

УДК 548.736

К 55-летию научной деятельности проф. Э. Маковицкого

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО Ag—Cu—Pb—Bi-СУЛЬФИДА****С.В. Борисов, Н.В. Первухина, Н.В. Куратьева, С.А. Магарилл, Б.М. Кучумов***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: borisov@niic.nsc.ru

*Статья поступила 3 марта 2016 г.*

Определена кристаллическая структура природного сульфида состава  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  (*Стст*,  $Z = 4$ ,  $a = 3,973(1)$ ,  $b = 13,370(2)$ ,  $c = 42,182(7)$  Å,  $R = 0,059$ ). В структуре соединения из семи катионных позиций две (Cu, Ag) находятся в тетраэдрическом окружении атомами серы, одна позиция (Pb) в частном положении (*mm2*) имеет координационный полиэдр в виде двухшапочной тригональной призмы, остальные катионные позиции окружены атомами серы, образующими искаженные октаэдры. Перпендикулярная к *c*-трансляции зеркальная плоскость симметрии обуславливает микродвойникование, рассекая слой тригональных призм, обрамленных лентами тетраэдров. Эти слои разделены слоями связанных ребрами октаэдров с длиной диагональной ленты в пять октаэдров ( $N = 5$ ). Позиции катионов и анионов упорядочены индивидуальными подрешетками с псевдогексагональными подъячейками на плоскостях *m*, перпендикулярных *a*-трансляции, концентрирующих позиции всех атомов. Предположительно изученный природный сульфид представляет собой ранее описанный (1885 г.), но не утвержденный минерал аляскаит из гомологического ряда лиллианит—хейровскиит, возможно, изоструктурный минералу урейиту (ourayite).

DOI: 10.15372/JSC20170111

**Ключевые слова:** Ag—Cu—Pb—Bi-сульфид, структура, кристаллографический анализ, микродвойникование, катионные и анионные подрешетки.

**ВВЕДЕНИЕ**

При исследованиях фундаментальной проблемы — состав—кристаллическая структура — перспективным направлением показали себя работы по структурам минералов гомологических рядов, где удастся проследить механизмы изменения строения при дозированных вариациях количества отдельных компонентов. Весьма привлекательны в этом отношении сульфиды таких элементов, как Ag, Cu, Pb и Bi [1—4]. В природных и синтетических сульфидах этих элементов можно выделить ряд гомологических рядов структур с разнообразным изоморфизмом катионов, нестехиометрией и другими особенностями строения.

В полученных нами от минералога Н.Н. Мозговой образцах природных сульфидов нашлись качественные монокристаллы предположительно минерала аляскаита [1]. В официальном списке такой минерал в настоящее время отсутствует, но имеется работа 1885 г., где он был выделен, проанализирован и назван аляскаитом [2]. В расчете на 13 атомов серы его формула  $\text{Ag}_{1,76}\text{Cu}_{1,57}\text{Zn}_{0,13}\text{Pb}_{1,42}\text{Bi}_{6,2}\text{S}_{13}$  с некоторым дефицитом катионов, поскольку возможные малые их примеси не были проанализированы в то время.

Исследованный нами образец имеет ромбическую сингонию с пространственной группой *Стст*,  $a = 3,973(1)$ ,  $b = 13,370(2)$ ,  $c = 42,182(7)$  Å и состав  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ . Поиск аналогов

