ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

№ 5 СЕНТЯБРЬ—ОКТЯБРЬ 1970

УДК 553.491 : 553.48

ПЛЮМБОПАЛЛАДИНИТ — Pd_3Pb_2 — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД [1]

А. Д. ГЕНКИН, Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА, Л. Н. ВЯЛЬСОВ, И. П. ЛАПУТИНА, Н. В. ТРОНЕВА

Приведено описание нового минерального вида, обнаруженного в сплошных сульфидных рудах Талнахского месторождения. Дана характеристика срастаний плюмбопалладинита с другими минералами Pt и Pd. Изучены оптические и механические свойства плюмбопалладинита и Pd_3Pb_2, синтезированного авторами. По порошкограмме минерала, идентичной искусственному Pd_3Pb_2, подтверждена принадлежность плюмбопалладинита к структурному типу NiAs. Параметры гексагональной ячейки минерала; $a_0 = 4{,}470$ Å; $c_0 = 5{,}719$ Å.

Плюмбопалладинит представляет собй новый минеральный вид, обнаруженный в сплошных рудах Талнахского месторождения. Свое название он получил по аналогии с уже известными в природе соединениями палладия с сурьмой (Pd_3Sb — стибиопалладинит) и оловом [$Pd_3(Sn, Cu)_2$— станнопалладинит и синтетическое соединение Pd_3Sn_2][2]. В талнахитовых и кубанит-талнахитовых рудах рудника Маяк плюмбопалладинит является третьим по распространенности минералом платиновой группы после станнопалладинита и ферроплатины.

Плюмбопалладинит образует в рудах отдельные выделения размером 0,05—0,15 *мм*, состоящие из агрегата мельчайших зерен. В талнахитовых рудах в скв. К3-258 (рудник Маяк) плюмбопалладинит приурочен исключительно к прожилкам кубанита в талнахите (фиг. 1), причем в ассоциации с ним в этих прожилках нередко находятся сфалерит и галенит.

Наиболее часто плюмбопалладинит встречается в виде более крупных выделений в тесном срастании с поляритом [Pd(Pb, Bi)] (Генкин и др., 1969). Размер таких выделений может достигать 0,5—0,7 *мм*, но обычно составляет 0,1—0,2 *мм*. Полярит в плюмбопалладините представлен как весьма тонкими (фиг. 2), так и более крупными пластинками (фиг. 3) и мельчайшими выделениями. С периферии срастания Pd_3Pb_2 и Pd (Pb, Bi) часто окружены каймой самородного серебра. Иногда полярит образует кайму вокруг плюмбопалладинита (фиг. 3), от которой в Pd_3Pb_2 отходят пластинчатые выделения Pd(Pb, Bi).

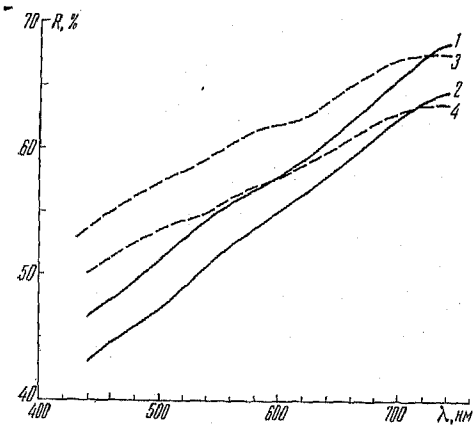
Плюмбопалладинит с включениями полярита часто находится в срастании с другими палладиевыми минералами, особенно со станнопалладинитом, причем количественные соотношения между соединениями палладия и свинца и палладия и олова могут сильно варьировать. Иногда станнопалладинит образует небольшое выделение в центре срастания и окружается со всех сторон плюмбопалладинитом с включениями полярита.

[1] Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 24 января 1970 г.

[2] Для сравнения оптических, механических и рентгеновских характеристик природного и искусственного Pd_3Pb_2 авторами с помощью А. Ю. Малевского было синтезировано соединение с отношением Pd : Pb = 3 : 2.

В виде включений в плюмбопалладините или в срастании с ним наблюдается также минерал (Au, Pd) Cu (фиг. 4).

