

превращение?); 135, 175, 230 и 375 (ступенчатая дегидратация); 810 и 975 (десульфатизация продуктов обезвоживания). Термограмма связинита сходна с таковой обертита (Cesbron e. a., 1979), но у обертита нет низкотемпературного фазового перехода (?), а температуры эффектов дегидратации и десульфатизации смещены в сторону более низких температур.

Общее сравнение свойств связинита и обертита дано в табл. 4. Близость основных характеристик сравниваемых минералов позволяет говорить о их принадлежности к одной кристаллохимической группе.

Связинит — характерный продукт гипергенеза пирит- и флюорит-содержащих щелочных пород Ильменских гор. Особый интерес он представляет как фиксатор (хотя и эфемерный) фтора в зоне выветривания.

Эталонные образцы связинита переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Москва), в Уральский геологический музей при Свердловском горном институте и в музей Ильменского заповедника (г. Миасс).

Литература

Булах А. Г. Графика кристаллов (измерение, вычисление и вычерчивание). М.: Недра, 1971. 112с.

Чесноков Б. В. Измерение кристаллов при помощи столика Е. С. Федорова и бинокулярной лупы. — В сб.: Тр. Свердл. горн. ин-та, 1960, вып. 35, с. 165—166.

Cesbron F., Ginderow D., Sichére M.-C., Vachey H. Laubertite, un nouveau chlorosulfate hydraté de cuivre et d'aluminium. — Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr., 1979, vol. 102, p. 348—350.

Ильменский
государственный заповедник УНЦ АН СССР,
г. Миасс,

Ленинградский университет,
Свердловский горный институт.

УДК 549.313

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Н. И. ЧИСТЯКОВА, Е. Н. ЗАВЬЯЛОВ

НЕВСКИТ $\text{Bi}(\text{Se}, \text{S})$ — НОВЫЙ СЕЛЕНИД ВИСМУТА¹

При изучении образцов из оловорудного месторождения Невское (Северо-Восток СССР) авторами был обнаружен новый селенид висмута, названный невскитом по месту его нахождения.

Невскит установлен в кварцево-касситеритовых жилах в ассоциации с вольфрамитом, касситеритом, гидростаннатом железа (натанитом) и селенидами висмута (лайтакариитом, селенистым козалитом, вейбуллитом, гуанахуатитом и селенистым висмутином). Невскит большей частью обособлен от этих минералов и наблюдается в трещинках и интерстициях кварца, где он образует небольшие пластинчатые обособления неправильной формы размером до 1—2 мм в диаметре.

Макроскопически невскит похож на лайтакариит. Цвет его свинцово-серый, блеск сильный, металлический, спайность по (0001) весьма совершенная, хорошо полируется, хотя трудно избавиться от легких царапин и видны трещинки спайности.

В отраженном свете минерал белый, со слабым кремовым оттенком, двуотражения на воздухе и в иммерсии не обнаруживаются. В скрещенных николях в сечениях, перпендикулярных спайности, невскит отчетливо

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 24 ноября 1982 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 июня 1983 г.

анизотропен, в базальных же сечениях—изотропен. Цветовые эффекты анизотропии выражены слабо (от коричневых до желто-серых).

Замеры отражательной способности по спектру невскита и эталонного лайтакариита из месторождения Ориярви (Финляндия) показали, что эти минералы отличаются как по абсолютным значениям R , так и по форме

Т а б л и ц а 1

Величины отражения невскита и лайтакариита в воздухе

Минерал	R_1 и R_2 (%) при различных λ (нм)													
	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700
Невскит	58.0	57.3	56.8	56.3	55.9	55.5	55.0	54.5	54.1	53.7	53.2	52.8	52.5	52.2
	52.5	52.1	51.7	51.3	50.8	50.5	50.1	49.8	49.6	49.4	49.1	48.9	48.8	48.6
Лайтакариит	51.3	51.5	51.7	51.9	52.1	52.2	52.3	52.4	52.4	52.4	52.3	52.2	52.1	51.9
	48.1	48.0	48.0	47.9	47.9	47.8	47.7	47.5	47.4	47.3	47.2	47.0	46.9	46.8

Примечание. Невскит исследован Е. Г. Рябевой (ВИМС), а лайтакариит — Т. Н. Чвилевой (ИМГРЭ) на микроспектрометрах МФ-10 и «Блеск». Эталон — кремний.

