

УДК 549.35

МИНЕРАЛОГИЯ

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, А. С. АВДОНИН, Е. Б. ХАЛЕЗОВА

**ГУСТАВИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОМ-ГОРХОНСКОЕ
(ПЕРВАЯ НАХОДКА В СССР)**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 29 IV 1974)

В рудах грейзенового — вольфрамитового месторождения Бом-Горхонское одним из авторов (Г. Н. Нечелюстов) был обнаружен сложный сульфид висмута, детальное исследование которого показало идентичность его с густавитом из месторождения Ивигтут (Гренландия), описанного Каруп-Мюллером (1).

Бом-Горхонское месторождение приурочено к одноименному массиву, являющемуся мезозойской интрузией гуджирского комплекса гранитоидов, прорывающих более древние палеозойские гранитоиды и метаморфические сланцы докембрия (2). На месторождении развиты два морфогенетических типа рудных тел — штокверки и жилы. Штокверки распространены незначительно, и с ними связано в основном молибденовое оруденение, а вольфрамовое и практически все висмутовое сосредоточены в жилах (3). Жилы сложены крупнозернистым молочно-белым кварцем, мусковитом, пиритом, гюбнеритом, сфалеритом и минералами висмута. Последние представлены в порядке распространности козалитом, галенобисмутитом, гладитом, висмутином, густавитом и линдстремитом. В этих жилах густавит обычно наблюдается в тесных сростаниях с гладитом, галенобисмутитом и козалитом, с которыми он образует мелкие гнезда, вкрапленность, сеть тонких прожилков в более ранних жильных и рудных минералах — кварце, пирите, гюбнерите и сфалерите. Реже описываемый минерал образует самостоятельные вкрапления или неправильные гнездообразные скопления с массивной текстурой среди жильного кварца.

Макроскопически густавит практически неотличим от галенобисмутита и гладита. Как большинство сульфидов висмута, он характеризуется свинцово-серым цветом и сильным металлическим блеском. Кристаллы густавита имеют призматический или короткопризматический габитус. Размеры отдельных индивидов варьируют в поперечнике от 0,03—0,05 до 0,05—2 мм, а в длину от 0,1—0,5 до 3—5 мм. Спайность ясная вдоль удлинения, излом раковистый.

В отраженном свете он также сходен с галенобисмутитом: белый, отчетливо анизотропный (со слабым цветным эффектом от светло-серого до коричневатого-серого), погасание относительно удлинения прямое. Двухотражение слабое, заметное лишь в агрегатах в иммерсии. По относительному рельефу очень близок к галенобисмутиту и гладиту, что позволяет отнести его ко II группе. Твердость минерала определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Пределы изменения твердости по 10 замерам (кг/мм²): параллельно удлинению 205—224, среднее 216; перпендикулярно удлинению 220—243, среднее 232.

Замеры отражательной способности по спектру в призматических сечениях (параллельно и перпендикулярно удлинению) проводились в воздухе (объектив 21X, апертура 0,40, эталон — кремний) на приборе ПООС-1:

λ , нм	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640
R_g	47,4	47,2	47,0	46,5	46,0	45,6	45,4	45,1	44,8	44,6	44,4
R_p	40,9	40,3	39,6	39,1	38,5	38,1	37,6	37,1	36,7	36,3	36,0

Из стандартных реактивов положительное действие оказывает лишь HNO_3 (стирающийся коричневатый налет).

Материал для рентгеновского исследования отбирался по методу Химстре (4) из участка, подвергнувшегося анализу. Рентгенограмма порошка густавита получена на Fe-излучении в камере РКУ-114. Поправки вводились по NaCl. При монокристалльной съемке (РКОП; $\lambda\text{-Mo}$, $\lambda\text{-Cu}$) оказалось, что во всех кристаллах наблюдаются сильные явления астеризма. После долгих поисков удалось найти такой, на лауэграмме которого можно было обнаружить присутствие двух зон. Сбюстировав этот кристалл, мы определили параметры густавита ($a=13,43$; $b=20,0$; $c=4,06$ Å), которые затем уточнялись по порошкограмме:

Параметр	a , Å	b , Å	c , Å
Бом-Горхонское месторождение	$13,46 \pm 0,03$	$20,10 \pm 0,05$	$4,09 \pm 0,01$
Месторождение Ивигтут (1)	$13,548 \pm 0,033$	$19,449 \pm 0,026$	$4,103 \pm 0,013$

