

земель — минерал группы рабдофана, фосфат железа — дюфренит, фосфат стронция и алюминия — сванбергит, лимонит, ярозит, гипс и франколит. В процессе формирования коры выветривания важнейшую роль играет пирит. Интенсивности развития процессов выветривания способствует общая катаклазированность апатитовых пород и постепенная смена рН среды на разных стадиях ее развития. В настоящее время в коре выветривания апатит сохранился лишь в количестве 30–40%, но суммарное содержание редких земель в породе даже больше, чем в первичном апатитовом теле, за счет высокого содержания их в "рабдофане". Этот минерал, по-видимому, новый минеральный вид, в котором отношение Са:Ce<sup>4+</sup> близко к 1 : 1.

Особенностью коры выветривания являются условия образования франколита, характерные лишь для самой верхней ее части.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964. 224 с.
2. Васильева З.В., Волчанская И.К., Онтоев Д.А. и др. О редкоземельном апатите из Южной Монголии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 139–148.
3. Витовская И.В., Бугельский Ю.Ю. Никеленосные коры выветривания. М.: Наука, 1982. 191 с.
4. Гаранин В.К., Дорфман М.Д., Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П. Состав и магнитные свойства титаномагнетита из района Мушугай-Худук (МНР) // Новые данные о минералах. 1981. Вып. 29. С. 144–148.
5. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уроитах горы Юкспор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 118 с.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей. М.: Химия, 1979. Ч. 2. С. 882–885.
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов рудных полей. М.: Высш. шк., 1975. 341 с.
8. Самойлов В.С., Коваленко В.И. Комплексы щелочных пород и карбонатитов Монголии. М.: Наука, 1983. 217 с.
9. Семенов Е.И. Минералы группы рабдофана в щелочных массивах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Кировск, 1959. Вып. 1. С. 91–111.
10. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 331 с.

УДК 549.3

А.В. ЕФИМОВ, С.Н. НЕНАШЕВА, Ю.С. БОРОДАЕВ,  
Н.Н. МОЗГОВА, А.В. СИВЦОВ

### О ГИПОГЕННОЙ СЕЛЕНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ОЛОВОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ НЕВСКОЕ (Северо-Восток СССР)

#### ВВЕДЕНИЕ

Присутствие повышенных количеств селена нередко отмечается в рудах разного типа месторождений. Однако рудная минерализация, представленная собственно селеновыми минералами, встречается гораздо реже. Одним из таких месторождений является оловорудное месторождение Невское в Магаданской области. Следует подчеркнуть, что детальное изучение селеновой минерализации представляется важным для понимания поведения селена и сопутствующих ему элементов в постмагматических процессах, выявления форм нахождения этого элемента в рудах, а также оценки перспектив обнаружения селеновой минерализации в новых регионах.

Невское месторождение приурочено к Балыгычано-Сугойскому наложенному прогибу Яно-Колымской складчатой области [10] (рис. 1). По данным П.В. Бабкина [1], месторождение локализовано в пределах западного экзоконтакта Невского массива аляскитовых гранитов верхнемелового возраста. Рудные тела трубообразной формы приурочены к крутопадающим трещинам, оперяющим тектонический контакт массива

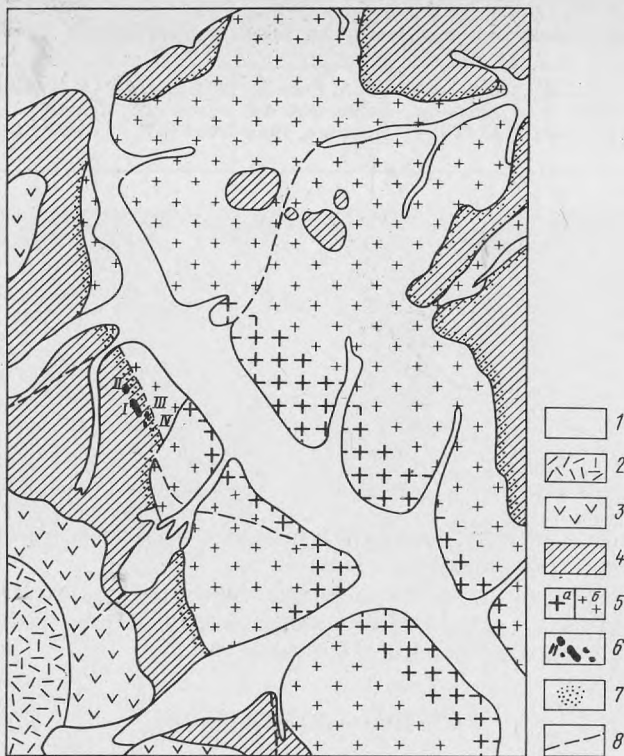


Рис. 1. Схема района месторождения Невское по [17]

1 — четвертичные отложения; 2 — верхнемеловые отложения кислого состава; 3 — верхнемеловые отложения основного состава; 4 — нижнемеловые терригенные породы; 5 — граниты: а — крупно-среднезернистые, б — мелкозернистые; 6 — рудные тела; 7 — экзоконтактовые изменения вмещающих пород; 8 — разрывные нарушения

с нижнемеловыми терригенными породами. По геологическим данным [11], рудоотложение происходило на глубине не более 500–1000 м.

Главные минералы рудных тел, помимо касситерита, — кварц, топаз, пирофиллит и хлорит [17]. Реже встречаются вольфрамит, арсенопирит, пирит, марказит, халькопирит, станнин, станноидит и др. Селеновые минералы распространены спорадически. Редкое сочетание оловянной и селеновой минерализации, связанной с вторичными кварцитами, а также своеобразие структурно-морфологических особенностей рудных тел позволили П.В. Бабкину и Ю.П. Рожкову [2] рассматривать Невское месторождение как новый тип оловянного оруденения, выходящий за рамки существующих классификаций.

По данным А.М. Подольского с соавт. [17], выделены три парагенетические ассоциации: кварц-касситеритовая с вольфрамитом, топаз-касситерит-пирофиллит-гидромусковитовая с кварцем и хлоритовая с арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом и блеклыми рудами. Селеновая минерализация относится к третьей ассоциации.

В ходе изучения месторождения разными исследователями указывалось 7 селеновых минералов, относящихся к сульфоселенидам, сульфидам и сульфосолям (табл. 1). Один из них — невскит — открыт на этом месторождении и назван по месту находки. Отдельные минералы описаны достаточно подробно (лайтакарнит, вейбуллит), другие только упоминались при перечислении рудных минералов.

Материалом для наших исследований послужили образцы, любезно переданные А.А. Годовиковым и А.М. Подольским, из Невского месторождения, а также образцы

Т а б л и ц а 1

Селеновые минералы месторождения Невское по литературным данным

Минералы	Н.Д. Син- деева, 1959 [20]	П.В. Баб- кин и др., 1958 [2]	А.А. Годови- ков, Ф.А. Фе- рянчич, 1960 [8]	Е.Н. Завья- лов и др., 1983 [9]	Г.Н. Нече- люстов и др., 1984 [15]	А.М. Подоль- ский и др., 1980 [16]
Сульфоселениды						
лайтакарит			+	+		
невскит					+	
Сульфиды						
гуанахуатит		+			+	
Se-висмутин				+	+	
Сульфосоли						
виттит				+		
вейбуллит				+		+
Se-козалиит			+			
галенобисмутит				+		
платинит	+	+				

лайтакарита из места первой находки этого минерала (месторождение Ориярви), полученные от А. Вормы (Финляндия).

На Невском месторождении селенсодержащие минералы обычно встречаются в виде мелких полиминеральных агрегатов неправильной формы размером до  $8 \times 10 \text{ мм}^2$ . Величина отдельных зерен достигает 0,2–0,4 мм.

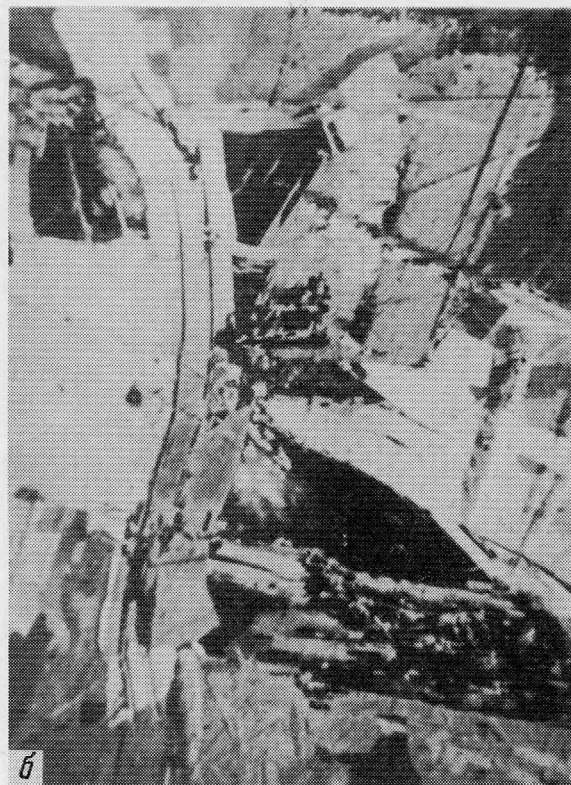
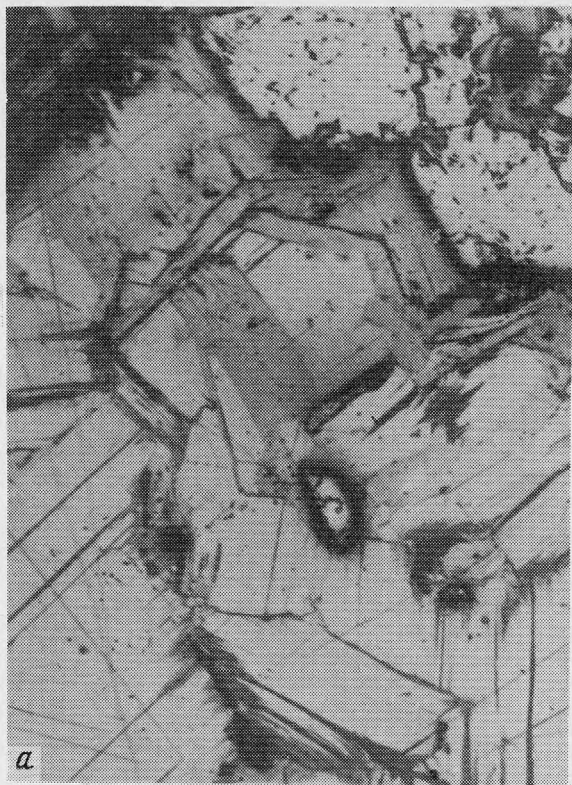
#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав минералов изучался на электронных микроанализаторах JXA-5 на геологическом факультете МГУ и JXA-50A в университете Васэда (Токио). Условия съемки: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток образца 5–14 мА, диаметр зонда около 1 мкм. Аналитические линии и эталоны:  $SK_{\alpha}$  и  $PbM_{\alpha}$  (PbS),  $SeL_{\alpha}$  (PbSe),  $CuK_{\alpha}$ ,  $AgL_{\alpha}$ ,  $SbL_{\alpha}$ ,  $TeL_{\alpha}$ ,  $BiM_{\alpha}$  – чистые металлы. Интенсивности пересчитывались в концентрации по программе MICRO (ZAF-коррекция), которая является модификацией программы COR-2 [26]. Проанализированные зерна минералов извлекались из полированных шлифов под микроскопом и изучались рентгеновским методом порошка. Таким образом, все характеристики были получены для одного и того же зерна минерала, что рекомендуется делать для нестехиометрических соединений [13]. Рентгеновские исследования проводились в камерах РКУ-114 и РКД-57,3 на нефилтрованном железном излучении. Микрофракционные исследования выполнены на электронном микроскопе JEM-100 С с энерго-дисперсионной приставкой Kevex-5100. Результаты исследований приведены ниже.

#### ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ

**Лайтакарит**  $Bi_4(Se, S)_3$  открыт А. Вормой в 1959 г. на месторождении Ориярви [38]. Почти одновременно в Японии был установлен икунолит  $Bi_4(S, Se)_3$  [31], поэтому А. Ворма [39] высказал предположение о существовании ряда лайтакарит–икунолит с переменным соотношением серы и селена, но с постоянным отношением катиона к анионам. Х. Штрунц [37] рассматривает лайтакарит как член гомотипного ряда  $Bi_2Se_2-Bi_2S_3-Bi_3S_4$  и т.д. На основании микронзондовых анализов лайтакарита из разных месторождений, в том числе из Невского, позднее найдено, что вариации состава этого минерала обусловлены изменением не только отношения Se/S, но и  $Bi/(Se, S)$ , в связи с чем было предложено описывать область составов лайтакарита формулой  $Bi_4Se_{2+x}S_{1-y}$ , где  $0 < x < 0,79$  и  $0 < y < 0,30$  [9].

<sup>1</sup> В справочниках иногда приводится формула  $Bi_8(Se, S)_7$  [22].



**Рис. 2. Лайтакарнит**

*а* — светло-серые пластинчатые кристаллы лайтакарнита со спайностью в сростании с Se-козалитом (темно-серое) и корродированные кристаллами арсенипирита (светло-серое с высоким рельефом), увел. 220; *б* — изогнутые кристаллы лайтакарнита, увел. 200. Месторождение Невское, полир. шлиф, с анализатором

Таблица 2

Химический состав сульфоселенидов и сульфидов висмута месторождения Невское по данным микронзондового анализа

Номер анализа	Содержание, мас.%									Кристаллохимическая формула
	Cu	Ag	Pb	Bi	Sb	Te	S	Se	Σ	
Лайтакариит										
1	—	0,14	4,75	77,04	—	0,39	4,16	13,70	100,18	$(\text{Bi}_{2,66}\text{Pb}_{0,23}\text{Ag}_{0,01})_{3,93}(\text{Se}_{1,74}\text{S}_{1,30}\text{Te}_{0,03})_{3,07}$
2*	—	0,14	3,38	78,02	—	—	3,18	14,62	99,34	$(\text{Bi}_{2,87}\text{Pb}_{0,17}\text{Ag}_{0,01})_{4,05}(\text{Se}_{1,92}\text{S}_{1,03})_{2,95}$
3*	—	0,21	2,92	77,72	—	—	3,19	14,70	98,64	$(\text{Bi}_{2,88}\text{Pb}_{0,15}\text{Ag}_{0,02})_{4,05}(\text{Se}_{1,94}\text{S}_{1,01})_{2,95}$
4	0,11	0,14	5,34	74,69	—	0,52	3,22	17,16	101,17	$(\text{Bi}_{2,55}\text{Pb}_{0,40}\text{Cu}_{0,03}\text{Ag}_{0,02})_{6,10}(\text{Se}_{2,28}\text{S}_{1,56}\text{Te}_{0,06})_{3,90}$
5	—	Не опр.	5,28	73,33	0,14	0,85	3,17	17,17	99,94	$(\text{Bi}_{2,52}\text{Pb}_{0,40})_{5,92}(\text{Se}_{2,42}\text{S}_{1,55}\text{Te}_{0,11})_{3,08}$
5a	—	—	5,55	72,77	—	1,78	2,85	16,47	99,42	$(\text{Bi}_{2,58}\text{Pb}_{0,43})_{6,01}(\text{Se}_{2,34}\text{S}_{1,43}\text{Te}_{0,22})_{4,99}$
6	—	—	5,60	73,11	—	0,45	2,95	17,21	99,32	$(\text{Bi}_{2,57}\text{Pb}_{0,43})_{6,00}(\text{Se}_{2,47}\text{S}_{1,47}\text{Te}_{0,06})_{5,00}$
7	—	0,73	5,00	73,97	—	0,62	2,84	17,18	100,34	$(\text{Bi}_{2,59}\text{Pb}_{0,38}\text{Ag}_{0,11})_{6,08}(\text{Se}_{2,44}\text{S}_{1,40}\text{Te}_{0,06})_{4,92}$
8	—	—	4,71	73,75	—	0,12	2,65	17,95	99,18	$(\text{Bi}_{2,65}\text{Pb}_{0,36})_{6,01}(\text{Se}_{2,64}\text{S}_{1,32}\text{Te}_{0,02})_{4,98}$
9	0,11	0,27	5,74	72,10	—	1,37	2,56	17,83	99,97	$(\text{Bi}_{2,47}\text{Pb}_{0,44}\text{Cu}_{0,03}\text{Ag}_{0,04})_{5,98}(\text{Se}_{2,58}\text{S}_{1,27}\text{Te}_{0,17})_{5,02}$
10	—	0,21	5,20	72,07	0,14	0,71	2,20	19,64	100,17	$(\text{Bi}_{2,43}\text{Pb}_{0,54}\text{Ag}_{0,04}\text{Sb}_{0,03})_{8,04}(\text{Se}_{2,36}\text{S}_{1,48}\text{Te}_{0,12})_{6,96}$
Невскит										
11	—	0,53	6,10	69,26	0,19	0,63	1,14	22,62	100,47	$(\text{Bi}_{0,96}\text{Pb}_{0,09}\text{Ag}_{0,01})_{1,06}(\text{Se}_{0,83}\text{S}_{0,10}\text{Te}_{0,01})_{0,94}$
12	—	—	3,31	66,79	—	8,33	2,75	18,40	99,58	$(\text{Bi}_{0,89}\text{Pb}_{0,04})_{0,93}(\text{Se}_{0,65}\text{S}_{0,14}\text{Te}_{0,18})_{1,07}$
13	—	—	5,45	66,72	—	6,52	2,83	18,07	99,59	$(\text{Bi}_{0,90}\text{Pb}_{0,07})_{0,97}(\text{Se}_{0,64}\text{S}_{0,25}\text{Te}_{0,14})_{1,03}$
14	—	—	5,94	68,09	—	5,29	2,98	18,15	100,44	$(\text{Bi}_{0,91}\text{Pb}_{0,08})_{0,99}(\text{Se}_{0,64}\text{S}_{0,26}\text{Te}_{0,12})_{1,02}$
Теллуру-селенид Bi										
15	—	0,12	5,27	59,84	0,22	15,30	3,27	15,39	99,42	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{Ag}_{0,04}\text{Pb}_{0,96})_{1,00}(\text{Bi}_{10,96}\text{Sb}_{0,04})_{11,00}[(\text{Se}_{7,48}\text{Te}_{4,60})\text{S}_{3,92}]_{16,00} \\ (\text{Bi}_{2,74}\text{Pb}_{0,24}\text{Ag}_{0,01}\text{Sb}_{0,02})_{3,01}(\text{Se}_{1,87}\text{Te}_{1,15}\text{S}_{0,98})_{4,00} \\ (\text{Bi}_{2,00}\text{Pb}_{0,12})_{2,12}(\text{Se}_{2,08}\text{Te}_{0,97}\text{S}_{0,83})_{3,88} \\ \text{Pb}_{0,96}\text{Bi}_{2,40}(\text{Se}_{1,64}\text{Te}_{1,76}\text{S}_{6,64})_{3,104} \end{array} \right.$
16	—	—	2,54	64,48	—	12,68	2,74	16,87	99,31	
Богдановичит										
17	1,60	20,92	1,25	43,73	0,51	—	0,22	33,27	101,50	$(\text{Ag}_{0,89}\text{Cu}_{0,12}\text{Pb}_{0,03})_{1,04}(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,02})_{0,99}(\text{Se}_{1,94}\text{S}_{0,03})_{1,97}$
Селенистый висмутин										
18	0,23	—	0,87	76,64	1,52	—	15,90	5,45	100,62	$(\text{Bi}_{1,93}\text{Pb}_{0,02}\text{Cu}_{0,02}\text{Sb}_{0,07})_{2,104}(\text{S}_{2,60}\text{Se}_{0,36})_{2,96}$
18a	0,33	—	0,95	74,22	1,53	—	14,76	9,08	100,87	$(\text{Bi}_{1,86}\text{Pb}_{0,02}\text{Cu}_{0,03}\text{Sb}_{0,07})_{1,98}(\text{S}_{2,42}\text{Se}_{0,60})_{3,02}$
19a	—	—	—	73,96	1,30	—	13,31	10,44	99,01	$(\text{Bi}_{1,94}\text{Sb}_{0,06})_{2,00}(\text{S}_{2,28}\text{Se}_{0,72})_{3,00}$
19	—	—	0,37	74,98	0,80	—	12,50	11,97	100,61	$(\text{Bi}_{1,97}\text{Pb}_{0,01}\text{Sb}_{0,04})_{2,102}(\text{S}_{2,14}\text{Se}_{0,83})_{2,97}$

\*Из месторождения Ориярви.

Примечание. Прочерк — отсутствие элемента; не опр. — не определялся.

