

УДК 549.322.21

## ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ДАНАИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ПАНИМБА»

Онуфриенок В.В.

*Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

Методами микрозондового анализа (EPMA) исследовался данаит месторождения «Панимба» (Красноярский край). Получено аналитическое выражение для расчета плотности примесных атомов кобальта, участвующих в изоморфном замещении атомов железа в структуре данаита различного химического состава. Произведен расчет плотности всех атомов примеси (Co, Ni, Cu и Au) в кристаллической структуре. На основе проведенных вычислений доказано, что изоморфно замещать железо в кристаллической структуре данаита может только часть атомов кобальта, а оставшаяся часть и остальные примесные атомы расположены в позициях «псевдовакансий» кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** данаит, атомы примеси, изоморфное замещение, вычисление, псевдовакансии

## ISOMORPHIC SUBSTITUTIONS INTO CRYSTAL STRUCTURE OF THE DANAITE «PANIMBA» DEPOSIT

Onufrienok V.V.

*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: VOnufriynok@yandex.ru*

Methods EPMA was investigated Danaite (Cobaltoan Arsenopyrite) «Panimba» deposit (Krasnoyarsk region). The analytical expression for calculation of the density of impurity atoms of cobalt involved in the isomorphous substitution of iron atoms in the structure of danaite with different chemical composition. Been calculated the density of impurity atoms (Co, Ni, Cu and Au) in the crystal structure. Based on the calculations proved that iron can isomorphically substitute only a certain part of the cobalt atom and the remainder of, and all impurity atoms in the isomorphous substitution do not participate and it is the state into the positions «pseudovacancies» of crystal structure.

**Keywords:** danaite, impurity atoms, isomorphous substitution, calculation, pseudovacancies

Большинство минералов золоторудных месторождений содержат в кристаллической структуре примесные атомы различной природы. Концентрация золота и других металлов, важных для народного хозяйства, может достигать в структуре таких минералов значительных величин. Например, арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ), данаит ( $\text{Fe}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{AsS} - \text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{AsS}$ ), глаукодот ( $\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{AsS}$ ), алоклазит ( $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{AsS}$ , при  $x \approx 0,00-0,35$ ) и кобальтин ( $\text{CoAsS}$ ) обычно содержит изоморфные примеси кобальта, никеля, а также меди, золота [1, 5, 7].

В работах [2, 4] отмечается, что кристаллические структуры всей группы рассматриваемых минералов можно топологически разделить на структуры типа пирит-марказит. Также указывается общая структурная особенность этих минералов: каждый катион (Fe, Co) находится в позиции, создаваемой шестью анионами (As и S), а каждый анион связан с другим анионом и тремя катионами.

В работах [1, 3, 9] рассмотрены минералы в области композиционных составов  $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{AsS}$ ,  $\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{AsS}$  и  $\text{Co}_{0.82}\text{Fe}_{0.18}\text{AsS}$ . Результаты этих работ показывают, что более железистые минералы следует отнести к группе арсенопирита, в то время как богатые кобальтом минералы могут быть отнесены к кобальтину или алокладиту.

В статье [10] представляется описание структуры глаукодота и ее структурных аналогий с минералом типа марказита. В этой же работе отмечается, что до настоящего времени не определены границы отличий по химическому составу арсенопирита, глаукодота, алоклазита и кобальтина вдоль всего композиционного ряда. Это связано, вероятно, с тем, что в таких областях минералы одинакового состава могут демонстрировать структурные свойства как одной, так и другой приграничной области. Можно предположить, что это связано с концентрацией и типом примесных атомов в их структуре. Действительно, обычно в минералогической литературе все минералы рассматриваемого композиционного ряда представляются химическими формулами в достаточно идеализированном варианте. Например, реальный природный минерал из указанного выше композиционного ряда может в конечном итоге представляться химической формулой  $\text{Fe}_{1-x}[\text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Ag}, \text{Au}]_{\Sigma=x}[\text{AsS}]_{1-y}[\text{Sb}, \text{Se}, \text{Te}]_{\Sigma=y}$ . Однако при таком описании минерала на первый план выдвигается проблема понимания, какие атомы изоморфно замещают ионы материнской матрицы в узлах кристаллической решетки, а какие рассеяны по всему кристаллу. Тогда возникает дополнительная проблема уточнения, в каких пози-

циях расположены рассеянные атомы и чем определяются эти позиции. Маловероятно, что в периодической структуре кристалла позиции рассеянных по структуре примесных атомов описываются законом случайных чисел.