привел к *B*-центрированной разновидности минерала урейита (ourayite)  $\text{PbAg}_{4,5}\text{Bi}_{6,5}\text{S}_{13}$  с неизвестной пока структурой (пр. гр. *Bbmm*,  $a = 13,49$ ,  $b = 44,17$ ,  $c = 4,05$  Å,  $Z = 4$  [ 3 ]). При очевидном совпадении симметрии (с перестановкой *x*- и *z*-осей) и близости параметров решетки возможны существенные вариации составов, характерные для минералов семейства урейита [ 3 ], что и оказалось при определении структуры нашего  $\text{Ag—Cu—Pb—Bi}$ -сульфида.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уточнение параметров элементарной ячейки и получение трехмерного набора интенсивностей для  $\text{Ag—Cu—Pb—Bi}$ -сульфида проведено на монокристалльном дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD детектором (Bruker AXS Inc. 2004) по стандартной методике при 293 К (MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор) [ 5 ]. Кристаллографические данные: ромбическая сингония, пр. гр. *Smm*,  $a = 3,973(1)$ ,  $b = 13,370(2)$ ,  $c = 42,182(7)$  Å,  $V = 2240,7(8)$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{выч}} = 7,008$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 66,766$  мм<sup>-1</sup>. Размеры кристалла: 0,02×0,04×0,08 мм. Всего измерено 6669 отражений в области съемки  $\theta$  от 3,61 до 28,31°, из которых 1574 наблюдаемых ( $R_{\text{int}} = 0,0602$ ). Окончательные значения *R*-факторов составили:  $R_1 = 0,0598$ ,  $wR_2 = 0,1514$  для наблюдаемых рефлексов и  $R_1 = 0,0699$ ,  $wR_2 = 0,1707$  для независимых рефлексов. Значение *S*-фактора по  $F^2$  равно 1,162. Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов. Структура соединения расшифрована с помощью комплекса программ SIR2004 (Burla et al., 2005) [ 6 ]. Уточнение координат атомов проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении по комплексу программ SHELX97 (Sheldrick, 1997) [ 7 ]. Формула соединения, полученная в результате уточнения структуры —  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ . Окончательные значения координат и тепловых параметров атомов приведены в табл. 1, длины связей — в табл. 2. Для анализа состава были взяты два монокристалла с размерами ~0,05 мм, параметры элементарных ячеек которых практически совпадали. На электронном сканирующем микроскопе Hitachi TM3000 с EDS-приставкой Quantax70 для них получены следующие атомные

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (Å<sup>2</sup>)  
для  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	s.o.f.	$U_{\text{eq}}^*$
Bi(1)	0	-0,20692(3)	0,157121(9)	1	0,0132(1)
Pb(1)	1/2	-0,26225(4)	1/4	1	0,0168(1)
Bi(2)	1/2	-0,22836(3)	0,042610(9)	1	0,0105(1)
Bi(3)	1/2	0,04505(3)	0,086262(9)	1	0,0101(1)
Pb(2)	0	0	0	1	0,0763(4)
Cu(1)	0	0,0278(1)	0,16743(4)	0,908(8)	0,0271(4)
Ag(1)	0	0,0278(1)	0,16743(4)	0,092(8)	0,0271(4)
Cu(2)	1/2	-0,0208(1)	0,28717(4)	0,814(8)	0,0317(4)
Ag(2)	1/2	-0,0208(1)	0,28717(4)	0,186(8)	0,0317(4)
S(1)	1/2	-0,0334(2)	0,14336(6)	1	0,0106(6)
S(2)	0	-0,0832(2)	0,05828(8)	1	0,0176(7)
S(3)	1/2	-0,1419(2)	-0,02127(6)	1	0,0100(6)
S(4)	1/2	0,1020(3)	1/4	1	0,0125(8)
S(5)	1/2	-0,3162(2)	0,10126(6)	1	0,0113(6)
S(6)	0	0,1864(2)	0,18433(6)	1	0,0117(6)
S(7)	0	-0,1076(2)	0,21015(6)	1	0,0083(5)

\*  $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния  $d$  (Å) для  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ 