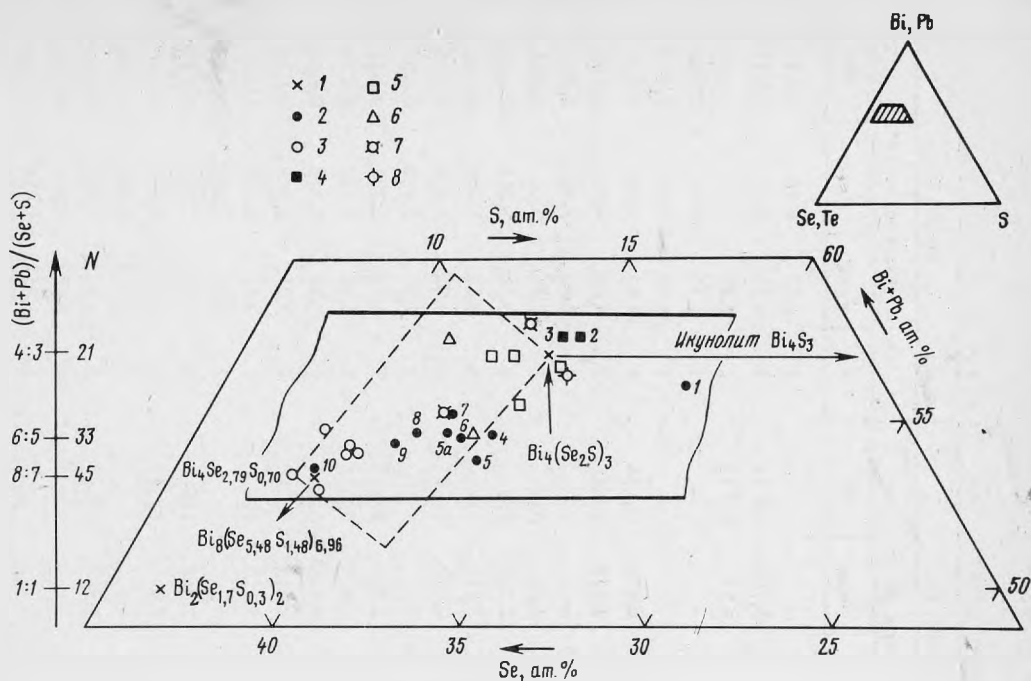


Рис. 3. Распределение анализов лайтакариита на диаграмме Bi-Se-S

1 — теоретические составы; 2, 3 — из месторождения Невское: 2 — данные авторов, 3 — по [9, 15]; 4, 5 — из месторождения Ориярви: 4 — данные авторов, 5 — по [9, 15, 39]; 6 — из Кидд-Крикка (по [9]); 7 — Фалу (по [30]); 8 — Верхне-Сеймчанское месторождение (по [9]). Цифры на диаграмме соответствуют номерам анализов в табл. 2. Незначительные количества серебра, меди и сурьмы суммированы с висмутом. Пунктиром на диаграмме показано поле составов, отвечающее формуле Завьялова с соавт. [9] —  $\text{Bi}_4\text{Se}_{2-x}\text{S}_{1-y}$  где  $0 < x < 0,79$  и  $0 < y < 0,30$

На месторождении Невское лайтакариит представлен пластинчатыми зернами размером до  $0,8 \times 0,2$  мм, обычно с отчетливой спайностью, параллельной удлинению (рис. 2, а). Нередко встречаются слабо изогнутые пластинки с механическими двойниками деформации поперек удлинения (рис. 2, б). В отраженном свете минерал имеет ясное двутражение и сильную анизотропию с цветным эффектом от светло-коричневого до темно-серого. В отличие от Ориярви, где лайтакариит ассоциируется с самородным висмутом, здесь он контактирует или с селенистым висмутитом, или с виттитом, или с селенистым козалитом.

Согласно микрозондовым анализам (табл. 2), состав лайтакариита в разных ассоциациях несколько различается: вблизи висмутита (ан. 1), так же как в Ориярви (ан. 2 и 3), он наиболее богат висмутом и хорошо соответствует формуле, предложенной А. Вормой:  $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$ ; в менее висмутовой ассоциации (со свинцово-висмутовыми сульфосолями) он содержит меньше висмута и его анализы пересчитываются на формулы  $\text{Bi}_6(\text{Se}, \text{S})_5$  и  $\text{Bi}_8(\text{Se}, \text{S})_7$  (ан. 4–10). Таким образом, по нашим данным, область состава лайтакариита ограничивается отношениями Bi: (Se, S), равными 4:3 и 8:7. (рис. 3). В эту область попадают практически все известные анализы минерала, что позволяет предложить общую формулу лайтакариита в виде  $\text{Bi}_{4+2z}(\text{Se}, \text{S})_{3+2z}$ , где  $z = 0, 1$  или  $2$ . Не исключено, что в дальнейшем будут обнаружены лайтакарииты с большим числом  $z$ . Вводить в формулу ограничения для соотношения Se/S вряд ли целесообразно, поскольку это противоречит предположению А. Вормы [39] о наличии изоморфного ряда лайтакариит-икунолит, которое начинает подтверждаться микрозондовыми анализами (см. табл. 2, ан. 1). Формула лайтакариита, предложенная Е.Н. Завьяловым с соавт. [9], хуже согласуется с аналитическими данными: вблизи

Таблица 3

Расчет дебаграммы лайтакарита разного состава

$\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$				$\text{Bi}_6(\text{Se}, \text{S})_5$				$\text{Bi}_8(\text{Se}, \text{S})_7$						
Ориярви, ан. 2*				Ориярви [1]			Невское, ан. 5*				Невское, ан. 10*			
<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>
1	6.67	6,555	006	20	6,66	0006	—	—	—	—	1	6,63	6,58	0.013
—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,706	0,0.11	3	5,71	5,71	0.015
—	—	—	—	—	—	—	2	4,84	4,83	0,0.13	2	4,82	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,73	4,76	0,0.18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,51	4,51	0,0.19
6	4,46	4,437	009	60	4,425	0009	5	4,42	4,486	0,0.14	5	4,44	4,281	0,0.20
—	—	—	—	—	—	—	4	3,96	3,924	0,0.16	3	4,00	4,07	0,0.21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3,87	3,89	0,0.22
6	3,58	3,595	012	60	3,586	0112	7	3,59	3,60	013	5	3,56	3,56	0,0.24
6	3,40	3,436	014	10	3,434	0114	7	3,34	3,388	017	8	3,36	3,361	0,1.10
5	3,32	3,328	0.0.12	60	3,319	0.0.0.12	5	3,28	3,317	018	5	3,32	3,308	0,1.11
10	2,06	3,080	017	100	3,072	1017	10ш	3,04	3,077	0.1.11	10	3,08	3,078	0,1.15
—	—	2,952	018	—	—	—	1	2,92	—	—	2	2,92	2,958	0,1.17
—	—	2,698	0.1.10	—	—	—	1	2,68	2,729	0.0.23	1	2,73	2,721	0,1.21
2	2,57	2,577	0.1.11	30	2,573	0.1.1.11	2	2,55	2,597	0.1.17	2	2,56	2,553	0,1.24
3	2,36	2,353	0.1.13	—	—	—	4	2,31	2,325	0.0.27	4	2,34	2,345	0,1.28
7	2,24	2,250	0.1.14	90	2,246	0.1.1.14	9ш	2,23	2,249	0.1.22	4	2,25	2,249	0,1.30
7	2,11	2,110	110	80	2,112	1120	7ш	2,09	2,110	110	8	2,11	2,110	110
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,09	2,088	0,0.41
2	2,05	2,061	0.1.16	30	2,058	1.0.1.16	2	2,04	2,068	116	4	2,04	2,039	0,0.42
1	1,967	1,977	0.1.17	—	—	—	—	—	1,981	1.1.11	1	1,979	1,979	1.1.15
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,926	1,928	1.1.18
5	1,900	1,9015	0.0.21	50	1,900	0.0.0.21	4ш	1,889	1,902	0.0.33	5	1,903	1,9027	0.0.45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,870	1,873	1.1.21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,851	1,854	1.1.22

	—	1,810	203		—			3
2	1,786	1,782	1.1.12	20	1,781	1.1.2.12		3
5	1,734	1,740	027	7	1,741	0227		
	—	1,687	0.1.21		—			2
1	1,654	1,663	0.0.24	10	1,655	0.0.0.24		
	—	1,632	2.2.11		—			1
	—	1,602	2.0.12		—			1
1	1,561	1,568	0.1.23		—			1
5	1,538	1,539	2.0.14	60	1,538	2.0.2.14		1
2	1,470	1,479	0.0.27	10	1,475	0.0.0.27		2
1	1,460	1,464	0.1.25		—			1
1	1,440	1,442	2.2.17		—			
5	1,411	1,412	1.1.21	60	1,410	1.1.2.21		4ш
1	1,378	1,371	0.1.27		—			1
5	1,337	1,348	2.2.20	60	1,341	2137		4ш
	—	1,306	1.1.24		—			2
	—	1,292	2.1.11		—			1
1	1,280	1,288	2.0.22		—			

$$a_0 = 4,22\text{Å}$$

$$c_0 = 39,93\text{Å}$$

Такие же значения у зерна с ан. 1

$$a_0 = 4,22\text{Å}$$

$$c_0 = 39,93\text{Å}$$

Пространственная группа  $R\bar{3}m$ ,  
 $R32$  или  $R3m$

\*2R = 57,3; Fe-излучение, без фильтра.

П р и м е ч а н и е ш — широкая линия, прочерк — отсутствие линий.



1,810	1,805	1.1.18	2	1,808	1,807	207
1,771	1,780	208	2	1,783	1,783	0.0.48
—	1,744	0.0.36	5	1,746	1,740	2.0.15
1,687	1,692	2.0.14	2	1,697	1,697	1.1.30
—	1,656	2.0.16	1	1,654	1,654	2.0.22
1,646	1,642	1.1.24	2	1,632	1,630	0.1.47
1,611	1,609	0.0.39	2	1,609	1,612	1.1.25
1,575	1,562	1.1.27	2	1,559	1,557	2.1.12
1,547	1,539	2.0.29	7	1,542	1,541	1.1.37
1,466	1,477	2.0.25	1	1,476	1,476	2.1.22
	1,473	0.1.39				
1,452	1,457	2.0.26	1	1,462	1,464	2.0.35
—	1,442	0.1.40	1	1,439	1,436	2.1.26
1,403	1,412	1.1.33	5	1,412	1,413	1.1.45
1,368	1,376	2.0.30	1	1,372	1,375	0.2.41
1,339	1,344	1.1.36	5	1,346	1,347	2.1.34
1,307	1,304	2.0.34	1	1,305	1,304	2.0.46
1,294	1,295	1.2.17	1	1,295	1,298	1.1.52
—	1,286	1.2.18	1	1,285	1,283	1.1.53

$$a_0 = 4,22 \text{ \AA},$$

$$c_0 = 62,77 \text{ \AA}$$

$$a_0 = 4,22 \text{ \AA},$$

$$c_0 = 85,61 \text{ \AA}$$

двух вершин прямоугольного поля составов анализы отсутствуют, а некоторые новые анализы выходят за его пределы в сторону увеличения содержания серы.

Для синтетических селенидов висмута  $\text{Bi}_{2n}\text{Se}_m$ , часть которых имеет сходные с лайтакариитовыми отношения катионов к анионам, известна зависимость числа слоев  $N$  в элементарной ячейке от состава. Эти соединения построены по принципу кубической плотнейшей упаковки с ромбоздрическими подъячейками. Зависимость выражается формулой  $N = 3(2n + m)$ , где  $n$  и  $m$  — формульные коэффициенты при висмуте и селене соответственно [21]. С увеличением числа слоев прямо пропорционально растет параметр  $c_0$  и усложняется дифракционная картина, в частности за счет появления целого ряда рефлексов, в том числе и сверхструктурных.

Исходя из указанной формулы, при изменении соотношения  $\text{Bi} : (\text{Se}, \text{S})$  в лайтакариитах 4:3, 6:5 и 8:7 количество слоев  $N$  в элементарной ячейке будет соответственно равно 21, 33 и 45, а параметр  $c_0$  — 40, 62 и 85,5 Å. Последнее значение определено путем экстраполяции прямо пропорциональной зависимости  $c_0$  от числа слоев  $N$ , установленной для синтетических соединений  $\text{Bi}_{2n}\text{Se}_m$ .

Дебаграммы, полученные из проанализированных зерен лайтакариита разного состава (табл. 3), при сохранении общего подобия различаются числом линий: по сравнению с богатым висмутом лайтакариитом  $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$  минералы с составом  $\text{Bi}_6(\text{Se}, \text{S})_5$  и  $\text{Bi}_8(\text{Se}, \text{S})_7$  имеют большее количество отражений, и все они удовлетворительно индицируются в элементарной ячейке с параметрами  $c_0 = 62,77$  и  $85,5$  Å соответственно при одинаковом параметре  $a_0 = 4,22$  Å. Это подтверждает существование в лайтакариитах (природных сульфоселенидах висмута) зависимости между составом и кристаллическим строением, установленной ранее для синтетических селенидов висмута.

