

ОСОБЕННОСТИ АРСЕНОСУЛЬВАНИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛЕБЕДИНОЕ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АЛДАН)

С.Н. Ненашева, В.Ю. Карпенко

УРАН Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, nenashevasn@mail.ru

В статье обсуждаются результаты изучения арсеносульванита из месторождения Лебедино. Их сопоставление с данными, имеющимися в литературе для арсеносульванита и колусита, показало, что арсеносульванит значительно отличается от колуситов как по количеству основных, входящих в состав элементов, так и по набору примесей. Опираясь на полученные анализы, рентгенографическое изучение и учитывая данные О.В. Франк-Каменецкой с соавторами (2002) о том, что арсеносульванит и колусит являются двумя структурными модификациями соединения с идеальной формулой $V_2Cu_{24}As_6S_{32}$, авторы делают вывод о самостоятельности арсеносульванита как минерального вида и о неправомочности его дискредитации Э. Бурке (Burke, 2006).

В статье 2 рисунка, 4 таблицы, список литературы из 25 названий.

Ключевые слова: арсеносульванит, сульванит, колусит, месторождение Лебедино.

Введение

Арсеносульванит $Cu_3(As,V)S_4$ впервые обнаружен в 1941 году в рудах неизвестного Монгольского месторождения, о чем появилась публикация А.Г. Бетехтина (1941). Образцы, переданные А.Г. Бетехтину на исследование, «обладали бронзово-желтым цветом, твердостью около 3.5 и удельным весом 4.01, по внешним признакам и по поведению под микроскопом не отличались от сульванита, в скрещенных николях вели себя как изотропный минерал». Химическим анализом (их приведено 2) в нем обнаружены Cu, S, As, V, причем ванадия оказалось значительно меньше (4.16, 5.20 мас.%), чем в сульваните Cu_3VS_4 (от 11.8 до 13.7 мас.%). Мышьяка в новом минерале оказалось 11.67, 12.8 мас.%. Для выяснения вопроса о возможности изоморфизма между As и V А.Г. Бетехтиным было выполнено еще несколько определений содержания As в арсеносульваните. Оказалось, что оно колеблется. Минимальное было 5.1 мас.%. Во всех анализированных образцах микроскопически не было обнаружено включений посторонних минералов. Несмотря на это, физические свойства арсеносульванита в разных образцах заметно не менялись. Это обстоятельство послужило основанием для вывода об изоморфном замещении ванадия мышьяком в структуре этого минерала. Кроме того, А.Г. Бетехтин (1941) обсуждал вопрос о химическом сходстве арсеносульванита с энаргитом и люцитом — полиморфными модификациями (соответственно ромбической и моноклинной) состава Cu_3AsS_4 , и о сходстве физических свойств и строения кристаллической решетки арсеносульванита $Cu_3(As,V)S_4$ (кубическая) с суль-

ванитом. Получается, что возможен изоморфизм в ряду Cu_3AsS_4 - $Cu_3(As,V)S_4$, то есть между ромбическим или моноклинным энаргитом или люцитом и кубическим арсеносульванитом. Выход из такого противоречия может быть либо в том, что арсеносульванит не кубический, либо в том, что соединение Cu_3AsS_4 должно иметь еще одну — кубическую модификацию, либо в том, что гипотетическую высокотемпературную кубическую модификацию Cu_3AsS_4 стабилизирует примесь ванадия, позволяя арсеносульваниту $Cu_3(As,V)S_4$ сохраняться при низких температурах.

Позднее арсеносульванит был обнаружен в месторождении Лебедино (Россия), Болгарии, Боливии, Венгрии, Италии, Канаде, Сербии, США.

В.М. Качаловская с соавторами (1975) считает, что в отраженном свете колусит, арсеносульванит и сульванит едва различаются между собой. В их тесных срастаниях с трудом улавливается розово-кремовый цвет колусита, кремово-желтовато-зеленоватый цвет арсеносульванита и серовато-зеленоватый — сульванита. «Арсеносульванит обнаруживает едва заметную анизотропию в желтовато-бурых тонах. Благодаря анизотропии проявляется тонкозернистое, а в некоторых участках очень неотчетливое решетчатое строение зерен арсеносульванита». Они же отмечают, что рельеф арсеносульванита и колусита отчетливо выше рельефа сульванита.

Первые структурные исследования проводились В.И. Михеевым (1941). Структура арсеносульванита оказалась сходной со «структурой сфалерита ZnS , с заменой атомов Zn, расположенных по вершинам куба

атомами As и V, а атомов Zn, находящихся в центрах граней атомами Cu». Полученная кубическая структура близка к структуре сульванита, отличается от неё размещением атомов в элементарной ячейке. Причина этого кроется, по мнению В.И. Михеева, вероятно, в добавке As. Пространственная группа $P\bar{4}3m$, параметр элементарной ячейки $a = 5.257 \text{ \AA}$.

Позднее структуру арсеносульванита изучали Орланди с соавторами (Orlandi *et al.*, 1981), Л.А. Хорошилова (1987, 2002), О.В. Франк-Каменецкая с соавторами (2002) и др. Сравнивали структуры и химические составы арсеносульванита, сульванита и колусита. В результате взгляд на кристаллохимию арсеносульванита с момента его идентификации изменился. Ранее арсеносульваниту приписывали упрощенную химическую формулу $\text{Cu}_3(\text{As},\text{V})\text{S}_4$ и кубическую структуру типа сфалерита или сульванита с параметром $a = 5.257(3) \text{ \AA}$ на основе рентгеновских исследований методом порошка (Михеев, 1941). О.В. Франк-Каменецкой с соавторами (2002) была выявлена кубическая ячейка с удвоенным по сравнению со сфалеритом и сульванитом периодом $10.5 - 10.6 \text{ \AA}$, содержащая 32 атома серы, т.е. сверхструктура $C2a2a2a$.