В отраженном свете минерал Pd_3Pb_2 ярко-белый с чуть заметным розоватым оттенком. При сравнении с самородным серебром кажется серовато-белым. Двуотражение в воздухе заметное, в иммерсии более отчетливое. При скрещенных николях сильно анизотропен с характерным цветным эффектом анизотропии в оранжево-бурых и темно-бурых тонах (при удаленном синем фильтре). Значения R плюмбопалладинита из разных образцов помещены в табл. 1, спектры отражения показаны на фиг. 5. Для сравнения там же приведены данные по оптическим свойствам синтетического Pd_3Pb_2. Анализ спектра отражения (обр. 1108) показывает отсутствие четко выраженных максимумов и минимумов, хотя при 600 *нм* имеется небольшой перегиб. Значения R_g увеличиваются от 46,6 до 68,7%, величины R_m от 43,5 до 64,8 в интервале 440—740 *нм*. Величина, равная разности значений $R_{\lambda=680} - R_{\lambda=480}$ положительна и составляет 14,9 для R_g и 15,6 для R_m, т. е. дисперсия двуотражения практически отсутствует. Поскольку величина R_λ сравнительно велика (26—29% относительно $R_{\lambda=680}$), минерал в изолированных зернах должен иметь розоватый оттенок, что соответствует визуальным наблюдениям. Спектр отражения синтетического Pd_3Pb_2 имеет несколько другую структуру и крутизну (фиг. 6). ΔR_λ составляет лишь 10,1%. Различие спектров обусловлено, по-видимому, вхождением примесей в решетку природного плюмбопалладинита.



Фиг. 5. Спектры отражения плюмбопалладинита (*1* и *2* — R_g и R_m — обр. 1108) и синтетического Pd_3Pb_2 (*3* и *4* — R_g и R_m)

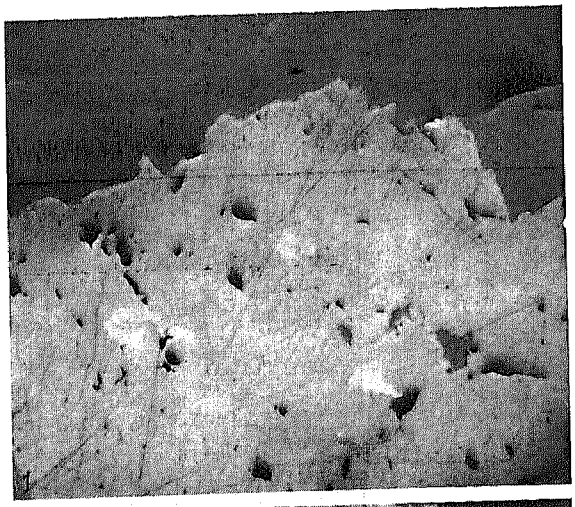
Измерения R для разноориентированных сечений позволили определить осность и знак плюмбопалладинита, последний оказался одноосным, положительным. Некоторый разброс значений R_m вероятно связан с вариациями составов природных плюмбопалладинитов.

Твердость минерала по микровдавливанию определялась на приборе ПМТ-3 (прибор тарирован по каменной соли, $H_{NaCl}=21{,}1$ *кГ/мм*^{2}).

По результатам измерений (табл. 2) Н плюмбопалладинит можно отнести к минералам средней твердости (по шкале Мооса около 5), со слабой ее анизотропией. Некоторый разброс значений микротвердости объясняется, по-видимому, наличием мелких включений полярита, серебра и некоторых других минералов и небольшими различиями в содержании микропримесей (Bi, Ag, Sn, Cu, Sb). С отсутствием микропримесей, видимо, связано меньшее значение микротвердости у синтетического Pd_3Pb_2.

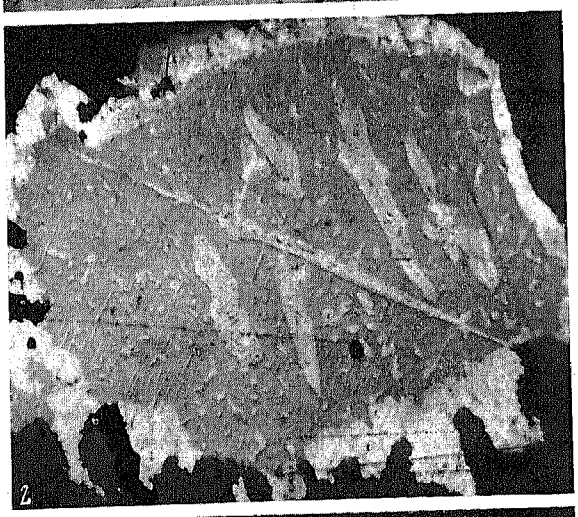
Химический состав плюмбопалладинита был установлен методом локального рентгеноспектрального анализа. Образцы 542,78 и 258(1) исследовались на MS-46 CAMECA; а образец 71(9) — на МАР-1.