Т а б л и ц а 2

Химический состав невскита и лайтакариита по данным электронно-зондового анализа

Анализ	Название минерала	Содержание элементов (мас.%)					Сумма	Формульные коэффициенты								
		Bi	Pb	Ag	Se	S		Bi	Pb	Ag	$\Sigma \text{Bi} + \text{Pb} + \text{Ag}$	Se	S	$\Sigma \text{Se} + \text{S}$	$\Sigma \text{Bi} + \text{Pb} + \text{Ag}$	$\Sigma \text{Se} + \text{S}$
1	Невскит	69.1	3.6	0.6	24.7	1.8	99.8	3.20	0.17	0.05	3.42	3.03	0.54	3.57	0.958	
2		69.7	2.8	0.6	24.5	1.6	99.2	3.28	0.13	0.05	3.46	3.05	0.49	3.54	0.977	
3		71.2	1.9	0.5	24.8	1.4	99.8	3.35	0.09	0.04	3.48	3.09	0.43	3.52	0.989	
4		69.1	3.5	0.6	24.6	1.7	99.5	3.22	0.16	0.05	3.43	3.04	0.53	3.57	0.961	
5		Лайтакариит	74.1	4.8	Не обн.	19.4	2.1	100.4	3.60	0.24	—	3.84	2.50	0.66	3.16	1.215
6			71.9	5.1	0.2	19.2	2.3	98.7	3.52	0.25	0.02	3.79	2.48	0.73	3.21	1.181
7			72.4	5.3	0.1	19.1	2.3	99.1	3.53	0.26	0.01	3.80	2.47	0.73	3.20	1.188
8			72.6	5.1	0.1	19.1	2.4	99.3	3.53	0.25	0.01	3.79	2.46	0.75	3.22	1.177
9			78.4	2.7	0.1	15.8	2.9	99.9	3.86	0.13	0.01	4.00	2.06	0.93	2.99	1.338
10			77.4	2.5	0.6	16.2	2.8	99.5	3.81	0.12	0.06	3.99	2.11	0.90	3.01	1.326
11			78.28	0.78	0.71	15.5	3.28	98.55	3.84	0.04	0.07	3.95	2.00	1.05	3.05	1.295
12		77.6	4.8	Не обн.	15.4	2.9	100.7	3.82	0.24	—	4.06	2.01	0.93	2.94	1.381	

Примечание. Sb, Cu, Te — не обнаружены. В ан. 11 определено Cu 0.26; Zn 0.14, нерастворимый остаток — 0.93; сумма анализа исправлена авторами. Ан. 1—10 — данные авторов; ан. 11 — данные А. Ворма (Vorma, 1960); ан. 12 — данные С. Каруп-Мюллера (Karup-Møller, 1970). Условия анализа: микроанализатор Camebax, рабочее напряжение 20 кВ для BiM_x , PbM_x , AgL_x , SeK_α и 30 кВ для SeK_α , ток зонда 20 нА, диаметр зонда 2—3 мкм; продолжительность счета импульсов 20 с; интенсивность измерялась не менее, чем в 10 точках каждого зерна; эталоны — искусственные PbS и Bi_2S_3 , клаусталлит PbSe и чистое серебро; при пересчете относительных интенсивностей на концентрации вводились поправки на поглощение (Philibert, 1963), атомный номер (Love e. a., 1973) и характеристическую флуоресценцию (Рид, 1979) с использованием массовых коэффициентов поглощения по К. Хейриху (Heinrich, 1966).

спектральных кривых (табл. 1). У невскита с увеличением длины волны главные показатели отражения постепенно уменьшаются, тогда как у лайтакариита на участке спектра 440—620 нм величины коэффициентов отражения монотонно возрастают, а затем плавно уменьшаются.

Твердость микровдавливания невскита (H), измеренная С. И. Лебедевой в зернах 1—4 (ПМТ-3, $n=15$, $P=10-15$ г), составляет 60—114 кгс/мм², $H_{\text{ср}}=90$ кгс/мм².

По химическому составу невскит наиболее близок к лайтакарииту. Поэтому одновременно с невскитом в одних и тех же условиях был про-

анализирован лайтакариит из месторождения Невское (табл. 2, ан. 5—8) и лайтакариит из месторождения Ориярви, первого места его находки (табл. 2, ан. 9, 10). Пересчет химических анализов невскита на формулу лайтакариита (из расчета семи атомов в формульной единице) привел к столь значительным отклонениям от стехиометрии, что интерпретировать формулу минерала в виде $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$ не представлялось возможным (табл. 2). В то же время, если принять величину стехиометрического коэффициента при (Se, S), равной единице, химический состав невскита удовлетворительно рассчитывается на формулу $\text{Bi}(\text{Se}, \text{S})$. Установленная зависимость между химическим составом и числом слоев в ячейке селенидов висмута (Стасова, Карпинский, 1967) показывает, что составу $\text{Bi}(\text{Se}, \text{S})$ должна соответствовать 12-слойная ячейка. Учитывая это, авторами был проведен также пересчет анализов, исходя из расчета на два атома в формульной единице (табл. 3). Наблюдается хорошая сходимость величин стехиометрических коэффициентов при атомах (Bi, Pb) и (Se, S) в формулах невскита, рассчитанных разными способами.