Разными исследователями для арсеносульванита были предложены следующие химические формулы: $\text{Cu}_3(\text{As},\text{V})\text{S}_4$ (Михеев, 1941); $\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{As}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Ge})_6\text{S}_{32}$ (Orlandi *et al.*, 1981); $\text{Cu}_{24}\text{V}_2\text{As}_6\text{S}_{32}$ (Хорошилова и др., 1984); $\text{Cu}_{24+x}\text{V}_2(\text{As}, \text{Sb})_{6-x}\text{S}_{32}$, где $x = 0 - 2$ (Spry *et al.*, 1994). Валовый состав колусита, арсеносульванита и ванадиевомышьякового германита О.В. Франк-Каменецкая с соавторами (2002) описывают формулой $\text{Cu}_{24+x+2y}^+\text{V}_y^{5+}(\text{As},\text{Sb})_{6-x-y}^{5+}(\text{Sn},\text{Ge})_x^{4+}\text{V}_y^{3+}\text{S}_{32}$, где $0 \leq x \leq 2$, $0.5 \geq y \geq 0$. Особенности распределения катионов в структурах арсеносульванита и колусита, по данным О.В. Франк-Каменецкой с соавторами (2002), приводят к обобщенной кристаллохимической формуле $\text{Cu}_{2-x}^{\text{M}}\text{V}_y^{\text{M}}\text{Cu}_{26-y}(\text{As},\text{Ge},\text{Sn},\text{Sb},\text{V})_6\text{S}_{32}$, где $\text{Cu}^{\text{M}}, \text{V}^{\text{M}}$ — катионы в межузловых позициях ($0.2 \leq x \leq 2.0$, $2.7 \geq y \geq 0$ соответственно). Перемный состав исследованных структур связан с гетеровалентным изоморфизмом в сфалеритовой позиции 6c (пр. гр. $P\bar{4}3l$). Дисбаланс зарядов, возникающий при замещении пентавалентных катионов мышьяка катионами низшей валентности, компенсируется появлением дополнительных катионов Cu^+ . Нестехиометрия составов объясняется присутствием вакансий в межузловых и сфалеритовых позициях, которые частично заселены катионами меди (T^1 , T_2 , T_4) и ванадия (T^2). В

указанной выше работе четко показано, что колусит и арсеносульванит, в строгом смысле слова, являются разными минералами. Основу структур этих минералов составляет каркас из связанных вершинами CuS_4 и $(\text{As},\text{Ge},\text{Sb})\text{S}_4$ тетраэдров. Основное отличие кроется в заселении межузловых позиций $2a$ тетраэдрического каркаса, в которых с различной степенью упорядоченности распределены атомы ванадия и меди (Франк-Каменецкая и др., 2002): в колусите межузловая позиция заселена ванадием, в арсеносульваните — медью.

Таким образом, противоречие, отмеченное А.Г. Бетехтиным (1941) и заключающееся в химическом сходстве арсеносульванита с энаргитом и люционитом — полиморфными модификациями состава Cu_3AsS_4 (соответственно ромбической и моноклинной), и в сходстве физических свойств и строения кристаллической решетки арсеносульванита $\text{Cu}_3(\text{As},\text{V})\text{S}_4$ (кубическая) с сульванитом, до сих пор не решено. Более того, Э. Бурке (Burke, 2006) дискредитировал арсеносульванит как минеральный вид на основе работы П. Спрая с соавторами (Spry *et al.*, 1994). Последние изучали структуру колусита и, учитывая данные Е. Ридла и Е. Патерно (Riedel, Paterno, 1976) по экспериментальному исследованию системы $\text{Cu}_3\text{VS}_4\text{-Cu}_3\text{AsS}_4$, в которой обнаружили кубическое промежуточное соединение $\text{Cu}_{12}\text{VAs}_3\text{S}_{16}$, имеющее рентгенограмму, сходную с рентгенограммой колусита и арсеносульванита, предложили считать промежуточное соединение $\text{Cu}_{12}\text{VAs}_3\text{S}_{16}$ или $(\text{Cu}_{24}\text{V}_2\text{As}_6\text{S}_{32})$ (то есть арсеносульванит) колуситом, не содержащим олова. Но для арсеносульванита П. Спрай с соавторами (Spry *et al.*, 1994) не приводят собственных структурных данных, а лишь ссылаются на более ранние работы. Тем не менее, они сделали вывод об идентичности арсеносульванита и колусита, что и послужило основанием для дискредитации (Burke, 2006). При этом Э. Бурке не ссылается на работу О.В. Франк-Каменецкой с соавторами (2002), хотя она вполне могла бы сыграть сдерживающую роль при дискредитации арсеносульванита. Целью данной работы является стремление авторов показать актуальность проблемы статуса арсеносульванита как самостоятельного минерального вида.

Методы исследования

Полированные шлифы изучались под микроскопом OPTON. Использовалось увеличение от $\times 60$ до $\times 1250$. Основное рабочее уве-

личение было $\times 200$. Химический состав исследовался на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D с использованием энергодисперсионного спектрометра Link ISIS. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 4 нА. Получены изображения исследуемых объектов в отраженных электронах. Дебаграммы получались на рентгеновском аппарате УРС-50 в камере РКД 57.3 мм, FeK α излучение, Mn фильтр.

Условия нахождения, физические свойства и химический состав

Изучены образцы из рудника Лебединский (залежь Ороchonская, отвал шурфа № 7), собранные в 1941 году А.И. Фасталовичем и хранившиеся в коллекции Н.В. Петровской, переданные М.И. Новгородовой для исследования авторам.

Характеристику Лебединского рудного поля Н.В. Петровская дает в книге «Самородное золото» (1973): «В области тектонической активизации древнего Алданского щита на периферии эпикратонных прогибов расположен ряд полей юнокиммерийской золотой минерализации, одним из которых является Лебединское».

«Породы гревних толщ сильно дислоцированы и изменены в связи с внедрением крупных синорогенных гранитоидных plutонов. На их эродированной поверхности почти горизонтально лежит толща слабо метаморфизованных, осадочных, в основном доломитовых, пород кембрия; мощность сохранившейся от эрозии части толщи — до 200 м. Оба структурных этажа прорваны многочисленными малыми интрузиями верхнеюрского — нижнемелового возраста». Это штоки, лакколиты, дайки, преимущественно среднего состава и повышенной щелочности. Оруденение сосредоточено, в основном, в верхнем этапе. Доломиты околорудных ареолов анкеритизированы, а изверженные породы серицитизированы и окварцованы.

«Интрузивные тела и кристаллические породы фундамента пересекаются крупноплавающими жилами, на 80—90% сложенными кварцем, в доломитах вдоль зон горизонтальных нарушений развиваются метасоматические залежи сульфидно-карбонатного состава (местами как ответвления жил)». На 30% рудные метасоматические залежи состоят из анкерита, образовавшегося первым при воздействии рудоносных растворов на толщу доломитов кембрия. Среди рудных минералов преобладает пирит, в существенных количествах присутствует халькопирит,

а в отдельных жилах — гематит. А.И. Фасталович и Н.В. Петровская (1940), Н.В. Петровская (1973) в качестве часто встречающихся минералов указывают галенит, сфалерит, пирротин, галенобисмутит, блеклые руды и другие, а среди очень редких — обнаруженный и описанный Н.В. Петровская в 1941 году ванадиевый сульфид — сульванит. Гипергенные минералы представлены разнообразными гидроокислами железа, ярозитом, оксидами меди (куприт), сульфидами меди (халькозин, ковеллин), карбонатами меди (малахит, азурит) и свинца (церуссит), сульфатами (гипс, мелантерит), марганцевыми минералами (Фасталович, Петровская, 1940).

