

УДК 549.328

## О ФОРМАХ ВХОЖДЕНИЯ СЕРЕБРА В ГАЛЕНИТ НЕКОТОРЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РАЙОНА ПРИМОРЬЯ

*О.Л. Свешникова**Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва, min@fmm.ru*

Исследованы галениты, содержащие постоянную примесь серебра и сурьмы, из 7 свинцово-цинковых, преимущественно гидротермальных, месторождений Дальнегорского района Приморья. Для определения форм вхождения серебра в галенит была использована специальная методика химического фазового анализа. Установлено, что количество изоморфного серебра в галенитах колеблется от 0 мас.% до 0,022 мас.%. Доля изоморфного серебра в общей сереброносности галенита невелика и составляет лишь несколько, редко больше 10%, от общего количества его в минерале. Основное количество серебра, порядка 90 отн. %, связано в галените с включениями (как видимыми, так и невидимыми) различных серебряных минералов. Среди включений доминирует сульфидная минеральная форма (сульфосоли +  $Ag_2S$ ), на долю которой приходится от 62 до 87% от общего количества серебра в минерале. Значительно меньше серебра связано с включениями самородного серебра и интерметаллидов и совсем немного с включениями серебросодержащего тетраэдрита. Для невидимых включений аргентита и самородного серебра методами электронной микроскопии установлена эпитаксиальная форма сростаний с галенитом. В статье 3 таблицы, 4 рисунка и список литературы из 18 названий.

В полиметаллических и свинцово-цинковых месторождениях галенит почти всегда содержит в своем составе примесь серебра, количество которой изменяется от 0 до многих процентов. Сереброносности галенита посвящена обширная литература, но до сих пор в этой проблеме остается много нерешенных вопросов.

В настоящее время общепризнано существование двух форм вхождения серебра в галенит: изоморфной и минеральной, в виде включений серебряных минералов. В литературе нередко пишут о невидимом (рассеянном) серебре в галените (Паталаха, Париллов, 1971), к которому следует относить суммарное количество серебра изоморфного и связанного с невидимыми включениями серебряных минералов.

Представления об изоморфных замещениях в природном галените основываются на экспериментальных исследованиях. Ван Хук (Van Hook, 1960), Хатта и Райт (Hutta, Wright, 1964) показали, что  $Ag_2S$  растворяется в  $PbS$  с образованием твердых растворов. Предел растворимости при  $800^\circ$  составляет 0,6 мол.%, а при комнатной — 0,2 мол.%. П. Рамдор (Рамдор, 1960) предположил, что в условиях, близких к гидротермальному минералообразованию, растворимость  $Ag_2S$  не превышает 0,1 для высокотемпературных и 0,01 мол.% для низкотемпературных руд.

Исследование системы  $PbS-AgSbS_2$  показало, что в галените возможен гетеровалентный изоморфизм по схеме  $2Pb^{2+}$  на  $Ag^{1+} + Sb^{3+}$ . Работами Дж. Х. Верника (Wernick, 1960) и С.Н. Ненашевой (Ненашева, 1975)

установлено существование в высокотемпературной части системы  $AgSbS_2-PbS$  непрерывного ряда твердых растворов. При температуре ниже  $400^\circ C$ , по данным С.Н. Ненашевой, непрерывный ряд твердых растворов распадается на несколько фаз и ограниченные твердые растворы. Выявленные фазы имеют состав:  $Ag_3PbSb_3S_7$  и  $AgPbSbS_3$ . Последний отвечает редкому минералу фрейеслебениту.

При решении вопроса о характере примесей серебра в природном галените исследователи, как правило, пользуются комплексом методов. Среди них в настоящее время определяющими являются различные виды спектральных микрометодов и методы электронной микроскопии. Кроме того, при решении отдельных задач используются пересчеты химических анализов с применением методов их математической обработки (Нестерова, 1958; Годовиков, 1966), а также измерение параметра элементарной ячейки и некоторых физических характеристик галенита с целью выяснения зависимости между ними и содержанием серебра в минерале (Рябев и др., 1969; Добровольская и др., 1973).