Интересно отметить, что все эти минералы представляют собой определенные области составов вдоль композиционного ряда  $\text{FeAsS-CoAsS}$ , в основе которого постепенное изоморфное замещение ионов железа ионами кобальта. Если арсенопирит, глаукоцит, алоказит и кобальтин достаточно детально исследованы, то данаит часто авторами даже не выделяется в отдельную область представленного композиционного ряда [1, 6, 8]. То же самое можно сказать и об  $\text{Co}$  – арсенопирите. Это можно объяснить тем, что эти минералы практически структурно идентичны арсенопириту и отличаются от него только более высоким процентным содержанием кобальта, поэтому зачастую авторы их не различают и относят к арсенопириту. Однако принципиальное отличие этих минералов от арсенопирита в том, что в арсенопирите атомы кобальта не входят в структуру, а в минералах данаит и  $\text{Co}$  – арсенопирит атомы кобальта участвуют в изоморфном замещении атомов материнской матрицы. Если данаит можно достаточно четко отделить от арсенопирита по достаточно высокому содержанию кобальта по сравнению с арсенопиритом стехиометрического состава, то определить границу между  $\text{Co}$  – арсенопиритом и арсенопиритом только по процентному содержанию кобальта нельзя. Процентное содержание кобальта в арсенопирите и  $\text{Co}$  – арсенопирите может совпадать. Отличие, как уже отмечалось выше, в том, что в первом случае нет изоморфного замещения, а во втором есть. До настоящего времени нет никакого аналитического критерия, устанавливающего факт изоморфного замещения примесным атомом атомы материнской матрицы. Следует отметить также недостаточное исследование позиций примесных атомов в структуре этих минералов. Впрочем, это относится также практически ко всем минералам рассматриваемого композиционного ряда, несмотря на многочисленные исследования их кристаллической структуры и кристаллографических превращений [1–5, 8, 10].

Актуальность исследований железистых сульфоселенидов, представленных минералами данаит и  $\text{Co}$  – арсенопирит, следует из представленных выше аргументов.

#### **Цель исследования:**

а) установить минеральный состав арсенопирита месторождения «Панимба» с повышенным содержанием кобальта;

б) рассчитать атомный процент примесных атомов в их структуре;

в) получить в аналитическом представлении критерий, устанавливающий факт изоморфного замещения примесным атомом атом материнской матрицы;

г) получить расчетные формулы, определяющие процент примесных атомов, изоморфно замещающих атомы железа в структуре данаита;

д) на основе анализа полученных значений определить, какие примесные атомы участвуют в изоморфном замещении, а какие не участвуют;

е) на основе полученных результатов выделить минерал «данаит» (арсенопирит с частичным изоморфным замещением в структуре ионов железа ионами кобальта) и проанализировать атомный процент примесных атомов в структуре данаита с различным соотношением  $(\text{As} + \text{S})/\text{Fe}$ ;

ж) установить позиции примесных атомов в структуре данаита, не участвующих в изоморфном замещении атомов материнской матрицы.

#### **Материал и методы исследования**

Исследовался данаит и  $\text{Co}$ -арсенопирит из участка Михайловский месторождения «Панимба» в Енисейском крае (Красноярский край, Россия). Химический состав изучаемых образцов определялся рентгеноспектральным методом (XRS) на установке «Camebax-Micro» в лаборатории микрозондового анализа СО РАН.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Результаты исследований минерального состава минералов методами микрозондового анализа (EPMA) представлен в табл. 1 и 2.

Тщательно определен весовой процент примесных атомов никеля и кобальта (табл. 1), а также золота и меди (табл. 2) в исследуемых образцах с различным соотношением  $(\text{S} + \text{As})/\text{Fe}$ . Результаты микрозондового анализа, выраженные в весовых или массовых процентах, мало подходят для анализа кристаллографических свойств минерала, поскольку в таком случае полученные данные зависят от двух параметров – номера исследуемого элемента примеси в периодической таблице и процента таких примесных атомов в структуре анализируемого образца.