При анализе рентгенограмм качания из-за астеризма не удалось обнаружить ожидаемой сверхструктуры. Однако присутствие в рентгенограмме порошка (табл. 1) неиндифицируемых отражений с межплоскостными расстояниями 3,71; 2,94; 1,832 Å, которые могут быть проиндифицированы на основе увеличения параметров a и c в два раза (4), подтверждает данные Каруп-Мюллера о наличии сверхструктуры. Этим отражениям можно

Таблица 1

№.№ п.п.	I	d_{α} изм. Å	d_{α} выч., Å	hkl	№.№ п.п.	I	d_{α} изм. Å	d_{α} выч., Å	hkl
1	1	4,00	4,02	240	38	4	1,291	1,289; 1,290;	822; 8.10.0;
2	2	3,71						1,293	323
3	3	3,63	3,65	121	39	1	1,278	1,275; 1,276;	832; 10.5.0; 333
4	5	3,46	3,45	250				1,280	
5	10	3,39	3,37; 3,38	400; 131	40	1	1,267	1,268	1.15.1
6	2	3,31	3,32	410	41	2	1,256	1,256; 1,257	0.16.0; 163
7	1	3,10	3,09	141	42	3	1,213	1,211; 1,213;	862; 2.13.2; 513
8	8	2,98	2,99; 3,00	311; 260				1,214	
9	1	2,94			43	4	1,196	1,196; 1,197	1.16.1; 533
10	9	2,89	2,89	321	44	1	1,182	1,182; 1,184	543; 872
11	6	2,75	2,76	331	45	5	1,175	1,175; 1,177	0.14.2; 4.16.0
12	1	2,63	2,64	270	46	2	1,163	1,164; 1,164;	11.2.1; 553;
13	8	2,13	2,12; 2,13;	290; 630;				1,165	2.17.0
			2,13	531	47	1	1,151	1,150; 1,151;	6.15.0; 9.10.1;
14	3	2,07	2,08	371				1,151	5.15.1
15	9	2,04	2,04; 2,05;	002; 640;	48	2	1,142	1,142; 1,143	11.4.1; 563
			2,05	541	49	2	1,127	1,125; 1,126	11.5.1; 393
16	1	1,963	1,962	551	50	1	1,121	1,120; 1,122	573; 12.0.0
17	6	1,945	1,947	212	51	4	1,112	1,112; 1,114	703; 9.11.1
18	3	1,900	1,895	042	52	1	1,091	1,089; 1,091;	1.11.3; 8.10.2;
19	3	1,869	1,867	561				1,092	8.14.0
20	1	1,832			53	1	1,075	1,074; 1,076	1.18.1; 9.12.1
21	1	1,801	1,797	391	54	3	1,052	1,054	1.12.3
22	7	1,746	1,748	402	55	4	1,025	1,024; 1,026;	12.8.0; 10.8.2;
23	2	1,693	1,691	432				1,027	8.12.2
24	2	1,678	1,676; 1,677	581; 810	56	2	1,008	1,007; 1,008;	8.16.0; 943;
25	3	1,660	1,659	820				1,009	4.19.0
26	1	1,635	1,632	830	57	1	0,9955	0,9955	793
27	1	1,618	1,617	272	58	4	0,9776	0,9772; 0,9780	414; 7.17.1
28	1	1,601	1,603	452	59	2	0,9609	0,9604; 0,9614	11.12.1; 14.0.0
29	1	1,556	1,552	850	60	1	0,9343	0,9341; 0,9345	11.13.1; 993
30	1	1,497	1,497; 1,498	6.10.0; 5.10.1	61	4	0,9140	0,9137; 0,9148	0.22.0; 644
31	4	1,474	1,472; 1,474	292; 632	62	1	0,9061	0,9064	654
32	5	1,446	1,448	642	63	1	0,8951	0,8956	8.19.0
33	4	1,415	1,415; 1,417	652; 6.11.0	64	1	0,8679	0,8673; 0,8680	14.10.0; 11.7.3
34	3	1,379	1,377; 1,378	3.13.1; 662	65	1	0,8592	0,8589; 0,8594	694; 10.18.0
35	1	1,354	1,353; 1,353	941; 113	66	3	0,8516	0,8508	14.11.0
36	6	1,324	1,326	951	67	1	0,8482	0,8481; 0,8483	12.12.2; 3.18.3
37	5	1,305	1,304	303	68	3	0,8378	0,8375; 0,8378	0.24.0; 10.16.2

