвалентной меди и 4 атомов трёхвалентного железа. В структурной формуле германита, предложенной А.А.Годовиковым (Годовиков, 1997) – $\text{Cu}^{+8}\text{Cu}^{2+5}\text{Fe}^{3+2}\text{Ge}^{4+2}\text{S}_{16} \rightarrow \text{Cu}^{+16}\text{Cu}^{2+10}\text{Fe}^{3+4}\text{Ge}^{4+4}\text{S}_{32}$, также указывается наличие 10 атомов двухвалентной меди. Формула германита, предложенная Э.М.Спиридовоновым (Спиридовон, 1987) – $\text{Cu}^{+20}(\text{Cu}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_6\text{Fe}^{3+2}\text{Ge}^{4+6}\text{S}_{32}$ не электронейтральная. Позднее в работе о германоколусите Э.М.Спиридовон с соавторами (Спиридовон и др., 1992) предлагаёт для германита иную формулу – $\text{Cu}^{+22}(\text{Cu}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Zn})_6\text{Fe}^{3+2}(\text{Ge},\text{As})_6\text{S}_{32}$. В этом случае формула электронейтральна, но сумма атомов в элементарной ячейке равна 68, а не 66, как в колусите, формула которого была принята Э.М.Спиридовоном за основу при рассмотрении формулы германита, и, следовательно, соотношение Me/S равно не 34/32, а 36/32.

Эти противоречия побудили провести дополнительный анализ данных, имеющихся в литературе относительно германита.

Было обнаружено 37 химических и микрорентгеноспектральных анализов германита и проведен их пересчёт на формулы с учётом необходимости их электронейтраль-

ности (табл. 3 и 4). Электронейтральной считалась формула с балансом валентности ($\pm\Delta$ – абсолютная величина отклонения от нуля) не выше 3%. Для расчёта баланса валентности надо было понять положение примесей. Ge, As и Ga – это р-элементы, соседи по периодической системе Д.И.Менделеева, т.е. они близки по строению и, следовательно, могут быть изоморфными. V, Fe, Cu, Mo, W – d-элементы и можно предположить, что V, Mo, W могут замещать Fe и Cu, т.е. занимать позиции двухвалентных катионов или трёхвалентного железа. Между суммой W и Mo и суммой $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} + \text{Zn}$ существует обратная зависимость, что говорит в пользу того, что W и Mo занимают позиции либо двухвалентных катионов, либо трёхвалентного железа (рис. 1). Обратно-

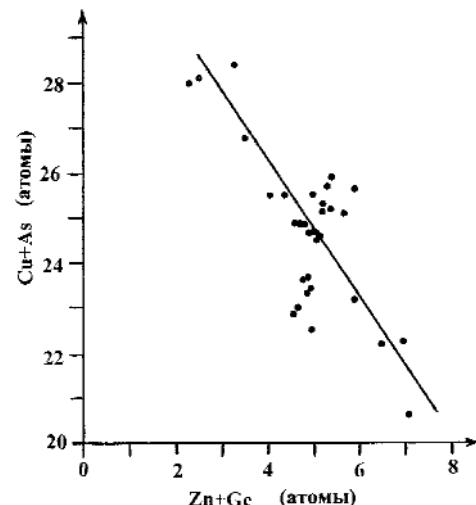
РИС.2 Зависимость между $\text{Cu}+\text{As}$ и $\text{Zn}+\text{Ge}$ в анализах германита

Таблица 3. Микрорентгеноспектральные и химические (*) анализы германита в мас. % (верхняя строка) и формульных коэффициентах (нижняя строка). Анализы 1, 6, 22, 23, 24 и 36 пересчитываются на 64 атома в элементарной ячейке, анализы 8, 21 и 35 – на 68 атомов, остальные – на 66 атомов

