

УДК 549.27 : 553.43+553.48

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

### ПОЛЯРИТ $Pd(Pb, Bi)$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД<sup>1</sup>

Минерал состава  $Pd(Pb, Bi)$  впервые был обнаружен Л. Кабри и Р. Трейллом (Cabri, Traill, 1966) при исследовании с помощью электронного зонда шлифа жильных руд Норильского месторождения, полученного из музея Ленинградского горного института. По данным канадских исследова-

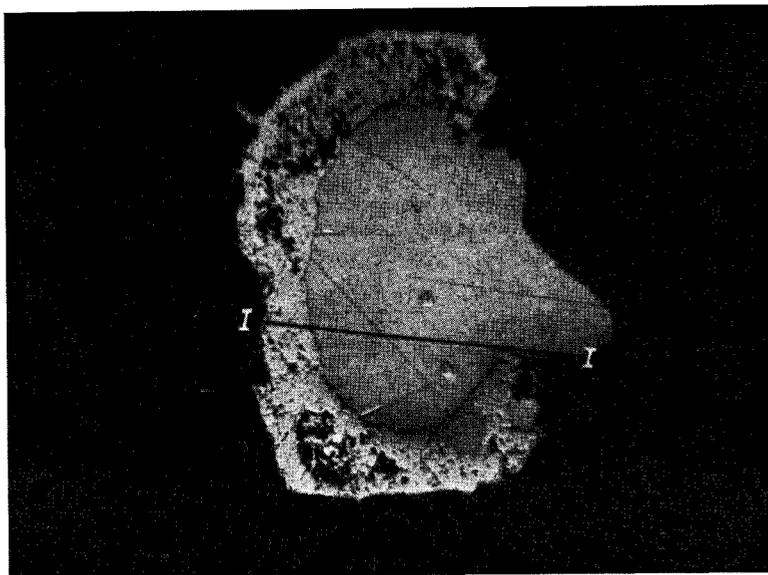


Рис. 1. Кристаллическое зерно полярита (светло-серое), окруженное каймой  $Pd_3Pb$  (белое).

Темно-серая основная масса — талнахит. I—I — профиль, по которому на МАР-1 проводилось изучение распределения элементов, составляющих полярит. Аншлиф, увел. 90.

телей, минерал  $Pd(Pb, Bi)$  встречается среди кубического халькопирита и кубанита в сростании с минералом состава  $(Pd, Au)_3Pb$ . Помимо данных по составу, ими приводится лишь качественная оптическая характеристика минерала.

В жильных рудах Талнахского месторождения нами был установлен минерал, сходный по составу и оптическим свойствам с минералом, обнаруженным канадскими исследователями. Нам удалось детально изучить

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 28 мая 1969 г.

его и сопоставить его свойства со свойствами синтетического  $PdBi$ .<sup>2</sup> В связи с нахождением этого минерала в рудах месторождений, расположенных за полярным кругом, минерал  $Pd(Pb, Bi)$  назван нами поляритом (polarite).

На Талнахском месторождении полярит встречается в халькопиритовых рудах рудника «Маяк» среди халькопирита, талнахита (кубический халькопирит) и кубанита. Он образует зерна размером до 0.3 мм, постоянно находящиеся в сростании с другими минералами платиновой группы, сфалеритом и самородным серебром. На рис. 1 представлено зерно полярита, окруженное каймой минерала  $Pd_3Pb$ , а на рис. 2 — находящаяся



Рис. 2. Сростание платиновых минералов среди халькопирита.

1 — полярит  $Pd(Pb, Bi)$ , 2 —  $Pd_3(Sn, Pb)_2Cu$ , 3 —  $Pt(Ni)$ , 4 — сфалерит.  
Аншлиф, увел. 90.

в сростании со станнопалладинитом, никелистой платиной и сфалеритом. В полированных шлифах полярит белого цвета с желтоватым оттенком, двуотражение не наблюдается. В скрещенных николях анизотропный со слабо выраженным цветным эффектом от серого до бледно-коричневого.

