

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В СССР

УДК 553.481.43

Д. чл. А. Д. ГЕНКИН, Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА, д. члены Н. В. ТРОНЕВА  
и Л. Н. ВЯЛЬСОВ

### МАЯКИТ PdNiAs — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД<sup>1</sup>

Минерал состава PdNiAs обнаружен в халькопиритовых и талнахитовых рудах рудника Маяк (Талнахское месторождение). По имени этого горного предприятия Норильского района он назван нами маякитом (majakite).

Маякит в рудах постоянно встречается в сростаниях с другими платиновыми минералами и не образует самостоятельных выделений. Наиболее часто маякит наблюдается в виде округлых или овальных включений размером от тысячных до десятых долей миллиметра в полярите (Генкин и др., 1969) — рис. 1. Распространены также сростания его со станнопалладинитом (рис. 2). Иногда маякит принимает участие в строении сложных сростаний, состоящих из большого числа платиновых минералов (рис. 3). Обнаружен был также редкий случай ассоциации маякита с другим соединением палладия, никеля и мышьяка.

В отраженном свете в отдельных выделениях маякит выглядит серовато-белым. В сростаниях с самородным серебром он сиреневато-серый, с поляритом — отчетливо розовый с нежным сиреневатым оттенком. Рядом с розовыми минералами он выглядит иначе. Так, в станнопалладините он кажется серовато-белым со слабым зеленоватым оттенком. Двухотражение ни в воздухе, ни в иммерсии не заметно. В скрещенных николях слабоанизотропный. Цветные эффекты анизотропии не наблюдаются.

Значения  $R$  маякита и синтезированного нами соединения PdNiAs приведены в табл. 1. Спектры отражения относительно просты и близки друг другу. Кривая дисперсии  $R$  пологая (рис. 4). Крутизна спектра отражения составляет 3—4 абс. % или ~7 отн. %, что характерно для минералов, не имеющих отчетливых цветных оттенков.

Твердость маякита (ПМТ-3, тарированный по NaCl,  $P = 5$  Г,  $H_{NaCl} = 21.1$  кГ/мм<sup>2</sup>) в среднем по трем образцам (14 измерений,  $P = 50$  Г, экспозиция 20 сек.) 520 кГ/мм<sup>2</sup> при коэффициенте анизотропии 1.08. Твердость по шкале Мооса ~5.

Химический состав маякита был установлен методом локального рентгеноспектрального анализа на MAP-I и MS-46 (табл. 2).

Для качественного анализа маякита по спектрограммам, снятым при 30 кв и 30 на, выяснялось присутствие аналитических линий элементов Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, S, As и Te, встречающихся, по литературным данным, в сульфидах и арсенидах. Из перечисленных примесей были установлены только следы Bi, остальные элементы не отмечаются. Предел обнаружения примесей составил 0.1—1 вес. % по 3 $\sigma$ -критерию.

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всесоюзного минералогического общества 12 июля 1974 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 29 октября 1974 г.

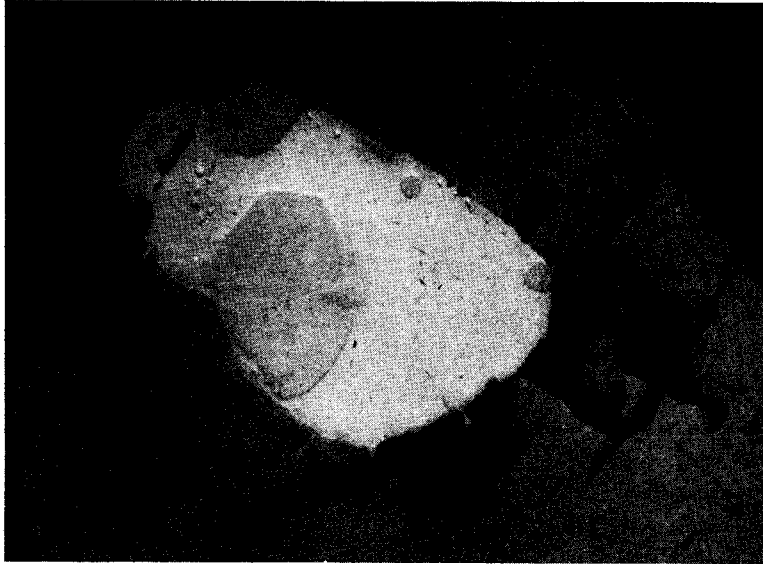


Рис. 1. Маякит (светло-серое) — овальные и округлые включения в полирите (белое). Темно-серая основная масса — халькопирит. Обр. 258 (21), рудник Маяк, скв. КЗ-204. Полир. шлиф, увел. 320.