Для решения стоявших перед нами задач, связанных с проблемами обогащения руд, была выбрана методика химического фазового анализа серебра в галените, разработанная в Институте геологических наук им. К. И. Сатпаева АН Казахской ССР (Тимербулатова, Антипина, 1973). Эта методика дает возможность одновременно определить общее количество серебра в гале-

ните, количество изоморфного серебра и серебра, связанного с включениями, причем отдельно для тех или иных минеральных форм включений. Совместно определяются  $Ag_2S$  и сульфосоли серебра; самородное серебро и интерметаллиды серебра (дискразит) и отдельно серебрясодержащая блеклая руда, остающаяся в ходе анализа в нерастворимом остатке. (Суть анализа заключается в селективном извлечении минералов серебра из галенита, что основано на их неодинаковой устойчивости по отношению к некоторым растворителям.)

Объектами исследования явились семь месторождений: четыре — гидротермальных и три скарновых. При этом систематически изучался галенит из гидротермальных месторождений, галенит из скарнов представлен единичными образцами.

Перечень месторождений и краткие сведения об их минеральном составе даны в табл. 1.

Результаты химического фазового анализа галенита приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что исследованные галениты значительно различаются по общему содержанию в них примеси серебра. Разброс значений находится в интервале 0,054 — 0,900 мас.%. Минимальные значения характерны для галенитов из скарнов (ан. 21-23), максимальные — для галенита из джемсонит-сфалерит-галенитовых руд, развитых на верхних горизонтах Южного месторождения (ан. 1). Согласно данным спектрального анализа (количественного и полуколичественного), которые в статье не приводятся, все галениты характеризуются также повышенным содержанием примеси сурьмы.

Анализ приведенных в табл. 2 данных приводит к главному выводу: во всех исследованных галенитах доля изоморфного серебра невелика и обычно составляет лишь несколько, редко больше 10% (ан. 19, 21 и 23) от общего количества серебра в галените. Соответственно основное количество примеси серебра, порядка 90 отн. %, связано с включениями различных серебряных минералов.

Если говорить об абсолютных значениях содержаний изоморфного серебра в галените, то значения эти неодинаковы не только для галенитов из разных месторождений, но и в пределах одного месторождения. Наиболее ярким примером в этом отношении может служить Августовское месторождение, в одном из галенитов которого обнаружены лишь следы изоморфной примеси серебра

(ан. 17), в то время как в другом (ан. 15) — содержание ее достигает 0,022 мас.%, что является аномально высоким значением в ряду исследованных галенитов. Если исключить крайние значения, то количество изоморфной примеси серебра для 90% изученных образцов колеблется в интервале 0,003 — 0,01 мас.%. О какой-либо зависимости между общим содержанием серебра и количеством изоморфной примеси на основании имеющихся данных говорить трудно. Заметим лишь, что галениты с наиболее высокими содержаниями серебра, равными 0,900 мас.% (ан. 1); 0,430 мас.% (ан. 2) и 0,400 мас.% (ан. 16) характеризуются практически минимальными значениями изоморфной примеси, соответственно 0,006; 0,005 и 0,007 мас.%.

Изоморфизм серебра в исследованных галенитах связан с образованием твердых растворов в системе  $AgSbS_2$ - $PbS$ . В пользу их существования свидетельствует и постоянная связь серебра с сурьмой, устанавливаемая различными аналитическими методами, и присутствие в галените Южного месторождения фрейеслебенита  $AgPbSbS_3$  в виде субмикроскопических включений, напоминающих продукты распада твердых растворов (рис.1), о чем подробнее будет сказано ниже и, наконец, данные рентгеновского исследования образцов галенита с известным количеством изоморфного серебра. Работа выполнена в рентгеновской лаборатории ИГЕМ РАН О.В.Кузьминой. В табл. 3 приведены рассчитанные значения параметра  $a_0$  элементарной ячейки галенита с различным содержанием общего и изоморфного серебра. Как следует из таблицы, параметр  $a_0$  галенита уменьшается от 5,933Å до 5,929Å (точность  $\pm 0,001$ ) по мере увеличения в нем изо-