Спектр отражения минерала исследовался в лаборатории минералогии ИГЕМ АН СССР на установке «ПИОР» с автоматической регистрацией результатов измерений.<sup>3</sup> С целью сопоставления оптических свойств полярита при тех же условиях измерений был исследован спектр отражения искусственного соединения  $PdBi$ . Значения  $R$  полярита и синтетического  $PdBi$  для диапазона 440—740 нм приведены в табл. 1, кривые дисперсии  $R$  показаны на рис. 3.

Анализ спектра отражения полярита обнаруживает ряд максимумов при 460 нм (наиболее сильный), 600, 650 и 720 нм (слабые) при незначи-

<sup>2</sup> Соединение  $PdBi$  было синтезировано сотрудником ИМГРЭ АН СССР Ю. А. Малевским и авторами. Для приготовления сплава использовались химически чистые  $Pd$  и  $Bi$ . Плавнение проводилось в печи сопротивления в вакуированной кварцевой ампуле.

<sup>3</sup> Условия измерений: объектив 3b (фирма Лейтц) с эффективной апертурой 0.08; направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света; диаметр измеряемого участка 10 мк, освещаемого — 20 мк; чистота монохроматического излучения 30 Å; эталон — металлический кремний, аттестованный в НФЛ (Англия); разрешающая способность не хуже  $\pm 0.3\%$  абс.

Таблица 1

Результаты измерения дисперсии отражательной способности полярита  
и синтетического PdBi

$\lambda$ (в нм)	R (в %)				$\lambda$ (в нм)	R (в %)			
	полярит ( $R_{\max}$ )	синтетический PdBi				полярит ( $R_{\max}$ )	синтетический PdBi		
		$R_g$	$R_m$	$R_p$			$R_g$	$R_m$	$R_p$
440	55.4	62.0	59.0	55.4	600	59.9	65.2	62.4	59.5
460	56.8	64.4	60.8	57.3	620	59.5	65.0	61.9	59.2
480	55.9	62.9	60.1	56.3	640	60.9	66.2	63.3	60.5
500	56.4	62.5	60.2	56.4	660	61.2	66.4	63.9	61.0
520	58.2	64.2	61.3	57.7	680	60.9	66.1	63.4	61.0
540	59.2	64.6	61.8	58.5	700	61.8	67.5	64.7	62.3
560	59.6	64.8	62.0	58.9	720	62.3	67.6	64.7	63.0
580	59.6	65.0	62.1	59.1	740	62.0	68.3	65.4	62.9

тельном увеличении значений  $R$  от 440 до 740 нм. Наличие максимумов подтверждается измерениями  $R$  для нескольких сечений полярита и не может быть объяснено влиянием систематической ошибки, поскольку для других минералов платиновой группы, исследовавшихся в тех же условиях, такая совокупность максимумов нехарактерна. Интерпретация этих максимумов может быть проведена лишь на основе зонной теории

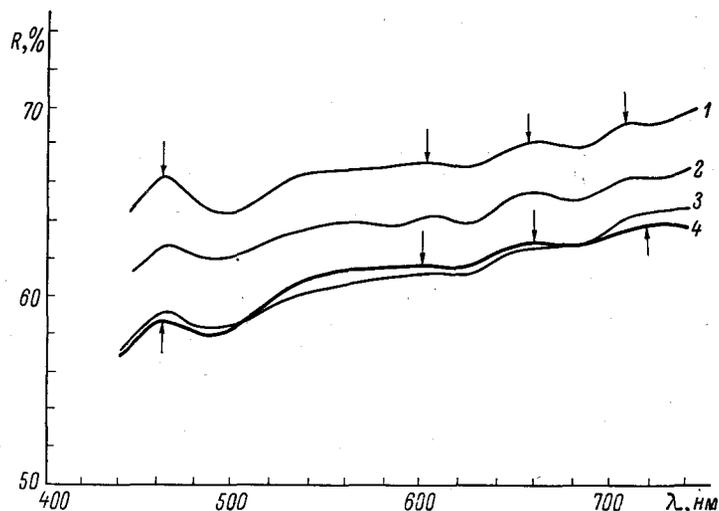


Рис. 3. Спектры отражения синтетического PdBi и полярита.  
1 —  $R_g$ , 2 —  $R_m$ , 3 —  $R_p$ —PdBi, 4 —  $R_{\max}$  полярита (обр. 55f).

