

УДК 549.27

Д. члены А. А. ЯЛОВОЙ, А. Ф. СИДОРОВ, Н. С. РУДАШЕВСКИЙ
и И. А. БУДЬКО

БОРОВСКИТ — Pd_3SbTe_4 — НОВЫЙ МИНЕРАЛ¹

Новый минерал обнаружен в массивных пентландито-халькопирито-пирротиновых рудах Хаутоваарского сульфидного медно-никелевого рудопроявления (Карельская АССР). Исследования показали, что этот минерал является новым природным соединением палладия, теллура и сурьмы с формулой Pd_3SbTe_4 , имеет кубическую, по-видимому примитивную, решетку с $a=5.794 \pm 0.008$ Å. Минерал назван в честь проф. Игоря Борисовича Боровского — одного из создателей рентгеновского микроанализатора. Широкое применение этого прибора в минералогии привело к открытию большого количества новых минералов, в том числе и рассматриваемого в настоящей статье.

Условия нахождения. Хаутоваарское сульфидное медно-никелевое рудопроявление приурочено к двум небольшим пластообразным интрузиям ультраосновных пород, прорывающих крутопадающую осадочно-вулканогенную толщу нижнепротерозойского возраста. Мощности интрузий: первой — 40 м, второй — 25 м. Сульфидное оруденение представлено бедной неравномерной вкрапленностью в эндо- и экзоконтакте обеих интрузий, а также маломощной (~1 м) залежью сплошных руд в придонной части второй интрузии.

Минеральный состав сульфидной вкрапленности и сплошных руд одинаков: пирротин (65—90%), халькопирит (5—30%), пентландит (5—10%); второстепенные и редкие — магнетит, сфалерит, минералы металлов группы платины и др. Боровскит установлен в полированных шлифах в виде единичных зерен размером 0.01—0.2 мм изометричной и неправильной формы, включенных в пирротине (рис. 1), реже — в халькопирите, иногда в сростаниях с алтаитом.

Физические свойства. Порошок боровскита, имеет металлический блеск и темно-серый цвет. В полированных шлифах в отраженном свете минерал белый, имеет высокое отражение, изотропен, иногда слабо анизотропен. Стандартными реактивами не травится. Твердость минерала, измеренная на ПМТ-3 при нагрузке 10 Г 88.3 кГ/мм² (среднее из 7 измерений). При нагрузке 30 Г у углов отпечатка алмазной пирамиды в минерале появляются субпараллельные трещины спайности. Дисперсия показателя отражения боровскита (в %) для различных длин волн (в нм) следующая: 50.2—440, 53.3—480, 55.0—520, 57.0—560, 59.6—600, 61.2—640, 61.5—670 (средние из двух измерений, ПООС-1, эталон Si, объектив 21×).

Химический состав. Минерал изучен на микрозонде «Ка-мека» MS-46. Качественным анализом в боровските установлено (с чувствительностью 0.1 вес. %) присутствие палладия, теллура, сурьмы, висмута, платины и никеля. Концентрационные кривые (рис. 2) и картины скани-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 22 декабря 1972 г.

рования (рис. 3) подтверждают равномерное распределение всех минералообразующих элементов в зернах боровскита.

Количественный анализ проводился при 30 кв (на Pt и Bi) и при 20 кв на все остальные элементы при токе образца 30—40 на. Эталоны сравнения: чистые металлы Pt, Pd, Sb, Ni, Fe и Te и Bi_2Te_3 (на Bi и Te). Пересчет результатов анализа выполнен по методу «гипотетического состава» (Сидоров и др., 1970) с введением поправок на поглощение (Colby, 1965, 1966) и атомный номер (Duncomb, Shielde, 1966). Влияние флуоресценции не учитывалось. Проанализировано четыре зерна боровскита. Как видно в табл. 1, минерал имеет относительно постоянный химический состав.