Детальные рентгенографические исследования области гомогенности от 41.3 до 55.5 ат. % селена в системе Bi—Se, проведенные М. М. Стасовой (1965, 1967, 1968), позволили установить соединения промежуточного состава Bi_2Se_2 , Bi_6Se_5 , Bi_4Se_3 . В них методом монокристалльной съемки было выявлено наличие сверхструктур, существенно различающихся между собой по параметру *c*. Анализ кфорограмм соединений Bi_2Se_2 и Bi_4Se_3 (Стасова, 1967, 1968) показал, что они отличаются также и пространственными группами. Так, соединению Bi_2Se_2 соответствует одна из трех пространственных групп: $P\bar{3}m1$, $P3m1$, $P32$, тогда как соединению Bi_4Se_3 — $R\bar{3}m$, $R3m$, $R32$. Все это позволяет сделать вывод об отсутствии непрерывного изоморфизма в ряду Bi_2Se_2 — Bi_4Se_3 .

Аналогия невскита с искусственным соединением состава BiSe, синтезированного гидротермальным путем, подтвердилась и рентгеновскими данными (табл. 4). Дифракционная картина дебаеграммы невскита ти-

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные формулы невскита

Анализ	S + Se = 1	По содержанию атомов в элементарной ячейке при Z = 6
1	$(\text{Bi}_{0.90}\text{Pb}_{0.05}\text{Ag}_{0.02})_{0.97}(\text{Se}_{0.85}\text{S}_{0.15})_{1.00}$	$(\text{Bi}_{0.92}\text{Pb}_{0.05}\text{Ag}_{0.01})_{0.98}(\text{Se}_{0.87}\text{S}_{0.15})_{1.02}$
2	$(\text{Bi}_{0.93}\text{Pb}_{0.04}\text{Ag}_{0.01})_{0.98}(\text{Se}_{0.86}\text{S}_{0.14})_{1.00}$	$(\text{Bi}_{0.94}\text{Pb}_{0.04}\text{Ag}_{0.01})_{0.99}(\text{Se}_{0.87}\text{S}_{0.14})_{1.01}$
3	$(\text{Bi}_{0.95}\text{Pb}_{0.03}\text{Ag}_{0.02})_{1.00}(\text{Se}_{0.88}\text{S}_{0.12})_{1.00}$	$(\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.03}\text{Ag}_{0.01})_{1.00}(\text{Se}_{0.88}\text{S}_{0.12})_{1.00}$
4	$(\text{Bi}_{0.91}\text{Pb}_{0.05}\text{Ag}_{0.02})_{0.98}(\text{Se}_{0.85}\text{S}_{0.15})_{1.00}$	$(\text{Bi}_{0.92}\text{Pb}_{0.05}\text{Ag}_{0.01})_{0.98}(\text{Se}_{0.87}\text{S}_{0.15})_{1.02}$

пична для слоистых халькогенидов висмута. На рентгенограммах этих минералов обязательно присутствие основных линий, отражающих общую для всех гомотипов подструктуру — трехслойную упаковку, а также характеристических линий, обусловленных сверхструктурными особенностями каждого соединения, — распределением атомов по слоям в пакеты. Рентгеновское изучение искусственных монокристаллов селенидов висмута показало закономерное смещение рефлексов сверхструктуры в зависимости от содержания халькогена в соединении (Стасова, Карпинский, 1967). Судя по относительному распределению на дебаеграмме двух наиболее интенсивных линий подструктуры с индексами $(0.1.1. l_0)$ и $(0.1.1. 2l_0)$ и характеристической линии сверхструктуры $(000 l_s)$, используемых нами для определения характера индцирования дебаеграмм подобных соединений (Завьялов и др., 1976), новый минерал имеет индексы l_0 и l_s , равные 4 и 5 соответственно. По этим индексам рассчитаны параметры элементарной ячейки, уточненные по всем линиям рентгенограммы невскита (табл. 4). Так как параметр *c* обусловлен числом слоев в ячейке (Стасова, Карпинский, 1967), то у невскита в ячейке содер-