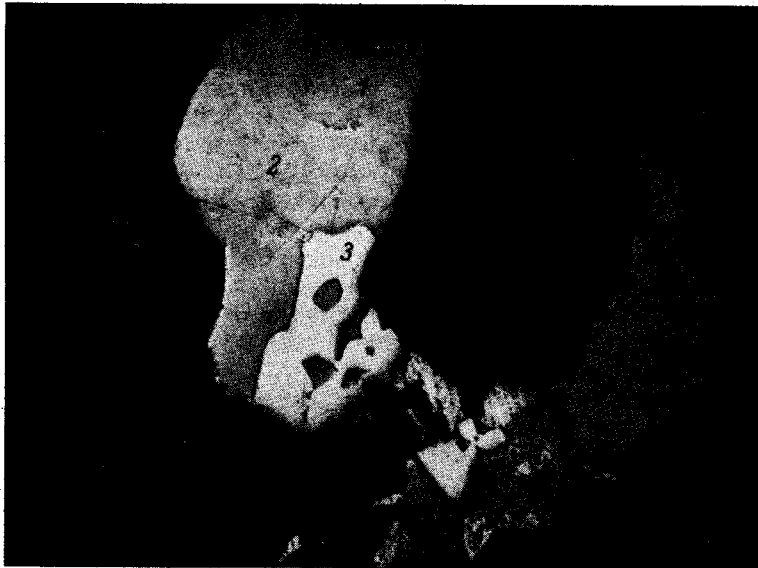


Рис. 2. Платиновые минералы нарастают на магнетит (темное зерно в центре). Окружающий минерал (темно-серое) — талнахит. Обр. 130, рудник Маяк, скв. КЗ-262. Полир. шлиф, увел. 165.

1 — маякит, 2 — станнопалладинит, 3 — ферроплатина.

Таблица 1

Значения коэффициентов отражения маякита в диапазоне длин волн 440—740 нм

Фаза	440	460	480	500	520	540	560	580
Маякит . . . . .	47.4	49.0	50.5	51.2	52.3	52.8	54.4	55.2
PdNiAs синтетический	42.9	45.6	47.4	48.8	49.7	50.0	51.2	51.8

Таблица 1 (продолжение)

Фаза	600	620	640	660	680	700	720	740
Маякит . . . . .	55.8	56.1	56.7	58.0	57.9	58.5	59.0	59.2
PdNiAs синтетический	52.6	53.0	53.9	54.8	55.0	55.7	55.9	56.3

Количественный анализ выполнен при ускоряющем напряжении 20 или 30 кВ и токе зонда 30 и 20 на соответственно. Диаметр зонда составлял около 1—2 мкм. Анализ проводился по аналитическим линиям  $Pd_{L_{\alpha_1}}$ ,  $Ni_{K_{\alpha_1}}$  и  $As_{K_{\beta_1}}$ . Для эталонирования использовались шлифы металлических палладия и никеля, а также природного никелина стехиометрического состава. Регистрация рентгеновского излучения осуществлялась с помощью проточных пропорциональных счетчиков. Амплитудный анализатор работал в интегральном режиме (величина порога 1 в). Интенсивность аналитического излучения измерялась не менее чем в десяти точках фазы. В расчетах использовалось среднее из этих измерений. Вариации интенсивности линий элементов в однородных фазах не превышали 2%.

Полученные значения относительной интенсивности пересчитывались в концентрации по программе для ЭВМ БЭСМ-6 (Тронева и др., 1975), где использовались формулы П. Филлибера и Д. Кастэна; значения эмпирических параметров взяты из работы Г. Шпрингера (Springer, 1967), значения массовых коэффициентов поглощения — из таблиц К. Хейнриха (Heinrich, 1965), поправка на атомный номер вводилась по П. Данкамбу и С. Риду (Duncumb, Reed, 1968). По отклонениям единичных измерений от среднего вычислялась средняя квадратичная ошибка (1—3%) и оценивался доверительный интервал (в отн. %).