Таблица 3. Параметр элементарной ячейки галенита с различным содержанием примеси общего и изоморфного серебра

№ п/п	№ образца	Ag общее, мас. %	Ag изом., мас. %	$a_0$ , Å
1	993	0,250	-	5,933
2	570	0,160	0,003	5,932
3	614	0,165	0,003	5,932
4	854	0,059	0,006	5,932
5	288	0,400	0,007	5,931
6	829	0,089	0,010	5,931
7	28-а	0,460	0,022	5,929

Условия съемки: ДРОН-3; режим: 40кв-15ма.  
Внутренний стандарт — металлический кремний.  
Точность определения —  $\pm 0,001\text{Å}$

Таблица 1. Минеральный состав месторождений

Тип место- рождения	Месторождение	Рудные минералы		Нерудные минералы (главные и второ- степенные)	Видимые включения серебряных минералов в галените	Примечание
		Главные	Второстепенные и редкие (выделены курсивом)			
Гидротер- мальный	Южное	Пирротин, сфалерит, галенит, магнетит, джермсонит (на верхних горизонтах)	Арсенопирит, <i>касситерит</i> , халькопирит, <i>буланжерит</i> , <i>менегенит</i> , <i>станнин</i> , Ag-содержащий тетраэдрит, <i>дискразит</i> , <i>сурьма</i> <i>самородная</i> , <i>пираргирит</i> , <i>миаргирит</i> , <i>овихит</i> , <i>аргентит</i> , <i>серебро</i> <i>самородное</i> , <i>диафорит (?)</i>	Манган- сидерит, кварц, кальцит, родохрозит, актинолит	<i>Части в галените на верхних горизонтах:</i> пираргирит (преобладает), овихит, миаргирит, Ag-содержащий тетраэдрит, Ag самородное, дискразит, аргентит. <i>Редки в галените на нижних горизонтах:</i> пираргирит, дискразит, Ag самородное, аргентит.	
	Майминоское	Сфалерит, галенит, халькопирит	Арсенопирит, пирит, халькопирит, Ag-содержащий тетраэдрит, <i>пирротин</i> , <i>полибазит</i>	Кварц, карбонат, хлорит	<i>Редки:</i> пираргирит, полибазит, стефанит, Ag-самородное. <i>Чаще других:</i> Ag-содержащий тетраэдрит	
	Августовское	Пирит, марказит, сфалерит, галенит, пирротин	Арсенопирит, халькопирит, магнетит, станнин, <i>буланжерит</i> , <i>бурнонит</i>	Кварц, доломит, родохрозит, кальцит	<i>Редки:</i> пираргирит, Ag-самородное, Ag-содержащий тетраэдрит	
	Заявочное	Пирит, пирротин, марказит, сфалерит, галенит	Халькопирит, арсенопирит, <i>станнин</i>	Кварц, карбонат	<i>Весьма редко:</i> Ag-содержащий тетраэдрит	Для одиночных образцов охарактеризован лишь состав рудных тел, из которых взят образец
Скар- новый	Восточный Партизан — Борисовское рудное тело (гидротермальное)	Сфалерит, галенит, халькопирит	Арсенопирит, Ag-содержащий тетраэдрит, бурнонит	Кальцит, ломонтит	<i>Редки:</i> Ag-содержащий тетраэдрит, Ag самородное	Борисовское рудное тело представляет собой зону песчаников, разбитых густой сетью трещин и разломов, выполненных гидротермальными сульфидами
	Верхнее	Галенит, сфалерит	халькопирит	Кальцит, геденберgit	Не наблюдались в изученном образце	Обр. В-465 представлен кристаллами позднего галенита из гнездообразного выделения кальцита в массивных галенит- сфалеритовых рудах
	Николаевское	Сфалерит, галенит	Халькопирит, пирротин, арсенопирит	Геденберgit, кальцит, кварц	Не наблюдались в изученных образцах	

Таблица 2. Результаты химического фазового анализа галенита (в мас. %).