Таким образом, лайтакариит представляет собой минерал переменного состава и строения. Целесообразно в дальнейшем выделять разновидности, различающиеся составом, а также количеством слоев в элементарной ячейке. Для их обозначения можно добавлять к общему названию "лайтакариит" число  $z$  (показатель в коэффициентах формул) в виде специального индекса — лайтакариит-0, лайтакариит-1, лайтакариит-2. Зная общую формулу и зависимость состав—строение, по данному названию легко определить формулу каждой разновидности и количество слоев в ее элементарной ячейке. Следует отметить, что наращивание элементарной ячейки в одном направлении с изменением состава, точнее, соотношения разновалентных компонентов, установленное в лайтакариите, характерно для нестехиометрических соединений [13] и, очевидно, свидетельствует о принадлежности к ним данного минерала. В связи с этим надо ожидать, что поле составов лайтакариита в действительности обусловлено в той или иной мере упорядоченными микросмесями (возможно, на ангстремном уровне) разных пачек и слоев, что, и объясняет некоторые отклонения в индицировании дебаграмм.

Невскит по сравнению с другими селеновыми минералами распространен ограниченно. Обычно образует пластинки длиной до 1 мм со спайностью, параллельной удлинению. Иногда наблюдаются сростки таких пластинок.

В отраженном свете невскит напоминает лайтакариит, но имеет более высокое отражение, на контакте с лайтакариитом кажется белым со слабым желтоватым оттенком. Несмотря на заметное двуотражение обоих минералов при вращении столика микроскопа, невскит остается ярче лайтакариита.

Кроме ассоциации с лайтакариитом, где он слагает центральные части гнездообразных скоплений, невскит заполняет интерстиции между пластинчатыми зернами виттита или вейбуллита.

По данным микрозондовых анализов (см. табл. 2, ан. 11—14) нами впервые в невските обнаружен теллур, причем не только в малых количествах (~0,6%, ан. 11), но и в существенных (до 3,8%, ан. 12, что соответствует 0,2 формульных ед.).

По сравнению с данными первооткрывателей в большинстве анализов содержание свинца увеличено вдвое, что соответствует примерно 0,1 формульной ед. В связи с обнаружением новых теллурсодержащих разновидностей, формулу невскита пред-

Т а б л и ц а 4

Порошкограммы невскита по данным авторов (I) и по [9] (II)

I				II	
<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	<i>hkl</i>	$d_{\text{выч}}$	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$
3	4,55	005	4,56	2	4,53
2	3,82	006	3,81	—	—
6	3,58	101	3,59	4	3,59
3	3,28	{ 103	3,28	2	3,30
		{ 007	326	—	—
10	3,05	104	3,06	10	3,06
4	2,82	105	2,84	—	—
3	2,65	106	2,63	—	—
3	2,53	009	2,53	—	—
9	2,23	108	2,24	4	2,24
8	2,09	110	2,10	4	2,10
1	1,931	1.0.10	1,934	—	—
6	1,903	0.0.12	1,903	3	1,903
2	1,764	203	1,768	<1	1,773
5	1,732	204	1,732	3	1,734
2	1,638	206	1,640	—	—
1	1,588	{ 1.0.13	1,582	1	1,576
		{ 207	1,588	—	—
5	1,532	208	1,534	1	1,534
1	1,474	1.1.11	1,476	1	1,472
1	1,407	1.1.12	1,408	3	1,408
4	1,338	124	1,336	3ш	1,331
2	1,239	218	1,238	2ш	1,237
2	1,169	2.0.15	1,168	—	—

лагается писать в виде (Bi, Pb) (Se, S, Te) (среднее отношение Bi:Pb, по нашим данным, составляет 9:1). В дебаграммах теллуросодержащей разновидности каких-либо отклонений от дебаграммы обычного невскита не установлено (табл. 4).

**Теллуроселенид висмута** с составом (см. табл. 2, ан. 15 и 16), отвечающим идеализированной формуле  $\text{Bi}_3(\text{Se}_2\text{TeS})_4$ , обнаружен на месторождении впервые и является, по-видимому, новым минеральным видом. Соотношения между теллуrom и селеном (1:2) те же, что и в открытом недавно З. Йоаном с соавт. [29] на урановом месторождении Мон Отиш (Квебек, Канада) скиппените ( $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ ). В отличие от последнего в нашем минерале присутствуют повышенные содержания свинца и серы и соотношения катионов и анионов иные. Если принять количество свинца в формуле за единицу (при наличии незначительной примеси серебра — ан. 15 в табл. 2 — оно суммируется со свинцом), формула принимает вид  $(\text{Ag}_{0,04}\text{Pb}_{0,96})_{1,00}(\text{Bi}_{10,96}\text{Sb}_{0,08})_{11,04} \cdot (\text{Se}_{7,48}\text{Te}_{4,60}\text{S}_{3,92})_{16,00}$ . Полученная дебаграмма похожа на лайтакариитовую, что предполагает их структурное родство. Синтетическое соединение состава  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$  отмечалось ранее С.А. Семилетовым [19] при исследовании тонких пленок методом электронографии. Минерал встречен в виде единичных выделений размером до 0,15 мм в поперечнике между пластинчатыми зернами виттита.

По сравнению с виттитом в отраженном свете минерал более яркий, белый со слабым желтоватым оттенком. Двухотражение слабое. Анизотропия без цветного эффекта. Изучение минерала продолжается.

**Богдановичит**  $\text{AgBiSe}_2$ , открытый в 1967 г. в Польше, затем отмечался в ряде месторождений за рубежом и в рудопроявлении в Северном Забайкалье [14]. Богдановичит Невского месторождения — вторая находка в нашей стране. Минерал представлен мелкими зернами размером до 10 мкм, развивающимися в щелевидных пустотках по

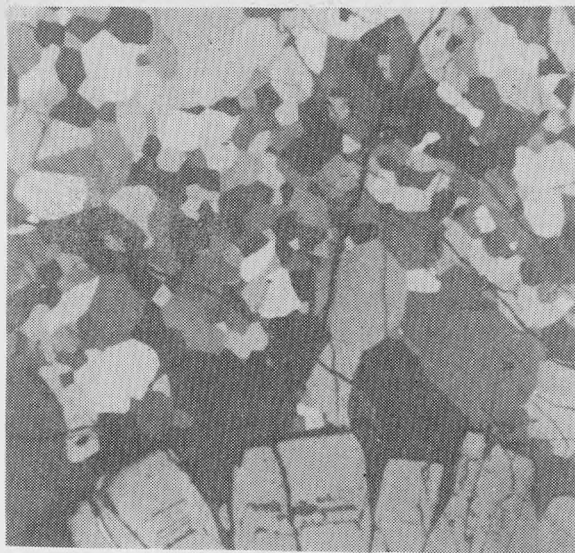


Рис. 4. Агрегат полигональных зерен Se-висмутина  
Полир. шлиф, с анализатором, увел. 220

трещинам спайности в лайтакариите и на стыке его сходящихся кристаллов. Сопровождается еще более мелкими и неоднородными по составу селенидами меди (обнаружены с помощью площадного сканирования в характеристических лучах). По сравнению с литературными данными в богдановичите из Невского отмечается незначительное количество меди (1,6 мас.%), свинца (1,25 мас.%) и сурьмы (0,51 мас.%). Пересчет анализа дает формулу  $(Ag_{0,89}Cu_{0,12}Pb_{0,03})_{1,04}(Bi_{0,97}Sb_{0,02})_{0,97} \cdot (Se_{1,94}S_{0,03})_{1,97}$ . К сожалению, размер зерен не позволил провести других исследований. Поэтому диагностика проведена лишь на основании микросондового анализа.

В интерстициях вместе с богдановичитом развиты также коллоидные образования тонкодисперсного нерудного материала, что позволяет предположить с некоторой долей вероятности гипергенные образования богдановичита.

**Селенистый висмутин.** По нашим данным, на Невском встречен висмутин с содержанием селена примерно от 5 до 16 мас.% (см. табл. 2, ан. 17–19), причем распределение его в агрегате зерен минерала крайне неравномерно: даже соседние зерна могут существенно отличаться количеством этого элемента. Минерал сравнительно широко распространен в рудах. Он образует крупные зерна неправильной формы или перекристаллизованные тонкозернистые агрегаты обычно размером 2–4 мм (иногда до 18 мм) в поперечнике, сложенные изометричными полигональными кристаллами (рис. 4). В отраженном свете легко диагностируется по характерным оптическим свойствам: ясному двутражению и анизотропии с цветным эффектом – в желтовато-коричневых и синих тонах.

Селенистый висмутин иногда замещает селенистый козалит вдоль трещин спайности, а с виттитом в некоторых случаях образует эффектные параллельные срастания.

В связи с тем что на месторождении некоторыми авторами указывался и гуанахуатит (см. табл. 1), следует остановиться на проблеме выделения минеральных видов в ряду  $Bi_2S_3$ – $Bi_2Se_3$ . Как известно, Фернандесом в 1873 г. гуанахуатитом был назван минерал из месторождения Гуанахуато (Мексика) [12]. Состав его выражался формулой  $Bi_2Se_3$ , а сингония по аналогии с висмутином считалась ромбической. Позже П. Рамдор [36] описал тригональный  $Bi_2Se_3$  как диморфную разность ромбического селенида висмута под названием "парагуанахуатит". Согласно данным по системе

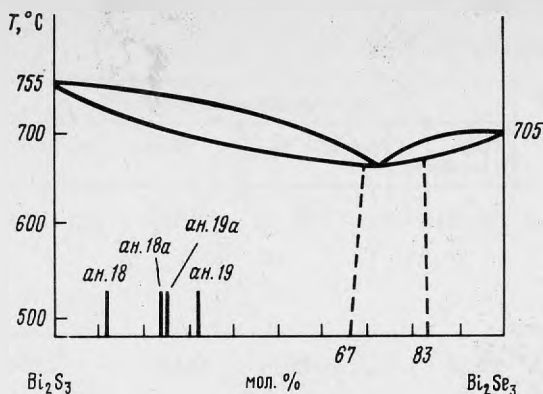


Рис. 5. Распределение данных микрозондовых анализов Se-висмутита на фазовой диаграмме системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  (номера анализов отвечают номерам в табл. 2)

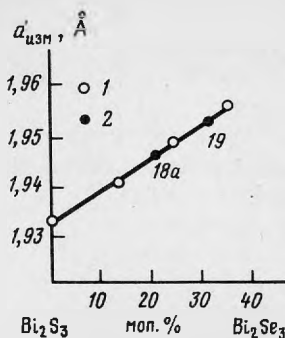


Рис. 6. Зависимость  $d(112)$  висмутита от содержания селена  
1 – литературные данные; 2 – данные авторов

$\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в этом ряду имеются две области твердых растворов: ромбические на основе структуры висмутита (до 33,3 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и менее обширная область тригональных твердых растворов на основе структуры  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (до 16 мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Между ними существует двухфазная область, т.е. разрыв смесимости. Ромбическая модификация  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  установлена в экспериментах лишь при очень высоких давлениях [3], которые вряд ли можно ожидать при гидротермальном рудообразовании малых глубин. Поскольку при сухом синтезе ( $500^\circ\text{C}$ ), а также в гидротермальных экспериментах эта модификация не получена, нет оснований считать возможным существование ромбического селенида висмута и полной смесимости при низких температурах.