Микроскопическое изучение полированных шлифов показало, что в образцах, наряду с кварцем, карбонатом присутствуют такие рудные минералы как: пирит, халькопирит, блеклые руды, фаматинит, борнит, пирротин, ковеллин, дигенит, анилит, сульванит и еще две фазы с более высоким рельефом, чем у сульванита. Сульванит обнаружен только в одном из 18 изученных образцов, в виде 4 зерен неправильной формы размером ~150 x 80, ~100 x 80, ~40 x 30 и ~40 x 20 мкм среди арсеносульванита (рис. 1). Сульванит в отраженном свете светло-желтый, изотропный. Две фазы с более высоким рельефом, чем у сульванита, очень похожи на арсеносульванит, но в отличие от него сильно анизотропны. Как показали исследования состава, они оказались арсеносульванитом. Их цвет светло-желтый, немного светлее сульванита (рис. 1), но темнее блеклых руд (рис. 2); двуотражение слабое, цвет анизотропии одной из фаз меняется от светло-серого с зеленоватым оттенком до бледно-лилового, другой — от светло-серого со слабым сиреневым оттенком до густо-розового. Для второй фазы характерны полисинтетические двойники. Кроме того, в образцах по рудным минералам развиваются вторичные образования, изучение которых планируется в будущем.

Для сульванита и арсеносульванита выполнено 27 анализов на электронном микрозонде CamScan-4D с использованием энергодисперсионного спектрометра Link ISIS. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 4 нА. Результаты анализов представлены в таблице 1 (ан. 1 — 27), их пересчеты на формулы — в таблице 2. Анализы пересчитывались на сумму атомов в формуле равную 64, согласно идеализированной формуле арсеносульванита $Cu_{24}V_2As_8S_{32}$, предложенной О.В. Франк-Каменецкой с соавторами (2002).

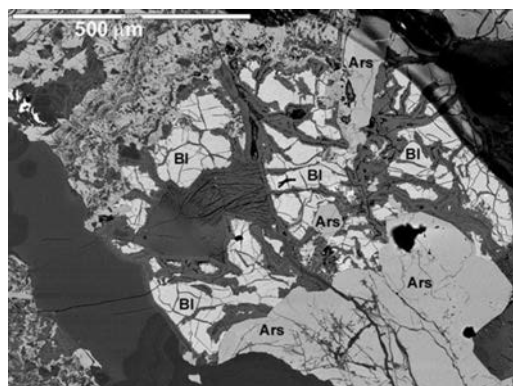
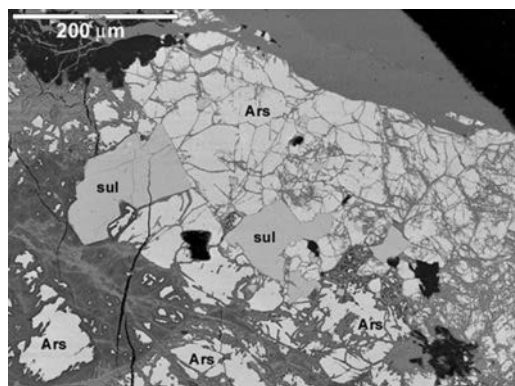


Рис. 1 Ассоциация арсеносульванита (светлосерое, раздробленное многочисленными трещинами) — Ars и сульванита (с четко выраженными границами, темнее арсеносульванита) — sul в агрегате вторичных минералов (арсенатов, сульфатов, карбонатов меди) и кварца. Образец 242/3 (уч. 2). Изображение в отраженных электронах.

Рис. 2 Ассоциация арсеносульванита (серое, раздробленное многочисленными трещинами) — Ars с блёклыми рудами (светло-серое) — Bl в агрегате вторичных минералов. Образец 242/6 (уч. 1). Изображение в отраженных электронах.

Первые три анализа в таблицах — анализы сульванита, содержащие малые примеси As, Sb и Pb. Это практически чистый сульванит. Остальные анализы отвечают таковым арсеносульванита, также достаточно чистого. В арсеносульваните установлены примеси Sb в количестве от 0.0 до 2.9 мас.%, что в пересчете на формулу составляет до 0.76 атомов (ан. 24) при сумме атомов в формуле равной 64. Примеси Fe еще меньше: до 0.18 атомов на формулу (ан. 18). Два зерна арсеносульванита, отличающиеся в отраженном свете друг от друга только интенсивностью анизотропии, по химическому составу почти одинаковы. Зерно с большим эффектом анизотропии содержит примесь железа в небольшом количестве, тогда как в другом железа нет. Вероятнее всего, разница анизотропии связана с разными сечениями зёрен. Полисинтетические двойники особенно хорошо видны в образце 242/5 (уч. 1), для которого выполнены анализы 25–27 (табл. 1, 2). В них обнаружена только примесь сурьмы в количестве от 0.50 до 1.71 мас.%, что составляет от 0.12 до 0.44 атомов в формуле.

В таблицах 1 и 2 приведены анализы арсеносульванита из разных месторождений, по данным других исследователей (ан. 28–36).

Образец для рентгеновского исследования готовился так: материал из аншлифа, предварительно проанализированный на электронном микроскопе, извлекался под микроскопом и закатывался в резиновый шарик. Сравнение полученной рентгенограммы арсеносульванита с рентгенограммой, приведенной В.И. Михеевым (1941) и В.М. Качаловской с соавторами (1975) пока-

зало, что она ближе к рентгенограмме В.И. Михеева (табл. 3). В ней содержатся дополнительные слабые рефлексы, имеющие интенсивность 1 или 2 (2.52, 1.934, 1.405, 1.365 и 1.164), отсутствующие на рентгенограммах В.И. Михеева и В.М. Качаловской с соавторами, но индицирующиеся в пространственной группе $P43n$. Также отсутствуют интенсивные рефлексы, характерные для сульванита (5.42, 2.41, 1.910, 1.796, 1.626), что свидетельствует об отсутствии примеси этого минерала в нашем образце. В рентгенограмме В.М. Качаловской с соавторами (1975) интенсивные рефлексы сульванита присутствуют, что говорит о наличии такой примеси в их образце.