Качественный анализ проводился в предположении, что круг элементов (около 20), которые могут входить в состав минерала, приблизительно известен. Измерялась относительная интенсивность характеристических линий этих элементов, свободных от наложения. Чувствительность определения содержаний варьирует для разных элементов в интервале значений 0,1—1% на MS-46.



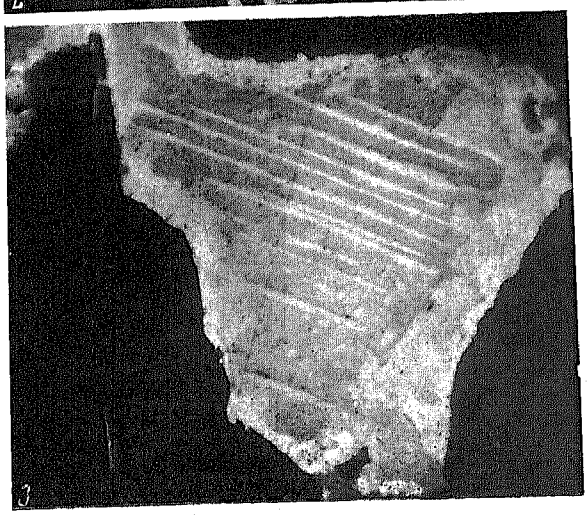
Фиг. 1. Мелкие выделения плюмбопалладинита (белое) в кубаните (серое)

Темно-серое — талнахит. Обр. 71, скв. КЗ-258, рудник Маяк. Полированный шлиф. Увел. 90



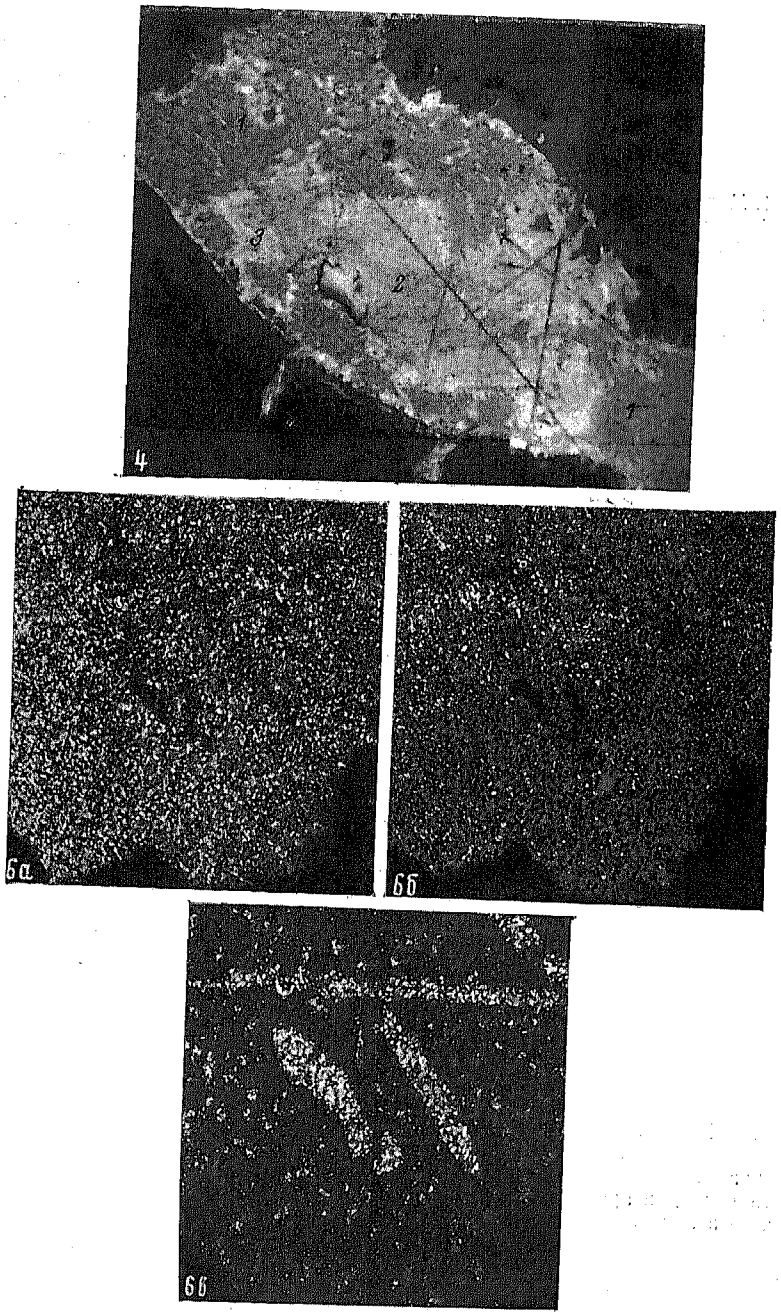
Фиг. 2. Срастание Pd_3Pb_2 (серое) и полярита Pd (Pb, Bi) (светло-серое)