№	Cu	Fe	Zn	Ge	Ga	As	V	W	Mo	S	Σ
1	45.1	7.4	1.3	9.7	0.00	2.6				33.4	99.5
	21.92	4.09	0.61	4.13		1.07				32.17	63.99
2*	45.4	7.22	2.61	6.20		5.03				31.34	99.246
	23.38	4.23	1.31	2.79		2.20				31.98	66.00
3*	42.12	7.80	3.93	10.2	1.85	1.37				31.27	99.49
	21.57	4.55	1.96	4.57	0.86	0.60				31.74	66.00
4*	45.39	4.56	2.58	8.70		4.13				30.65	99.55
	23.98	2.74	1.32	4.02		1.85				32.09	66.00
5*	39.44	10.7	3.56	7.04		4.86				31.44	99.98
	20.38	6.29	1.79	3.18		2.13				32.19	66.00
6	44.20	6.70	1.50	9.70		3.30				34.60	100.0
	21.25	3.66	0.70	4.08		1.35				32.96	64.00
7	46.5	8.5		9.4		4.2				31.6	100.26
	23.50	4.89		4.16		1.80				31.65	66.00
8*	43.6	6.4	3.10	9.0		4.70				30.03	97.7
	23.67	3.95	1.64	4.28		2.16				32.30	68.0
9	45.5	7.20	1.2	9.8	0.1	3.5				31.8	99.1
	23.19	4.18	0.59	4.37	0.05	1.51				32.11	66.00
10	46.7	6.5	0.8	9.0		4.2		0.6		31.7	99.5
	23.83	3.77	0.40	4.02		1.82		0.10		32.06	66.00
11	45.5	6.8	1.2	9.6		3.3			0.5	31.6	98.5
	23.36	3.97	0.60	4.31		1.44			0.17	32.15	66.00
12	46.5	5.5	0.9	9.0		4.0		1.8	0.5	31.8	100.0
	23.81	3.20	0.45	4.03		1.74		0.32	0.17	32.27	65.99
13	45.4	5.8	1.3	9.9		3.3				31.9	101.0
	23.20	3.37	0.65	4.43		1.43				32.31	65.99
14	47.1	3.6	1.4	10.1		3.2		0.2	3.0	31.8	100.4
	24.06	2.09	0.69	4.52		1.39		0.03	1.02	32.20	66.00
15	47.5	3.5	1.4	9.6		3.1		0.3	2.8	32.1	100.3
	24.22	2.03	0.69	4.28		1.34		0.05	0.94	32.43	65.98
16.	45.6	1.0	1.7	9.7	0.6	3.5		9.1		30.2	101.4
	24.39	0.61	0.88	4.54	0.29	1.59		1.68		32.01	65.99
17	44.9	1.3	2.2	9.7	0.4	2.6		9.0	0.5	30.4	101.0
	24.04	0.79	1.14	4.55	0.20	1.18		1.66	0.18	32.26	66.00
18	46.5	2.4	1.6	10.1		2.8	0.1		4.5	31.5	99.5
	24.06	1.41	0.80	4.58		1.23	0.06		1.54	32.31	65.99
19	48.8	1.4	0.1	5.4	0.8	7.4	1.9		2.0	31.9	99.7
	24.94	0.81	0.05	2.42	0.37	3.21	1.21		0.68	32.31	66.00
20	48.9	1.7	0.1	5.1	0.8	7.6	2.2		1.8	32.1	100.3
	24.80	0.98	0.05	2.26	0.37	3.27	1.39		0.60	32.27	65.99
21	50.9	3.2		7.2		4.9	2.9			31.6	100.7
	26.37	1.89		3.26		2.15	1.87			32.44	67.98
22	48.1	5.5		11.0		2.0				34.6	101.2
	22.79	2.96		4.56		1.18				32.50	63.99
23	46.99	8.31	1.17	9.67	0.12	1.09		0.68	0.33	33.61	102.4
	22.37	4.50	0.54	4.03	0.05	0.44		0.11	0.10	31.78	64.00
24	45.81	5.22	2.38	10.9		1.43				32.72	98.50
	22.60	2.93	1.14	4.73		0.60				32.00	64.00
25	45.6	6.61	1.94	9.42	0.12	3.27	0.13	0.05	0.20	32.2	99.5
	23.10	3.81	0.96	4.18	0.06	1.40	0.08	0.01	0.07	32.33	66.00
26	43.8	8.69	1.34	9.19	0.20	2.88	0.12	0.29	0.81	31.7	99.0
	22.36	5.05	0.66	4.11	0.09	1.25	0.88	0.05	0.27	32.08	66.00
27	43.4	8.86	1.30	9.70	0.15	2.99	0.10	0.11	0.16	32.1	98.9
	22.07	5.13	0.64	4.32	0.07	1.29	0.06	0.02	0.05	32.35	66.00
28	45.55	6.35	1.88	8.81	0.63	3.55	C.а.	1.28	0.03	31.65	99.73
	23.29	3.69	0.93	3.94	0.29	1.54		0.23	0.01	32.07	65.99
29	44.8	9.11	0.61	10.2	0.22	2.80	0.10	C.а.	0.17	32.4	100.4
	22.45	5.19	0.30	4.47	0.10	1.19	0.06		0.06	32.18	66.00
30	46.1	7.15	1.81	9.61	0.25	3.19	0.10	0.01	0.25	31.8	100.3
	23.29	4.11	0.89	4.25	0.11	1.37	0.06		0.08	31.84	66.00
31	46.9	6.65	0.87	9.55	0.13	3.58	0.13	0.16	1.10	32.3	101.4
	23.49	3.79	0.42	4.19	0.06	1.52	0.08	0.03	0.36	32.06	66.00
32	45.7	8.59	1.29	9.57	0.11	3.91	C.а.	0.36	0.14	31.92	101.6
	22.85	4.89	0.63	4.19	0.05	1.66		0.06	0.05	31.63	66.01
33	47.1	7.03	1.25	9.46	0.71	3.66	0.16	0.21	0.47	32.1	102.1
	23.45	3.98	0.60	4.12	0.32	1.55	0.10	0.04	0.16	31.68	66.00
34	44.6	9.24	1.36	9.73	0.12	2.93	0.12	0.26	0.45	32.15	100.96
	22.33	5.26	0.66	4.26	0.05	1.24	0.08	0.04	0.15	31.92	65.99
35	49.01	9.78		7.84		4.75				32.2	103.58
	24.72	5.61		3.46		2.03				32.18	68.00
36	40.89	4.41	5.36	10.2		0.38	2.80			32.38	98.45
	20.44	2.51	2.60	4.46		0.16	1.75			32.08	64.00
37	44.07	5.19	5.46	10.2		1.26	2.90			32.66	99.82
	21.76	2.92	2.62	4.42		0.53	1.79			31.96	66.00