после измерения  $R$  с более высокой точностью. Из-за ограниченного количества сечений полярита оптический знак его определить не удалось. Этому препятствовало и то обстоятельство, что, по данным фотометрических измерений, двуотражение полярита не превышает 0.5% абс. для разных сечений в видимой области света. Сопоставление кривых дисперсии  $R$  полярита и PdBi показывает, что структура спектра отражения PdBi аналогична структуре спектра полярита, хотя абсолютные значения  $R_g'$  полярита ниже и совпадают с  $R_p$  PdBi. Уменьшение  $R$  и  $\Delta R$  у полярита по сравнению с PdBi обусловлено, видимо, изоморфным вхождением свинца в полярит.

По измерениям  $R$  для разноориентированных сечений PdBi удалось установить, что PdBi оптически двуосный, положительный. Более де-

тальное изучение оптических свойств полярита и PdBi, в частности измерение  $R$  в УФ и ИК частях спектра, а также в иммерсии позволит уточнить влияние изоморфного замещения Pb → Bi на оптические свойства.

По сравнению с другими минералами платиновой группы полярит отличается значительно более низкой твердостью. Твердость минерала, измеренная на ПМТ-3 (нагрузка 50 Г, прибор тарирован по каменной соли), также характеризуется сравнительно низкими значениями (табл. 2), весьма близкими величине твердости синтетического PdBi.

Таблица 2

Твердость (в кг/мм<sup>2</sup>) полярита и синтетического PdBi

Твердость	Полярит			Синтетический PdBi
	обр. 554, рудник «Маяк»	обр. 101 (29), скв. КЗ-276	обр. 1304, рудник «Маяк», скв. К-60-бис	
$H_{\text{ср.}}$ . . . . .	217	180	219	197
$H_{\text{макс.}} - H_{\text{мин.}}$	232—205	199—168	232—205	210—177

Рентгенометрическое изучение полярита проводилось методом порошка, поскольку не удалось подыскать зерен, пригодных для монокристаллических исследований. Образцы минерала снимались в камерах РКД ( $D=57.3$  мм) на железном излучении. Все образцы дали одинаковые дебаграммы хорошего качества (табл. 3). Рассмотрение синтетических

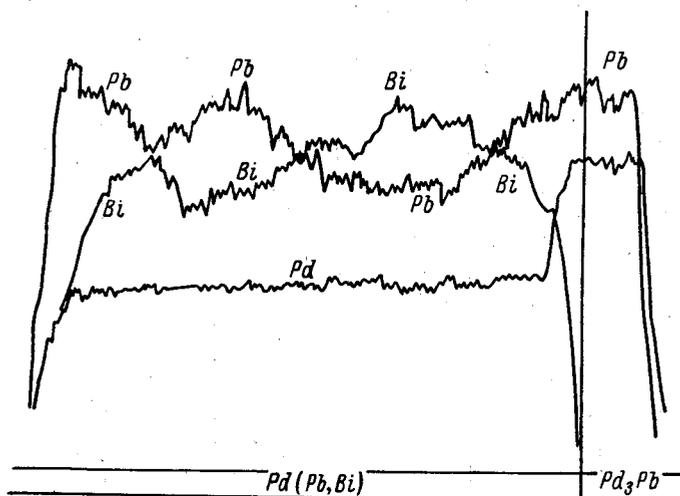


Рис. 4. Распределение Pd, Pb и Bi по профилю ( $I-I$  на рис. 1), проходящему через полярит Pd (Pb, Bi) и Pd<sub>3</sub>Pb.

соединений в системах Pd—Bi и Pd—Pb дало возможность сопоставить межплоскостные расстояния полярита и соединения PdBi, синтезированного С. Баром и М. Пикоком (Burr, Peacock, 1942) и нами. Из табл. 3 видно, что они полностью совпадают.