Обсуждение результатов и выводы

Как уже говорилось ранее, исследованные образцы арсеносульванита имеют почти постоянный состав (табл. 2, ан. 1–27). Отмечаются незначительные примеси Fe и Sb. Количество ванадия в этих образцах, за исключением анализа 26 (где его количество 2.01 ат. ф.), и в образцах из Японских месторождений (табл. 2, ан. 35, 36) не превышает 2 ат. ф., при содержании 64 атомов в элементарной ячейке. В ранее опубликованных анализах арсеносульванита из месторождения Лебедино количество ванадия достигает 2.26 ат. ф. (табл. 2, ан. 28–30). Больше всего ванадия в арсеносульваните из Монголии. Его количество составляет от 2.54 до 3.30 ат. ф. (табл. 2, ан. 31, 32). Необходимо отметить, что состав для этих образцов определялся химическим, а не микрорентгеноспектральным анализом. Кроме того, только эти

Таблица 1. Химические и микрозондовые анализы сульванита и арсеносульванита (мас.%)

№ ан.	Характеристика фазы	Cu	Fe	V	As	Sb	S	Σ
1	Сульванит.	52.05	—	13.22	—	0.03	34.22	99.96*
2	Светло-желтый,	52.64	—	13.14	0.08	—	34.97	100.83
3	изотропный	52.25	—	13.30	—	0.02	35.29	100.86
Ср		52.31	—	13.22	0.03	0.02	34.83	100.55
4	Светло-желтый,	50.20	—	3.09	13.61	0.15	32.87	99.92
5	чуть темнее сульванита.	51.10	—	3.26	13.75	—	32.66	100.77
6	Анизотропия от светло-	50.99	—	3.24	13.78	0.10	32.57	100.68
7	серого с зеленоватым	50.34	—	3.25	13.65	0.58	32.65	100.47
8	оттенком до бледно-	50.42	—	3.20	13.87	0.74	32.98	101.21
9	лилового. Рельеф вы-	50.60	—	3.06	12.55	2.49	32.95	101.65
10	ше, чем у сульванита	50.85	—	3.14	14.22	0.45	32.24	100.90
11		50.01	—	3.21	13.21	2.06	32.36	100.85
12		50.30	—	3.17	12.04	2.44	32.52	100.47
13		50.83	—	3.05	13.68	1.01	32.68	101.25
14	Светло-желтый,	50.48	—	3.16	14.84	—	34.11	102.59
15	чуть темнее сульванита.	49.99	—	3.15	14.76	—	34.05	101.95
16	Анизотропия от бледно-	49.89	0.13	3.21	15.15	—	33.76	102.14
17	сиреневого до густо ро-	48.99	0.20	3.19	14.78	—	33.63	100.79
18	зово-сиреневого. Рельеф	48.52	0.33	3.13	13.99	0.18	32.49	98.66
19	выше, чем у сульванита.	48.99	0.09	3.06	15.05	—	33.44	100.63
20	Четко видны полисинте-	48.97	0.07	3.19	14.51	0.77	33.19	100.70
21	тические двойники	48.95	0.15	3.11	15.14	0.17	33.62	101.14
22		49.15	—	2.94	14.61	—	33.22	99.92
23		49.09	—	3.01	14.94	0.18	33.89	101.11
24		48.34	0.05	3.01	13.35	2.94	32.72	100.41
25		50.20	—	3.19	13.89	1.71	33.07	102.06
26		49.87	—	3.31	13.28	1.68	33.13	101.27
27		49.47	—	3.15	13.94	0.50	33.13	100.19
28	Арсеносульванит, слабо	50.35	—	3.7	13.35	—	32.55	99.95
29	анизотропный	50.40	—	3.69	13.52	—	32.39	100.00
30		50.40	—	3.60	13.49	—	32.50	99.99
31	Арсеносульванит,	48.84	—	4.16	12.80	—	33.14	99.95**
32	изотропный	46.65	—	5.20	11.67	—	31.66	99.00**
33	Арсеносульванит,	48.8	—	3.7	12.4	—	31.7	96.6
34	слабо анизотропный	50.6	—	3.4	13.2	—	32.22	100.04
35	Арсеносульванит	46.2	3.4	3.1	10.2	3.9	31.8	99.6***
36	Арсеносульванит	49.4	—	3.2	12.3	—	33.9	98.8

Примечание: химические (31, 32), микрозондовые (1–30, 33–36) анализы; образцы: 242/3 (уч. 2) ан. 1–13; 242/6 (уч. 1) ан. 14–22; 242/6 (уч. 3) ан. 23, 24; 242/5 (уч. 1) ан. 25–27. *В том числе Pb 0.44 мас. %. В среднем по трем анализам сульванита Pb 0.15 мас. %. ** В том числе нерастворимый остаток (вес. %) в анализах: 1.01 – в ан.31; 3.82 – в ан. 32. *** В том числе Sn 1.0 мас. %. Кроме того, 0.62 мас. % Ge в ан. 34. Прочерк – элемента в анализе нет. Ан. 1–30 – образцов из месторождения Лебединого Южной Якутии. Из них: 1–27 – наше исследование; 28 – В.П. Новиков с соавторами (1974), среднее из 2 анализов; 29, 30 – Л.А. Хорошилова (1987). Ан.: 31, 32 – образцы из Монголии (Бетехтин, 1941); 33, 34 – образцы из месторождения Бор, Сербия (33 – Качаловская и др., 1975; 34 – Svetkovic, Karanovic, 1993); 35 – образец из месторождения Хайякава (Hayakawa), Япония (Ishiyama et al., 1990); 36 – образец из месторождения Осаризава (Osarizawa), Япония (Taguchi, Kizawa, 1974).

Таблица 2. Пересчет химических и микрозондовых анализов сульванита и арсеносульванита на формулы, из расчета 64 атомов в элементарной ячейке