По результатам микрорентгеноспектрального анализа маякита (табл. 2) нельзя окончательно решить вопрос о формуле минерала. Обращает на себя внимание постоянство отношения  $Pd : Ni : As = 1 : 1 : 1$ , наблюдающееся во всех образцах, однако считать PdNiAs единственным вариантом

Таблица 2

## Химический состав маякита

Элемент	Обр. 197		Обр. 407	
	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества
Pd . . . . .	41.3	0.388	41.2	0.387
Ni . . . . .	27.0	0.460	27.4	0.467
As . . . . .	31.0	0.414	30.9	0.412
Сумма . . . . .	99.3		99.5	
Формула	$Pd_{0.94}Ni_{1.11}As_{1.00}$		$Pd_{0.94}Ni_{1.13}As_{1.00}$	

формулы маякита пока, наверное, преждевременно. По строению электронных оболочек и размерам атомов Pd и Ni близки друг другу. Если учесть, что соединение этих металлов с As скорее всего характеризуется ковалентными связями с некоторой долей металлической связи, возможность изо-

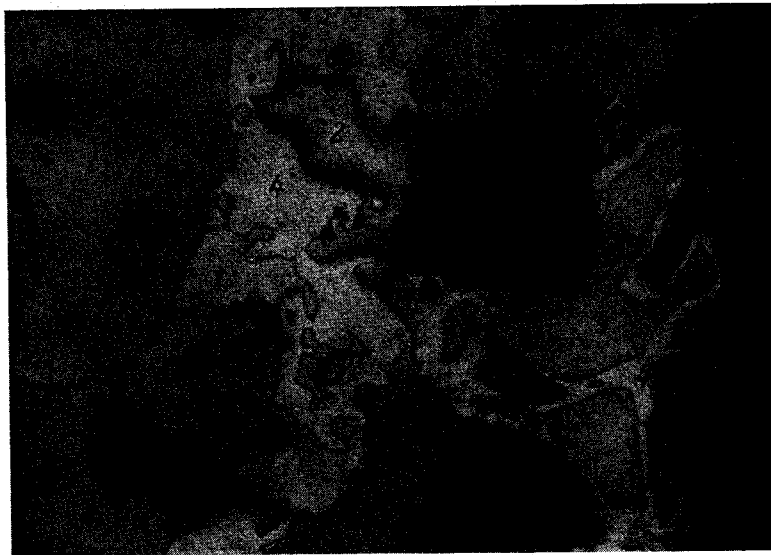


Рис. 3. Сложное срастание платиновых минералов. Окружающий минерал — халькопирит. Черное — нерудные минералы. Обр. 197 (2), рудник Маяк, скв. КЗ-238. Полир. шлиф, увел. 90.

1 — маякит, 2 — полярит, 3 — станнопалладинит, 4 — ферроплатина.

морфизма Pd—Ni становится вполне вероятной. В этом случае формула маякита может быть представлена как  $(Pd, Ni)_2As$ . Однозначно сделать выбор между двумя вариантами формулы маякита можно только после решения структуры минерала (или его синтетического аналога).

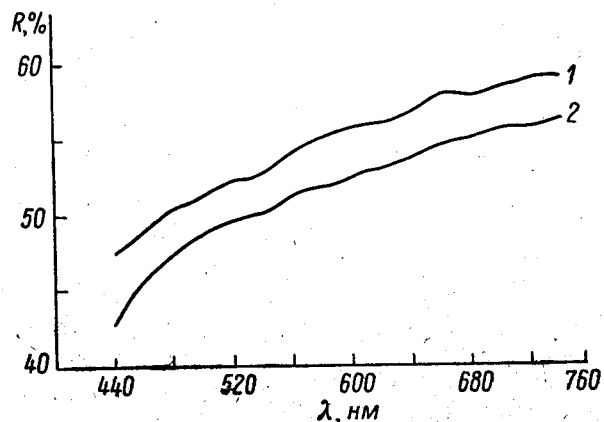


Рис. 4. Спектры отражения маякита.

1 — маякит, 2 — синтетический PdNiAs.