Примечание: В том числе в ан.2 Pb 0.69% (0.11 ф.к.), нер. ост.0.75%; в ан.3 Pb 0.96% (0.15 ф.к.); в ан.4 нер.ост. 2.12%; в ан.5 Pb 0.26% (0.04 ф.к.), нер.ост. 1.68%; в ан.8 нер.ост.0.88%; в ан.23 Ag 0.11% (0.03 ф.к.), Sn 0.16% (0.04 ф.к.), Sb 0.14% (0.03 ф.к.), Mn 0.03% (0.02ф. к.). Ан.7 образца из м-ния Банкайрун (Levy, 1966), ан.24 образца из м-ния Радка (Коваленкер и др.1986), ан.36,37 образцов из м-ния Цумбэ (ан.1,8 по (Francotti *et al.*, 1965), ан.2 по (Pufahl, 1922), ан.3,4,5 по (Vlaeene *et al.*, 1968), ан. 6 по (Levy, 1966), ан.9 – 20 по (Springer, 1969), ан. 21, 22 по (Geier *et al.*, 1970), ан.23 по (Спирidonов, 1987), ан.25 – 34 по (Спирidonов и др.,1992), ан 35 по (Хорошилова и др.,1988).

Таблица 4. Формулы рассчитанных анализов германита

№ ан.	Формула	Баланс валентности		Me/S
		± Δ	%	
1	$Cu^{+20}(Cu^{+1.92}Fe^{2+2.09}Zn_{0.61})_{4.62}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.13}As^{5+1.07})_{5.2}S_{32}$	-7.13	11.	0.990
	$Cu^{+16}(Cu^{+5.92}Zn_{0.61})_{6.53}Fe^{3+4.09}(Ge^{4+4.13}As^{5+1.07})_{5.20}S_{32\cdot17}$	-1.14	1.7	
2	$Cu^{+20}(Cu^{+2.38}Fe^{2+2.23}Zn_{1.31}Pb^{2+0.11})_{7.03}Fe^{3+2}(Ge^{4+2.79}As^{5+2.20})_{4.99}S_{31\cdot98}$	-1.74	2.7	1.064
3	$Cu^{+20}(Cu^{+2.57}Fe^{2+2.55}Zn_{1.96}Pb^{2+0.15})_{6.23}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.57}Ga^{3+0.86}As^{5+0.60})_{6.03}S_{31\cdot74}$	-1.16	1.8	1.079
4	$Cu^{+20}(Cu^{+2.38}Fe^{2+0.74}Zn_{1.32})_{6.04}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.02}As^{5+1.83})_{5.87}S_{32\cdot09}$	-0.77	1.2	1.057
5	$Cu^{+20}(Cu^{+2.38}Fe^{2+4.29}Zn_{1.79}Pb^{2+0.04})_{6.5}Fe^{3+2}(Ge^{4+3.18}As^{5+2.13})_{5.31}S_{32\cdot19}$	-2.01	3.1	1.049
6	$Cu^{+20}(Cu^{+2.19}Fe^{2+1.78}Zn_{0.72})_{4.41}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.21}As^{5+1.39})_{5.60}S_{33\cdot99}$	-9.37	14.	
	$Cu^{+16}(Cu^{+2.51}Zn_{0.72})_{6.04}Fe^{3+3.76}(Ge^{4+4.21}As^{5+1.39})_{5.60}S_{33\cdot99}$	-3.59	5.3	0.941
7	$Cu^{+20}(Cu^{+2.35}Fe^{2+2.89})_{6.39}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.16}As^{5+1.80})_{5.96}S_{31\cdot65}$	+1.12	1.7	1.085
8	$Cu^{+20}(Cu^{+2.37}Fe^{2+1.95}Zn_{1.64})_{7.26}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.28}As^{5+2.16})_{6.44}S_{32\cdot30}$	+3.84	5.6	
	$Cu^{+22}(Cu^{+2.16}Fe^{2+1.95}Zn_{1.64})_{5.26}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.28}As^{5+2.16})_{6.44}S_{32\cdot30}$	+1.84	2.8	1.105
9	$Cu^{+20}(Cu^{+2.31}Fe^{2+2.18}Zn_{0.59})_{5.96}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.37}Ga^{3+0.05}As^{5+1.51})_{5.93}S_{32\cdot11}$	-1.12	1.7	1.055