№ п/п	Тип место-рождения	Месторождение	№ обр.	Место взятия образца	Общее сог. Ag	Ag изоморфное		Сульфидное Ag: Ag <sub>2</sub> S+сульфосоли		Самородное и интерметаллиды Ag		Серебросодержащая блеклая руда		
						абс. %	отн. %	абс. %	отн. %	абс. %	отн. %	абс. %	отн. %	
1	Гидротермальный	Южное	52	гор. +870м штг. 203	0,900	0,006	0,67	0,740	82,22	0,061	6,78	0,006	0,67	
2			83	гор. +830м штг. 204	0,430	0,005	1,16	0,351	81,63	0,034	7,91	0,007	1,63	
3			510	гор. +690м штг. 205	0,240	0,010	4,17	0,160	66,67	0,056	23,33	0,004	1,67	
4			540	скв. 505	0,200	0,010	5,00	0,154	77,00	0,024	12,00	0,022	1,00	
5			28-ю	скв. 488	0,195	0,009	4,62	0,134	68,72	0,023	11,80	0,007	3,59	
6			715	скв. 511-бис	0,190	0,011	5,79	0,141	73,68	0,033	17,37	0,004	2,11	
7			538	скв. 508	0,189	0,012	6,35	0,129	68,25	0,033	17,46	0,051	2,70	
8			548	скв. 501	0,185	0,014	7,63	0,115	62,16	0,030	16,22	0,005	2,76	
9			21	скв. 484	0,140	0,005	3,57	0,090	64,30	0,040	28,57	не обнаружено		
10			Майминовское	614	скв. 63	0,165	0,003	1,82	0,120	72,73	0,014	8,49	0,011	6,67
11				570	скв. 65	0,160	0,003	1,90	0,100	62,50	0,032	20,00	0,014	8,75
12				872	скв. 136	0,110	0,010	9,09	0,074	67,27	0,021	19,09	следы	следы
13				803	скв. 161	0,096	0,005	5,26	0,069	71,88	0,016	16,57	0,005	5,26
14				854	скв. 131	0,059	0,006	10,17	0,045	76,27	0,008	13,56	следы	следы
15			Августовское	28-а	скв. 37	0,460	0,022	4,78	0,400	86,96	0,024	5,22	следы	следы
16	288	площадка 32		0,400	0,007	1,75	0,320	80,00	0,045	11,25	0,010	2,50		
17	993	штг. 2		0,250	следы	следы	0,200	80,00	0,024	9,60	следы	следы		
18	13	скв. 35	0,177	0,007	3,95	0,140	79,10	0,010	5,63	0,007	3,95			
19	Заявочное	829	скв. 87а	0,089	0,010	11,23	0,060	69,76	0,011	12,36	0,005	5,62		
20		Скарновый	465	гор. -162м	0,300	0,010	3,33	0,250	83,33	0,013	4,33	0,005	1,67	
21			75	гор. +215м штг. Капитальная	0,054	0,007	12,96	0,040	74,07	0,010	18,52	следы	следы	
22	Николаевское	936	скв. 924	0,070	0,005	7,17	0,048	68,57	0,012	17,14	следы	следы		
23		907	скв. 923	0,060	0,007	11,67	0,038	63,33	0,011	18,33	следы	следы		

Анализы выполнены А. И. Антипиной в химической лаборатории Института геологических наук им. К. И. Сатпаева АН Казахской ССР в 1990 г.  
Средняя относительная погрешность метода – 10%.

морфной примеси серебра от 0 мас.% до 0,022 мас.%.