Основываясь на данных экспериментальных исследований этой системы, А.А. Годовиков и В.А. Кляхин [6] предложили считать тригональные твердые растворы гуанахуатитом, а ромбические – висмутином и селенистым висмутином в случае его обогащения селеном. Название же "парагуанахуатит" предлагалось исключить. Это предложение не встретило поддержки М. Флейшера, бывшего в то время председателем Комиссии по новым минералам. В своем обзоре за 1987 г. он по-прежнему трактует гуанахуатит как ромбический селенид висмута, а парагуанахуатит – как тригональный  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [24]. В то же время у Г. Штруппа [22] для парагуанахуатита приведена гексагональная сингония и формула  $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_5$ , ошибочность которой доказана А.А. Годовиковым и В.А. Кляхиным [6]. По нашему мнению, предложения А.А. Годовикова и В.А. Кляхина логичны и с ними следует обратиться в номенклатурную комиссию ММА. Что касается наших данных по соединениям этой системы на месторождении Невское, то результаты микрозондовых анализов (рис. 5) попадают в область ромбических твердых растворов, т.е. соответствуют селенистым висмутинам. Последнее согласуется и с полученными дебаеграммами, причем подтверждается влияние селена в сторону увеличения элементарной ячейки и межплоскостных расстояний, установленное ранее А.А. Годовиковым и С.Н. Ненашевой [7] на синтетических продуктах (рис. 6). Таким образом, гуанахуатит на Невском месторождении надежно пока еще не установлен.

• **Селенистые Pb-Bi-сульфосоли.** В настоящее время в этой группе считаются достоверными 4 минерала (табл. 5, 6), три из которых открыты в месторождении Фалун в Швеции<sup>1</sup>, причем нордстрёмит совсем недавно, виттит более 50 лет, а вейбуллит бо-

<sup>1</sup> Месторождение Гладхаммар, указанное в "Системе минералогии" [4] как место взятия проанализированного образца виттита со ссылкой на К. Йохансона [27], ошибочно, так как в оригинальной работе Йохансона описано месторождение Фалун.

Таблица 5

## Основные характеристики сульфосолей системы Pb-Bi-Se-S

Минерал (автор, год открытия)	Формула	Отношение			
		Pb:Bi (Me:ПМе)	Me:(Se, S)	Se:S	S:Se
Продукт (Mumme, 1976 [32])	$\text{CuPb}_{7,5}\text{Bi}_{9,33}\text{S}_{15}\text{Se}_7$	0,911	0,775	0,533	1,875
Виттит (Johansson, 1924 [27]) [28]	$\text{Pb}_9\text{Bi}_{12}\text{Se}_7\text{S}_{20}$	0,75	0,778	0,350	2,857
	$\text{Pb}_{0,3541}\text{Bi}_{0,4366} \cdot \text{Se}_{0,2026}\text{S}_{0,7974}$ [33]	0,81	0,791	0,254	3,9366
Вейбуллит (Weibull, 1885 [40], Flink, 1910 [25])	$\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{S}_9\text{Se}_4$ [30]	0,667	0,769	0,444	2,25
	$\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_5\text{S}_{11}$ [28]	0,625	0,812	0,454	2,2
	$\text{Ag}_{0,32}\text{Pb}_{5,09}\text{Bi}_{8,55} \cdot \text{Se}_{6,08}\text{S}_{11,90}$ — химическая [33]	0,633	0,776	0,511	1,957
	$\text{Ag}_{0,33}\text{Pb}_{5,33}\text{Bi}_{8,33} \cdot (\text{Se}_6\text{S}_{12})$ — структурная [33]	0,679	0,777	0,5	2,0
Нордстремит (Mumme, 1980 [34])	$\text{CuPb}_3\text{Bi}_7\text{Se}_4\text{S}_{10}$ — структурная	0,571	0,786	0,4	2,5
	$\text{Cu}_{0,94}\text{Pb}_{3,05}\text{Bi}_{7,24} \cdot \text{Se}_{4,12}\text{S}_{9,89}$ — химическая	0,551	0,802	0,416	2,4

лее 100 лет назад. Продукт — наиболее свинцовистый минерал этой группы — открыт на месторождении Джуну в Австралии. История исследования Pb-Bi-Se-S-сульфосолей, детально рассмотренная У. Мумме [32, 33], довольно сложна и запутанна.

Во многом это объясняется тем, что все 4 минерала очень близки друг к другу по составу и в большинстве случаев, особенно в домикрозондовый период, их полиминеральные сростания считались гомогенными или один минерал принимался за другой. Возникшая в результате неоднозначность характеристик приводила к тому, что эти минералы считались сомнительными или дискредитировались. Так, Х. Штрунц в 1957 г. приравнял виттит к селенистому хаммариту, хотя количества меди в анализах для такой дефиниции было явно недостаточно (на что указывалось в литературе, например А.А. Годовиковым). Вейбуллит же, согласно Ф.Е. Викману [12], в 20-х годах на основании химического анализа и дебаграммы рассматривался К. Йохансоном как селе-

Теоретический состав, мас.%						Сингония, пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å
Ag	Cu	Pb	Bi	Se	S		
—	1,38	33,78	42,39	12,02	10,43	Моноклинная <i>C2/m</i>	$a_0 = 31,96(1)$ , $b_0 = 4,12(1)$ , $c_0 = 36,69(3)$ , $\beta = 109,52(3)^\circ$
—	—	33,50	45,05	9,33	11,52	Моноклинная <i>A</i> -подрешетка, <i>P2/m</i>	$a_0 = 4,19(1)$ , $b_0 = 3,08(1)$ , $c_0 = 15,56(4)$ , $\beta = 101,4(2)^\circ$
—	—	35,59	44,28	7,76	12,40	Моноклинная <i>B</i> -подрешетка, <i>C2/m</i>	$a_0 = 7,21(1)$ , $b_0 = 4,08(1)$ , $c_0 = 15,50(5)$ , $\beta = 98,8(2)^\circ$
—	—	29,98	48,39	11,43	10,21	Ромбическая, <i>Pnma</i>	$a_0 = 53,68(9)$ , $b_0 = 4,11(1)$ , $c_0 = 15,40(3)$
—	—	28,67	46,27	15,30	9,76		
0,92	—	28,22	47,81	12,84	10,22		
—	—	—	—	—	—		
—	2,28	22,32	52,54	11,34	11,52	Моноклинная, <i>P2<sub>1</sub>/m</i>	$a_0 = 17,97(8)$ , $b_0 = 4,11(2)$ , $c_0 = 17,62(8)$ , $\beta = 94,3(2)^\circ$
—	2,10	22,20	53,14	11,43	11,14		

нистый галенобисмутит. Так же он указан и в справочнике "Минералы" [12], хотя уже в 40-х годах М. Пикок и Л. Берри [35], изучив музейные образцы из Фалуна с помощью рентгеновского метода, отнесли к вейбуллит-кристаллохимически индивидуализированную моноклинную фазу из обнаруженных ими микрокрасталов. Эти данные не сопровождались химическим анализом, но вошли в рентгеноструктурные справочники (атлас Берри и Томпсона [23] и др.).

В 70-х годах к исследованию образцов виттита и вейбуллита из Фалуна, находящихся во многих музеях мира, разными исследователями был применен электронный зонд. В 1970 г. С. Каруп-Меллер впервые изучает с помощью микрозонда вейбуллит из Фалуна и выводит его формулу [30], указывая на моноклинную сингонию, согласно данным М. Пикока и Л. Берри [35].

В 1976 г. З. Йоан и П. Пико [28] в образце из Фалуна, полученном из Парижского

Таблица 6

Характерные рефлексы дебаграмм *d* (I)

Проудит (Mumme, 1976 [32])	Виттит (Johansson, 1924 [27])	Вейбуллит (Weibull, 1885 [40])	Нордстремит (Mumme, 1980 [34])
—	—	7,78 (3)	—
—	—	5,11 (3)	—
—	4,085 (оч. сл.)	—	—
—	3,955 (сл.)	—	—
3,90 (38)	—	—	—
—	—	—	3,88 (3)
3,83 (48)	3,845 (ср.)	3,85 (10)	—
—	3,788 (сл.)	—	—
—	—	3,73 (3)	—
3,64 (18)	—	3,64 (5)	—
—	3,607 (ср.)	—	3,58 (5)
—	3,529 (ср.)	—	3,48 (3)
3,49 (65)	—	—	—
3,45 (42)	3,434 (ср.с.)	3,44 (3)	3,43 (3)
3,39 (9)	3,390 (ср.)	—	—
—	3,362 (сл. ср.)	3,36 (2)	—
3,32 (27)	—	—	—
3,29 (27)	3,297 (сл.)	3,27 (8)	—
—	3,138 (ср.)	—	—
3,09 (7)	—	3,09 (9)	3,07 (10)
3,06 (4)	3,058 (ср.)	—	—
—	3,038 (ср.)	—	—
—	3,004 (с.)	—	3,01 (3)
2,96 (100)	—	2,95 (5)	—
2,91 (38)	—	—	2,90 (1)
—	2,887ш (с.)	—	—
2,85 (22)	2,849ш (ср.)	2,86 (5)	—
—	2,800ш (ср.)	2,81 (7)	—
—	2,700 (сл.ср.)	—	—
2,34 (24)	—	—	2,33 (0,5)
2,15 (5)	—	2,14 (6)	—
2,10 (10)	2,103ш (сл.)	—	2,10 (3)
2,08 (30)	—	—	—
2,07 (60)	—	2,07 (1)	—
2,06 (86)	2,041 (с.)	2,05 (5)	2,05 (3)

Примечание. ш — широкая линия; с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая интенсивность.