№ ан.	Формула	Минерал	Баланс валентности Δ, %
1	$\text{Cu}_{24.40}^+ \text{Pb}_{0.06} \text{V}_{2.00}^{5+} \text{V}_{5.73}^{5+} \text{Sb}_{0.01} \text{S}_{31.79}$	Сульванит. Светло-желтый,	0.6
2	$\text{Cu}_{24.34}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} \text{V}_{5.58}^{5+} \text{As}_{0.03}^{5+} \text{S}_{32.04}$	изотропный	2.6
3	$\text{Cu}_{24.10}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} \text{V}_{5.65}^{5+} \text{Sb}_{0.01} \text{S}_{32.25}$		3.2
Ср.	$\text{Cu}_{24.28}^+ \text{Pb}_{0.02} \text{V}_{2.00}^{5+} \text{V}_{5.65}^{5+} \text{As}_{0.01}^{5+} \text{Sb}_{0.01} \text{S}_{32.03}$		2.1
4	$\text{Cu}_{24.56}^+ \text{V}_{1.88}^{5+} (\text{As}_{5.65} \text{Sb}_{0.04})^{5+} \text{S}_{31.86}$	Арсеносульванит. Светло-желтый,	2.0
5	$\text{Cu}_{24.86}^+ \text{V}_{1.98}^{5+} \text{As}_{5.67}^{5+} \text{S}_{31.49}$	чуть темнее сульванита. Анизотропия	0.2
6	$\text{Cu}_{24.85}^+ \text{V}_{1.97}^{5+} (\text{As}_{5.70} \text{Sb}_{0.02})^{5+} \text{S}_{31.46}$	от светло-серого с зеленоватым оттен-	0.6
7	$\text{Cu}_{24.60}^+ \text{V}_{1.98}^{5+} (\text{As}_{5.66} \text{Sb}_{0.15})^{5+} \text{S}_{31.62}$	ком до бледно-лилового. Рельеф выше,	0.5
8	$\text{Cu}_{24.46}^+ \text{V}_{1.94}^{5+} (\text{As}_{5.70} \text{Sb}_{0.18})^{5+} \text{S}_{31.70}$	чем у сульванита	0.2
9	$\text{Cu}_{24.59}^+ \text{V}_{1.85}^{5+} (\text{As}_{5.18} \text{Sb}_{0.63})^{5+} \text{S}_{31.74}$		0.9
10	$\text{Cu}_{24.85}^+ \text{V}_{1.93}^{5+} (\text{As}_{5.89} \text{Sb}_{0.12})^{5+} \text{S}_{31.22}$		3.2
11	$\text{Cu}_{24.54}^+ \text{V}_{1.96}^{5+} (\text{As}_{5.50} \text{Sb}_{0.52})^{5+} \text{S}_{31.47}$		2.3
12	$\text{Cu}_{24.73}^+ \text{V}_{1.94}^{5+} (\text{As}_{5.02} \text{Sb}_{0.63})^{5+} \text{S}_{31.69}$		1.1
13	$\text{Cu}_{24.73}^+ \text{V}_{1.85}^{5+} (\text{As}_{5.64} \text{Sb}_{0.26})^{5+} \text{S}_{31.51}$		0.7
14	$\text{Cu}_{24.00}^+ \text{V}_{1.88}^{5+} \text{As}_{5.98}^{5+} \text{S}_{32.14}$	Арсеносульванит. Светло-желтый,	1.6
15	$\text{Cu}_{23.89}^+ \text{V}_{1.88}^{5+} \text{As}_{5.98}^{5+} \text{S}_{32.25}$	чуть темнее сульванита. Анизотропия	2.0
16	$\text{Cu}_{23.86}^+ \text{V}_{1.92}^{5+} \text{As}_{6.14}^{5+} \text{Fe}_{0.27}^{2+} \text{S}_{32.00}$	от бледно-сиреневого до густо розово-	0.5
17	$\text{Cu}_{23.69}^+ \text{V}_{1.95}^{5+} \text{As}_{6.06}^{5+} \text{Fe}_{0.10}^{2+} \text{S}_{32.22}$	сиреневого. Рельеф выше, чем у суль-	0.9
18	$\text{Cu}_{24.04}^+ \text{V}_{1.93}^{5+} (\text{As}_{5.88} \text{Sb}_{0.04})^{5+} \text{Fe}_{0.18}^{2+} \text{S}_{31.91}$	ванита. Четко видны полисинтетические	0.3
19	$\text{Cu}_{23.76}^+ \text{V}_{1.85}^{5+} \text{As}_{6.20}^{5+} \text{Fe}_{0.05}^{2+} \text{S}_{32.14}$	двойники	0.2
20	$\text{Cu}_{23.83}^+ \text{V}_{1.94}^{5+} (\text{As}_{5.99} \text{Sb}_{0.20})^{5+} \text{Fe}_{0.04}^{2+} \text{S}_{32.01}$		0.8
21	$\text{Cu}_{23.64}^+ \text{V}_{1.87}^{5+} (\text{As}_{6.20} \text{Sb}_{0.04})^{5+} \text{Fe}_{0.08}^{2+} \text{S}_{32.17}$		0.02
22	$\text{Cu}_{24.01}^+ \text{V}_{1.79}^{5+} \text{As}_{6.05}^{5+} \text{S}_{32.15}$		1.7
23	$\text{Cu}_{23.66}^+ \text{V}_{1.81}^{5+} (\text{As}_{6.10} \text{Sb}_{0.04})^{5+} \text{S}_{32.38}$		2.1
24	$\text{Cu}_{23.82}^+ \text{V}_{1.85}^{5+} (\text{As}_{5.58} \text{Sb}_{0.76})^{5+} \text{Fe}_{0.03}^{2+} \text{S}_{31.96}$		1.4
25	$\text{Cu}_{24.27}^+ \text{V}_{1.93}^{5+} (\text{As}_{5.69} \text{Sb}_{0.44})^{5+} \text{S}_{31.68}$		1.9
26	$\text{Cu}_{24.21}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{As}_{5.47} \text{Sb}_{0.42})^{5+} \text{V}_{5.89}^{3+} \text{S}_{31.88}$		0.1
27	$\text{Cu}_{24.15}^+ \text{V}_{1.91}^{5+} (\text{As}_{5.77} \text{Sb}_{0.12})^{5+} \text{S}_{32.04}$		1.4
28	$\text{Cu}_{24.64}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{0.26}^{3+} \text{As}_{5.54})^{5+} \text{S}_{31.56}$	Арсеносульванит, слабо анизотропный	0.0
29	$\text{Cu}_{24.68}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{0.23}^{3+} \text{As}_{5.62})^{5+} \text{S}_{31.44}$		1.0
30	$\text{Cu}_{24.67}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{0.20}^{3+} \text{As}_{5.60})^{5+} \text{S}_{31.53}$		0.3
31	$\text{Cu}_{23.94}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{0.54}^{3+} \text{As}_{5.32})^{5+} \text{S}_{32.19}$	Арсеносульванит, изотропный	3.4
32	$\text{Cu}_{23.74}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{1.30}^{3+} \text{As}_{5.04})^{5+} \text{S}_{31.93}$		1.6
33	$\text{Cu}_{24.64}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{0.33}^{3+} \text{As}_{5.31})^{5+} \text{S}_{31.72}$	Арсеносульванит, слабо анизотропный	2.0
34	$\text{Cu}_{24.83}^+ \text{V}_{2.00}^{5+} (\text{V}_{0.06}^{3+} \text{Ge}_{0.27}^{4+} \text{As}_{5.49}^{5+})^{5+} \text{S}_{31.33}$		1.5
35	$\text{Cu}_{23.07}^+ \text{Fe}_{1.93} \text{V}_{1.93}^{5+} (\text{Sb}_{1.02}^{5+} \text{As}_{1.32}^{5+} \text{Sn}_{0.27}^{4+})^{5+} \text{S}_{31.47}$		2.2
36	$\text{Cu}_{24.19}^+ \text{V}_{1.95}^{5+} \text{As}_{5.09}^{5+} \text{S}_{32.77}$		9.4

Примечание: анализы 29, 30, и 34–36 взяты из работы О.В. Франк-Камеиной с соавторами (2002).