В изученных месторождениях, как уже было сказано, минеральная форма вхождения серебра в галенит является доминирующей. С включениями различных серебряных минералов связано около 90% серебра от общего его количества в галените. Среди включений резко преобладает сульфидная минеральная форма (Ag<sub>2</sub>S + сульфосоли серебра). На ее долю приходится от 62 (ан. 8) до 87 (ан. 15) отн. % серебра в галените. Значительно меньше серебра связано с включениями самородного серебра и интерметаллидов (дискразита) и совсем немного с примесью серебросодержащей блеклой руды, представленной во всех изученных образцах серебросодержащим тетраэдритом.

Доля той или иной минеральной формы включений в общей сереброносности галенита подвержена значительным колебаниям даже в пределах одного месторождения, что связано с особенностями минерального состава месторождений. Так, наблюдаемое в Южном месторождении уменьшение с глубиной доли сульфидного серебра (с 82,2 отн. % до 62,16 отн. %) с одновременным возрастанием доли самородного серебра (с 6,7 отн. % до 28,57 отн. %), связано с общим изменением состава руд, и в частности, с исчезновением на глубоких горизонтах серебро-сульфосольной ассоциации минералов. В Майминовском месторождении чаще, чем в других месторождениях, встречается блеклая руда, образующая в некоторых участках рудных тел видимые скопления. В

галените она встречается не только в виде мелких включений, но и в виде прожилков и кайм замещения, с чем, очевидно, и связано значительное возрастание доли связанного с ней серебра в некоторых образцах галенита (ан. 10 — 6,67 отн. %; ан. 11 — 8,75 отн. %).

Те редкие включения серебряных минералов, которые удалось установить в изученных галенитах оптическим методом, не могут, на наш взгляд, объяснить всего количества серебра, связанного с включениями, которое следует из данных химического анализа. Часть этого серебра, по нашему мнению, безусловно связана с субмикроскопическими (невидимыми) включениями, размеры которых лежат за пределами разрешающей способности оптического микроскопа. К подобному выводу ранее пришли А. П. Пронин с соавторами, изучавшие серебро в галените Зырянского полиметаллического месторождения (Пронин и др., 1971). Их данные позволяют составить некоторое представление о количестве серебра, связанного с невидимыми включениями, получив его как разность содержаний невидимого серебра и изоморфного. Так, содержание невидимого серебра, определенное с помощью количественного спектрального микроанализа в галенитах из поздних карбонат-кварц-сульфидных жил Зырянского месторождения, колеблется от 0,013 до 0,290 мас.% (ср. из 144 определений — 0,117 мас.%), в то время как содержание изоморфного серебра, определенного методом избирательного растворения, не превышает 0,079 мас.%.

С целью выявления невидимых включений в изучаемых нами галенитах в лабораториях ИГЕМа было проведено исследование их поверхности в обратно рассеянных электронах на микрозонде MS «Самеса», а также с применением методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Невидимые включения удалось обнаружить лишь в трех образцах галенита.

Так в «струйчатом» (катаклазированном) галените из джемсонит-сфалерит-галенитовых руд Южного месторождения на микрозонде наблюдались субмикроскопические включения фрейеслебениита размером от долей мкм до 3-5 мкм. Самые мелкие зерна представляют собой точечную вкрапленность, более крупные имеют овальную, иногда ланцетовидную форму. Состав минерала определен на одном из самых крупных зерен и хорошо пересчитывается на формулу фрейеслебениита: Ag — 21,97 мас.%; Pb —

40,29 мас.%; Sb — 23,21 мас.%; S — 18,23 мас.% (аналитик Малов В. С.). Изображение поверхности зерен фрейеслебениита на микроанализаторе дано на рис. 1. Описанные выделения фрейеслебениита могут быть продуктом распада твердых растворов в системе  $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$ , а укрупнение их зерен (так же, как и сам распад) следствием динамометаморфизма. На подобный факт обратил внимание Л. Н. Индолев при изучении свинцово-цинковых месторождений Якутии (Индолев, 1974). Приуроченность продуктов распада в виде миаргирита к участкам деформированного галенита отмечала также М. Г. Добровольская (Добровольская и др., 1973).