Сопоставление полярита с синтетическим PdBi намного облегчило задачу индентирования его дебаграммы, так как оказалось возможным использование параметров PdBi, определенных Д. Хейкером и Н. Журавлевым при структурном исследовании соединений системы Pd—Bi (Хейкер и др., 1953; Жданов, 1954; Журавлев, 1957). Эти авторы относят

Таблица 3

## Результаты рентгенометрического анализа полярита и синтетического РbVi

Полярит				Синтетический РbVi			
				Вигг, Реасокс, 1942		данные авторов	
I	$d_{\text{изм.}}$	$hkl$	$d_{\text{выч.}}$	I	$d_{\alpha}$	I	$d_{\alpha}$
2	3.33	210 *	2.32	3	3.36	2	3.35
10	2.65	004	2.67	10	2.65	9	2.67
3	2.50	104 *	2.50	2	2.50	1	2.51
1	2.38	300 *	2.39	0.5	2.37	1	2.39
5	2.25	331	2.26	4	2.25	4	2.27
9	2.16	124 *	2.17	8	2.16	10	2.18
2	1.783	{ 304 * 006	{ 1.782 1.782	0.5	1.786		
5	1.638	144 *	1.640	4	1.638	4	1.646
2	1.585	422	1.586	0.5	1.583		
1	1.472	414 *	1.470	1	1.478		
3	1.400	062	1.400	5	1.395	3	1.400
1	1.383	{ 217 * 502 *	{ 1.385 1.384				
2	1.326	155	1.326	3	1.329	2	1.334
2	1.300	118	1.299				
2	1.257	263	1.257	5	1.269	1	1.264
3	1.220	170	1.225	1	1.221	2	1.228
1	1.197	600	1.199	0.5	1.210	1	1.213
3	1.169	{ 602 271 *	{ 1.168 1.168	5	1.174	4	1.180
1	1.145	029	1.145				
1	1.127	{ 460 613 *	{ 1.128 1.127	0.5	1.131		
1	1.110	{ 166 * 516	{ 1.110 1.107				
1	1.082	{ 081 372	{ 1.082 1.080	1	1.084	1	1.086
1	1.040	{ 428 167 * 049	{ 1.041 1.040 1.041	2	1.039	1	1.038
1	1.030	{ 149 * 275 *	{ 1.031 1.029				
1	1.007	{ 643 084	{ 1.007 1.007	0.5	1.004	1	1.006
1	1.000	{ 283 249	{ 0.999 1.000				

Примечание. Дебаеграмма синтетического РbVi (Вигг, Реасокс, 1942) получена на Си-излучении. Линии с  $d_{\alpha} < 1.000$  в данной статье не приводятся.

\* См. объяснение в тексте.

PdBi к новому структурному типу с пространственной группой  $C_{2h}2_1$  и размерами элементарной ячейки:  $a_0=7.203$ ,  $b_0=8.707$  и  $c_0=10.662\text{Å}$ . Наше индексирование PdBi дало целый ряд индексов (в табл. 3 они отмечены звездочкой), запрещенных для пространственной группы  $C_{2h}2_1$  (т. е.  $h+k \neq 2n$ ). Расчет производился в несколько этапов до  $|\sin^2 \theta_{\text{вмч.}} - \sin^2 \theta_{\text{экс.}}| \leq 0.002$ . Окончательные значения параметров полярита:  $a_0=7.191$ ,  $b_0=8.693$  и  $c_0=10.681\text{Å}$ .

Химический состав полярита определялся на рентгеновском микроанализаторе MAP-1. Качественный анализ минерала показал присутствие в нем палладия, свинца и висмута и обнаружил значительное колебание относительного содержания свинца и висмута в разных точках при практически постоянном содержании палладия. На рис. 4 приведена диаграмма распределения свинца, висмута и палладия по профилю, проходящему по линии I—I (рис. 1). Выявляется интересная закономерность распределения свинца и висмута. В левой части профиля, на самом краю зерна полярита, высокому содержанию свинца соответствует низкое содержание висмута. По мере продвижения к центру зерна содержание свинца уменьшается, а висмута увеличивается, но общая концентрация этих элементов остается одинаковой. Затем содержание свинца вновь увеличивается и достигает максимальных значений, далее понижается до минимальных величин и, наконец, на краю шлифа, по границе с соединением  $\text{Pd}_3\text{Pb}$ , опять увеличивается. Для висмута наблюдается обратная картина. Такая же закономерность отмечается и в других профилях.