Таблица 2

Элемент	Бом-Горхонское				Ивигтут (1)		Сильвер Бели (1)	Олд Лоут (1)
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Bi	48,7	49,6	49,6	49,2	51,15	51,71	53,1	50,0
Sb		Не обнаружено			Не анализир.		3,1	1,8
Pb	27,0	27,1	26,8	27,1	22,82	22,00	18,3	25,3
Ag	6,6	6,7	6,5	6,7	7,39	7,37	9,2	7,5
Cu	0,15	0,15	0,15	0,35	Не обнаружено		0,4	0,4
S	15,9	16,3	16,4	16,4	17,13	17,27	17,5	17,1
Сумма	98,35	99,85	99,45	99,75	98,49	98,35	101,6	102,4

приписать индексы 531; 361; 5.10.1 соответственно, при этом индексы h и l всех других отражений также удвоятся.

Химический состав густавита изучали на рентгеновском микроанализаторе типа JXA-3A в двух шлифах (табл. 2), причем в одном из них состав определялся в трех зернах (ан. № 1—3). Количественные определения висмута, свинца и меди проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ по линиям: BiL_{α} ; PbL_{α} ; CuK_{α} , серы и серебра при 20 кВ по K_{α} - и L_{α} -линиям соответственно. Измерение интенсивности рентгеновского излучения каждого элемента проводили на двух спектрометрах в 5—8 точках с последующим усреднением. Средняя величина отклонений в значениях K (отношение интенсивностей от образца и эталона), определенных на разных спектрометрах для BiL_{α} и PbL_{α} , составляло 0,7 отн. %. В качестве эталонов использовали гидротермально-перекристаллизованный висмутин, химически проанализированный галенит, а для серебра и меди — чистые металлы; в качестве контрольных эталонов — металлический висмут и линдстремит, состав которых определяли химическим методом, а однородность проверяли на микроанализаторе. Расчет концентраций проводили по методу гипотетического состава (5) с введением поправок на атомный номер (6), поглощение (7) и характеристическую флюоресценцию (8), с использованием коэффициентов массового поглощения по (9). Ошибка анализа для Bi, Pb и S в контрольном линдстремите составляла $\pm 1,5$ отн. %. Так как состав густавита по среднему атомному номеру и абсорбционным характеристикам весьма близок к линдстремиту, то анализ на Bi, Pb, S в нем выполнен с той же точностью. Величина общей поправки при использовании линдстремита в качестве эталона не превышает 2 отн. %. Контроль определения Ag не проводили, а по литературным данным погрешность для него в подобных соединениях до 10—15 отн. % (10). На микроанализаторе было проведено также изучение химического состава висмутовых минералов, находящихся в ассоциации с густавитом. После введения поправок были получены следующие результаты (вес. %): Bi 63,0, Pb 13,6, Cu 4,2, S 17,5 для гладита; Bi 58,5, Pb 27,4, S 16,7 для галенобисмутита и Bi 43,6, Pb 34,5, Cu 1,6, Ag 2,5, S 16,4 для козалита. Диагностика этих минералов была подтверждена и порошково-дифракционным методом.

Монокристалльные исследования, выполненные Каруп-Мюллером (1), показали, что густавит представляет собой сверхструктуру по отношению к структуре лиллианита. Исходя из этого, расчет химических формул проводили как определенном атомах каждого сорта (из общей суммы атомов, равной 44) в основной ячейке густавита, так и по соотношениям атомных количеств (табл. 3).

Формула густавита до сих пор точно не установлена и первоначально интерпретировалась Каруп-Мюллером (1) как $Ag_3Pb_5Bi_{11}S_{24}$, хотя он отмечал, что приводимая формула не согласуется с условиями симметрии про-