Присутствие фрейеслебениита в качестве продукта распада твердого раствора — явление редкое. Судя по публикациям (Индолев, 1974; Czamanske and Hall, 1976; Sharp and Buseck, 1993), подобные включения в галените обычно представлены диафоритом ( $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ ), хотя экспериментальными исследованиями (Ненашева, 1975; Hoda and Chang, 1975), как было сказано выше, установлено существование твердого раствора между галенитом и фрейеслебениитом.

С помощью электронной микроскопии в галените из месторождения Восточный Партизан обнаружены дендриты самородного серебра, эпитаксиально нарастающие на плоскость галенита в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 2 и 3).

А для галенита из Верхнего месторождения характерны эпитаксиальные сростания с  $\text{Ag}_2\text{S}$ . На рис. 4 хорошо видны кубические кристаллы, представляющие собой псевдоморфозу акантита по аргентиту. Диагностика акантита произведена на основе расчета данных микродифракции Р.В. Боярской.

Эпитаксиальная форма включений, по мнению ряда исследователей (Франк-Каменецкий, 1964; Бадалов и Поваренных, 1967), довольно широко распространена в минералах. В галените эпитаксиальную природу может иметь значительная часть включений минералов серебра вследствие геометрического подобия их структур структуре галенита. Эпитаксиальные включения, как указывает В. А. Франк-Каменецкий, могут возникать при разных условиях, в том числе, при распаде твердых растворов.

Природа включений минералов серебра в галените может быть весьма разнообразной и не ограничивается приведенными примерами. Так, недавними исследованиями П. Костаглиола с соавторами (Costagliola *et al.*, 2003) с помощью EPR-спектроскопии