музея, методом микронзонда и порошкограмм открывают две сосуществующие (ромбическую и моноклинную) сульфосоли и предлагают ромбическую с новыми параметрами считать вейбуллитом, а моноклинную с параметрами, ранее полученными М. Пикком и Л. Берри для вейбуллита, — виттитом. Это обосновывается тем, что состав минерала, определенный ими и С. Каруп-Мёллером, ближе к первоначальному составу виттита К. Йохансона [27]. В качестве отличительного признака виттита, помимо состава и сингонии, они указывают на присутствие полисинтетических двойников. Примерно в то же время У. Мумме [33] повторно изучает оригинальный материал почти всех предыдущих исследователей. Ему удается наряду с микронзондовым анализом впервые провести монокристалльную съемку и подтвердить ромбическую сингонию вейбуллита. Но для моноклинного минерала с параметрами, аналогичными установленным М. Пикком и Л. Берри, он определяет менее свинцовистый состав и выделяет новый минерал — нордстремит [34]. В образце виттита Йохансона У. Мумме, помимо определения



Рис. 7. Полисинтетические двойники в виттите  
 Полир. шлиф, с анализатором,  
 увел. 200

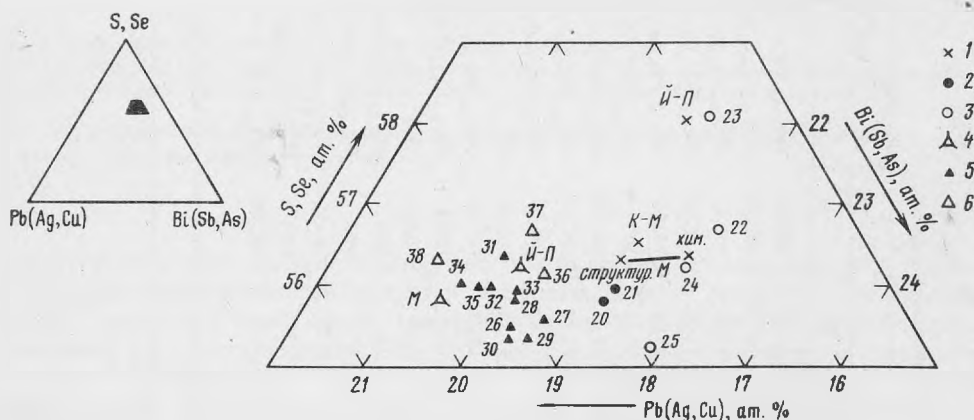


Рис. 8. Распределение анализов вейбуллита и виттита на диаграмме  $\text{Bi}(\text{Sb, As})\text{-Pb}(\text{Ag, Cu})\text{-S, Se}$

1, 3 — анализы вейбуллита; 1 — теоретический состав, 3 — из месторождения Фалун (по [28, 30, 33]); 2, 4–6 — анализы виттита; 4 — теоретический состав, 2, 5 — из месторождения Невское, 6 — из месторождения Фалун по [28, 33]. Й-П — по данным [28]. К-М — по [30], М по [33]. Цифры на диаграмме соответствуют номерам анализов в табл. 7.

состава, устанавливает наличие двух несоизмерных моноклинных подрешеток, аналогичных обнаруженным ранее в  $\text{Pb-Bi}$  сульфосоли — канницарите, и доказывает, что З. Йоан и П. Пико исследовали именно такой виттит. На основе полученных данных У. Мумме рассматривает виттит как Se-канницарит.

Таким образом, в рентгеновском справочнике Л. Берри и Р. Томпсона для вейбуллита приведены нордстремитовые характеристики. Надо подчеркнуть, что дебаграммы всех четырех членов частично перекрываются. Наиболее надежным диагностическим признаком являются параметры элементарных ячеек, а для виттита — и полисинтетические двойники (см. табл. 5, 6).

Приведенный краткий исторический обзор позволяет критически рассмотреть работу А.М. Подольского с соавт. [16] о вейбуллите из Невского месторождения. Как видно из списка литературы, она написана без учета последних публикаций по минералам этой группы. Из четырех приведенных микрозондовых анализов три занимают промежуточное положение между теоретическими составами вейбуллита и виттита, а четвертый приближается к составу козалита. Принимая во внимание химическую близость минералов группы, очевидно, что приводимые анализы относятся к смесям или разным минералам. Остается неясным, какому из них соответствуют имеющиеся в работе характеристики (рентгеновские и минераграфические).

Таблица 7

Химический состав селеносодержащих Pb-Bi-сульфосолей по данным микрозондового анализа

Минерал	Номер анализа	Содержание, мас.%								Кристаллохимическая формула
		Ag	Cu	Bi	Pb	Sb	S	Se	Σ	
Виттит	20	1,28	—	44,51	29,01	0,73	8,29	16,54	100,36	$(Pb_{6,43}Ag_{0,55})_{6,98}(Bi_{9,74}Sb_{0,28})_{10,02}(S_{11,90}Se_{9,60})_{21,50}$
	26	1,03	—	43,66	31,99	0,77	9,16	14,78	101,39	$(Pb_{6,94}Ag_{0,41})_{7,34}(Bi_{9,37}Sb_{0,28})_{9,65}(S_{12,82}Se_{8,41})_{21,23}$
	27	0,61	—	44,92	31,65	—	9,31	13,96	100,45	$(Pb_{6,98}Ag_{0,28})_{7,26}(Bi_{9,74}(S_{13,23}Se_{8,04})_{21,27}$
	28	0,67	—	43,28	32,24	0,89	9,56	14,00	100,64	$(Pb_{7,03}Ag_{0,28})_{7,31}Bi_{9,37}Sb_{0,32})_{9,69}(S_{13,46}Se_{7,99})_{21,46}$
	29	0,82	—	44,04	32,70	1,25	9,96	13,30	102,07	$(Pb_{6,94}Ag_{0,32})_{7,26}(Bi_{9,28}Sb_{0,46})_{9,74}(S_{13,69}Se_{7,40})_{21,09}$
	30	0,61	—	43,05	32,69	0,95	9,79	12,45	100,10*	$(Pb_{7,12}Ag_{0,23})_{7,35}(Bi_{9,28}Sb_{0,37})_{9,65}(S_{13,78}Se_{7,12})_{21,08}$
	31	0,66	—	43,83	32,76	0,75	10,44	13,05	101,49	$(Pb_{7,08}Ag_{0,28})_{7,36}(Bi_{9,37}Sb_{0,28})_{9,65}(S_{14,61}Se_{7,40})_{22,01}$
	32	0,63	—	43,96	33,01	0,39	10,51	12,15	100,65	$(Pb_{7,17}Ag_{0,28})_{7,45}(Bi_{9,42}Sb_{0,14})_{9,56}(S_{14,70}Se_{8,89})_{21,59}$
	33	0,68	—	43,51	32,94	1,33	10,65	12,28	101,39	$(Pb_{7,03}Ag_{0,28})_{7,31}(Bi_{9,19}Sb_{0,61})_{9,80}(S_{14,70}Se_{8,89})_{21,59}$
	34	0,63	—	43,14	33,51	0,54	10,69	11,75	101,26	$(Pb_{7,26}Ag_{0,28})_{7,54}(Bi_{9,28}Sb_{0,18})_{9,46}(S_{15,02}Se_{6,66})_{21,68}$
	35	0,61	—	42,53	33,81	1,52	10,98	11,64	101,09	$(Pb_{7,21}Ag_{0,23})_{7,44}(Bi_{9,00}Sb_{0,53})_{9,53}(S_{15,21}Se_{6,52})_{21,75}$
	36	—	—	45,7	33,2	—	11,5	10,0	100,4	$Pb_{7,19}Bi_{9,81}(Se_{2,69}S_{16,10})_{21,79}$
	36а	не опр.	0,10	45,43	33,36	0,39	11,94	9,39	100,61	$(Pb_{7,15}Cu_{0,07})_{7,22}(Bi_{9,64}Sb_{0,14})_{9,78}(Se_{5,28}S_{16,52})_{21,80}$
	37	—	—	45,3	33,2	—	12,0	9,4	99,9	$Pb_{7,23}Bi_{9,78}(Se_{5,37}S_{16,87})_{22,24}$
38	—	—	43,9	35,3	—	12,6	7,7	99,5	$Pb_{7,61}Bi_{9,39}(S_{17,66}Se_{4,36})_{21,92}$	
Козалит	39	0,42	0,47	39,58	38,23	2,68	14,36	4,43	100,16	$(Pb_{1,82}Cu_{0,07}Ag_{0,04})_{1,93}(Bi_{1,87}Sb_{0,22})_{2,09}(Se_{0,55}S_{4,42})_{4,97}$
	40	0,88	0,30	36,09	38,58	5,25	13,37	7,29	101,76	$(Pb_{1,81}Cu_{0,05}Ag_{0,08})_{1,94}(Bi_{1,68}Sb_{0,42})_{2,10}(Se_{0,90}S_{4,06})_{4,96}$
	41	0,94	0,27	36,26	38,73	4,58	12,88	8,19	101,86	$(Pb_{1,84}Cu_{0,05}Ag_{0,09})_{1,97}(Bi_{1,70}Sb_{0,37})_{2,07}(Se_{1,02}S_{3,95})_{4,97}$

\*В том числе Те — 0,56%.

Примечание. Ан. 36, 37, 38 из месторождения Фалун; 36, 37 — по [28]; 38 — по [33]; остальные — из месторождения Невское. Прочерк — отсутствие элемента, не опр. — не определялся.

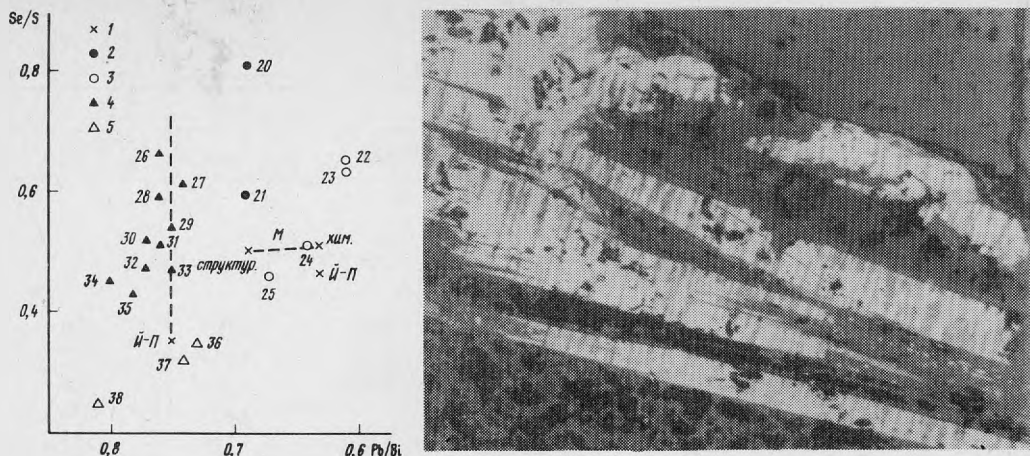


Рис. 9. Отношения Se/S и Pb/Bi в анализах виттитов и вейбуллитов

1–3 – анализы вейбуллитов: 1 – теоретические составы, 3 – по литературным данным (см. табл. 7); 2, 4, 5 – анализы виттитов: 2, 4 – данные авторов, 5 – литературные данные (см. табл. 7)

Рис. 10. Трещины спайности в направлении, перпендикулярном удлинению зерна козалита  
Полар. шлиф, без анализатора, увел. 200

В изученном нами материале вейбуллит не обнаружен, установлены лишь две свинцово-висмутовые сульфосоли: виттит и селеновый козалит (табл. 7). Они диагностированы с помощью микрозонда, микродифракции электронов и по параметрам элементарных ячеек, полученных из картин микродифракции и уточненных при индиффировании порошкограмм (табл. 8). Для виттита метод микродифракции показывает существование двух несоизмеримых подрешеток с собственными параметрами. Под микроскопом в отраженном свете виттит представлен агрегатами пластинчатых, часто деформированных зерен длиной до 0,6–0,8 мм с трещинами совершенной спайности в одном направлении. В отраженном свете цвет минерала голубовато-серый, двуотражение среднее с тусклым цветным эффектом (белый–голубовато-серый). Анизотропия с цветным эффектом в синих–коричневых тонах. Как ранее отмечалось [28], для виттита характерны полисинтетические двойники (рис. 7).