Белая кайма по периферии срастания — самородное серебро. Окружающая темная масса — талнахит. Обр. 78, скв.: КЗ-258, рудник Маяк. Полированный шлиф, увел. 165



Фиг. 3. Полярит (светло-серое) образует кайму вокруг плюмбопалладинита (серое) и проникает в него в виде пластинчатых выделений

Белое — самородное серебро, черное — талнахит. Обр. 130, скв. КЗ-262, рудник Маяк. Полированный шлиф, увел. 320



Фиг. 4. Срастание плюмбопалладинита (*1*) и минерала (Au, Pd) Cu (*2*) *3* — самородное серебро. Окружающий минерал (темное) — талнахит. Обр. 229(1), скв. К-65 бис, рудник Маяк. Полированный шлиф, увел. 165

Фиг. 6. Изображение сканирования в характеристическом рентгеновском излучении:

а — $PdL\alpha_1$, б — $PbL\beta_1$, в — $BiL\alpha_1$. Обр. 78, скв. КЗ-258, рудник Маяк

ТАБЛИЦА 1

$\lambda_{нм}$	R, %						
	1108*		78	93 (2)	71 (9)	синтетический Pd_3Pb_2	
	R_g	R_m	R_p	R_g	R_g	R_m	R_p
440	46,6	43,5	50,3	49,3	46,2	54,0	50,2
460	48,2	44,6	50,7	50,3	48,4	55,1	51,6
480	49,5	45,8	51,3	52,6	49,5	56,2	52,6
500	50,8	47,5	52,4	53,8	50,8	57,6	53,8
520	52,6	49,0	53,0	55,0	53,6	58,7	54,6
540	54,4	50,7	54,4	56,0	55,0	59,4	55,0
560	55,8	52,4	55,8	57,4	56,5	60,6	56,3
580	57,1	53,9	57,0	58,6	57,0	61,7	57,4
600	58,0	55,2	57,8	59,2	58,5	62,2	58,2
620	59,2	56,6	59,1	60,0	59,9	62,8	58,8
640	60,8	58,3	60,8	61,2	61,4	64,2	60,1
660	62,6	60,0	62,8	61,7	62,3	65,3	61,3
680	64,4	61,4	64,2	62,6	63,5	66,3	62,4
700	66,1	62,8	67,0	64,0	65,2	67,4	63,4
720	67,7	64,0	67,8	64,4	65,8	67,5	63,7
740	68,7	64,8	68,5	65,4	66,2	67,6	64,0

* № образца.

ТАБЛИЦА 2

№ обр.	Число измер.	$H_{макс}-H_{мин}$, *кГ/мм²*	$H_{ср}$, *кГ/мм²*	$K_н=\frac{H_{макс}}{H_{мин}}$
101 (10)	9	453—412	441	1,1
258 (1)*	4	434—431	433	1,007
78*	5	460—400	415	1,15
542*	3	421—394	407	1,08
71*	4	461—400	415	1,15
$Pd_3Pb_{2синт}$	5	398—372	386	1,07

* Образцы, состав которых приведен в табл. 3.

На МАР-1 для целей качественного анализа осуществлялась запись всего рентгеновского спектра на диаграммную бумагу и проводилась расшифровка. Чувствительность анализа 0,5—7%.

Плюмбопалладинит — это минерал палладия и свинца. В качестве второстепенных элементов в нем обнаружены серебро, олово, медь, сурьма. Топография распределения главных элементов и висмута по зерну минерала представлена в характеристическом излучении этих элементов на фотографиях участков сканирования электронным зондом (фиг. 6). Места концентрации висмута приурочены к выделениям полярита, в плюмбопалладините его почти нет. Серебро и олово равномерно распределены на всей поверхности плюмбопалладинита и совершенно отсутствуют в полярите (изображения сканирования не приведены).