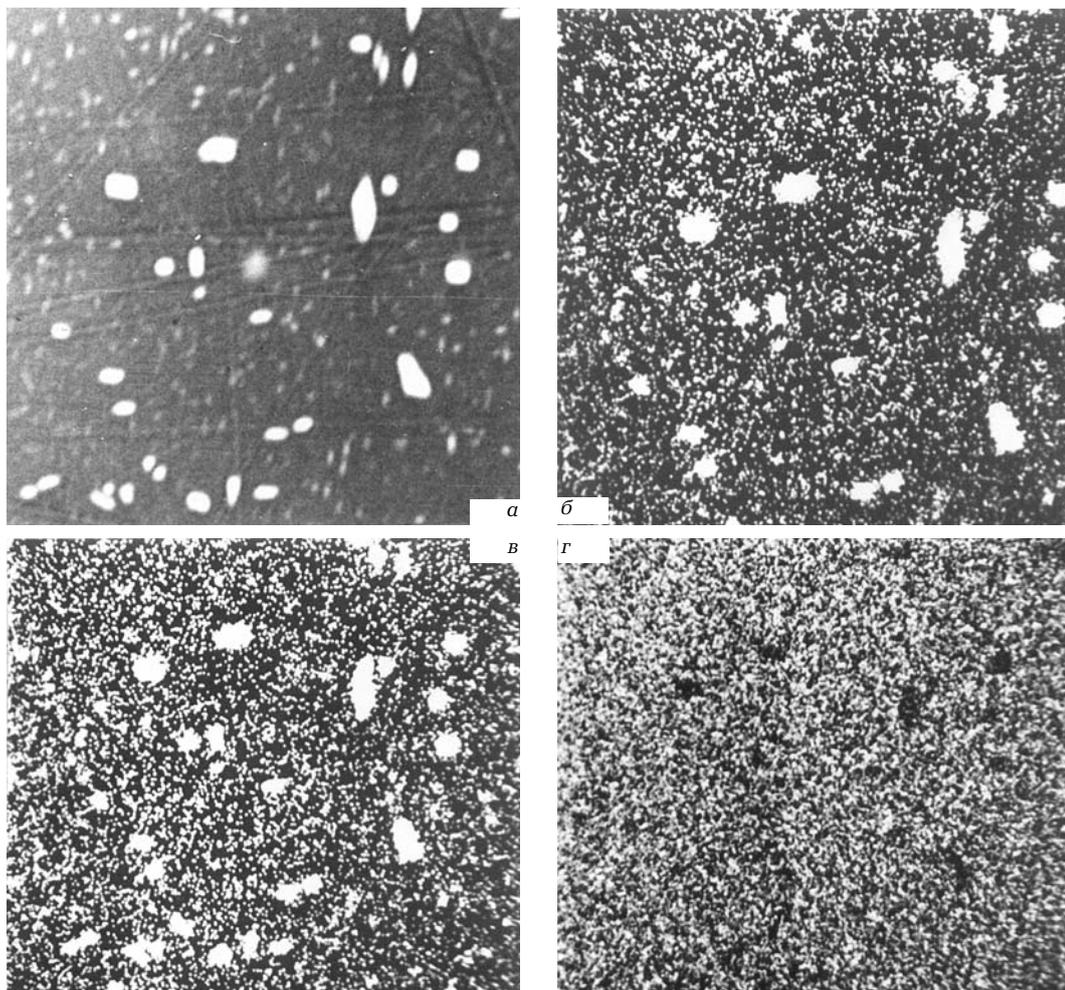


РИС.1. Включения фрейеслебнита в галените. Месторождение Южное. Поверхность галенита на микроанализаторе: в поглощенных электронах (а), в характеристическом рентгеновском излучении: AgLa1 (б), SbLa1 (в), PbLa1 (г). Участок сканирования 100 x 100 мкм.

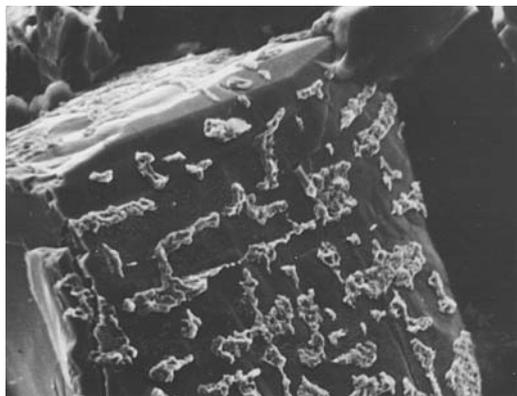


РИС.2. Дендриты самородного серебра, эпитакиально нарастающие на плоскость галенита. Месторождение Восточный Партизан. СЭМ изображение. Ув. 5000. Снято Р. В. Боярской.

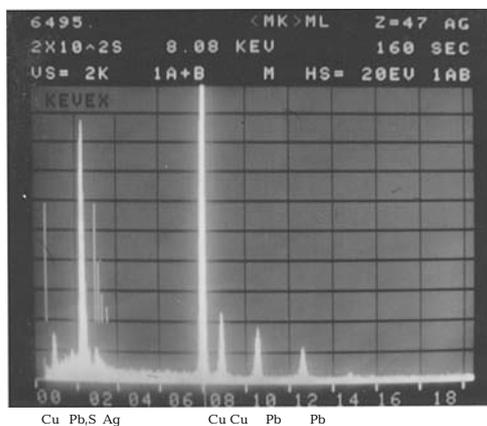


РИС. 3. Энергодисперсионный спектр состава самородного серебра, нарастающего на галенит. (Пики Cu в спектре обусловлены препарированием).

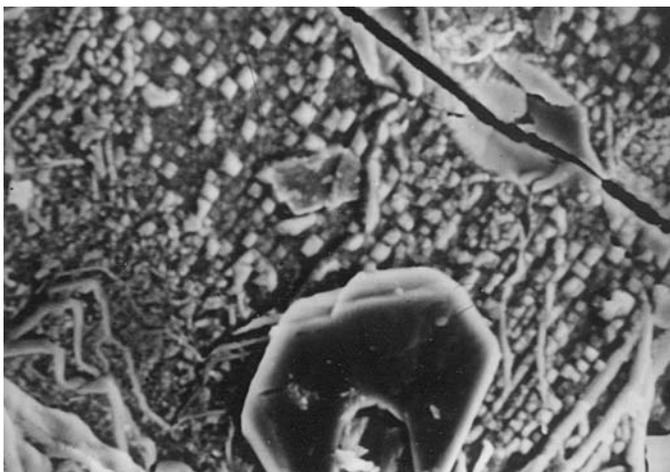


Рис. 4. Кубические кристаллы  $Ag_2S$  (псевдоморфоза акантита по аргентиту), эпитаксиально нарастающие на плоскость галенита. Месторождение Верхнее. СЭМ изображение. Ув. 5000. Снято Р. В. Боярской