10	$Cu^{+20}(Cu^{+2.38}Fe^{2+1.87}Zn_{0.40})_{6.10}(Fe^{3+1.9}W^{4+0.10})_2(Ge^{4+4.02}As^{5+1.82})_{5.84}S_{32\cdot06}$	-0.64	1.0	1.059
11	$Cu^{+20}(Cu^{+2.36}Fe^{2+2.14}Zn_{0.60})_{6.10}(Fe^{3+1.83}Mo^{4+0.17})_2(Ge^{4+4.31}As^{5+1.44})_{5.75}S_{32\cdot15}$	-1.66	2.6	1.054
12	$Cu^{+20}(Cu^{+2.38}Fe^{2+1.69}Zn_{0.45})_{5.95}(Fe^{3+1.51}Mo^{4+0.17})_{2}(W^{4+0.32})_2(Ge^{4+4.03}As^{5+1.74})_{5.77}S_{32\cdot27}$	-1.5	2.3	1.045
13	$Cu^{+20}(Cu^{+2.32}Fe^{2+1.97}Zn_{0.65})_{5.82}(Fe^{3+1.4}W^{4+0.60})_2(Ge^{4+4.43}As^{5+1.43})_{5.86}S_{32\cdot31}$	-1.51	2.3	1.042
14	$Cu^{+20}(Cu^{+2.46}Fe^{2+1.14}Zn_{0.69})_{5.89}(Fe^{3+0.95}Mo^{4+1.02})_{2}(W^{4+0.03})_2(Ge^{4+4.52}As^{5+1.39})_{5.91}S_{32\cdot20}$	-1.56	2.4	1.050
15	$Cu^{+20}(Cu^{+2.42}Fe^{2+1.02}Zn_{0.69})_{5.93}(Fe^{3+1.01}Mo^{4+0.94})_{2}(W^{4+0.05})_2(Ge^{4+4.28}As^{5+1.34})_{5.62}S_{32\cdot43}$	-3.13	4.8	1.036
16	$Cu^{+20}(Cu^{+2.43}Fe^{2+0.29}Zn_{0.88})_{5.56}(Fe^{3+0.32}W^{4+1.68})_2(Ge^{4+4.54}Ga^{3+0.29}As^{5+1.59})_{6.42}S_{32\cdot01}$	+1.76	2.7	1.060
17	$Cu^{+20}(Cu^{+2.40}Fe^{2+0.63}Zn_{1.14})_{5.81}(Fe^{3+0.16}Mo^{4+0.18})_{2}(W^{4+1.66})_2(Ge^{4+4.55}Ga^{3+0.20}As^{5+1.18})_{5.93}S_{32\cdot26}$	-0.54	0.8	1.046
18	$Cu^{+20}(Cu^{+2.40}Fe^{2+1.01}Zn_{0.80})_{5.87}(Fe^{3+0.40}V^{3+0.06})_{2}(Mo^{4+1.54})_2(Ge^{4+4.56}As^{5+1.23})_{5.81}S_{32\cdot31}$	-2.41	3.7	1.043
19	$Cu^{+20}(Cu^{+2.49}Fe^{2+0.70}Zn_{0.03})_{5.69}(Fe^{3+0.11}V^{3+1.21})_{2}(Mo^{4+0.68})_2(Ge^{4+4.24}Ga^{3+0.37}As^{5+3.21})_{6.00}S_{32\cdot31}$	-0.56	0.9	1.042
20	$Cu^{+20}(Cu^{+2.48}Fe^{2+0.91}Zn_{0.03})_{5.82}(Fe^{3+0.01}V^{3+1.39})_{2}(Mo^{4+0.60})_2(Ge^{4+4.26}Ga^{3+0.37}As^{5+3.27})_{5.90}S_{32\cdot27}$	-0.4	0.6	1.045
21	$Cu^{+22}(Cu^{+2.47}Fe^{2+1.76})_{6.13}(Fe^{3+0.13}V^{3+1.87})_2(As^{5+2.15})_{5.41}S_{32\cdot44}$	-0.83	1.3	1.096
22	$Cu^{+16}(Cu^{+2.69}Fe^{2+2.14})_{8.93}(Fe^{3+0.82}V^{5+1.18})_2(As^{5+2.03})_{5.46}S_{32\cdot50}$	-6.9	11.	
	$Cu^{+16}Cu^{+2.69}Fe^{3+2.96}(Ge^{4+4.56}V^{3+1.18})_{5.74}S_{32\cdot50}$	-2.4	3.6	0.969
23	$(Ag^{+0.03}Cu^{+16})_{16.03}(Cu^{+2.67}Mn^{2+0.02}Zn_{0.54})_{6.93}(Fe^{3+4.50}Mo^{4+0.10})_{W^{4+0.11}Sb^{3+0.03})_{4.74}(Ge^{4+4.03}Sn^{4+0.04})_{Ga^{3+0.05}As^{5+0.44})_{4.56}S_{31\cdot78}$	-0.71	1.1	0.904
24	$Cu^{+16}(Cu^{+2.66}Zn_{0.14})_{7.74}Fe^{3+2.93}(Ge^{4+4.73}As^{5+0.60})_{5.33}S_{32\cdot00}$	-1.81	2.8	1.00
25	$Cu^{+20}(Cu^{+2.31}Fe^{2+1.97}Zn_{0.96})_{6.03}(Fe^{3+1.84}V^{3+0.06}W^{4+0.01}Mo^{3+0.07})_2(As^{5+1.40})_{5.64}S_{32\cdot33}$	-2.69	4.2	1.040