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
Pb(1)—S(4)#1	2,691(2)	Bi(1)—S(7)	2,602(2)	Bi(3)—S(5)#11	2,791(2)
Pb(1)—S(4)#2	2,691(2)	Bi(1)—S(6)#1	2,702(2)	Bi(3)—S(5)#12	2,791(2)
Pb(1)—S(6)#6	2,854(3)	Bi(1)—S(6)#2	2,702(2)	Bi(3)—S(2)	2,878(2)
Pb(1)—S(6)#2	2,854(3)	Bi(1)—S(1)	3,108(2)	Bi(3)—S(2)#8	2,878(2)
Pb(1)—S(7)#7	3,324(2)	Bi(1)—S(1)#3	3,108(2)	Bi(3)—S(3)#13	3,032(2)
Pb(1)—S(7)#4	3,324(2)	Bi(1)—S(5)#3	3,411(2)	Cu(1)—S(6)	2,237(3)
Pb(1)—S(7)	3,324(2)	Bi(1)—S(5)	3,411(2)	Cu(1)—S(1)#3	2,376(2)
Pb(1)—S(7)#8	3,324(2)	Bi(2)—S(5)	2,739(3)	Cu(1)—S(1)	2,376(2)
Pb(2)—S(2)	2,699(3)	Bi(2)—S(3)#9	2,787(2)	Cu(1)—S(7)	2,554(3)
Pb(2)—S(2)#14	2,699(3)	Bi(2)—S(3)#10	2,787(2)	Cu(2)—S(4)	2,271(3)
Pb(2)—S(3)#13	2,889(2)	Bi(2)—S(2)#8	2,855(2)	Cu(2)—S(7)#7	2,303(2)
Pb(2)—S(3)#3	2,889(2)	Bi(2)—S(2)	2,855(62)	Cu(2)—S(7)#4	2,303(2)
Pb(2)—S(3)#14	2,889(2)	Bi(2)—S(3)	2,932(2)	Cu(2)—S(1)#4	2,935(3)
Pb(2)—S(3)	2,889(2)	Bi(3)—S(1)	2,627(3)		

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1  $x-1/2, y-1/2, z$ ; #2  $x+1/2, y-1/2, z$ ; #3  $x-1, y, z$ ; #4  $x, y, -z+1/2$ ; #5  $x-1, y, -z+1/2$ ; #6  $x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; #7  $x+1, y, -z+1/2$ ; #8  $x+1, y, z$ ; #9  $-x+1/2, -y-1/2, -z$ ; #10  $-x+3/2, -y-1/2, -z$ ; #11  $x+1/2, y+1/2, z$ ; #12  $x-1/2, y+1/2, z$ ; #13  $-x+1, -y, -z$ ; #14  $-x, -y, -z$ .

составы (ат. %): Bi — 28,5 (21,85); Pb — 1,60 (10,01); S — 53,0 (49,88); Cu — 7,15 (11,56); Ag — 8,90 (6,11). Принимая во внимание ошибки измерения (для Bi и Pb ~2 %), а также весьма малые размеры образцов и их сложную форму, в качестве исходного состава элементарной ячейки была взята формула  $\text{Cu}_9\text{Ag}_8\text{Pb}_6\text{Bi}_{25}\text{S}_{52}$ , которая в расчете на 13 атомов S —  $\text{Cu}_{2,25}\text{Ag}_2\text{Pb}_{1,5}\text{Bi}_{6,25}\text{S}_{13}$  — достаточно близка к составу минерала, описанного в [2] и которая заметно изменилась по соотношению Cu—Ag при уточнении структуры нашего Ag—Cu—Pb—Bi-сульфида.

### ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ

Проекция структуры на плоскость  $yz$  представлена на рис. 1, а. Традиционно в описании строения подобных соединений выделяют слои двухшапочных тригональных призм  $[\text{PbS}_8]$  с характерной трансляцией  $\sim 13,5 \text{ \AA}$  вдоль слоя и примыкающие к ним ленты  $[\text{CuS}_4]$ -тетраэдров с лентами  $[\text{MS}_7]$ -пирамид [4, 8]. Эти слои чередуются со слоями  $[\text{MS}_6]$ -октаэдров, сложенных в данной структуре из плоских пластин, представляющих сборку линейных рядов из пяти  $[\text{MS}_6]$ -октаэдров ( $N = 5$  по номенклатуре Э. Маковицкого [3]). Наиболее близка к ней структура моноклинного купромакопавонита ( $\text{Cu}_8\text{Ag}_3\text{Pb}_4\text{Bi}_{19}\text{S}_{38}$ ,  $C2/m$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 13,380$ ,  $b = 4,0007$ ,  $c = 31,083 \text{ \AA}$  [4]), если иметь в виду геометрическое сходство. Действительно, если в структуре последнего (см. рис. 1, б) через центры призм  $[\text{PbS}_8]$  мысленно провести зеркальную плоскость симметрии, отразив ею одностороннее окружение призм тетраэдрами  $[\text{CuS}_4]$  и пирамидами  $[\text{MS}_7]$ , то получим слой, аналогичный слою нашей структуры. Заполнение промежуточных октаэдрических слоев в обеих структурах тоже аналогично — с учетом пониженной симметрии купромакопавонита и сокращенной ширины октаэдрических пластин ( $N = 4$ ) в одном из них.

Катионы Bi(2), Bi(3) и Pb(2) находятся в несколько искаженных октаэдрах из анионов серы, межатомные расстояния M—S лежат в пределах, ранее установленных для структур подобного состава (Bi—S 2,739(3)—3,032(2), Pb—S 2,699(3)—2,889(2) Å). Координационное окружение катиона Pb(1), находящегося в частной позиции ( $mm2$ ), составляет двухшапочная триго-

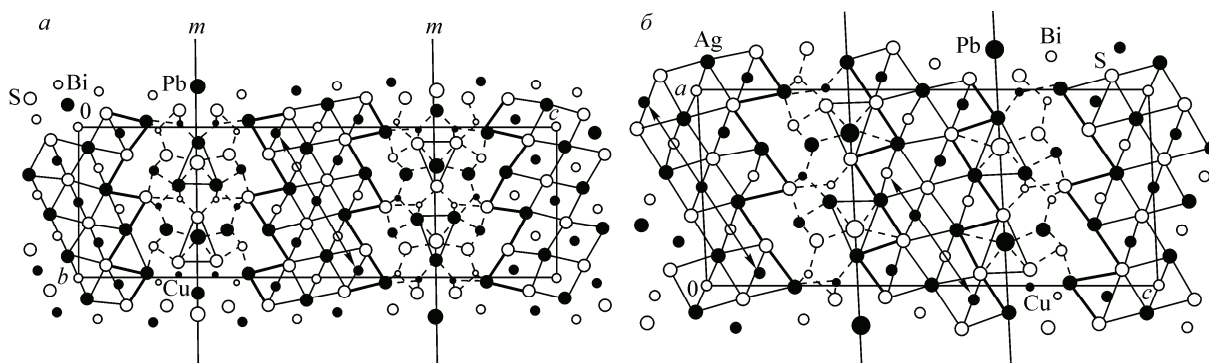


Рис. 1. Проекция атомных позиций  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  на плоскость  $yz$ : выделены слой, примыкающий к "стенке" из колонок двушапочных призм ( $\text{PbS}_8$ ), нанизанных на плоскость микродвойникования  $m$  и слой октаэдров ( $\text{MS}_6$ ), в котором обозначена одна из плоских пластин, шириной в пять октаэдров ( $a$ ); проекция структуры купромакопавонита вдоль короткой оси ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ): жирными линиями выделены слои, примыкающие к стенкам из колонок двушапочных призм ( $\text{PbS}_8$ ) и слои октаэдров ( $\text{MS}_6$ ) двух типов с пластинами из четырех и пяти октаэдров ( $b$ ). Обозначены псевдоплоскости "локальной" симметрии  $m$ .