Результаты микрозондовых анализов виттита (рис. 8) в области теоретических составов, соответствующих формулам С. Каруп-Мёллера [30], З. Йоана и П. Пико [2], а также У. Мумме [33]. Достаточно хорошо состав виттита пересчитывается на формулу конницарита  $Pb_8Bi_9S_{21,5}$  с 17 атомами катионов, предложенную в работе [13].

Интересной особенностью виттита Невского месторождения являются существенные колебания содержаний в нем селена – от 11,6 до 14,8 мас.%, причем заметные вариации в содержании этого элемента наблюдаются подчас в соседних зернах. Следует подчеркнуть, что установленные максимальные количества селена отмечаются в этом минерале впервые. Это особенно хорошо видно при сопоставлении отношений Se/S в наших и опубликованных данных (рис. 9).

Se-козалит – наиболее распространенная сульфосоли на месторождении. Максимальные количества селена, отмечающиеся в этом минерале ранее, согласно П. Рамдору [18], составляли 6,6 мас.% (месторождение Бая-де-Араме). В козалите из Невского количество этого элемента до 8,2 мас.%, соответственно до 1 атома в формуле, т.е., так же как и в других сульфосолях, достигает максимальных из известных на сегодняшний день значений. Как и в случае виттита, количество селена заметно колеблется (табл. 9), даже в соседних зернах.

Se-козалит представлен хорошо образованными игольчатыми кристаллами в кварце

Таблица 8  
Порошкограммы виттита

№ 1		№ 2		№ 3			
<i>I</i>	$d_{изэм}$	<i>I</i>	$d_{изэм}$	$d_{изэм}$	$d_{выч}$	<i>hkl</i>	
		0,5	5,06				
		0,5	4,64				
2	4,27	2	4,25	4,085	4,103	100	
		1	3,99	3,955	3,955	102	
10	3,87	6	3,86	3,848	3,811	004	
					3,827	004	
		1	3,79	3,788	3,779	101	
3	3,62	2	3,63	3,607	3,590	201	
5	3,51	3	3,55	3,529	3,553	103	
					3,537	110	
		1	3,45	3,434		202	
5	3,41	2	3,40	3,390	3,390	111	
				3,362	3,348	102	
2	3,31	2	3,29	3,297	3,307	112	
		0,5	3,20				
		3-4	3,134	3,138	3,121	112	
					3,158	203	
					3,114	104	
5	3,08	0,5	3,052	3,058	3,056	202	
				3,038	3,048	005	
9	2,99	7	3,004	3,004	3,015	113	
9	2,89	8	2,903	2,887	2,891	110	
				2,849	2,831	204	
					2,838	112	
4	2,82	0,5	2,818	2,800	2,808	113	
2	2,74	0,5	2,721	2,700	2,701	114	
5	2,69	1	2,698				
3	2,60	0,5	2,589				
2	2,44						
1	2,36						
5	2,27	5ш	2,264				
2	2,22	1ш	2,203				
1	2,16	0,5	2,119	2,103	2,103	107	
9	2,04	6	2,049	2,041	2,039	020	
1	2,02						
1	1,998	3ш	1,994				

Примечание. № 1, 2 — из месторождения Невское (ан. 28, табл. 6): № 1 — камера РКД-57,3 мм, № 2 — камера РКУ-114 (эталон Si); № 3, 4 — из месторождения Фалун: № 3 — камера Гинье [33], № 4 — камера 240 мм [28].

до 1 мм и агрегатами уплощенных зерен длиной до 2–3 мм. При окислении козалита проявляется спайность поперек удлинения (рис. 10), что необычно для этого минерала [12].

В отраженном свете Се-козалит характеризуется относительно высоким отражением, заметным двуотражением со слабым изменением цвета в зеленовато-серых то-

№ 3		№ 4				
подрешетка	<i>I</i>	$d_{изм}$	$d_{выч}$	<i>hkl</i>	подрешетка	<i>I</i>
		7,73	7,72	002	<i>A</i>	2
			7,68	002	<i>B</i>	
		5,13	5,14	003	<i>A</i>	2
			5,12	003	<i>B</i>	
<i>A</i>	0,5					1
<i>A</i>	0,5					
<i>A</i>	3	3,847	3,858	004	<i>A</i>	10
<i>B</i>			3,839	004	<i>B</i>	
<i>A</i>	1					
<i>B</i>	3	3,616	3,576	201	<i>B</i>	2
<i>A</i>	4	3,525	3,508	103	<i>A</i>	3
<i>B</i>						
<i>B</i>	7					
<i>B</i>	3	3,387	3,393	111	<i>B</i>	4
<i>A</i>	2					
<i>B</i>	1	3,290	3,301	112	<i>B</i>	3
		3,186	3,196	013	<i>B</i>	1
<i>B</i>	3					
<i>B</i>						
<i>B</i>	4	3,058	3,064	202	<i>B</i>	8
<i>A</i>	3					
<i>B</i>	5	2,997	3,010	113	<i>B</i>	8
<i>A</i>	10	2,884	2,890	110	<i>A</i>	9
<i>B</i>	3					
<i>A</i>						
<i>B</i>	3	2,798	2,817	113	<i>B</i>	2
<i>B</i>	22	2,691	2,697	114	<i>B</i>	4
		2,567	2,572	006	<i>A</i>	1
			2,559	006	<i>B</i>	
		2,243	2,249	115	<i>A</i>	5
			2,242	115	<i>B</i>	
<i>A</i>	1	2,101	2,096	107	<i>A</i>	2
<i>A</i>	5	2,042	2,039	020	<i>A</i>	8
			2,038	020	<i>B</i>	

нах. Резкая анизотропия козалиста сопровождается цветным эффектом в желто-вато-коричневых—синих тонах. По оптическим свойствам козалист очень близок к виттиту, отличается несколько более высоким рельефом, наличием спайности в двух направлениях и лучшим качеством полировки.

На дебаграмме селенистого козалиста из Невского установлено значительно большее

Т а б л и ц а 9

Величины отношений Pb/Bi, Se/S, Pb + Se/Bi + S в минералах месторождения Невское

Минерал	Pb/Bi	Se/S	Pb + Se/Bi + S
Невскит	0,04–0,10	2,92–8,40	0,72–0,89
Лайтакариит	0,04–0,14	1,36–3,70	0,40–0,68
Виттит	0,46–0,81	0,25–0,81	0,32–0,72
Se-висмутин	0,00–0,03	0,14–0,39	0,09–0,20
Se-козалиит	0,92–0,95	0,12–0,26	0,38–0,50

число линий, чем на эталонной. Это навело на мысль об ультрамикронеоднородности минерала. Однако исследование на электронном микроскопе (микродифракция и проверка состава с помощью приставки Kevex-5100) показало присутствие лишь одного козалиита. С этим согласуется также удовлетворительное индицирование всех линий на дебаеграмме в параметрах данного минерала.

#### ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Из наблюдений соотношений селеновых минералов в полированных шлифах следует, что все они образовались метасоматически и выделялись позже арсенопирита, который ими интенсивно корродируется. Как и на месторождении Фалун [30], образование селеновых минералов на Невском месторождении протекало, очевидно, близко-одновременно. Однако по некоторым деталям взаимоотношений можно наметить следующий порядок выделения. Первым, очевидно, кристаллизовался невскит – в случае нахождения его с лайтакариитом он тяготеет к центральным частям гнезда. При отсутствии невскита в агрегатах первым образуется лайтакариит, а затем – сульфосоли свинца, которые корродируют пластинчатые кристаллы лайтакариита, развиваются вдоль его спайности и располагаются по периферии выделений (см. рис. 2, а). О порядке выделения самих сульфосолей можно судить по их размещению относительно лайтакариита в полиминеральных агрегатах: сначала в непосредственном контакте наблюдается виттит, затем – козалиит, который всегда образуется по периферии полиминеральных агрегатов (рис. 11).

Самыми поздними минералами (возможно, вторичными) являются богдановичит и сопровождающие его ближе неопределенные селениды меди – они тяготеют к полым трещинам спайности лайтакариита и к интерстициям его пластинчатых кристаллов, причем находятся в окружении колломорфных выделений нерудных минералов. Не совсем ясно в этой схеме последовательности положение сульфидов: Se-висмутин наблюдается, например, в сростаниях с виттитом с индифферентными взаимными границами, которые говорят об одновременном их образовании. С другой стороны, мелкие ламелли халькопирита обнаружены в лайтакариите, где они приурочены к плоскостям спайности (рис. 12). Возможно, это вторая генерация более раннего халькопирита, которая переотлагается иногда локально при образовании селенидов.

Описанная последовательность выделения селеновых минералов на месторождении Невское говорит о том, что с развитием процесса отложения селеновых минералов количество связанного в них селена и висмута убывает, а серы и свинца – увеличивается. При этом отношения Se/S и Pb/Bi изменяются соответственно на порядок (см. табл. 9). В то же время отношения суммарного количества свинца и селена к сумме висмута и серы (т.е. валового количества более основных элементов к более кислотным) остается практически постоянным. Отсюда можно сделать предположение, что указанная последовательность выделения минералов обязана не вариации кислотности–щелочности растворов, а является следствием изменения концентрации элементов при их последовательном связывании в минералы. Предполагать здесь какое-либо существ-

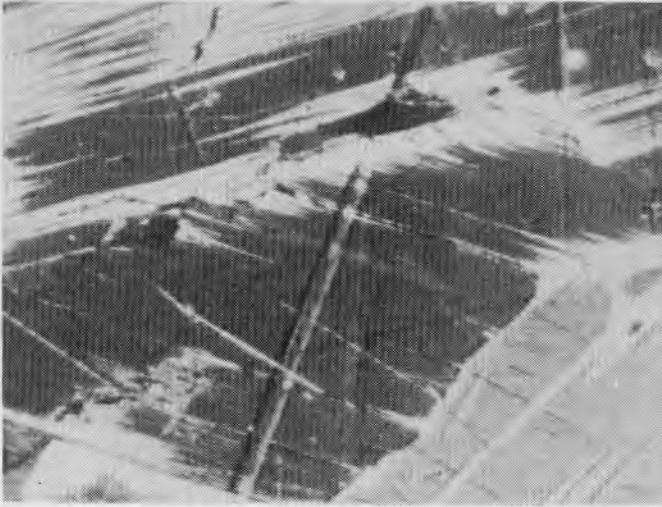


Рис. 11. Козалит (белое) по краям выделений лайтакарита (темно- и светло-серое)  
Полир. шлиф, с анализатором, увел. 400

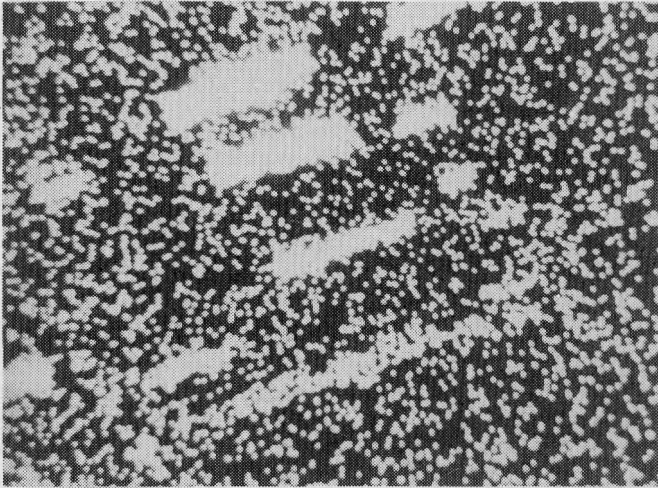


Рис. 12. Мелкие ламеллы халькопирита, приуроченные к плоскостям спайности лайтакарита; изображение в рентгеновском излучении  $\text{CuK}\alpha$ , увел. 550

венное влияние температурного градиента вряд ли возможно, поскольку речь идет о микрообъемах вещества.