Учитывая полное сходство рентгенограмм PdBi и полярита, комплексность свинца и висмута можно объяснить замещением части атомов висмута в структуре полярита на свинец, что позволяет объединить свинец и висмут в формуле минерала. Следует отметить, что аналогичное явление было обнаружено Е. Штумпфлем (Stumpfl, 1961) при изучении состава минерала  $\text{Pt}(\text{Ir}, \text{Os})\text{As}_4$ . Им была установлена взаимозаменяемость в минерале иридия и осмия.

Таблица 4

Химический состав полярита

Элементы	Обр. 101 (29)													
	Обр. 551 (среднее по 16 точкам)			Обр. 554 (среднее по 10 точкам)			Обр. 101 (29)							
	1	2	3	1	2	3	1	2	3					
Pd	32.1	32.4	0.30 $\pm 0.02$	34.2	33.2	0.31 $\pm 0.02$	30.9	31.5	0.30 $\pm 0.02$	31.7	31.2	0.29 $\pm 0.02$	32.8	0.31
Pb	35.2	35.6	0.17 $\pm 0.01$	38.3	37.4	0.18 $\pm 0.01$	36.6	37.3	0.18 $\pm 0.01$	40.8	40.2	0.20 $\pm 0.01$	34.0	0.16
Bi	31.6	31.9	0.15 $\pm 0.01$	30.3	29.5	0.14 $\pm 0.01$	30.6	31.2	0.15 $\pm 0.01$	29.1	28.6	0.14 $\pm 0.01$	33.4	0.16
Сумма	98.9			102.8			98.1			101.6			100.2	

Примечание. a, b, c — точки по профилю I—I (рис. 1); 1 — содержание элементов в весовых процентах, 2 — в пересчете на 100%, 3 — атомные количества элементов.

Количественное определение состава минерала проводилось при рабочем напряжении 35 кв, размер зонда 3—5 мк. Были выбраны следующие аналитические линии:  $PdL_{\alpha}2n - 26^{\circ}$  (слюда),  $BiL_{\alpha}4n - 32^{\circ}30'$  (кварц),  $PbL_{\alpha}4n - 33^{\circ}30'$  (кварц). Контрольными эталонами служили металлические Pd, Bi и Pb, промежуточными — сплавы  $PdBi_2$  и  $PdTe_2$ . Выборка из результатов количественного анализа приведена в табл. 4.

Точность применяемой методики характеризуется ошибкой воспроизводимости  $V_{изм.} = \pm 3\%$ . Систематические ошибки вследствие неточности перевода измеренной интенсивности в определяемые концентрации (по формулам Филиберта — Philibert, 1964 — 5% для  $PdL_{\alpha}$  и +8% для  $BiL_{\alpha}$ ) исключены благодаря применению для пересчетов эталона  $PdBi_2$ . Доверительный интервал в определении атомных количеств составляет  $2V_{изм.} = \pm 6\%$ , т. е.  $2\sigma_{изм.} = \pm 0.03$  (для 0.50). Отклонение содержания Pd от среднего значения составляет 3—6%, т. е. лежит в пределах доверительного интервала методики. Содержание Pd можно считать практически постоянным.

Отклонение содержаний Pb и Bi от среднего значения в точках максимального и минимального содержания составляет 10—15%, т. е. лежит за пределами доверительного интервала.

$$V_{ист.}^2 = V_{\Sigma}^2 - V_{изм.}^2 = (10\%)^2 - (3\%)^2 = 91$$

$$V_{ист.} \approx \pm 9.5\%, \quad \sigma_{ист.} \approx \pm 0.10\%$$

Здесь  $V_{ист.}$  — истинное отклонение (в % отн.),  $V_{изм.}$  — ошибка измерения (в % отн.),  $V_{\Sigma}$  — суммарное отклонение (в % отн.).

Отклонения от соотношения 1 : 1 атомных количеств Pd и суммы Pb и Bi составляют около 5%, но лежат в пределах доверительного интервала, поэтому незначимы.

Данные анализа показывают, что состав полярита колеблется от  $Pd_{1.0}[Pb_{0.47}Bi_{0.60}]$  до  $Pd_{1.0}[Pb_{0.69}Bi_{0.48}]$ .