Черные и пустые кружки одного размера — два уровня по короткой трансляции

нальная призма из атомов серы с расстояниями  $\text{Pb—S } 2,691(2)–3,324(2) \text{ \AA}$ , подобная найденным в аналогичных структурах. Примыкает к этим призмам и пирамидально окруженный анионами серы катион  $\text{Bi}(1)$  ( $\text{Bi—S } 2,602(2)–3,108(2) \text{ \AA}$ ). Две позиции катионов ( $\text{Cu, Ag}$ ) в близких по форме тетраэдрах с расстояниями ( $\text{Cu, Ag—S } 2,237(3)–2,935(10) \text{ \AA}$ .

### КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ

Для нахождения "скелетных" кристаллографических плоскостей, определяющих конфигурацию атомных позиций структуры  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  по апробированной методике [ 8 ], были рассчитаны структурные амплитуды всех атомов ( $F_{\Sigma}$ ), по координатам всех катионов ( $F_{\text{к}}$ ), катионов без ( $\text{Cu, Ag}$ ) и по координатам анионов серы ( $F_{\text{а}}$ ). Наиболее интенсивные из них в интервале  $4 \leq d_{hkl} \leq 1,9 \text{ \AA}$  приведены в табл. 3. Параметры катионной подрешетки на координатных плоскостях  $(0\ 2\ 10)$ ,  $(0\ \bar{2}\ 10)$  и  $(2\ 0\ 0)$ , рассчитанные по [ 9 ], таковы:  $a_{\text{к}} = |1/4\mathbf{b} + 1/20\mathbf{c}| = 3,95$ ,  $b_{\text{к}} = |-1/4\mathbf{b} + 1/20\mathbf{c}| = 3,95$ ,  $c_{\text{к}} = 1/2\mathbf{a} = 1,99 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{\text{к}} = \beta_{\text{к}} = 90^\circ$ ,  $\gamma_{\text{к}} = 115,5^\circ$ . На рис. 2,  $a$  можно видеть хорошее соответствие позиций катионов и узлов катионной подрешетки, которых в объеме элементарной ячейки 80 —  $\det \{0\ 2\ 10 / 0\ \bar{2}\ 10 / 2\ 0\ 0\}$ , причем крупные катионы ( $\text{Pb, Bi}$ ) занимают в  $yz$ -проекции по одному из двух узлов подрешетки, разделенных интервалами  $1/2a$  ( $1,99 \text{ \AA}$ ), а пары атомов ( $\text{Cu, Ag}$ ) находятся вблизи такой пары узлов. Анионная подрешетка однозначно определяется плоскостями  $(0\ 2\ 13)$ ,  $(0\ \bar{2}\ 13)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $\det = 1\ 0\ 4$  на 52 аниона. Параметры анионной подрешетки:  $a_{\text{а}} = |1/4\mathbf{b} + 1/26\mathbf{c}| = 3,72$ ,  $b_{\text{а}} = |-1/4\mathbf{b} +$

Т а б л и ц а 3

$\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ . Расчетные значения наиболее интенсивных структурных амплитуд  $F_{hkl}$ , вычисленных по координатам всех атомов структуры ( $F_{hkl}_{\Sigma}$ ), по координатам катионов ( $F_{hkl}_{\text{к}}$ ), по координатам катионов без  $\text{Cu}$  ( $F_{hkl}_{\text{к-Cu}}$ ), по координатам анионов ( $F_{hkl}_{\text{а}}$ )

$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_{\text{к}}$	$(F_{hkl})_{\text{к-Cu}}$	$(F_{hkl})_{\text{а}}$	$hkl$	$d_{hkl}$	$(F_{hkl})_{\Sigma}$	$(F_{hkl})_{\text{к}}$	$(F_{hkl})_{\text{к-Cu}}$	$(F_{hkl})_{\text{а}}$
0 2 10	3,57	1714	1955	1906	242	1 3 5	2,80	1634	1411	1357	224
1 1 5	3,47	1125	1343	1363	218	0 2 14	2,75	1309	1084	1000	226
0 4 0	3,34	1730	1951	1619	220	1 1 15	2,26	1345	1226	—	—
0 4 1	3,33	—	—	—	261	0 6 9	2,01	1142	—	—	270
1 1 8	3,09	—	—	—	264	2 0 0	1,99	2969	2455	2109	514
0 2 13	2,92	—	—	—	448						