	$Cu^{+20}(Cu^{+2.31}Fe^{2+1.81}Zn_{0.96})_{5.87}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.18}Ga^{3+0.06}As^{5+1.40})_{V^{5+0.08}W^{4+0.01}Mo^{3+0.07})_{5.80}S_{32\cdot33}$	-2.376	3.7	
26	$Cu^{+20}(Cu^{+2.36}Fe^{2+3.45}Zn_{0.66})_{6.47}(Fe^{3+1.6}V^{3+0.08}W^{4+0.05}Mo^{3+0.27})_2(As^{5+1.25})_{5.45}S_{32\cdot08}$	-2.21	3.4	1.057
27	$Cu^{+20}(Cu^{+2.07}Fe^{2+3.26}Zn_{0.64})_{5.97}(Fe^{3+1.87}V^{3+0.06}W^{4+0.02})_{Mo^{3+0.05})_2(Ga^{3+4.32}As^{5+0.07})_{5.68}S_{32\cdot35}$	-2.8	4.3	1.040
	$Cu^{+20}(Cu^{+2.07}Fe^{2+3.13}Zn_{0.64})_{5.84}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.32}Ga^{3+0.07}As^{5+1.29})_{5.68}S_{32\cdot35}$	-2.45	3.8	
28	$Cu^{+20}(Cu^{+2.32}Fe^{2+1.93}Zn_{0.93})_{6.15}(Fe^{3+1.76}W^{4+0.23}Mo^{3+0.01})_2(Ga^{3+3.94}As^{5+1.54})_{5.77}S_{32\cdot07}$	-1.28	2.0	1.057
29	$Cu^{+20}(Cu^{+2.45}Fe^{2+3.31}Zn_{0.6})_{6.06}(Fe^{3+1.88}V^{3+0.06}Mo^{3+0.06})_2(Ga^{3+4.47}As^{5+1.10})_{5.76}S_{32\cdot18}$	-2.11	3.3	1.051
	$Cu^{+20}(Cu^{+2.45}Fe^{2+3.19}Zn_{0.3})_{5.94}Fe^{3+2}(Ge^{4+4.47}Ga^{3+0.10}As^{5+1.19})_{V^{5+0.06}Mo^{3+0.06})_{5.88}S_{32\cdot18}$	-1.87	2.9	
30	$Cu^{+20}(Cu^{+2.32}Fe^{2+2.25}Zn_{0.89})_{6.43}(Fe^{3+1.86}V^{3+0.06}Mo^{3+0.08})_2(Ga^{3+4.25}As^{5+1.11})_{5.73}S_{31\cdot84}$	-0.64	1.0	1.071
31	$Cu^{+20}(Cu^{+2.34}Fe^{2+2.22}Zn_{0.42})_{6.17}(Fe^{3+1.52}V^{3+0.08}W^{4+0.03}Mo^{3+0.36})_2(Ga^{3+4.19}As^{5+1.52})_{5.77}S_{32\cdot06}$	-1.21	1.9	1.057
32	$Cu^{+20}(Cu^{+2.65}Fe^{2+3.00}Zn_{0.63})_{6.48}(Fe^{3+1.89}W^{4+0.06}Mo^{3+0.03})_2(Ga^{3+4.19}As^{5+1.66})_{5.93}S_{31\cdot63}$	+0.97	1.5	1.085
33	$Cu^{+20}(Cu^{+2.45}Fe^{2+2.28}Zn_{0.60})_{6.33}(Fe^{3+1.70}V^{3+0.10}W^{4+0.04}Mo^{3+0.16})_2(Ga^{3+4.12}As^{5+1.55})_{5.99}S_{31\cdot68}$	-0.64	1.0	1.083
34	$Cu^{+20}(Cu^{+2.33}Fe^{2+3.53}Zn_{0.66})_{6.52}(Fe^{3+1.73}V^{3+0.08}W^{4+0.04}Mo^{3+0.15})_2(Ga^{3+4.26}As^{5+1.24})_{5.55}S_{31\cdot92}$	-1.37	2.1	1.069
35	$Cu^{+22}(Cu^{+2.72}Fe^{2+3.61})_{6.33}Fe^{3+2}(Ge^{4+3.46}As^{5+2.03})_{5.49}S_{32\cdot18}$	+0.29	0.4	1.113
36	$Cu^{+16}(Cu^{+2.44}Zn_{2.60})_{7.04}Fe^{3+2.51}(Ge^{4+4.46}As^{5+1.6})_{V^{5+1.75}6.37}S_{32\cdot08}$	+0.84	1.3	0.995
	$Cu^{+16}(Cu^{+2.44}Zn_{2.60})_{7.04}(Fe^{3+0.25}V^{5+1.75})_2(Ga^{3+4.46}As^{5+1.6})_{6.68}S_{32\cdot08}$	-2.66	4.1	
37	$Cu^{+20}(Cu^{+2.16}Fe^{2+2.71}Zn_{2.62})_{7.09}(Fe^{3+0.21}V^{3+1.79})_2(Ga^{3+4.42}As^{5+0.53})_{4.95}S_{31\cdot96}$	-3.41	5.3	1.065
	$Cu^{+20}(Cu^{+2.16}Fe^{2+1.62}Zn_{2.62})_{6.00}(Fe^{3+1.30}V^{3+0.70})_2(Ga^{3+4.42}As^{5+0.53})_{V^{5+1.09})_{6.04}S_{31\cdot96}$	-0.14	0.2	