Таблица 1

Результаты микрозондового анализа и расчетов  
примесных атомов Co и Ni в структуре данаита

(S + As)/Fe эксперим.	(S + As)/(Co + Fe) расчет	Co			Ni		
		(S + As)/Fe расчет	$\alpha$ , мас. %	$\beta \cdot 10^{-2}$	(S + As)/Fe расчет	$\beta \cdot 10^{-2}$	$\alpha$ , мас. %
2,3487	2,1246	2,210957	3,81	10,547	2,017423	0,8711	0,314
2,4820	2,1383	2,321477	5,80	16,073	2,034018	1,7009	0,613
2,2995	2,0291	2,266466	4,81	13,323	2,027635	1,3817	0,498
2,3383	2,0873	2,240369	4,34	12,018	2,016313	0,8156	0,294
2,3955	2,1045	2,276463	4,99	13,823	2,018144	0,9072	0,327
2,1900	2,0325	2,154952	2,80	7,7475	2,020475	1,0238	0,369
2,1329	2,0435	2,087381	1,58	4,3690	2,030077	1,5039	0,542
2,2041	2,0456	2,154952	2,80	7,7475	2,043678	2,1839	0,787
2,0487	1,9792	2,070225	1,27	3,5112	2,013705	0,6852	0,247
2,0688	1,9916	2,077419	1,40	3,8709	2,000832	0,0416	0,015
2,0839	2,0240	2,059160	1,07	2,9580	2,002441	0,1221	0,044
2,0481	1,9930	2,055288	1,00	2,7643	2,000000	–	–
2,2000	2,0619	2,133896	2,42	6,6947	2,008156	0,4078	0,147
2,1228	2,0168	2,105096	1,90	5,2548	2,002497	0,1248	0,045
2,1849	2,0335	2,148856	2,69	7,4427	2,011374	0,5687	0,205
2,1544	2,0176	2,135558	2,45	6,7778	2,009876	0,4938	0,178
2,1131	1,9682	2,147193	2,66	7,3596	2,011929	0,5965	0,215
2,1328	1,9809	2,153289	2,77	7,6644	2,012207	0,6103	0,220

Таблица 2

Результаты микрозондового анализа и расчетов  
примесных атомов Cu и Au в структуре данаита

(S + As)/Fe эксперим.	Au г/т	Cu			Au		
		(S + As)/Fe расчет	$\alpha$ , мас. %	$\beta \cdot 10^{-3}$	(S + As)/Fe расчет	$\beta \cdot 10^{-3}$	$\alpha$ , мас. %
2,3487	1,4	2,002819	0,055	1,4094	2,000000	–	–
2,4820	1,4	2,001742	0,034	0,8712	2,000579	0,2894	0,035
2,2995	1,4	2,000000	–	–	2,000000	–	–
2,3383	1,4	2,001127	0,022	0,5637	2,000281	0,1406	0,017
2,3955	1,4	2,000000	–	–	2,000000	–	–
2,1900	1,0	2,000307	0,006	0,1537	2,000000	–	–
2,1329	1,0	2,002306	0,045	1,1531	2,000331	0,1654	0,02
2,2041	0,5	2,000000	–	–	2,000562	0,2811	0,034
2,0487	0,5	2,000205	0,004	0,1025	2,000000	–	–
2,0688	0,1	2,000000	–	–	2,000430	0,215	0,026
2,0839	0,2	2,000564	0,011	0,2819	2,000000	–	–
2,0481	0,2	2,000000	–	–	2,000099	0,0496	0,006
2,2000	0,9	2,000205	0,004	0,1025	2,000695	0,3473	0,042
2,1228	0,9	2,001691	0,033	0,8456	2,000215	0,1075	0,013
2,1849	0,9	2,000717	0,014	0,3587	2,000513	0,2563	0,031
2,1544	0,9	2,00164	0,032	0,8200	2,001572	0,7859	0,095
2,1131	0,9	2,000000	–	–	2,000017	0,0083	0,001
2,1328	0,9	2,000615	0,012	0,3075	2,000314	0,1571	0,019

При анализе кристаллической структуры часто необходимо знать среднее значение атомов примеси на узле кристаллической решетки, а для этого необходима последующая математическая обработка результа-

тов микрозондового анализа, т.е. перевода массовых (весовых) процентов в атомные. Впрочем, иногда удобнее полученные результаты окончательных вычислений не выражать в процентах, например, в случае