Дебаеграммы получены для маякита из разных типов срастаний (рис. 2, 3). Оба образца дали одинаковые рентгенограммы с довольно большим количеством линий, равномерно распределенных по всей пленке (табл. 3). Аналогичная рентгенограмма была получена и для синтетического PdNiAs

(табл. 3). Так как найти монокристалльное зерно маякита или его искусственного аналога для определения сингонии и параметров элементарной ячейки не удалось, была предпринята попытка проиндентифицировать дебаеграмму расчетным путем. Исходя из формулы  $(Pd, Ni)_2As$  мы посчитали одним из вероятных структурных типов для маякита тип  $Fe_2P$  (или  $\alpha-Co_2As$ ) с пространственной группой  $P\bar{6}2m$ . В этом случае всем отражениям дебаеграммы могут быть подобраны индексы в гексагональной ячейке с  $a_0 = 6.066$  и  $c_0 = 7.20 \text{ \AA}$  с достаточной точностью.

$$\left| \frac{1}{d_{расч.}^2} - \frac{1}{d_{измер.}^2} \right| \leq 0.003 \frac{1}{\text{Å}^2}.$$

Интересно, что в этой ячейке возможны оба варианта формулы: 1) неупорядоченный —  $(Pd, Ni)_2As$ : Pd и Ni статистически расположены по позициям 3 (f) —  $x00$ , 3 (g) —  $(x0 \frac{1}{2})$  и 6 (i) —  $x0z$ ; As занимает позиции 2 (c) —  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ , 2 (d) —  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$  и 2 (e) —  $00z$ ; 2) упорядоченный — PdNiAs: Pd занимает позицию 6 (i), Ni — 3 (f) и 3 (g), As — 2 (c), 2 (e) и 2 (d).

При плотности синтетического соединения  $PdNiAs^2$   $\rho_{измер.} = 9.33 \text{ г/см}^3$  число формульных единиц в ячейке равно  $\sim 6$  (5.35), что соответствует ожидаемому в этом структурном типе. Рентгеновская плотность при  $Z = 6$  равна  $10.5 \text{ г/см}^3$ . Такое различие  $\rho_{измер.}$  и  $\rho_{рент.}$  объясняется скорее всего наличием пустот в образце синтезированного PdNiAs, что можно наблюдать в полированных шлифах, приготовленных из кусочков PdNiAs.

Соединения палладия и никеля с другими элементами встречаются в природе весьма редко. Минералы платиновой группы и особенно минералы палладия в медно-никелевых сульфидных рудах никеля обычно не содержат. В этих рудах никель входит в состав широко распространенного пентландита, а также в миллерит, годлевскит и в другие минералы. Известны лишь сульфиды платины, палладия и никеля бреггит  $(Pt, Pd, Ni)S$  и высокоцит  $(Pd, Ni)S$  (Генкин, Звягинцев, 1966), а также обнаруженные в канадских месторождениях теллуру-висмутиды палладия и никеля  $(Pd, Ni)(Te, Bi)_2$ ,  $(Ni, Pd)(Te, Bi)_2$  (Rucklidge, 1969) и седберит  $(Pd, Ni)Sb$  (Cabri, Laflamme, 1974). К новому типу природных соединений палладия и никеля с мышьяком относится маякит.

Таблица 3

Результаты расчета дебаеграмм маякита и PdNiAs

Маякит		Синтетический PdNiAs		hkl	d <sub>расч.</sub>	Маякит		Синтетический PdNiAs		hkl	d <sub>расч.</sub>
I	d <sub>измер.</sub>	I	d <sub>измер.</sub>			I	d <sub>измер.</sub>	I	d <sub>измер.</sub>		
1	3.64	—	—	0002	3.61	3	1.389	3	1.389	1015	1.388
4	3.04	2	3.04	1120	3.04	1	1.334	1	1.335	1234	1.335
10	2.65	8	2.64	2020	2.63	2	1.317	2 ш.	1.318	4040	1.314
4	2.40	3	2.39	0003	2.40	1	1.285	—	—	2243	1.282
5	2.30	6	2.30	1122	2.32	—	—	1	1.202	0006	1.200
7	2.19	7	2.20	1013	2.18	1	1.188	1	1.190	2351	1.189
1	2.12	1	2.12	2022	2.12	1	1.154	2	1.154	4043	1.154
10	1.988	10	1.990	1230	1.987	3	1.134	2 ш.	1.134	1344	1.133
4 ш.	1.800	5	1.800	0004	1.799	—	—	—	—	1451	1.134
3	1.754	4	1.755	3030	1.754	1	1.116	1	1.116	1126	1.116
1	1.542	—	—	1124	1.548	1	1.060	1	1.061	4044	1.061
1	1.459	—	—	1340	1.459	—	—	—	—	—	—

Примечание. Рентгенограммы сняты Г. В. Басовой в лаборатории минераграфии ИГЕМА АН СССР. РКД = 57.3, асимметричная закладка пленки, Fe излучение.