Таблица 4

Сопоставление дебаграмм и структурных параметров невскита, искусственного BiSe и лайтакариита

Невскит			BiSe			Лайтакариит				
			(Годовиков и др., 1965)			месторождение Невское			месторождение Орижрви (Vogma, 1960)	
I	d _{изм}	hkil	d _{выч}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	hkil	I	d _{изм}
2	4.53	0005 *	4.56	5	4.60	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3	4.45	0009	6	4.425
4	3.59	1011	3.59	1	3.60	3	3.60	1012	6	3.586
2	3.30	1013,*	3.28,	1	3.30	3	3.32	0.0.0.12,	5	3.319
—	—	0007 *	3.26	—	—	—	—	1015	—	—
10	3.06	1014	3.06	10	3.07	10	3.07	1017	10	3.072
—	—	—	—	—	—	<1	2.58	1.0.1.11	3	2.573
4	2.24	1018	2.24	10	2.25	4	2.24	1.0.1.14	9	2.246
4	2.10	1120	2.10	8	2.10	4	2.11	1120	9	2.112
—	—	—	—	—	—	2	2.05	1.0.1.16	3	2.058
3	1.903	000.12,	1.900,	9	1.911	3	1.898	0.0.0.21	5	1.900
—	—	1125 *	1.906	—	—	—	—	—	—	—
<1	1.814	2020,* 2021	1.817,	—	—	<1	1.826	2022,	2	1.821
—	—	—	1.812	—	—	—	—	1.0.1.19	—	—
<1	1.773	2023 *	1.768	—	—	<1	1.779	1.1.2.12,	2	1.781
—	—	—	—	—	—	—	—	2025	—	—
3	1.734	2024	1.732	3	1.738	3	1.737	2027	8	1.741
<1	1.576	1.0.1.13	1.580	3	1.588	1	1.562	1.1.2.17	1	1.655
3	1.534	2028	1.532	3	1.538	3	1.539	2.0.2.14	6	1.538
<1	1.472	1.1.2.11 *	1.475	—	—	<1	1.474	0.0.0.27	1	1.475
3	1.408	1.1.2.12	1.408	8	1.414	3	1.410	1.1.2.21	6	1.410
—	—	—	—	—	—	2	1.343	1237	6	1.341
3 ш.	1.331	1234	1.336	8	1.335	1	1.324	0.0.0.30,	2	1.330
—	—	—	—	—	—	—	—	1.0.1.28	—	—
<1 ш.	1.261	2.0.2.13	1.262	1	1.266	<1 ш.	1.258	2.0.2.23	—	—
2 ш.	1.237	2138	1.238	2	1.240	1	1.239	2.1.3.14	4	1.247
—	—	—	—	—	—	<1 ш.	1.218	3030	1	1.220
2 ш.	1.208	1239,*	1.208,	2	1.211	<1 ш.	1.205	1.2.3.16	3	1.213
—	—	3031 *	1.211	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	<1 ш.	1.173	3039	1	1.175
1 ш.	1.124	2.0.2.16	1.121	2	1.133	1 ш.	1.121	2.0.2.28	2	1.125
<1	1.091	3039	1.093	2	1.093	—	—	—	—	—
<1	1.081	2.0.2.17,	1.079,	—	—	<1	1.082	1.0.1.35	—	—
—	—	1.2.3.13	1.082	—	—	—	—	—	—	—
<1 ш.	1.049	2240,	1.049,	2	1.044	<1 ш.	1.051	2240	3 ш.	1.055
—	—	2.1.3.14	1.050	—	—	—	—	—	—	—
1 ш.	1.022	2245,*	1.022,	2	1.022	2 ш.	1.023	0.0.0.39	3	1.027
—	—	3.0.3.12	1.022	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	<1	0.996	3147,	3 ш.	0.996
<1 ш.	0.990	0.0.0.23,*	0.991,	3	0.992	<1 ш.	0.990	1.2.3.28	3 ш.	0.957
—	—	1.2.3.16	0.989	—	—	—	—	2.0.2.34	—	—
a, Å	4.197		4.20		4.218			4.225		
c, Å	22.80		22.84		39.74			39.93		
V, Å ³	347.80		348.90		622.70					
Z	6		6		3					
ρ _{выч} , г/см ³	7.85		8.05		8.12					

Примечание. Условия съемки: FeK_α излучение, камера РКД = 57.3; диаметры препаратов, изготовленных по методу С. Химстра (Hiemstra, 1956), 0.2 мм. При расчете вводились поправки, полученные по эталонным веществам NaCl (a = 5.636 Å), PbS (a = 5.921 Å) и Bi₂Te₃ (a = 4.384 Å, c = 30.47 Å). Для невскита приведены усредненные d/n, полученные по трем снимкам. Линии, отмеченные звездочкой, не отвечают условию ромбоэдричности (h - k + l = 3h). Величины ρ вычислены для невскита и лайтакариита, исходя из данных анализов 1 и 5 соответственно (табл. 2).