формульного представления состава минерала. Формула, связывающая результатами микронзондового анализа со средними значениями атомных долей примесных атомов на узле кристаллической решетки, можно представить в виде:

$$x = \frac{\alpha(a + c)}{(100b + \alpha(a - b))}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – результаты микронзондового анализа,  $x$  можно представить в виде  $x_{Co}$  для примесных атомов кобальта, параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  равны, соответственно,  $\mu_{Fe}$ ,  $\mu_{Co}$ , и сумме  $(\mu_{As} + \mu_S)$ . В случае примесных атомов другого типа, например Cu, Ni, Au,  $x$  можно представлять как  $x_{Ni}$ ,  $x_{Au}$ ,  $x_{Cu}$ . Соответственно и изменится и значение  $b$  в представленной формуле. Отметим, что под  $\beta$  в табл. 1 и 2 понимается именно рассчитанное по представленной выше формуле (1) значение « $x$ ».

В ведущих минералогических базах (например, <http://www.mindat.org>), данаита представлен интервалом составов  $Fe_{0,90}Co_{0,10}AsS - Fe_{0,65}Co_{0,35}AsS$ . Интервал составов для Со-арсенопирита в подавляющем большинстве минералогических базах практически никак не указан. Это можно объяснить достаточной сложностью его практической идентификации. Автор считает, что Со-арсенопирита и данаит не имеет принципиальных отличий, т.е. Со-арсенопирита это, по-существу, данаит с более низким содержанием кобальта в структуре. Таким образом, данаит более правильно было бы выражать соотношением  $Fe_{1-x}Co_xAsS$  (при  $x \approx 0,00-0,350$ ), поскольку в образцах соотношение  $(As + S)/Fe$  варьируется значительно шире представленной композиционной области составов даже в пределах одного месторождения. Такое представление состава данаита во многом аналогично представлению состава алоклазита ( $Co_{1-x}Fe_xAsS$ , при  $x \approx 0,00-0,35$ ), но с другого конца композиционного ряда, поскольку в первом случае  $x$  отражает содержание кобальта в формульной единице, а во втором – железа. Не случайно, что формулы составов минералов противоположных концов композиционного ряда выражаются симметричными формулами, поскольку атомы кобальта и железа во многом проявляют сходство друг с другом. Эти атомы расположены рядом в периодической таблице элементов, а их электронная оболочка отличается только наличием еще одного d-электрона в атоме кобальта.

Отметим, что значения « $x$ » в представленном выше представлении состава

данаита ( $Fe_{1-x}Co_xAsS$ ), равно отношению  $Co/Fe$  и тождественно равно значению  $\beta$ , представленного в табл. 1 и 2. Рассчитанные по формуле (1) значения « $x$ » при графическом представлении на рис. 1 и 2 удобнее обозначать через значения  $Y$ , поскольку  $X$  на этих рисунках представляет отношение  $(As + S)/Fe$ .

Возникает вопрос, как определить, замещает ли атом примеси атом материнской матрицы или нет, т.е. расположен ли примесный атом в узле кристаллической решетки или он расположен в междоузлии? Проанализировав химическую формулу данаита, можно изоморфное замещение атомами кобальта атомов железа в узлах кристаллической структуры данаита выразить соотношением:

$$\frac{(As + S)}{(Fe + Co)} = 2,00. \quad (2)$$

Это соотношение следует из того факта, что в формульном представлении состава данаита суммарное значение кобальта и железа должно равняться единице, а суммарное значение серы и мышьяка – двум. Из представленной формулы (2) нетрудно получить уравнение:

$$(As + S)/Fe = 2 + 2Co/Fe = 2 + 2x, \quad (3)$$

связывающее отношение  $(As + S)/Fe$ , обычно определяемое экспериментально методом ЕРМА, и значение  $x$ , рассчитываемое на основе результатов микронзондового анализа. Таким образом, вычислив для примесного атома значение  $x$ , можно определить, какое должно быть соотношение  $(As + S)/Fe$  в образце при изоморфном замещении атома материнской матрицы. Если расчетное значение  $(As + S)/Fe$  и экспериментальное не совпадает, то примесный атом не расположен в узле кристаллической решетки, а его позиция находится в междоузлии.