Таблица 3. Сравнение рентгенограмм арсеносульванита колусита и сульванита

Данные авторов				Арсеносульванит			Колусит*			Сульванит			
№	I	d/n, Å	hkl	Михеев, 1941, a = 5.257 ± 3 Å			Качаловская и др., 1975, a = 10.52 Å			JCPDS 44-1474		Levy, 1966	
				I	d/n, Å	hkl	I	d/n, Å	hkl	I	d/n, Å	I	d/n, Å
1							3	5.32	200	3	5.311	10	5.42
2							1	4.80	210	3	4.75		
3	1	4.32	211				1	4.36	211	4	4.337		
4	4	3.34	310	4	(3.339)	211, 310	5	(3.37)	310β				
5	10	3.01	222	9	3.034	111	10	3.05	222	100	3.066	10	3.12
6	1	2.86	321				1	2.82	321	2	2.839		
7	4	2.62	400	3	2.627	200	4	2.65	400	9	2.656	4	2.69
8	1	2.52	223							2	2.576		
9	2	2.47	411				1	2.47	411				
10							1	2.43	331			8	2.41
11	1	2.35	420				1	2.36	420	1	2.375		
12	1	2.29	332				1	2.25	332	1	2.265		
13	3	2.04	510	5	(2.048)	220β	4	(2.06)	510β, 431β				
14	2	1.934	521							1	1.974		
15							1	1.906	521			10	1.910
16	9	1.849	440	10	1.859	220	9	1.867	440	41	1.878		
17							1	1.810	530, 433	4	1.822	5	1.796
18	2	1.737	610	3	(1.746)	313β	3	(1.757)	600β, 442β				
19	1	1.636											
20							1	1.627	541			6	1.626
21	8	1.573	622	9	1.584	311	8	1.591	622	14	1.601		
22										1	1.533	1	1.552
23	2	1.510	444	1	1.518	222	1	1.521	444				
24	1	1.470					1	1.452	720, 641				
25	1	1.405	642										
26	1	1.365	371, 553, 731										
27				0,5	(1,328)	331β	1	(1,336)	732β, 651β				
28	3	1.308	800	6	1.314	400	4	1.320	800	2	1.328		
29	2	1.254	453										
30	5	1.203	662	7	1.207	331	5	1.210	662	3	1.218		
31							1	1.194	752	1	1.188		
32	1	1.182	840	2	1.180	420	1	1.183	840	3	1.084		
33	1	1.164	833										
34	2	1.121	664				1	1.125	664				
35	2	1.094	931	1	(1,111)	513β	1	1.103	931				
36	7	1.072	844	9	1.074	422	6	1.077	844				
37	4	1.013	10.22	7	1.014	511	3	1.015	10.22	1	1.022		

Примечание: * – образец из месторождения Бьютт, Монтана, США.

Таблица 4. Микрорентгеноспектральные анализы колусита по данным Спрайя с соавторами (Spry *et al.*, 1994)

№ ан.	Cu	V	Fe	Zn	Ge	Sn	As	Sb	S	Σ
1	50.8	3.2	0.000	0.000	0.000	7.3	8.6	1.1	30.1	100.0
2	49.5	3.0				5.31	8.6	1.1	31.6	99.1
3	50.1	3.3			0.63	0.26	13.6	1.4	31.2	100.49
4	49.5	3.1			1.1	6.6	8.8	0.92	30.2	100.22
5	50.41	3.52	0.58	0.35	2.85	3.17	8.12		29.69	98.69
6	47.98	2.95	1.10	0.07	0.14	8.42	3.61	6.59	29.77	101.06
7	49.40	3.18	0.35	0.33	4.52		8.64	0.34	33.13	101.24
8	48.5	2.7			6.2		10.0		32.3	99.7
9	47.4	2.2	1.8			7.6	7.5	1.4	31.2	99.3
10	49.3	2.7				5.9	12.1		28.2	98.2
11	50.4	3.6				1.3	10.7		31.9	97.9
12	49.5	3.05	1.5			4.65	11.05		30.55	100.30

Пересчет анализов на формулы из расчета 64 атомов в элементарной ячейке:

	Формула	Баланс валентности Δ, %
1	$Cu_{25.95}^{+} V_{2.00}^{3+} As_{3.55}^{5+} Sn_{2.00}^{4+} V_{0.04}^{3+} S_{30.47}$ или $Cu_{25.95}^{+} V_{2.00}^{3+} (As_{3.55}^{5+} Sn_{2.00}^{4+} V_{0.04}^{3+})_{5.59} S_{30.47}$	1.1
2	$Cu_{25.03}^{+} V_{1.89}^{5+} (As_{3.69} Sb_{0.29})_{3.98}^{5+} Sn_{1.44}^{4+} S_{31.66}$ или $Cu_{25.03}^{+} V_{1.89}^{5+} [(As_{3.69} Sb_{0.29})_{3.98}^{5+} Sn_{1.44}^{4+}]_{5.42} S_{31.66}$	5.0
3	$Cu_{24.85}^{+} V_{2.00}^{3+} (As_{5.72} Sb_{0.36})_{6.08}^{5+} (Sn_{0.07} Ge_{0.27})_{0.34}^{3+} V_{0.04}^{3+} S_{30.68}$ или $Cu_{24.85}^{+} V_{2.00}^{3+} [(As_{5.72} Sb_{0.36})_{6.08}^{5+} (Sn_{0.07} Ge_{0.27})_{0.34}^{3+} V_{0.04}^{3+}]_{6.46} S_{30.68}$	8.0
4	$Cu_{25.21}^{+} V_{1.97}^{5+} (As_{3.80} Sb_{0.24})_{4.04}^{5+} (Sn_{1.80} Ge_{0.49})_{2.29}^{4+} S_{30.48}$ или $Cu_{25.21}^{+} V_{1.97}^{5+} [(As_{3.80} Sb_{0.24})_{4.04}^{5+} (Sn_{1.80} Ge_{0.49})_{2.29}^{4+}]_{6.33} S_{30.48}$	5.4
5	$Cu_{25.73}^{+} Fe_{0.34} V_{2.00}^{3+} As_{3.51}^{5+} (Sn_{0.87} Ge_{1.27})_{2.14}^{4+} V_{0.24}^{3+} S_{30.03}$ или $Cu_{25.73}^{+} Fe_{0.34} V_{2.00}^{3+} [As_{3.51}^{5+} (Sn_{0.87} Ge_{1.27})_{2.14}^{4+} V_{0.24}^{3+}]_{5.89} S_{30.03}$	5.0
6	$Cu_{25.03}^{+} Fe_{0.65} V_{1.92}^{5+} (As_{1.60} Sb_{1.60})_{3.20}^{5+} (Sn_{2.35} Ge_{0.06})_{2.41}^{4+} S_{30.78}$ $Cu_{25.03}^{+} Fe_{0.65} V_{1.92}^{5+} [(As_{1.60} Sb_{1.60})_{3.20}^{5+} (Sn_{2.35} Ge_{0.06})_{2.41}^{4+}]_{5.65} S_{30.78}$	0.0
7	$Cu_{24.44}^{+} Fe_{0.20} V_{1.21}^{5+} (As_{3.62} Sb_{0.09})_{3.71}^{5+} Ge_{1.96}^{4+} S_{32.48}$ или $Cu_{24.44}^{+} Fe_{0.20} V_{1.21}^{5+} [(As_{3.62} Sb_{0.09})_{3.71}^{5+} Ge_{1.96}^{4+}]_{5.67} S_{32.48}$	11.8
8	$Cu_{23.90}^{+} V_{1.68}^{5+} As_{4.15}^{5+} Ge_{2.67}^{4+} S_{31.60}$ или $Cu_{23.90}^{+} V_{1.68}^{5+} [As_{4.15}^{5+} Ge_{2.67}^{4+}]_{6.82} S_{31.60}$	0.8
9	$Cu_{24.23}^{+} Fe_{1.05} V_{1.40}^{5+} (As_{3.25} Sb_{0.37})_{3.62}^{5+} Sn_{2.08}^{4+} S_{31.61}$ или $Cu_{24.23}^{+} Fe_{1.05} V_{1.40}^{5+} [(As_{3.25} Sb_{0.37})_{3.62}^{5+} Sn_{2.08}^{4+}]_{5.70} S_{31.61}$	5.5
10	$Cu_{25.87}^{+} V_{1.77}^{5+} As_{3.38}^{5+} Sn_{1.66}^{4+} S_{29.32}$ или $Cu_{25.87}^{+} V_{1.77}^{5+} [As_{3.38}^{5+} Sn_{1.66}^{4+}]_{7.04} S_{29.32}$	14.1
11	$Cu_{25.22}^{+} V_{2.00}^{3+} As_{4.54}^{5+} Sn_{0.35}^{4+} V_{0.25}^{3+} S_{31.64}$ или $Cu_{25.22}^{+} V_{2.00}^{3+} [As_{4.54}^{5+} Sn_{0.35}^{4+} V_{0.25}^{3+}]_{5.14} S_{31.64}$	5.1
12	$Cu_{24.86}^{+} Fe_{0.86} V_{1.91}^{5+} As_{1.71}^{5+} Sn_{1.25}^{4+} S_{30.41}$ или $Cu_{24.86}^{+} Fe_{0.86} V_{1.91}^{5+} [As_{1.71}^{5+} Sn_{1.25}^{4+}]_{5.96} S_{30.41}$	6.0

Примечание: в ан.: 5 – 0.35 мас. % Zn; 6 – 0.07 мас. % Zn, 0.40 мас. % Mo; 7 – 0.04 мас. % Ni, 0.12 мас. % Bi; 9 – 0.03 мас. % Mo. Ан. образцов из месторождений: 1 – Бьютт, Монтана (Butte, Montana) (Levy, 1967); 2 – Бьютт, Монтана (Butte, Montana) (Springer, 1969); 3 и 4 – Лорано (Logano), Италия (Orlandi *et al.*, 1981); 5 – Гайское, Россия (Пшеничный и др., 1974); 6 – Кайрагач, Узбекистан (Спиридонов и др., 1984); 7 – Сан Фернандо (San Fernando), Куба (Крапша и др., 1986); 8 – месторождение без названия, Казахстан (Митряева и др., 1968); 9 – Чайзел (Chizeuil), Франция (Delfour *et al.*, 1984); 10, 11 – Бор, Сербия (Качаловская и др., 1975); 12 – Медет, Болгария (Страшимиров, 1982).

образцы изотропные. С учётом двух последних замечаний, повышенное количество ванадия в анализах арсеносульванита из Монголии можно объяснить так: 1) анализированные образцы являются не арсеносульванитом, а кубическим колуситом, поэтому они изотропны и содержат ванадия в формуле более 2 атомов; 2) отбор однородного материала для химического анализа очень сложная процедура, поэтому возможно попадание в анализированный материал механических примесей какого-то ванадийсодержащего минерала, например, ванадиевой слюдки, о которой упоминает Н.В. Петровская (1941), и которой, наряду с малахитом, азуритом и бурыми гидроокислами железа, развивается по трещинам в сульваните. А.Г. Бетехтин — первооткрыватель арсеносульванита также отмечает, что «на выветрелых поверхностях арсеносульванита, как продукт окисления, весьма характерны порошковые налёты ярко-зеленого цвета». Он предполагает, что это какая-то промежуточная разность между ванадатом меди — туранитом $\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ или фольбортитом $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni})_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и арсенатом меди — тиролитом $\text{CaCu}_3^{2+}(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или эритринитом $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Учитывая высочайшую квалификацию А.Г. Бетехтина, наше второе предположение, конечно, маловероятно. Однако, в настоящее время минералогии сталкиваются с таким явлением, что, казалось бы, однородный материал при микроскопическом исследовании при больших увеличениях оказывается состоящим из двух фаз. Поэтому второе маловероятное объяснение больших содержаний ванадия (больше чем 2 атома в формуле) не стоит отбрасывать. Следовательно, можно предположить, что в арсеносульванит входит ванадия до 2 ат. ф. Количество As, либо суммы As и Sb, близко к 6 ат. ф. (от 5.65 до 6.34), то есть 6 ± 0.35 . Количество серы в электронейтральных анализах колеблется от 31.46 до 32.38 ат. ф. Самое значительное колебание зафиксировано для Cu от 23.72 до 24.86 ат. ф.