<sup>2</sup> Удельный вес фазы PdNiAs измерен В. С. Амелиной (ИГЕМ АН СССР).

Впервые соединение такого типа с формулой  $\text{Pd}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$  описано О. Е. Юшко-Захаровой и Л. А. Черняевым (1967), однако отсутствие рентгеновской характеристики минерала не позволяет сопоставить его с маякитом. Различаются и физические свойства этих двух минералов: твердость (маякит —  $520 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\text{Pd}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$  —  $229\text{—}386 \text{ кг/мм}^2$ ), отражение и кривые дисперсии отражения. Соединения палладия и никеля с мышьяком отмечаются и в других работах:  $(\text{Pd}, \text{Ni})_2\text{As}^3$ ,  $(\text{Ni}, \text{Pd})_2\text{As}$ ,  $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$  (Генкин, и др., 1971);  $(\text{Pd}, \text{Ni})_{2+x}\text{As}$ ,  $(\text{Ni}, \text{Pd})_{2+x}\text{As}$ ,  $(\text{Ni}, \text{Pd})_{5+x}\text{As}_2$  (Разин и др., 1973). Разнообразие химического состава и свойств этих соединений позволяет предполагать, что после детального их изучения в системе  $\text{Pd}\text{—Ni}\text{—As}$  будет установлен ряд новых минеральных видов.

Образцы с маякитом хранятся в Минералогическом музее АН СССР и в лаборатории минераграфии ИГЕМА АН СССР.

#### Литература

Генкин А. Д., Г. Д. Гладышев, В. В. Дистлер, А. А. Филимонова, В. Г. Хитров. (1971). Закономерности распределения и формы нахождения элементов группы платины в рудах норильских месторождений. Автореф. работ сотрудников ИГЕМА АН СССР за 1970 г.

Генкин А. Д., Т. Л. Евстигнеева, Н. В. Тронева, Л. Н. Вяльсов. (1969). Полярит —  $\text{Pd}(\text{Pb}, \text{Bi})$  — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 98, вып. 6.

Генкин А. Д., О. Е. Звягинцев. (1966). Высоцит — новый сульфид палладия и никеля. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 95, вып. 6.

Разин Л. В., В. Д. Бегизов, В. И. Мещаникина. (1973). Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения. Тр. ЦНИГРИ, вып. 108.

Тронева Н. В., И. П. Лапутина, А. И. Цепин, Ш. Х. Игамбердиев. (1975). Программа дисперсионного анализа и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе для ЭВМ—БЭСМ-6 на языке АЛИГОЛ-60. В сб.: Алгоритмы и программы, № 23. Тр. Инст. кибернетики и ВЦАН УзССР. Ташкент.

Юшко-Захарова О. Е., Л. А. Черняев. (1967). О форме вхождения палладия в состав медно-никелевых сульфидных руд Талнаха. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 96, вып. 4.

Sabri L. J., J. H. G. Laflamme. (1974). Sudburyite, a new palladium-antimony mineral from Sudbury, Ontario. *Canad. Miner.*, v. 12, № 4.

Duncumb P., S. J. B. Reed. (1968). The calculation of stopping power and blackscatter effects in electron probe microanalysis, NBS, spec. publ., № 1298.

Heinrich K. (1965). X-ray optic and Microanalysis. IV Intern. Congr. Orsey. Rucklidge J. (1969). Electron microprobe investigations of platinum metal minerals from Ontario. *Canad. Miner.*, v. 9, p. 5.

Springer G. (1967). Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse. *Fortschr. Miner.*, Bd. 45, № 1.

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

Поступила в редакцию  
10 мая 1976 г.

<sup>3</sup> Описывается в этой статье как маякит.