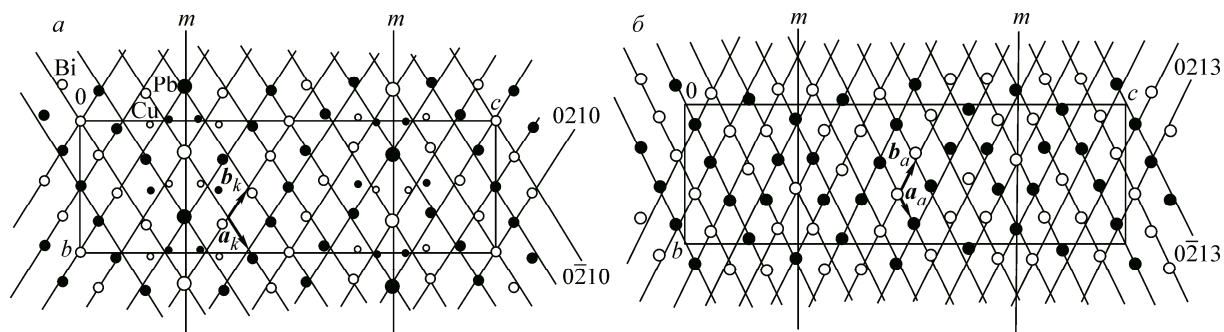


Рис. 2. Структура  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ : проекция позиций катионов на плоскость  $yz$ : черные и светлые кружки соответствуют  $x$ -координатам  $1/2$  и  $0$ , точки пересечений плоскостей  $(0\ 2\ 10)$ ,  $(0\ \bar{2}\ 10)$  — узлы катионной подрешетки также с координатами  $x = 1/2$  и  $0$  (а); аналогичная проекция позиций анионов и узлы анионной подрешетки (б). Параметр  $b$  структуры ( $\sim 13,5$  Å) равен двум длинным диагоналям ромбов этих подрешеток

$+ 1/26c = 3,72$ ,  $c_a = |1/2a| = 1,99$  Å,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$ ,  $\gamma_k = 128,28^\circ$ . На рис. 2, б показаны проекции позиций серы и узлов анионной подрешетки, причем каждому из 52 доступных к заполнению узлов имеется в ближайшей окрестности анион.

Таким образом, конфигурацию взаимного расположения атомов в структуре  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,57}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ , как и в рассмотренных нами ранее структурах лиллианита, хейровскита, купромакопавонита и ряда других сульфидов [8], определяют псевдогексагональные подрешетки катионов и анионов в зеркальных плоскостях симметрии, перпендикулярных короткой трансляции  $\sim 4$  Å. Подрешетки различаются по геометрическим параметрам, но имеют общую базисную плоскость, а также вынуждены сопрягаться друг с другом из-за наличия иных элементов симметрии и в рамках истинной трансляционной решетки.