Примечание: Вся медь свыше 16, 20, 22 атомов в анализах, пересчитывающихся соответственно на 64, 66, 68 атомов, двухвалентная. Sb³⁺, V³⁺, Mo³⁺, W⁴⁺ замещают Fe³⁺; Sn⁴⁺, As³⁺, Ga³⁺, V⁵⁺ замещают Ge⁴⁺.



РИС. 3. Отношение Me/S в анализах германита. I – группа анализов с соотношением Me/S близким к 1, II – группа анализов с соотношением Me/S близким к 1,062. III – группа анализов с соотношением Me/S близким к 1,125.

пропорциональная зависимость существует между $Cu + As$ и $Zn + Ge$, что свидетельствует об изоморфизме $Zn^{2+} + Ge^{4+} \rightarrow Cu^+ + As^{5+}$ (рис. 2). Такой изоморфизм установлен ранее в другом сложном сульфиде Ge – реньерите (Bernstein, 1986). В реньерите эта зависимость более четкая, чем в германите, возможно из-за более сложного характера изоморфизма в последнем, так как в германите есть промеси V , Mo , W , Ga , которых нет в реньерите. В германите, по данным Э.М.Спирионова (Спирионов, 1987), Fe^{3+} занимает ту же позицию, которую занимает V^{3+} в колусите, следовательно, и в германите V^{3+} может замещать Fe^{3+} .

Пересчёт анализов показал, что из 37 анализов удовлетворительно пересчитываются на 66 атомов в элементарной ячейке только 28 анализов (в 6 из них баланс валентности немного превышает 3%). 6 анализов можно пересчитать только на 64 атома в элементарной ячейке (в двух из 6 анализов баланс валентности немного больше 3%), а 3 анализа хорошо пересчитываются только при условии, что элементарная ячейка содержит 68 атомов (табл. 4). Отношение Me/S в анализах колеблется от 0.904 до 1.113, группируясь вокруг значений 1.00, 1.062 и 1.125, отвечающих отношениям Me/S равным: 32:32, 34:32 и 36:32 (рис. 3). Таким образом, в реальных анализах отношение катион/анион не постоянное. Это говорит о том, что мы имеем дело либо с твёрдыми растворами, либо с тремя разными, но близкими по составу и свойствам минералами. Вероятнее второе предположение. Если бы была область твёрдых растворов, то отношение Me/S было бы непрерывным от 1 до 1.125.

Итак, 37 анализов разделены на 3 группы, рассчитывающиеся на 64, 66 и 68 атомов в элементарной ячейке. Для каждой группы указаны колебания основных компонентов (табл. 5), их средние значения (табл. 6), а также средние значения компонентов, за-

нимающих разные позиции в структуре минерала (табл. 7). Содержание меди в целом увеличивается с увеличением количества атомов в элементарной ячейке, содержание германия и двухвалентных катионов падает в этом же направлении, что еще раз иллюстрирует существующие не очень большие, но явные различия в химическом составе этих трёх групп анализов германита и изоморфизм $Zn^{2+} + Ge^{4+} \rightarrow Cu^+ + As^{5+}$. Формулы средних анализов, рассчитанных на разное количество атомов в элементарной ячейке (на 64, 66 и на 68 атомов), будут:

$Cu^{+}_{16}(Cu^{2+}_{6.0}Fe^{2+}_{0.8})_{6.8}Fe^{3+}_{3.5}(Ge^{4+}_{4.4}As^{5+}_{1.1})_{5.5}S_{32.2}$
 $\Delta = -1.2; 1.9\%$

$Cu^{+}_{20}(Cu^{2+}_{3.3}Fe^{2+}_{2.0}Zn_{0.8})_{6.1}Fe^{3+}_{2.0}(Ge^{4+}_{4.2}As^{5+}_{1.6})_{5.8}S_{32.1}$
 $\Delta = -1.2; 1.9\%$

$Cu^{+}_{22}(Cu^{2+}_{2.9}Fe^{2+}_{2.4}Zn_{0.6})_{5.9}Fe^{3+}_{2.0}(Ge^{4+}_{4.0}As^{5+}_{2.1})_{5.1}S_{32.2}$
 $\Delta = -1.9; 2.9\%$

К выводу о существовании трёх разных минеральных видов можно прийти, проведя параллель между германитом, с одной стороны, и халькопиритом, талнахитом, мойхукитом, хейкокитом, с другой. До семидесятых годов 20 века четыре последних минерала принимались за один – халькопирит из-за близости их химического состава и физических свойств. В 1967 году была опубликована работа Л.Д.Кабри (Cabri, 1967) о кубическом халькопирите, оказавшемся самостоятельным минеральным видом – талнахитом, а через 5 лет было открыто ещё 2 минеральных вида – мойхукит и хейкокит (Cabri *et al.*, 1972). Их структуры, как и структура германита, представляют собой сверхструктуры от структуры сфалерита. Из таблицы 8 видно, что соотношения Me/S в них такие же, как и те, вокруг которых группируются эти соотношения в реальных анализах германита, что говорит в пользу существования трёх самостоятельных минералов. Основываясь на выше приведенных формулах халькопирита, талнахита и мойхукита легко получить формулы гер-

Таблица 5. Колебания содержаний основных компонентов в составе германита (в мас.% – верхняя строка и в формульных коэффициентах – нижняя строка)