Таблица 3

№ анализа	Формула минерала, полученная двумя разными методами	
	из расчета атомов каждого сорта в ячейке	из соотношения атомных количеств при Ag = 3,00
1	$Ag_{3,03}Pb_{6,21}Bi_{11,11}S_{23,64}$	$Ag_{3,00}Pb_{6,15}Bi_{10,98}S_{23,40}$
2	$Ag_{3,02}Pb_{6,12}Bi_{11,09}S_{23,77}$	$Ag_{3,00}Pb_{6,09}Bi_{11,04}S_{23,64}$
3	$Ag_{3,93}Pb_{6,05}Bi_{11,09}S_{23,93}$	$Ag_{3,00}Pb_{6,13}Bi_{11,37}S_{24,51}$
4	$Ag_{3,11}Pb_{6,09}Bi_{10,97}S_{23,83}$	$Ag_{3,00}Pb_{5,88}Bi_{10,56}S_{22,98}$
5	$Ag_{3,15}Pb_{5,06}Bi_{11,25}S_{24,54}$	$Ag_{3,00}Pb_{4,83}Bi_{10,71}S_{23,40}$
6	$Ag_{3,13}Pb_{4,86}Bi_{11,33}S_{24,67}$	$Ag_{3,00}Pb_{4,65}Bi_{10,86}S_{23,61}$
7	$Ag_{3,02}Pb_{3,86}Bi_{12,24}S_{23,59}$	$Ag_{3,00}Pb_{2,88}Bi_{9,12}S_{17,85}$
8	$Ag_{3,33}Pb_{5,45}Bi_{11,34}S_{23,82}$	$Ag_{3,00}Pb_{4,83}Bi_{10,05}S_{21,09}$

странственной группы этого минерала и более корректная формула густавита должна быть $Ag_3Pb_6Bi_{11}S_{24}$. В более поздней работе (11) он же приводит для густавита совершенно иную формулу $AgPbBi_3S_6$, обоснованную лишь на данных по химическому составу минерала из месторождения Силвер Белл (ан. № 7).

Расчет химического состава густавита из Бом-Горхонского месторождения показывает, что формулу этого минерала с некоторым приближением можно представить как $Ag_3Pb_6Bi_{11}S_{24}$. Различие в химическом составе густавита и лиллианита обусловлено тем, что в густавите по сравнению с лиллианитом часть свинца замещена на висмут и серебро по схеме: $2Pb^{2+} \rightarrow Bi^{3+} + Ag^+$. Возможность подобной схемы изоморфизма подтверждена экспериментально на примере минералов ряда галенит — матильдит (12). Из этой схемы изоморфизма можно предположить существование следующих соединений: $AgPb_{10}Bi_9S_{24}$; $Ag_2Pb_8Bi_{10}S_{24}$; $Ag_3Pb_6Bi_{11}S_{24}$; $Ag_4Pb_4Bi_{12}S_{24}$. Последняя формула отвечает составу минерала из Силвер Белл. Это и послужило основанием Каруп-Мюллеру приписать густавиту формулу $AgPbBi_3S_6$, как конечному члену непрерывного изоморфного ряда. Однако следует иметь в виду, что рассматриваемый минерал не является конечным или промежуточным членом непрерывного изоморфного ряда, а представляет собой соединение с упорядоченной структурой, производной от структуры лиллианита. Об этом свидетельствуют подобие рентгенограммы минерала из Бом-Горхонского месторождения рентгенограмме лиллианита, наличие в ней линий сверхструктуры, а также расчет формул химического анализа.

Проведенные исследования показывают правомерность выделения густавита в качестве самостоятельного минерального вида. Густавитом следует называть минерал, имеющий структуру, производную от структуры лиллианита, и химическую формулу $Ag_3Pb_6Bi_{11}S_{24}$.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Поступило
26 IV 1974

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Karup-Moller, *Canad. Mineral.*, v. 10, № 2 (1970). ² В. И. Сизых, В кн.: *Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений*, Л., 1971. ³ Д. О. Онгоев, Н. В. Тронова и др., *Геол. рудн. месторожд.*, № 5 (1971). ⁴ S. A. Hiemstra, *Am. Mineral.*, v. 41, № 5-6 (1970). ⁵ В. А. Батырев, В. И. Рыдник, *Зав. лаб.*, № 6 (1970). ⁶ P. Duncumb, S. Reed, *Nat. Bur. Stand., Spec. Publ.*, № 298 (1968). ⁷ P. Duncumb, P. K. Shields, *Proc. Symp. Electron Microprobe*, Washington, 1966. ⁸ S. Reed, *Brit. J. Appl. Phys.*, v. 16 (1965). ⁹ K. Heinrich, *Electron Microprobe*, № 9 (1966). ¹⁰ Д. Пул, В кн.: *Физические основы рентгеноспектрального локального анализа*, «Наука», 1973. ¹¹ S. Karup-Moller, *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, v. 117, № 1 (1972). ¹² А. А. Годовиков, С. Н. Ненашева, В кн.: *Экспериментальные исследования по минералогии 1969-1970*, Новосибирск, 1971.