Отсутствие гомогенности в распределении селена в соседних зернах одного и того же минерала, очевидно, свидетельствует о недостижении равновесия в образовавшихся ассоциациях и, видимо, о быстрой скорости их отложения.

Выражаем глубокую признательность за предоставленные образцы А.А. Годовикову, А.М. Подольскому и А. Ворме и за ценные консультации О.Г. Карпинскому и Н.И. Органовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабкин П.В.* О некоторых селеновых и селеносодержащих минералах // *Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР*. Магадан, 1958. Вып. 13. С. 122–129.
2. *Бабкин П.В., Рожков Ю.П.* Новый тип оловянного оруденения // *Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР*. Магадан, 1961. Вып. 15. С. 163–179.
3. *Верещагин Л.Ф., Ицкевич Е.С., Атабаева Э.Я., Попова С.В.* О новой модификации  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  // *ФТТ*. 1964. Т. 6, вып. 7. С. 223–225.
4. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлч Ч.* и др. Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. Т. 1, полумот 1. 607 с.
5. *Годовиков А.А.* Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972. 303 с.
6. *Годовиков А.А., Кляхин В.А.* Гуанахуатит и парагуанахуатит // *Геология и геофизика*. 1966. № 7. С. 67–77.
7. *Годовиков А.А., Ненашева С.Н.* Рентгенографическое исследование системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  // *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии*: Тр. Ин-та геол. и геофиз. 1966. Т. 4. С. 12–20.
8. *Годовиков А.А., Ферьянчич Ф.А.* Находка в СССР редкого селенида висмута – лайтакарита // *Геология и геофизика*. 1960. № 10. С. 19–26.
9. *Завьялов Е.Н., Бегизов В.Д., Чвишева Т.Н.* Новые данные о лайтакарите ЗВМО. 1983. Вып. 2. С. 185–192.
10. *Лузов С.Ф.* Районы преимущественного развития месторождений касситерит-кварцевой формации // *Основные типы оловорудных месторождений*. М.: Недра, 1976. С. 70–112.
11. *Лузов С.Ф., Макеев Б.В.* Сравнительная оценка глубины образования оловорудных месторождений Северо-Востока СССР // *Локальное прогнозирование в рудных районах Востока СССР*. М.: Наука, 1972. С. 173–179.
12. *Минералы*: Справочник / Под ред. Э.М. Бонштедт-Кушлетской, Ф.В. Чухрова. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 616 с.
13. *Мозгова Н.Н.* Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 263 с.
14. *Нестеров Е.Г., Бегизов В.З., Завьялов Е.Н.* и др. Первая находка богдановичита в СССР // *ЗВМО*. 1985. Вып. 2. С. 24–26.
15. *Нечелюстов Г.Н., Чистякова Н.И., Завьялов Е.Н.* Невскит  $\text{Bi}(\text{Se}, \text{S})$  – новый селенид висмута // *ЗВМО*. 1984. Вып. 3. С. 351–355.
16. *Подольский А.М., Рябева Е.Г., Юркина К.В.* Вейбуллит – первая находка в СССР // *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 254, № 6. С. 1447–1450.
17. *Подольский А.М., Шурига Е.Г.* Некоторые особенности проявления оловянной минерализации Невского рудного поля // *Новые данные по магматизму и минерализации в рудных районах Востока СССР*. М.: Наука, 1971. С. 293–306.
18. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1132 с.
19. *Семилетов С.А.* Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев состава  $\text{Bi-Se}$  и  $\text{Bi-Te}$  // *Тр. Ин-та кристаллографии*. 1954. Вып. 10. С. 75–78.
20. *Синдеева Н.Д.* Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 257 с.
21. *Стасова М.М., Карпинский О.Г.* О слоистости в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы // *Журн. структур. химии*. 1967. Т. 8, № 1. С. 85–88.
22. *Штруц Х.* Минералогические таблицы. М.: Госгортехиздат, 1962. 531 с.
23. *Berry L.G., Thompson R.M.* X-ray powder data for ore minerals: The Peacock Atlas // *Mem. Geol. Soc. Amer.* 1962. Vol. 85. P. 310.
24. *Fleischer M.* Glossary of mineral species the mineralogical record Inc. Tucson, 1987. 228 с.
25. *Flink G.* Bidrag till Sveriges mineralogi // *Ark. kemi, miner., geol.* 1910. Bd 3, N 35. S. 5–7.
26. *Henoc J., Heinrich K., Myklebust R.* A rigorous correction procedure for quantitative electron probe microanalysis. *Nat. Bur. Stand. US. Tech. Note*. 1973. N 769. P. 1–132.
27. *Johansson K.* Ett par selenförande mineral från Falun gruva // *Ark. kemi, miner. och geol.* 1924. Bd. 9, N 9. S. 1–7.
28. *Johan Z., Picot P.* Definition nouvelle de la weibullite et de la wittite // *C.r. Acad. sci. D.* 1976. T. 282. P. 137–139.
29. *Johan Z., Picot P., Ruhlmann F.* Mineralisation uranifere des monts otish (Quebec): skippenite,  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$  et watkinsonite,  $\text{Cu}_2\text{PbBi}_4(\text{Se}, \text{S})_8$ , deux nouvelles especes minerales // *Rapp. activ. CNRS-BRGM*. 1984–1986. P. 183–186.
30. *Karup-Møller S.* Weibullite, laitakarite and bismuthinite from Falun, Sweden // *Geol. fören. Stockholm. förhaukl.* 1970. Bd. 92. S. 181–187.
31. *Kato A.* Ikunolite, a New Bismuth Mineral from the Ikuno mine. Japan // *Miner. J.* 1959. Vol. 2, N 6. P. 397–407.
32. *Mumme W.G.* Proudite,  $\text{CuPb}_{7,5}\text{Bi}_{9,5}(\text{S}, \text{Se})_{22}$  from Tennant Creek, Northern Territory, Australia: its crystal structure and relation ship with weibullite and wittite // *Amer. Miner.* 1976. Vol. 61. P. 839–852.
33. *Mumme W.G.* Seleniferous lead–bismuth sulphosalts from Falun, Sweden: weibullite, wittite and nordströmite // *Ibid.* 1980. Vol. 65. P. 789–796.
34. *Mumme W.G.* The crystal structure of nordströmite  $\text{CuPb}_3\text{Bi}_7(\text{S}, \text{Se})_{14}$  from Falun, Sweden: a member of the junoite homologous series // *Canad. Miner.* 1980. Vol. 18. P. 343–352.
35. *Peacock M.A., Berry L.G.* Röntgenographic observations on the ore minerals // *Univ. Toronto. Stud. Geol. Ser.* 1940. Vol. 44. P. 48–69.



36. *Ramdohr P.* Las especies mineralógicas Guana-juatita y Paraguanajuatita. Com. Direct. rara la invest. de les recur. miner. de Mexico. 1948. Vol. 20.
37. *Strunz H.* Homöotypia  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  –  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$  –  $\text{Bi}_4\text{Se}_5$  U.S.W. (Platynit, Ikunolith, Laitakariite) // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1963. H. 7. S. 154–157.
38. *Vorma A.* Laitakariitti, uusi Bi–Se-mineraali Orijärveltä // Geologi. Helsinki, 1959. Vol. 11, N. 2. S. 11–18.
39. *Vorma A.* Laitakarite a new Bi–Si-mineral // Bull. Commis. geol. Finl. 1960. N 188. P. 1–9.
40. *Weibull M.* Om selenhaltig galenobismutit fran Felu grufva // Geol. fören. Stockholm förhandl. 1885. Bd. 7. S. 657–666.

УДК 549.461:548.32

С.В. РЯБЕНКО, Г.Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ

### НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ $\text{CaF}_2$ – $\text{TRF}_3$

Природные редкоземельные разновидности флюорита, названные по составу преобладающих редкоземельных элементов (РЗЭ) иттрофлюоритом и церфлюоритом, относятся к числу редких и малоизученных минералов. Единичные находки иттрофлюорита, содержащего в своем составе около 20 мас.%  $\Sigma\text{TR} + \text{Y}$ , отмечались в гидротермалитах Средней Азии [9], пегматитах Японии [21], Кольского полуострова [5], полевошпатовых метасоматитах Восточной Сибири [2, 6], но достаточно он изучен не был. Наиболее детальное описание иттрофлюорита из пегматитов гранитоидного массива Украины с максимальным содержанием суммы РЗЭ 7 мас.% приведены в работах Е.П. Гурова и др. [7, 8]. Еще меньше известно о церфлюорите, выделенном лишь на основании единственного анализа флюорита, содержащем в своем составе  $\Sigma\text{TR} + \text{Y} = 6,02\%$ , и церий-иттриевом отношении около 2 [7].

Известно также о находке в пегматитах Южной Норвегии минерала твейтита с флюоритоподобной структурой и составом, отвечающим иттрофлюориту  $\text{Ca}_{1-x}(\text{Y}, \text{TR})_x \cdot \text{F}_{2+x}$ , где  $x \sim 0,3$  [18]. Имеющиеся данные по твейтиту чрезвычайно противоречивы. Согласно первоначальным исследованиям, твейтит является моноклинным минералом с псевдокубической ячейкой и параметром  $a_0 = 5,527 \text{ \AA}$ . В дальнейшем на музейных образцах установлено, что изученный материал – многофазный и наряду с твейтитом содержит значительное количество иттрофлюорита [19]. Опираясь лишь на рентгенографическое изучение, исследователи пришли к выводу, что в действительности твейтит относится к гексагональной сингонии, а его идеализированный состав отвечает формуле  $\text{Ca}_{14}\text{Y}_{15}\text{F}_{43}$ .

В последние годы установлено, что редкоземельный флюорит как акцессорный минерал может быть встречен в некоторых редкометальных месторождениях, генетически связанных с приразломными кварц-полевошпатовыми метасоматитами и гранитоидами повышенной щелочности [11]. В отдельных случаях он отмечается в значительных количествах, что позволяет рассматривать его в качестве нового рудного минерала – возможного источника получения редких земель и иттрия. В этой связи изучен редкоземельный флюорит одного из месторождений Восточной Сибири.

Редкоземельный флюорит отмечается в составе гранитоподобных пород, слагающих массив линзовидной формы среди гнейсов и кристаллических сланцев нижнего протерозоя. В региональном плане массив приурочен к зоне сочленения нижнепротерозойских складчатых структур с выступом архейского фундамента [2]. Слагающие массив породы по минеральному и химическому составу близки между собой и отвечают щелочным (бескальциевым) гранитам – граносиенитам. Они характеризуются высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (70–75%),  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (по 4–5%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2–3%), F (1–3%) и рядом рудогенных элементов с содержаниями, превышающими кларк для щелочных гранитов, – Ta, Nb, TR, Zr, Th, Be, Pb, Sn, U. Другой отличительной особенностью химического сос-