Рентгенометрическое изучение. Препарат для анализа готовился методом резинового шарика (Генкин, Королев, 1961). Были получены рентгенограммы двух образцов, один из которых оказался в значительной мере загрязнен механическими примесями (пирротин, халькопирит, амфибол). В табл. 2 приведены результаты расчета дебаеграммы относительно мономинеральной пробы боровскита. Почти все отражения

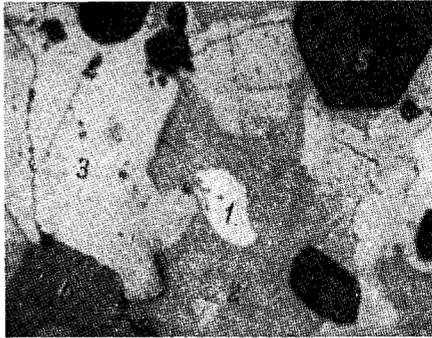


Рис. 1. Зерно боровскита в пентландито-халькопирито-пирротиновой массивной руде. Полир. шлиф, увел. 60.
1 — боровскит, 2 — пирротин, 3 — халькопирит, 4 — магнетит, 5 — нерудные минералы.

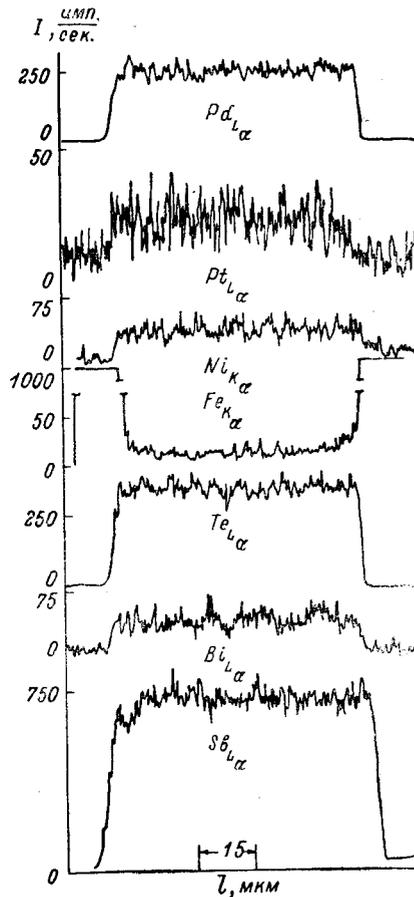


Рис. 2. Концентрационные кривые минералообразующих элементов боровскита.

на рентгенограмме индицируются в предположении примитивной кубической решетки минерала с ребром элементарной ячейки $a = 5.794 \pm 0.008 \text{ \AA}$ (табл. 2). Исключение составляет лишь линия 2.069 очень слабой интенсивности (1), принадлежащая, по-видимому, пирротину (наиболее интенсивное отражение на рентгенограмме пирротина), незначительная примесь которого попала в шарик при приготовлении образца вследствие малого размера зерен исследованного минерала.

Сравнение полученной рентгенограммы со справочными данными по платиноидам (Генкин, 1968; Юшко-Захарова и др., 1970; Sabri, 1972) показало, что среди известных минералов структурные аналоги боровскита отсутствуют. Из близких по химическому составу мончеита (Pt, Pd) (Te, Bi)₂, меренскита (Pd, Pt) (Te, Bi)₂, майченерита (Pt, Pd)_x(Bi, Te)_y

Таблица 1

Химический состав (в вес.%) боровскита по данным микрозондового анализа

Компоненты	Зерно				Среднее	
	1	2	3	4	вес. %	атомные количества
Pd . .	32.94	31.90	32.37	32.37	32.39	0.3035
Pt . .	1.21	1.25	1.23	1.20	1.23	0.0063
Ni . .	0.26	0.24	0.26	0.25	0.25	0.0043
Fe . .	0.04	0.04	0.06	0.02	0.04	0.0007
Sb . .	10.92	10.97	11.01	11.00	10.98	0.0902
Bi . .	3.35	3.35	3.35	3.34	3.35	0.0160
Te . .	51.86	52.39	51.70	51.93	51.97	0.4073
Сумма	100.58	100.14	99.98	100.11	100.21	0.8283

и котульскита Pd (Te, Bi) только первый имеет несколько отражений, перекрывающихся с рядом линий боровскита (табл. 2). Дебаеграммы боровскита и мончеита существенно различаются, особенно в области больших и средних углов θ : отражения 5.32 (6), 2.66 (1), 2.11 (8), 1.888 (4)