В таблице 4 приведены микрорентгеноспектральные анализы колуситов, взятые из работы Спряя с соавторами (Spry *et al.*, 1994). Они пересчитаны на 64 атома в элементарной ячейке для сравнения с анализами арсеносульванита. Количество V в колусите, по данным микрорентгеноспектральных анализов, приведенных для 12 образцов из разных месторождений, колеблется от 1.21 до 2.25 ат. ф. (соответственно для образца из Кубинского месторождения Сан Фернандо и Сербского месторождения Бор). Количество

As, либо суммы As и Sb, в колусите колеблется в широких пределах — от 3.20 до 6.08 ат. ф. (соответственно для образца из месторождения Кайрагач, Узбекистан и месторождения Лорано, Италия). Содержание других элементов изменяется в следующих пределах: Sb от 0 до 1.60, Ge от 0 до 2.67, Sn от 0 до 2.08, Fe от 0 до 1.05, Cu от 23.90 до 25.90, S от 29.32 до 32.48 атомов в формуле.

Итак, в колусите наблюдаются широкие интервалы колебаний ванадия и суммы As и Sb, тогда как в арсеносульваните эти величины близки к 2 и к $(6 \pm 0.35 \text{ ат. ф.})$ соответственно. В колусите часто присутствуют Ge и Sn в значительных количествах, тогда как в арсеносульваните Ge и Sn встречаются очень редко и в малых количествах. Постоянное наличие примесных катионов в колусите является следствием большей изоморфной ёмкости структуры колусита, в отличие от арсеносульванита. И химический состав этих минералов значительно отличается друг от друга.

Таким образом, можно сделать выводы: 1) арсеносульванит и колусит разные минеральные виды; 2) дискредитация арсеносульванита Э. Бурке (Burke, 2006) неправомерна; 3) для подтверждения статуса арсеносульванита необходимо продолжить его переизучение, в том числе структурное.

Литература

- Бетехтин В.Г. О новом минерале арсеносульваните // ЗВМО. 1941. Ч. 70. № 2. С. 161 — 164.
- Качаловская В.М., Осипов Б.С., Кукоев В.А., Козлова Е.А., Басова Г.В. Колусит, арсеносульванит и сульванит из медных руд месторождения Бор (Югославия). // Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л.: Наука. 1975. С. 98 — 104.
- Крапива Л.Я., Добровольская М.Г., Малов В.С., Чвилёва Т.Н., Эструго М. Колусит из месторождения Сан-Фернандо // ДАН СССР. 1986. Т. 287. № 2. С. 406 — 414.
- Митряева Н.М., Яренская М.А., Козак Е.Н., Муратова Д.Н. Ванадиево-мышьяковый германит // ЗВМО. 1968. Т. 97. С. 325 — 331.
- Михеев В.И. Структура арсеносульванита // ЗВМО. 1941. Ч. 70. № 2. С. 165 — 183.
- Новиков В.П., Бегизов В.Д., Ильменев И.С. К характеристике арсеносульванита. // Геология и разведка. 1974. № 6. С. 181 — 183.
- Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука. 1973. 347 с.

- Петровская Н.В.* Сульванит из золоторудного месторождения Лебедино (Алдан) // ДАН СССР. **1941**. Т. 32. № 6. С. 427–429.
- Пшеничный Г.Н., Шаглун Т.Н., Власов А.Н., Цепин А.А.* Первая находка германийсодержащего колусита // **1974**. Т. 221. № 1. С. 140–143.
- Спиридонов Е.М., Чвилёва Т.Н., Багалов А.С.* Сурмянистый колусит, $Cu_{26}V_2As_2Sb_2Sn_2S_{32}$ из месторождения Кайрагач // ДАН СССР. **1983**. Т. 269. С. 706–711.
- Фасталович А.И., Петровская Н.В.* Характер оруденения Лебедино золоторудного месторождения (Алдан) // Советская геология. **1940**. № 2–3. С. 54–65.
- Франк-Каменецкая О.В., Рожественская И.В., Янулова Л.А.* Новое о кристаллической структуре колуситов и арсеносульванитов // ЖСХ. **2002**. Т. 43, № 1. С. 94–107.
- Хорошилова Л.А.* Кристаллохимия и морфология минералов группы колусита и их структурных аналогов. Диссертация. Свердловск. **1987**. 167 с.
- Хорошилова Л.А., Франк-Каменецкая О.В., Рожественская И.В., Франк-Каменецкий В.А.* Кристаллическая структура арсеносульванита // Минералогическая кристаллография и свойства минералов. **1984**. Сыктывкар. С. 78–83.
- Burke E.A.J.* A mass discreditation of GQN minerals // *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. P. 1557–1560.
- Delofur J., Insard P., Iecuyer E., Lemièr B., Lhote F., Moine B., Piboule M., Picot P., Ploquin A., Tegyeu M.* Etude du gite de pyrite de Chizeuil (Saône-et-Loire) et de son environnement volcano-sédimentaire dévonien et dinantien // Documents du Bureau de Recherches Géologiques et Minières. **1984**. Vol. 73. 322 p. (на фр. яз).
- Levy C.* Contribution a la mineralogie des sulfures de cuivre dy type Cu_3XS_4 // Bureau de Recherches Géologiques et Minières Mémoires. **1966**. Vol. 54. P. 127–149 (на фр. яз).
- Orlandi P., Merlino S., Duchi G., Vezzalini G.* Colusite: A new occurrence and crystal chemistry // *Canad. Miner.* **1981**. Vol. 18. P. 423–424.
- Riedel E., Paterno E.* $Cu_{12}As_3VS_{16}$ eine neue Verbindung im System Sulvanite-Enargite // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. **1976**. 418. S. 17–28 (на нем. яз).
- Springer G.* Electron microprobe analyses of tetrahedrite // *News Jahrb für Mineral. Monatshefte.* **1969**. S. 24–32 (на нем. яз).
- Spry P.G., Merlino S., Wang S., Zhang X., Buseck P.R.* New occurrence and refine crystal chemistry of colusite, with comparisons to arsenosulvanite // *Amer. Miner.* **1994**. Vol. 79. P. 750–762.
- Strashimirov S.* Sulvanite and colusite of the Medet molybdenum deposit // *Geokhimiya, Mineralogiya i Petrologiya.* **1982**. 15. 57–67 (in bolgarian).
- Cvetkovic L., and Karanovic L.* Occurrence of arsenosulvanite at the Bor copper deposit, eastern Serbia, Yugoslavia // *Neues Jahrb. für Mineral. Monatshefte.* **1993**. 7. S. 289–296 (на нем. яз).
- Ishiyama D., Matsueda H., and Matsubara O.* Copper-lead-zinc mineralization at the Hayakawa and Shakako deposits, Jokoku-Karsuraoka mining area, southwestern Hokkaido, Japan // *Journ. of Mineral., Petrol., and Econ. Geol.* **1990**. Vol. 85. P. 341–353.
- Taguchi Y., Kizawa Y.* On arsenosulvanite from Osarizawa mine, Akita, Prefecture Japan // *Journ. of Mineral. Society of Japan.* **1973**. 11. P. 205–218.