жится 12 слоев, и структура этого минерала изотипна со структурой цумонта (Shimazaki; Ozawa, 1978). Ряд отражений на дебаеграмме невскита противоречит условиям ромбоэдричности, и, вероятно, пространственная группа минерала одна из трех: $P3m1$, $P3m1$, $P321$, что аналогично искусственному соединению BiSe (Стасова, 1967). Дебаеграмма невскита наиболее близка к дебаеграмме лайтакарита, но отличается от нее отсутствием некоторых линий, в частности таких характерных, как с $d=2.05$ и 1.343 \AA (табл. 4), а также положением характеристической линии $d=4.53 \text{ \AA}$ вместо 4.41 \AA . Индивидуальность рентгенограммы BiSe была подтверждена также экспериментальными работами А. А. Годовикова и соавторов (1965). Эти исследователи также обратили внимание на то, что у соединения Bi_4Se_3 между седьмой и десятой находятся две близко расположенные линии с $d=2.12$ и 2.07 \AA , тогда как в соединении BiSe только одна с $d=2.10 \text{ \AA}$. Попытка проиндцировать дебаеграмму BiSe с параметрами ближайших соседей не увенчалась успехом, в то же время она полностью индцируется с параметрами $a=4.20 \text{ \AA}$ и $c=22.84 \text{ \AA}$. Последний параметр был определен по рентгенограмме вращения, полученной для монокристалла BiSe (Годовиков и др., 1965).

Таким образом, полученные химические и рентгенографические данные по исследованному минералу свидетельствуют об его индивидуальности, что позволяет рассматривать невскит в качестве самостоятельного минерального вида.

Невскит из месторождения Невское передан в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

Литература

- Годовиков А. А., Ильешева Н. А., Кляжин В. А. Новые данные по физико-химическому изучению системы Bi—Se. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. III. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1965, с. 18—50.
- Завьялов Е. Н., Безизов В. Д., Нечелюстов Г. Н. Новые данные о хедлиите. — ДАН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1439—1441.
- Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
- Стасова М. М. Рентгенографическое исследование области гомогенности в системе висмут—селен. — Журн. неорганич. мат., 1965, т. 1, № 12, с. 2134—2137.
- Стасова М. М. О кристаллической структуре селенидов и теллуридов сурьмы и висмута. — Журн. структурной химии, 1967, т. 8, № 4, с. 665—661.
- Стасова М. М. Кристаллическая структура селенида висмута Bi_4Se_3 . — Изв. АН СССР. Сер. «Неорганич. мат.», 1968, т. 4, № 1, с. 28—31.
- Стасова М. М., Карпинский О. Г. О слоистости в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы. — Журн. структурной химии, 1967, т. 8, № 1, с. 85—88.
- Hiemstra S. A. An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amounts of material. — Amer. Miner., 1956, vol. 41, N 5—6, p. 519—521.
- Heinrich K. F. Y. X-ray absorption uncertainty. — The Electron Microprobe. New York, 1966. 296 p.
- Karup-Møller S. Weibullite, laitakarite, and bismuthinite from Falun, Sweden. — Geol. fören. Stockholm. förhandl., 1973, vol. 92, N 2, p. 181—187.
- Love G., Cox M. C., Scott V. D. Evaluation of a new correction procedure for quantitative electron probe microanalysis. — J. Phys. D: Appl. Phys., 1978, vol. 11, p. 1369—1376.
- Philibert I. A. Method for calculating the absorption correction in electron probe microanalysis. — In: X-ray Optics and X-ray Microanalysis, New York, Acad. press, 1963, p. 379—392.
- Shimazaki H., Ozawa T. Tsumoite, Bite, a new mineral from the Tsumo mine. — Japan. Amer. Miner., 1978, vol. 63, N 11—12, p. 1162—1165.
- Vorma A. Laitakarite a new Bi-Se-mineral. — Bull. Commiss. geol. Finlande., 1960, N 188, p. 1—10.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья (ВИМС),
Москва,

Московский геологоразведочный институт (МГРИ).