На рис. 1 графически представленные расчетные значения  $\beta$  для никеля и кобальта в структуре данаита с различным отношением  $(As + S)/Fe$  в образце. Кривая 1 представляет усредненные по всей структуре значения кобальта в атомных долях на узле ( $\beta$ ) для экспериментально полученных соотношений  $(As + S)/Fe$ , а кривая 2 – для расчетных, при изоморфном замещении атомов железа.

Кривая 1 описывается аналитической формулой:  $Y = -0,095x^2 + 0,726x - 1,057$  при стандартном отклонении  $\delta_n = 0,011$  и  $R^2 = 0,91$ . Кривая 2 отражает изоморфное

замещение атомами примеси атомов железа в структуре данаита. Черные кружки –  $\beta$  (никеля) имеют достаточно широкий разброс в интервале экспериментальных значений  $(As + S)/Fe$ .

С учетом ошибки эксперимента и структурных искажений можно считать, что если  $(As + S)/Fe$  отличается от расчетной величины меньше, чем на 0,05, то реализуется изоморфное замещение, в противном случае примесные атомы расположены в между-

узлии. Отметим, что точность результатов рентгеноспектрального анализа составляет  $\sim 10^{-3}$ , точность теоретических вычислений составляет  $\sim 10^{-4}$ . Из анализа рис. 1 и представленных результатов в табл. 1 можно заключить, что достаточно большой процент атомов кобальта участвуют в изоморфном замещении атомов железа, в то время, как атомы никеля практически не расположены в узлах структуры и рассеяны в междуузлиях, т.е. не замещают изоморфно железо.

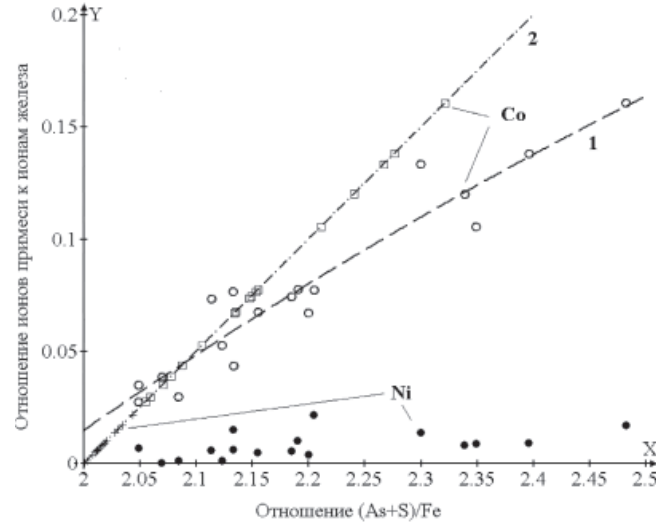


Рис. 1. Значения  $\beta$  (Y) для примеси никеля и кобальта в структуре данаита различного состава. Кривая 2 представляет зависимость ( $\beta$ ) примеси Ni (крестики) и Co (ромбики) для расчетных значений  $(As + S)/Fe$ . Черные (Ni) и белые (Co) кружки –  $\beta$  для экспериментальных значений  $(As + S)/Fe$

Проведем анализ примесных атомов благородных металлов – меди и золота. На рис. 2 представлены значения  $\beta$  меди и золота для расчетных соотношений  $(As + S)/Fe$

в случае их изоморфного замещения атомов железа, а на рис. 3 представлены значения  $\beta$  меди и золота для экспериментальных соотношений  $(As + S)/Fe$ .

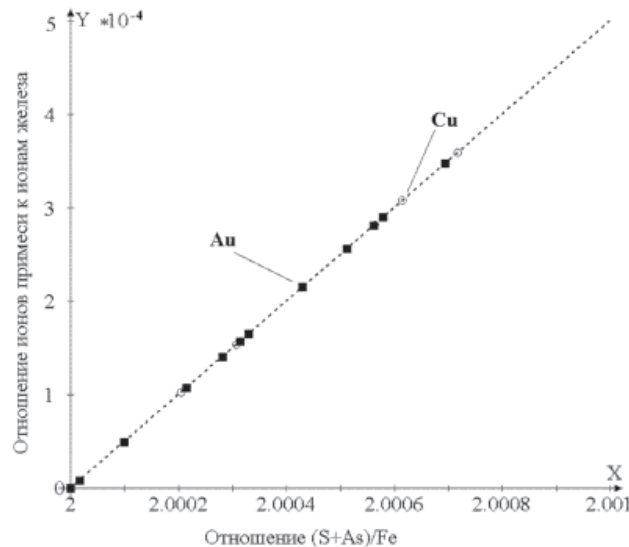


Рис. 2. Зависимость значений  $\beta$  (Y) примеси Au и Cu в структуре данаита от расчетных значений  $(As + S)/Fe$  при изоморфном замещении атомов железа атомами примеси

Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что атомы благородных металлов –Cu и Au, так же, как атомы никеля (рис. 1) практически не участвуют в изоморфном замещении атомов железа, в то время как атомы кобальта участвуют в изоморфном замещении атомов железа. Изоморфно замещать железо может только определенная часть атомов кобальта, а оставшаяся часть, так же, как и примесные

атомы Ni, Cu и Au, в изоморфном замещении не участвуют и рассеяны в междоузлиях кристаллической структуры. В периодической структуре позиции рассеянных примесных атомов не могут подчиняться закону случайных величин, поэтому необходим анализ структуры для уточнения, в каких позициях расположены рассеянные атомы и чем определяются эти позиции.

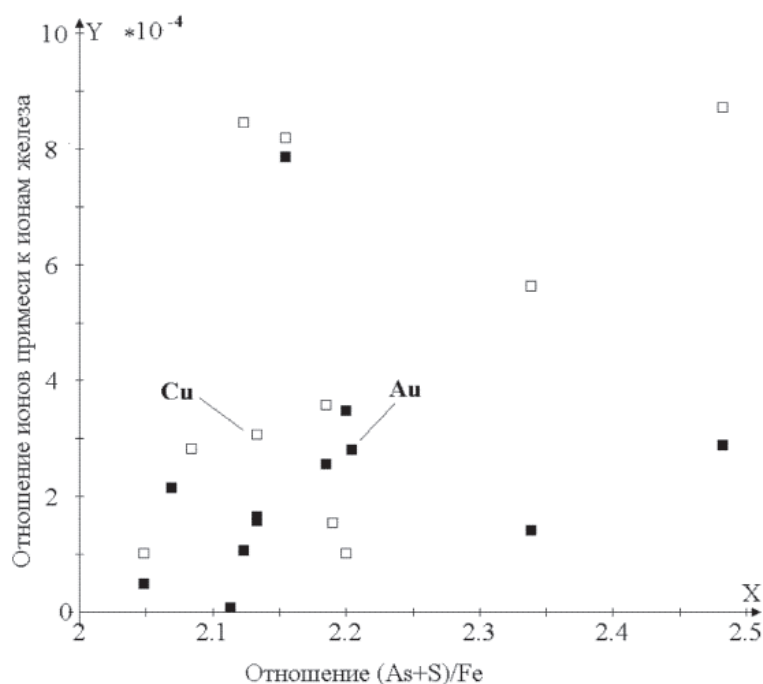


Рис. 3. Значения  $\beta$  (Y) примеси золота и меди в структуре данаита различного состава. Черные (Au) и белые (Cu) квадратики представляют  $\beta$  для экспериментальных значений (As + S)/Fe

Структура данаита и Со-арсенопирита практически такая же, как у арсенопирита. Сингония стехиометрического арсенопирита моноклинная (oP12), с параметрами элементарной ячейки  $a = 5,74 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,78 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 112,2^\circ$ ,  $Z = 4$ . Эти параметры варьируются в зависимости от концентрации примесных атомов. При исследовании структуры данаита и Со-арсенопирита можно заметить много общих свойств у данаита и марказита. Из анализа проекции структуры марказита вдоль [010] видно, что ее можно получить из структуры типа никелина (NiAs) путем упорядоченного удаления половины атомов из позиций, занятых в арсениде никеля атомами никеля ( $z = 0$  и  $z = 1/2$ ), и последующей релаксации положений оставшихся атомов. Позиции удаленных катионов в дальнейшем будем называть «псевдовакансиями». Структура данаита представляет собой триклинно искаженную форму структуры маркази-

та – атомы As и S занимают в ней (упорядоченным образом) позиции атомов серы (S) в марказите. В силу описанных аналогий кристаллической структуры можно считать, что в структуре данаита, также как в структуре марказита, существуют «псевдовакансии». Их наличием и объясняется высокая концентрация примесных атомов – они занимают положения «псевдовакансий». Уточним понятие «псевдовакансия». Если одну структуру можно получить из другой путем систематического удаления атомов из определенных позиций, то формально структура, полученная таким образом, не содержит вакансий. Узлы кристаллической структуры, из которых удалены катионы при построении другой структуры, и будут называться «псевдовакансиями» в новой, полученной путем удаления атомов из этих позиций, структуре. Поскольку, как показано выше, структура данаита содержит «псевдовакансии», именно в этих позициях

наиболее вероятно расположены рассеянные в структуре примесные атомы, не участвующие в изоморфном замещении атомов материнской матрицы.