Постоянство параметра  $\sim 13,5$  Å у подобных структур определяется размерами и взаимной упаковкой колонок тригональных призм  $[\text{PbS}_8]$ , образующих общую катион-анионную стенку с параллельной этой стенке локальной плоскостью зеркальной симметрии, рассекающей тригональные призмы (плоскости микродвойникования в структурах лиллианита, хейровскита,  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  и локальные псевдоплоскости у купромакопавонита [8]). Именно этот фрагмент — стенка призм  $[\text{PbS}_8]$  с локальной симметрией ( $mm2$ ) — претендует на роль зародыша (темплата) структуры. Остальные катионы организуют свое анионное окружение, наращивая боковые поверхности стенки, по возможности соблюдая локальную симметрию. Для атомных составов лиллианита, хейровскита и  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  это удается, и локальные плоскости симметрии становятся плоскостями микродвойникования, а вся структура ромбической. У купромакопавонита атомный состав диктует более низкую моноклинную симметрию с нарушением этих зеркальных плоскостей (см. рис. 1, б), но с сохранением некоторой псевдосимметричности. Из сопоставления структур  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  и купромакопавонита следует, что в первой доля тетраэдрических катионов больше, чем во второй (0,33 и 0,23 соответственно), и их достаточно для обрамления слоя призм  $[\text{PbS}_8]$  с двух сторон.

Обратим особое внимание на то, что катионные и анионные подрешетки в этих структурах имеют половину вакантных узлов, и это представляет уникальную возможность осуществить сопряжение двух зеркально-симметричных блоков структур за счет перераспределения атомов в узлах этих подрешеток без возникновения новых позиций. Иначе говоря, найден еще один способ когерентной сборки структур из стабильных блоков [10, 11].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованная структура  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  при некоторой неопределенности в распределении катионов по позициям — для рентгеноструктурного анализа разница в рассеянии атомами Pb и Bi незначительна и разделить их невозможно — это новый член гомологического ряда лиллианита, хейровскита и их аналогов [12, 13]. Сюда же отнесен и упоминавшийся

выше *B*-центрированный урейит с заметно увеличенным одним из параметров решетки (44,17 Å против 42,182 Å [3]). Из сопоставления формул "предельного" по составу урейита —  $\text{Ag}_{18}\text{Pb}_4\text{Bi}_{26}\text{S}_{52}$  — с неизвестной пока структурой и  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  разница понятна, поскольку значительная часть атомов более крупного Ag заменена на Cu.

С кристаллографических позиций важно, что в структуре  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$  впервые реализовано микродвойникование при сложном (по сравнению с лиллианитом и хейровскиитом) составе содержащего плоскость двойникования слоя, включающего ленты  $[(\text{Cu}, \text{Ag})\text{S}_4]$ -тетраэдров с обеих сторон слоя.

Как и сульфиды других катионов, представители данного гомологического ряда варьируют составы, используя возможность статистического заполнения катионных позиций набором двух и даже трех сортов атомов [12]. На этом фоне сбалансированная по количеству разновалентных катионов, по количеству и кратности позиций, по балансу электрических зарядов формула  $\text{Cu}_{3,44}\text{Ag}_{0,56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ , по-видимому, имеет шансы характеризовать это соединение как индивидуальный минерал и тем самым восстановить его легитимность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические серии в сульфосолях. — М.: Наука, 1985.
2. Koenig G.A. // Am. Phil. Soc. — 1885. — P. 211 — 213.
3. Makovicky E., Karup-Møller S. // Can. Mineral. — 1984. — **22**. — P. 565 — 575.
4. Topa D., Makovicky E., Ilincă G. et al. // Can. Mineral. — 2012. — **50**. — P. 295 — 312.
5. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2004.
6. Burla M.C., Caliendo R., Camalli M. et al. // J. Appl. Cryst. — 2007. — **40**. — P. 609.
7. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. — Univ. of Göttingen, Göttingen, 1997.
8. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. — 2015. — **60**, № 6. — С. 863 — 869.
9. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. — 2011. — **56**. — С. 1013 — 1018.
10. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2012. — **53**, № 4. — С. 744 — 750.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. — 2014. — **55**. — С. 500 — 504.
12. Makovicky E., Karup-Møller S. // N. Jb. Miner. Abh. — 1977. — **131**. — P. 56 — 82.
13. Topa D., Makovicky E., Schimper H.J. et al. // Can. Mineral. — 2010. — **48**. — P. 467 — 481.