На рентгеновском микроанализаторе определялся также состав следующих минералов платиновой группы, находящихся в сростании с поляритом.

$Pd_3Pb - Pd - 59.8\%$ ,  $Pb - 40.1\%$ . Минерал образует кайму вокруг полярита (рис. 1). Белого цвета, изотропный. Отражательная способность ( $R$  в %): 440 нм — 58.8, 580 нм — 62.6, 740 нм — 67.4.  $H = 206$  кГ/мм<sup>2</sup>. По составу весьма близок к минералу  $Pd_3(PbAu)$  Л. Кабри и Р. Трейла (Cabri, Traill, 1966). С точки зрения минералогической номенклатуры, минерал  $Pd_3Pb$ , по-видимому, правильнее называть звягинцевитом, а описанный нами ранее минерал состава  $(PdPt)_3(Pb, Sn)$  (Генкин и др., 1966) — оловянистым или оловосодержащим звягинцевитом.

$Pd_6(Sn, Pb)_3Cu$  (рис. 2) — Pd — 57.6%, Sn — 26.0, Cu — 5.7, Pb — 9.4, Pt и Bi  $\leq 1\%$ . Розовый, анизотропный с характерными полисинтетическими двойниками. Отражательная способность ( $R$  в %): 440 нм — 46.5, 580 нм — 53.4, 740 нм — 64.5.  $H = 320 - 350$  кГ/мм<sup>2</sup>. По составу и свойствам весьма близок медистому станнопалладиниту из Норильского месторождения (Генкин, 1968). Один из наиболее широко распространенных платиновых минералов на руднике «Маяк».

Pt(Ni) (рис. 2) — Pt — 83.1%, Ni — 5.4%, Cu, Pd, Ag, Au приблизительно по 1—3%. Образует кайму вокруг станнопалладинита. Белый, изотропный. Отражательная способность ( $R$  в %): 440 нм — 61.5, 580 нм — 64.7, 740 нм — 70.5.  $H = 307 - 382$  кГ/мм<sup>2</sup>.

Как видим, в составе рассмотренных выше минералов в отличие от полярита свинец и висмут имеют лишь подчиненное значение. Следует отметить, что в литературе (Юшко-Захарова, Черняев, 1967) упоминается минерал состава  $Pd_3Pb_3Bi$ , но он отличается от полярита соотношением входящих в его состав металлов и своими физическими свойствами ( $R$ ,  $H$ ). Этот минерал еще недостаточно изучен.

О составе минералов, которые следует относить к поляриту, пока нет достоверных данных. Закономерное изменение твердости и отражательной способности с увеличением количества Рb в минерале и одинаковая рентгеновская характеристика изученных образцов и синтетического PdBi позволяют предположить существование ряда между PdBi и богатыми Рb разностями. Однако границы содержания Рb и Bi в полярите установить не удалось.

#### Литература

Генкин А. Д., И. В. Муравьева, Н. В. Тронева. (1966). Звягинцевит — природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова. Геол. рудн. месторожд., № 3.

Генкин А. Д. (1968). Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. Изд. «Наука».

Жданов Г. С. (1954). Атомное строение металлических соединений висмута. Тр. Инст. кристаллогр., вып. 10.

Журавлев Н. Н. (1957). Структура сверхпроводников. X. Термическое, микроскопическое и рентгенографическое исследование системы Bi—Pd. ЖЭТФ, т. 32, № 6.

Хейкер Д. М., Г. С. Жданов, Н. Н. Журавлев. (1953). Структура сверхпроводников. Рентгенографическое исследование структуры BiPd. ЖЭТФ, т. 25, № 5.

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

Burr S. V., M. A. Peacock. (1942). A preliminary study of the alloys of palladium and bismuth. Toronto Univ. Studies, v. 47.

Cabri L. J., R. J. Traill. (1966). New palladium minerals from Norilsk, Western Siberia. Canad. Miner., v. 8, p. 5.

Philibert J. (1964). L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique. Metaux, Corrosion. Industries, v. 39, №№ 465, 466, 469.

Stumffl E. F. (1961). Some new platinoid-rich minerals, identified with electron microanalyses, Miner. Mag., v. 32, № 234.