### Выводы

1. Установлен минеральный состав данаита месторождения «Панимба».

2. Произведены вычисления атомного процента примесных атомов в структуре данаита.

3. Выведен в аналитическом представлении критерий, устанавливающий факт изоморфного замещения примесным атомом атом материнской матрицы.

4. Представлены расчетные формулы, определяющие процент примесных атомов, изоморфно замещающих атомы железа в структуре данаита.

5. На основе проведенных вычислений доказано, что изоморфно замещать железо может только определенная часть атомов кобальта, а оставшаяся часть и все примесные атомы Ni, Cu и Au в изоморфном замещении не участвуют и расположены в позициях «псевдовакансий» кристаллической структуры.

6. Уточнены границы области существования минерала «данаит». Показано, что он может быть представлен составом  $Fe_{1-x}Co_xAsS$  (при  $x \approx 0,00-0,350$ ). Предложенное автором выражение для состава данаита симметрично выражению для состава алоклазита с другого конца композиционного ряда  $FeAsS-CoAsS$ , поскольку в первом случае  $x$  отражает содержание кобальта в формульной единице данаита, а во втором – железа в формульной единице алоклазита.

7. Проанализирован процент примесных атомов в структуре данаита с различным соотношением  $(As + S)/Fe$ .

8. Определены наиболее вероятные позиции примесных атомов в структуре данаита, не участвующих в изоморфном замещении атомов материнской матрицы.

### Список литературы

1. Cervelle B., Malezieu J.M., Chevalier R. Etude cristallographique et optique d'un monocristal du système arsenopyrite-glaucodot  $FeAsS-CoAsS$  // Bulletin de la Société Française Mineralogie et de Cristallographie. – 1973. – Vol. 96. – P. 48–54.

2. Hem S.R., Makovicky E., Gervilla F. Compositional trends in Fe, Co, and Ni sulfarsenides and their crystal-chemical implications: results from the Arroyo de la Cueva deposits, Ronda peridotite, southern Spain // The Canadian Mineralogist. – 2001. – Vol. 39. – P. 831–853.

3. Kratz T., Fuess H., Miede G. Töpel-Schadt, J. Strukturverfeinerung und transmissionselektronenmikroskopie von glaucodot  $(Fe,Co)(As,S)_2$  // Fortschritte der Mineralogie. – 1986. – Vol. 64. – P. 86–92.

4. Makovicky E. Crystal structures of sulfides and other chalcogenides // Sulfide Mineralogy and Geochemistry. – 2006. – Vol. 61. – P. 7–125.

5. Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavrin I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. Primary minerals of the Jáchymov ore district // Journal of the Czech Geological Society. – 2003. – Vol. 48. – P. 19–147.

6. Pauling L. Covalent chemical bonding of transition metals in pyrite, cobaltite, skutterudite, millerite and related minerals // The Canadian Mineralogist. – 1978. – Vol. 16. – P. 447–452.

7. Petruk W., Harris D.C., Stewart J. M. Characteristics of the arsenides, sulpharsenides, and antimonides // The Canadian Mineralogist. – 1971. – Vol. 11. – P. 150–186.

8. Scott J.D., Nowacki W. The crystal structure of allocosite,  $CoAsS$ , and the allocosite-cobaltite transformation // The Canadian Mineralogist. – 1976. – Vol. 14. – P. 561–566.

9. Töpel-Schadt J., Miede G. Transmissionselektronenmikroskopische untersuchungen an glaucodot,  $(Fe, Co)(As, S)_2$  von Håkansboda // Fortschritte der Mineralogie. – 1982. – Vol. 60. – P. 202–202.

10. Yang H., Downs R.T. Crystal structure of glaucodot,  $(Co,Fe)AsS$ , and its relationships to marcasite and arsenopyrite // American Mineralogist. – 2008. – Vol. 93. – P. 1183–1186.