Ан.рас. на :	Cu		Fe		Zn		Ge		As		Ge + As + Ga	
	от	до	от	до	от	до	от	до	от	до	от	до
64 ат.	40.9	48.1	5.2	8.3	0	5.4	9.7	10.9	0	2.6	11.0	13.4
	20.4	22.8	2.9	4.5	0	2.6	4.1	4.7	0	1.07	4.6	6.4
66 ат.	39.4	48.8	1.3	10.7	0	5.5	5.1	10.1	1.3	7.6	11.2	13.8
	20.4	24.9	0.8	6.3	0	2.6	2.3	4.6	0.5	3.27	4.9	6.0
68 ат.	43.6	50.9	3.2	9.8	0	3.10	7.2	9.0	4.7	4.9	12.1	13.7
	23.7	26.4	1.9	5.6	0	1.6	3.3	4.3	2.0	2.2	5.4	6.4

Таблица 6. Средние содержания основных компонентов в составе германита (в мас.% – верхняя строка и в формульных коэффициентах – нижняя строка)

Ан.рас. на :	Cu	Fe	Zn	Fe + Zn	Ge	As	Ge + As + Ga	S
64 ат.	45.2	6.3	1.95	8.2	10.2	1.5	12.6	33.6
	23.3	3.4	0.9	4.3	4.3	0.6	5.4	32.2
66 ат.	45.5	6.0	1.6	7.6	9.1	3.5	13.0	31.7
	23.3	3.5	0.8	4.3	4.1	1.6	5.7	32.1
68 ат.	47.8	6.5	1.0	7.5	8.0	4.8	12.8	31.1
	24.9	3.8	0.5	4.3	3.7	2.1	5.8	32.2

Таблица 7. Средние содержания основных компонентов в составе (в формульных коэффициентах)

Ан.рас. на :	Cu ⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	ΣMe ²⁺	Fe ³⁺ + V ³⁺ + Mo + W	Ge ⁴⁺	As ⁵⁺	Ge + As + Ga + V ⁵⁺
64 ат.	16	6.0	0.8	0.0	6.8	3.5	4.4	1.1	5.5
66 ат.	20	3.3	2.0	0.8	6.1	2.0	4.2	1.6	5.8
68 ат.	22	2.9	2.4	0.6	5.9	2.0	4.0	2.1	6.1

Таблица 8. Структурные характеристики халькопирита, талнахита, мойхукита и германита

Минерал	Формула	Пр. гр.	Z	Параметры элемент.яч. в Å	Ссылка	Me/S	
Халькопирит	Cu ⁺ Fe ³⁺ S ₂ → Cu ⁺ ₁₆ Fe ³⁺ ₁₆ S ₃₂	I 42d	4	5.281	10.401	Hall <i>et al.</i> , 1973	
Талнахит	Cu ⁺ ₉ Fe ₉ S ₁₆ → Cu ⁺ ₁₈ Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₁₄ S ₃₂	I 43m	16	10.59	Cabri, 1967	1.062	
Мойхукит	Cu ⁺ ₉ Fe ₉ S ₁₆ → Cu ⁺ ₁₈ Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₁₀ S ₃₂	P 42m	8	10.58	5.37	Cabri <i>et al.</i> , 1972	1.125
Германит	Cu ₂₆ Fe ₄ Ge ₄ S ₃₂ → Cu ⁺ ₁₆ Cu ²⁺ ₁₀ Fe ³⁺ ₄ Ge ₄ S ₃₂	P 43n	1	10.58	62(5)	Tettenhorst <i>et al.</i> , 1984	1.062

манита с соотношением Me/S равным 1, 1.062 и 1.125.

Халькопирит – Cu⁺Fe³⁺S₂ → Cu⁺₁₆Fe³⁺₁₆S₃₂ при замещении

Fe³⁺₁₃ → Me²⁺₇ + (Ge⁴⁺₅As⁵⁺)₆ получается германит с соотношением Me/S = 1 – Cu⁺₁₆Me²⁺₇Fe³⁺₃(Ge⁴⁺₅As⁵⁺)₆S₃₂.

Талнахит – Cu⁺₉Fe²⁺₂Fe³⁺₁₄S₃₂ при замещении

Fe³⁺₁₂ → Cu⁺₂ + Me²⁺₄ + (Ge⁴⁺₄As⁵⁺)₆ получается германит с соотношением Me/S = 1.062 – Cu⁺₂₀Me²⁺₆Fe³⁺₂(Ge⁴⁺₄As⁵⁺)₂S₃₂.

Мойхукит – Cu⁺₉Fe²⁺₄Fe³⁺₅S₁₆ → Cu⁺₁₈Fe²⁺₈Fe³⁺₁₀S₃₂ при замещении Fe²⁺₂Fe³⁺₈ → Cu⁺₄ + Ge⁴⁺₆ получается германит с соотношением Me/S = 1.125 – Cu⁺₂₂Me²⁺₆Fe³⁺₂(Ge⁴⁺₆As⁵⁺)₆S₃₂.