Для количественной оценки содержаний элементов интенсивность аналитических линий измерялась с достаточной статистикой минимум в 10 различных точках поверхности плюмбопалладинита. В качестве аналитических линий использовались линии PdL_{α_1}, PbL_{β_1}, BiL_{α_1}, AgL_{β_1}, SnL_{α_1}, CuK_{α_1}, для эталонирования — чистые Pd, Sn, Sb, Ag, Cu, Bi и галенит PbS.

Результаты определения состава фаз после введения поправочных коэффициентов (Springer, 1967) приведены в табл. 3. Там же указаны значения средней квадратичной ошибки определения относительной интенсивности линии в фазе.

ТАБЛИЦА 3

Элементы	71				542			78			58 (1)		Аналитическая линия	Кристалл-анализатор
	вес.%	вес.% в пересч. на 100%	атомн. кол-ва	аналит линия.	вес.%	вес.% в пересч. на 100%	атомн. кол-ва	вес.%	вес.% в пересч. на 100%	атомн. кол-ва	вес.%	атомн. кол-ва		
Pd	44,6	44,4	0,417	L_α	42,0	41,4	0,389	41,3	41,5	0,390	41,5	0,390	L_{α_1}	PET
Pb	54,8	54,6	0,264	L_β	55,5	54,7	0,264	55,2	55,5	0,268	55,0	0,265	L_{β_1}	LiF
Bi	1,0	1,0	0,005	L_α	1,1	1,1	0,005	0,6	0,6	0,003	0,5	0,002	L_{α_1}	LiF
Ag	—				2,0	2,0	0,019	2,2	2,2	0,020	2,0	0,019	L_{β_1}	PET
Sn	—				0,5	0,5	0,004	0,3	0,3	0,002	0,6	0,005	L_{α_1}	PET
Cu	—				0,25	0,025	0,004	0,1	0,1	0,002	0,3	0,005	K_{α_1}	$10\bar{1}1SiO_2$
Sb	—				0,1	0,1	0,001	0,03	0,03	$<0,001$	0,1	0,001	L_{α_1}	PET
Сумма	100,4				101,4			99,5			100,0			
Формула	$Pd_{3,1}(Pb_{1,965}Bi_{0,035})_{2,0}$				$(Pd_{2,8}, Ag_{0,14})_{2,94}(Pb_{1,90}$ $Bi_{0,036}, Sn_{0,029}, Cu_{0,029},$ $Sb_{0,006})_{2,0}$			$(Pd_{2,83}, Ag_{0,14})_{2,97}(Pb_{1,945},$ $Bi_{0,022}, Sn_{0,015}, Cu_{0,014},$ $Sb_{0,006})_{2,0}$			$Pd_{2,80}, Ag_{0,14})_{2,94}(Pb_{1,90}, Bi_{0,014}, Sn_{0,036},$ $Cu_{0,036}, Sb_{0,004})_{2,0}$			

542			71			Pd_3Pb_2 искусств.		
I	$d_{\alpha изм.}$	$d_{\alpha выч.}$	I	$d_{\alpha изм.}$	$d_{\alpha выч.}$	I	d_{α}	hkil
—	—	—	—	—	—	2	3,87	$10\bar{1}0$
5	3,20	3,21	9ш	3,20	3,21+Cub	7	3,21	$10\bar{1}1$
2	2,87	2,86	2	2,87	2,86	3	2,86	0002
3	2,65	Pol	—	—	—	—	—	—
10	2,30	2,30	10	2,30	2,30	10	2,30	$10\bar{1}2$
10	2,23	2,231	10	2,23	2,231	10	2,240	$11\bar{2}0$
1	2,16	Pol	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2	1,862	Cub	—	—	—
1	1,833	1,834	2	1,836	1,834	3	1,83	$20\bar{2}1$
4	1,760	1,761	4	1,762	1,761	6	1,76	$11\bar{2}2$
—	—	—	2	1,748	Cub	—	—	—
1	1,715	1,710	1	1,714	1,710	3	1,710	$10\bar{1}3$
1	1 650	Pol	—	—	—	—	—	—
4	1,602	1 602	5	1,604	1,602	8	1,60	$20\bar{2}2$
4	1,434	{ 1,430 1,419	5	1,432	{ 1,430 1,419	6	1,420	{ 0004 $12\bar{3}1$
1	1,382	Pol	—	—	—	—	—	—
1	1,368	1,368	1	1,370	1,368	3	1,36	$20\bar{2}3$
5	1,302	1,303	5	1,305	1,303	8	1,30	$21\bar{3}2$
2	1,290	1,290	2	1,291	1,290	6	1,290	$30\bar{3}0$
1	1,257	Pol	—	—	—	—	—	—
6	1,207	1,206	5	1,210	1,206	8	1,210	$11\bar{2}4$
1	1,173	Pol	—	—	—	—	—	—
1	1,160	{ 1,150 1,160	2	1,162	{ 1,150 1,160	3	1,15	{ $20\bar{2}4$ $21\bar{3}3$
1	1,116	1,117	1	1,118	1,117	—	—	$22\bar{4}0$
1	1,073	1,074	1	1,076	1,074	—	—	$13\bar{4}0$
—	—	—	—	—	—	2	1,06	$13\bar{4}1$
—	—	—	—	—	—	2	1,04	$22\bar{4}2$
1	1,006	1,005	—	—	—	6	1,01	$31\bar{4}2$