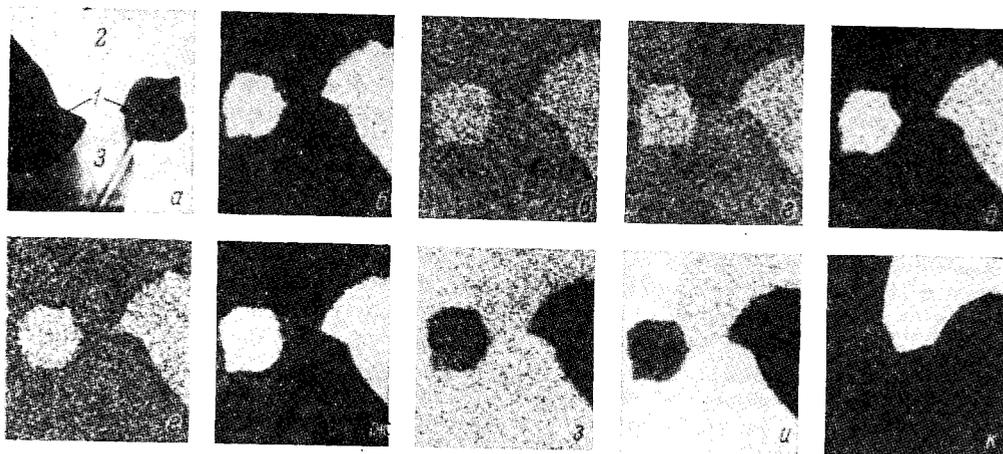


Рис. 3. Растровые картины минералообразующих элементов боровскита.

а — фото в поглощенных электронах (позитив): 1 — боровскит, 2 — пирротин, 3 — халькопирит; б — в рентгеновых лучах Pd L_{α} ; в — Pt L_{α} ; г — Ni K_{α} ; д — Sb L_{α} ; е — Bi L_{α} ; ж — Te L_{α} ; з — S K_{α} ; и — Fe K_{α} ; к — Cu K_{α} .

и 1.324 (4) мончеита у боровскита отсутствуют; линии 3.339 (3), 1.741 (1) и 1.603 (3) характерны только для нового минерала.

Кристаллическая структура боровскита, судя по дебаеграмме, близка к решетке искусственного соединения AgSbSe₂ (табл. 2), которое обладает полупроводниковыми свойствами и имеет структуру типа NaCl со статистическим распределением атомов Ag и Sb (Geller, Wernick, 1959). Однако присутствие на рентгенограмме боровскита нескольких сверхструктурных отражений со смешанными (четными и нечетными) индексами — 1.603 (3), 1.550 (5) и 1.236 (3) — позволяет рассматривать кубическую ячейку этого минерала как примитивную (табл. 2).

О формуле минерала. Расчет результатов микрозондового анализа (табл. 1) дает для среднего его состава формулу

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета дебаграммы боровскита

Боровскит Pd_3SbTe_4 , $a = 5.794 \pm 0.008 \text{ \AA}$				AgSbSe ₂ , $a = 5.786 \text{ \AA}$ (XRDС, 1970)		Мончеит (Pt, Pd) (Te, Bi) ₂ , $a = 4.049 \text{ \AA}$, $c = 5.288 \text{ \AA}$ (Генкин и др., 1963)		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{экспер.}	<i>d</i> _{расч.}	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$
111	3	3.339	3.342	5	3.34	001	6	5.32
200	10	2.902	2.897	10	2.88	101	10	2.93
	1	2.069	—	—	—	002	1	2.66
220	6	2.041	2.046	8	2.04	102	8	2.11
						110	7	2.02
311	1	1.742	1.745	4	1.741	111	4	1.884
222	1	1.670	1.671	6	1.668	201	6	1.664
302	3	1.603	1.605					
123	5	1.550	1.547	—	—	103	5	1.575
400	2	1.451	1.448	5	1.446	202	7	1.462
				1	1.326	113	4	1.324
420	4р.	1.297	1.295	6	1.293	211	7	1.282
332	3р.	1.236	1.235	—	—	203	3	1.242
422	4р.	1.183	1.182	5	1.181	212	5	1.182

Примечание. Условия съемки: УРС-55, Fe излучение, $D = 57.3$ мм, резиновый шарик, эталон NaCl.

$(Pd_{1.49}Sb_{0.44}Bi_{0.08}Pt_{0.03}Ni_{0.02})_{2.06}Te_{2.00}$ или с учетом обычных схем изоморфных замещений в платиноидах (Cabri, 1972) — $(Pd_{1.49}Pt_{0.03}Ni_{0.02})_{1.54} \times (Sb_{0.44}Bi_{0.08})_{0.52}Te_{2.00}$. Удвоив и округлив коэффициенты металлов, получим целочисленные отношения различных групп элементов в формуле Pd_3SbTe_4 .