Мойхукит – Cu⁺₉Fe²⁺₄Fe³⁺₅S₁₆ → Cu⁺₁₈Fe²⁺₈Fe³⁺₁₀S₃₂ при замещении Fe²⁺₂Fe³⁺₈ → Cu⁺₄ + Ge⁴⁺₆ получается германит с соотношением Me/S = 1.125 – Cu⁺₂₂Me²⁺₆Fe³⁺₂(Ge⁴⁺₆As⁵⁺)₆S₃₂, что соответствует формуле Э.М.Спириданова с соавторами (Спириданов и др., 1992). Во всех формулах Me²⁺ – Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺.

Близость этих формул и формул, полученных при пересчете средних анализов каждой группы, очевидна, что ещё раз подтверждает логичность вывода о существовании трёх минеральных видов, близких по составу к германиту.

Литература

- Годовиков А.А. Структурно-химическая систематика минералов. // Издание Минералогического Музея. 1997. 247 стр.
 Коваленкер В.А., Цонев Д., Бресковска В.В., Малов В.С., Тронева Н.В. Новые данные по минералогии медноколчеданных месторождений Центрального Среднегорья Болгарии. // В сб. «Метаморфизм, минералогия и вопросы генезиса золотых и серебряных месторождений». 1986. М., Наука, стр. 91 – 110.
 Логинова Л.А. Опыт измерения оптических постоянных германита и реньерита.

- // Труды ИМГРЭ АН СССР, **1960**, вып. 4, стр.224 – 234.
- Спирионов Э.М.* О составе германита. //ДАН СССР. **1987**, т.295, № 2, стр. 477 – 481.
- Спирионов Э.М., Качаловская В.М., Ковачев В.В., Крапива Л.Я.* Германоколусит $\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{Ge},\text{As})_6\text{S}_{32}$ – новый минерал. // Вестник Московского Университета. **1992**, сер.4, геология, № 6, стр. 50 – 54.
- Хорошилова А.А., Янулов К.П.* Рентгенографическая диагностика минералов групп сульванита и колусита. // Труды Института геологии Коми научного центра Ур О АН СССР, **1988**, вып. 66, стр.70 – 79.
- Bernstein L.R.* Renierite, $\text{Cu}_{10}\text{ZnGe}_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ – $\text{Cu}_{11}\text{GeAsFe}_4\text{S}_{16}$ a coupled solid solution series. // Amer. Mineral., **1986**, vol. 71, pp.210 – 221.
- Cabri L.J.* A new copper – iron sulfide. // Econ. Geol., **1967**, vol. 62, № 7, pp. 910 – 925.
- Cabri L.J. and Hall S.R.* Mooihockite and Haycockite, two new new copper – iron sulfides, and their relationship to chalcopyrite and talnakhite. // Amer. Mineral., **1972**, vol. 57, pp.689 – 708.
- De Jong W.G.* Die Kristallstruktur von Germanit. // Zeitschrift fur Kristallographie, **1930**, vol. 73, s.176 – 180.
- Francotti J., Moreau J., Ottenburgs R., Levy C.* La briartite, $\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Zn})\text{GeS}_4$, une nouvelle espece minérale. // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. **1965**, vol. LXXXVIII, 432 – 437.
- Geier B.H., Ottemann J.* New Primary Vanadium-, Germanium-, Gallium-, and Tin-Minerals from the Pb-Zn-Cu- Deposit Tsumeb, South West Africa. // Mineral. Deposita, **1970**, vol. 5, № 1, pp. 29 – 40.
- Hall S.R. and Stewart J.M.* The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS_2 . // Acta Cryst., **1973**, B 29, pp.579 – 585.
- Levy C.* Contribution a la mineralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 . // Mem. Bur. Rech. Mineral. **1966**, vol. 54, pp.3 – 178.
- Mozgova N.N., Borodaev Yu.S., Nenasheva S.N., Efimov A.V., Gandhi S.M., and Mookherjee A.* Rare Minerals from Rajpura – Dariba, Rajasthan, India. VII: Renierite.// Mineralogy and Petrology. **1992**, vol. 46, pp.55 – 65.
- Pufahl O.* «Germanit» ein Germanium- Mineral und Erz von Tsumeb, Sud-West-Africa. // Metall u. Erz., **1922**, Bd. 19, s. 324 – 325.
- Rowland J.F. and Hall S.R.* Haycockite, $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$: a superstructure in the chalcopyrite series. // Acta Cryst., **1975**, B 31, pp.2105 – 2112.
- Schneiderhohn H.* Die Erzlagerstatten des Otaviberglandes, Deutsch-Sud-West-Afrika. // Metall u. Erz. **1920, 1921**, Bd. 17 u. 18, 48 S.
- Scclar C.B., Geier B.H.* The paragenetic relationships of germfnite and renierite from Tsumeb, South-West-Africa. // Econ. Geol., **1957**, vol. 52, № 6, pp.612 – 631.
- Springer G.* Microanalytical investigation into germanite, renierite, briartite and gallite. // N. Jb. Miner. Mh., **1969**, pp. 435 – 440.
- Tettenhorst R.T., Corbato C.E.* Crystal structure of germanite, $\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{32}$, determined by X-ray powder diffraction. // Amer. Mineral., **1984**, vol. 69, pp. 943 – 947.
- Vlaeene W., Moreau J.* Contribution a l'étude de la germanite, de la renierite et de la briartite. // Ann. De la Societe Geologique de Belgique. **1968**, n. 91, pp. 127 – 143.