Примечание. Съемка производилась Г. В. Басовой в РКД-57,3 (асимметричная закладка пленки) на железном излучении. Pol — линия полярита, Cub — линия кубанита.

В общем виде формула плюмбопалладинита может быть представлена как $(Pd, Ag)_3(Pb, Bi, Sn, Cu, Sb)_2$ или упрощенно Pd_3Pb_2..

Для рентгеновской съемки был отобран плюмбопалладинит как в виде отдельных зерен среди кубанита (обр. 71), так и находящийся в тесном срастании в поляритом (обр. 542). Оба образца дали одинаковые порошкограммы, идентичные искусственному Pd_3Pb_2 (табл. 4). По параметрам гексагональной ячейки искусственного Pd_3Pb_2: $a_0=4{,}470$ Å и $c_0=5{,}719$ Å (Nowotny и др., 1946) проведено индицирование дебаеграмм минерала. Все линии, не укладывающиеся в набор межплоскостных расстояний плюмбопалладинита, могут быть отнесены к кубаниту (в обр. 71) и к поляриту (обр. 542). Расчет параметров ячейки Pd_3Pb_2 проводился в несколько этапов до $|\sin^2\Theta_{изм} - \sin^2\Theta_{выч}| \leqslant 0{,}003$. Заметных изменений (в пределах возможной точности) a_0 и c_0 по сравнению с искусственным Pd_3Pb_2 не обнаружено. Таким образом, плюмбопалладинит относится к природным соединениям со структурой типа NiAs.

Следует отметить, что О. Е. Юшко-Захаровой и Л. А. Черняевым (1967) было опубликовано сообщение о находке минерала состава Pd_4Pb_3. Однако отсутствие в статье точных данных по оптическим свойствам и рентгенометрической характеристики Pd_4Pb_3 не позволяет произвести сравнение плюмбопалладинита с этим соединением. Различие микротвердостей минерала О. Е. Юшко-Захаровой (125—142 *кГ/мм²*) и Pd_3Pb_2 (407—440 *кГ/мм²*) свидетельствует о том, что это разные минералы.

Выводы

1. Впервые обнаружен и описан минерал состава Pd_3Pb_2 в медно-никелевых сульфидных рудах Талнахского месторождения.

2. Проведено исследование оптических и механических свойств Pd_3Pb_2, получена рентгеновская характеристика минерала.

3. Для сравнения с минералом синтезировано соединение Pd_3Pb_2, результаты изучения его свойств подтверждают идентичность природного и синтетического Pd_3Pb_2.

ЛИТЕРАТУРА

Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Тронева Н. В., Вяльсов Л. Н. Полярит Pd(Pb, Bi) — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. Зап. Всес. минерал. о-ва, вторая сер., ч. 98, вып. 6, 1969.

Юшко-Захарова О. Е., Черняев Л. А. О форме вхождения палладия в состав медно-никелевых руд Талнаха. Зап. Всес. минералог. о-ва, вторая сер., ч. 96, вып. 4, 1967.

Nowotny H., Schubert K., Dettinger U. Zur Kenntnis des Aufbaus und der Kristallchemie einiger Edelmetallsysteme (Palladium-Zinn, Palladium-Blei, Iridium—Zinn, Rhodium-Zinn, Platin-Blei). Metallforschung, Bd. 1, 4/5, 1946.

Springer G. Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse. Forsch. Miner., 45, 1, 103, 1967.

Институт геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии
АН СССР
Москва

Поступила
21.IV.1970