Отношение $\Sigma Me : Te$ в боровските то же, что и в котульските, а также в названном минерале $PdBiTe_2$ из медных руд Мончегорского месторождения (Юшко-Захарова и др., 1970). Боровскит в отличие от котульскита изотропен (котульскит резко анизотропен), имеет более низкие отражение и твердость. По физическим свойствам новый минерал ближе к $PdBiTe_2$, который в отраженном свете также белый, изотропен, имеет высокое отражение. Правда, твердость и дисперсия $R PdBiTe_2$ (Юшко-Захарова и др., 1970) и боровскита заметно различаются. К сожалению, рентгенометрические данные для $PdBiTe_2$ отсутствуют, что не позволяет провести структурное сравнение его с боровскитом.

Возникает вопрос о зарядности ионов в боровските. В этом минерале только Pd является типичным металлом, а два других элемента (Te и Sb) обладают существенными металлоидными свойствами. Если теллур в бинарных соединениях Pd—Te и Sb—Te обычно занимает позиции отрицательного иона, то сурьма в соединениях с палладием является анионом, а в соединениях с теллуrom — катионом (Чижиков, Счастливый, 1966). Таким образом, в тройной системе Pd—Sb—Te атомы сурьмы могут занимать позиции как катиона, так и аниона, тем более что сурьма и теллур в соединениях с палладием проявляют полизарядную формальную валентность. По нашему мнению, ионы Sb в боровските статистически замещают ионы Pd. Минерал боровскит можно формально представить как твердый раствор между PdTe и SbTe: $Pd_3SbTe_4 = 3PdTe + SbTe$. Нетрудно показать, что все другие (столь же формальные) разложения не имеют смысла, поскольку не могут быть приведены к простым бинарным соединениям. Очевидно, что это только предположение, поскольку боровскит не может представлять собой твердый раствор между бинарным соединением PdTe и γ -твердым раствором (состава $\sim SbTe$), поскольку этот

минерал не изоструктурен псевдобинарным составляющим (Чижиков, Счастливы, 1966).

Следует отметить, что в соединении AgSbSe_2 , имеющем весьма сходную с боровским дебаеграмму, Sb является катионом, статистически замещающим Ag (Geller, Wernick, 1959).

Для выяснения позиций ионов Sb в боровските необходимо провести дополнительные расчеты электронной плотности, а для выяснения эффективных зарядов всех трех ионов минерала необходимы исследования методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЕСХА), что и предполагается сделать в будущем.

Боровскит, как и другие минералы элементов платиновой группы, образовался, вероятно, на поздних стадиях становления медно-никелевых сульфидных руд.

Полированный шлиф с минералом, охарактеризованным в настоящей статье, будет передан в музей Ленинградского горного института.

Литература

- Генкин А. Д. (1968). Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. Изд. «Наука».
- Генкин А. Д., Н. Н. Журавлев, Е. М. Смирнова. (1963). Монцент и котульскит — новые минералы и состав майченерита. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 92, вып. 1.
- Генкин А. Д., Н. В. Королев. (1961). К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геол. рудн. месторожд., т. 3, № 5.
- Сидоров А. Ф., С. Г. Конников, Е. М. Лукьянченко. (1970). Некоторые вопросы количественного микрорентгеноспектрального анализа. В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 7.
- Чижиков Д. М., В. П. Счастливы. (1966). Теллур и теллуриды. Изд. «Наука».
- Юшко-Захарова О. Е., В. В. Иванов, И. С. Разина, Л. А. Черняев. (1970). Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины. Изд. «Недра».
- Sabri I. I. (1972). The mineralogy of the platinum group elements. Miner. Sci. Engng., v. 4, № 3.
- Colby I. W. (1965). Absorption correction tables for microprobe analysis: effect of critical excitation potential. N. B. S. Spec. Publ., № 944.
- Colby I. W. (1966). The applicability of theoretically calculated intensity corrections in microprobe analysis. Electron Microprobe, N. Y.
- Duncomb P., P. Shielde. (1966). Effect of critical excitation potential on the absorption correction. Electron Microprobe, Welley, N. Y.
- Geller S., I. Wernick. (1959). Ternary Semiconducting Compounds with Sodium Chlorite-Like Structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiS_2 , AgBiSe_2 . Acta Cryst., v. 12, № 1.
- XRD C. (1970). № 12-379. Philadelphia.

Институты «Гипроникель» и
«Механобр»,
Ленинград.