было выявлено присутствие в серебросодержащем галените из рудного района Тосканы (Италия) первичного металлического серебра ( $Ag^0$ ). Это серебро образует пары и кластеры, которые могут ассоциировать с парами металлического золота или серебро-золотыми гетеро-атомными парами.

### Литература

- Багалов С.Т., Поваренных А.С.* О формах вхождения элементов – примесей в сульфиды // *Минерал. сб. Львов. Ун-та*, **1967**, №2, вып. 1.
- Верник Дж.Х.* Структурная природа систем  $AgSb_2S-PbS$ ,  $AgBiS_2-PbS$  и  $AgBiS_2-AgBiSe_2$ . // *Физика минералов*. М., «Мир», **1964**.
- Годовиков А.А.* О примесях серебра, висмута и сурьмы к галениту // *Геол. рудн. м-ний*, **1966**, №2.
- Добровольская М.Г., Шаглун Т.Н., Дудыкина А.С., Есикова Г.С., Вяльсов Л.Н.* Особенности состава и некоторых физических свойств галенита отдельных месторождений Восточного Забайкалья // *Тр. Минер. музея АН СССР*, **1973**, вып. 22.
- Инголев Л.Н.* Серебро-свинцовые месторождения Якутии. Новосибирск. Изд-во «Наука», **1974**.
- Ненашева С.Н.* Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. Новосибирск. Изд-во «Наука», **1975**.
- Нестерова Ю.С.* К вопросу о химическом составе галенитов // *Геохимия*, **1958**, №7.
- Паталаха Г.Б., Париров Ю.С.* Формы вхождения серебра в сульфиды свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана // *Тр. Ин-та геол. наук им. К.И. Сатпаева АН Казах. ССР*, **1971**, №2.
- Пронин А.П., Беспяев Х.А., Муқанов К.М.* Серебро в галените Зырянского полиметаллического месторождения // *Тр. Ин-та геол. наук им. К.И. Сатпаева АН Казах. ССР*, **1971**, №2.
- Рябев В.А., Рябева Е.Г., Малаева И.П.* Некоторые особенности отражательной способности и микротвердости галенитов в зависимости от формы содержащегося в их составе серебра // *Тр. ЦНИГРИ*, **1969**, вып. 80.
- Тимербудатова М.И., Антипина А.И.* Разработка методики химического фазового анализа серебра в галените // *Изв. АН Казах. ССР, сер. геол.*, №4.
- Франк-Каменецкий В.А.* Природа структурных примесей в минералах. Л., Изд-во ЛГУ, **1964**.
- Costagliola P., Benedetto F.D., Benvenuti M., Bernardini G.P., Cipriani C., Lattanzi P.F. and Romanelli M.* Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy // *Am. Min.*, **2003**, v. 88, pp. 1345-1380
- Czaminske G.K. and Hall W.E.* The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zink deposit, southern California // *Econ. Geol.*, **1976**, 70, 1092-1110
- Hoda S.N. and Chang L.L.Y.* Phase relations in the system  $PbS-Ag_2S-Sb_2S_3$  and  $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$ . // *Am. Min.*, **1975**, 60, 621-633
- Hutta J.J., Wright H.D.* The incorporation of uranium and silver by hydrothermally synthesised galena. // *Econ. Geol.*, **1964**, v. 59, №6
- Sharp T.G. and Buseck P.R.* The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution. // *Am. Min.*, **1993**, v. 78, pp. 85-95