

Теллуриды и висмутотеллуриды палладия в сульфидных медно-никелевых рудах проявления Савабейское (Ненецкий автономный округ, Россия)

Р. И. Шайбеков¹, Б. А. Макеев¹, Н. Н. Кононкова², С. И. Исаенко¹, Е. М. Тропников¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

²ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 11.02.2021 г., принята к печати 12.04.2021 г.

Объект исследования. Сульфидное медно-никелевое рудопроявление Савабейское, находящееся в центральной части хенгурского (центральнопайхойского) габбродолеритового комплекса, в пределах Югорского полуострова, расположенного на крайнем северо-востоке европейской части России, в Архангельской области, между Баренцевым и Карским морями. **Материалы и методы.** В качестве материала использовались пробы сульфидных медно-никелевых руд с благороднометаллической минерализацией. Исследования теллуридов и висмутотеллуридов палладия производились с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии, дифракции отраженных электронов (EBSD), рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии (КР). **Результаты.** На основе комплекса методов впервые получены данные о присутствии в Пайхойско-Вайгачско-Южноновоземельском регионе теллуридов и висмутотеллуридов палладия – майченерита, меренскиита и unnamed минерала платиновой группы (МПП) ряда котульскит–меренскиит с идеализированной формулой $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$. На основе рентгеноструктурного анализа рассчитан параметр элементарной ячейки майченерита: $a = 6.638(2) \text{ \AA}$. По результатам рамановской спектроскопии теллуриды и висмутотеллуриды палладия были разделены на четыре группы: Sb-котульскит (не содержит раман-активных колебательных мод); unnamed МПП $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (полосы в диапазоне 95–103, 121–126 cm^{-1} , получены впервые); Sb-меренскиит (полоса 126–135 cm^{-1}); майченерит (полосы с максимумами 100 и 116 cm^{-1} , получены впервые). Методом EBSD получены линии Кикучи для майченерита и минерала ряда котульскит–меренскиит. **Выводы.** Исследование теллуридов и висмутотеллуридов палладия показало, что при их диагностике существует ряд проблем (широкие вариации составов, низкая твердость, маленькие размеры, тонкие сростки нескольких индивидов, наличие примесей и т. д.), влияющих на установление их минеральной формы и требующих комплексного подхода. Полученные методом комбинационного рассеяния света спектры майченерита и unnamed МПП могут служить в качестве эталонов для экспрессной идентификации их природных форм в отличие от EBSD, требующего более качественной пробоподготовки. Повышенные содержания сурьмы в рудных и минералах благородных металлов на рудопроявлении Савабейское отражают сурьмяную металлогеническую специфику, характерную для всей Уральско-Новоземельской провинции.

Ключевые слова: сульфидное медно-никелевое оруденение, Пай-Хой, габбродолериты, майченерит, котульскит, меренскиит, минерал ряда котульскит–меренскиит, рамановская спектроскопия, EBSD, рентгеноструктурный анализ

Источник финансирования

Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА-А17-117121270036-7) ИГ Коми НЦ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ и правительства Республики Коми в рамках научного проекта № 20-45-110006 p_a.

Palladium tellurides and bismuthtellurides in sulfide copper-nickel ores of the Savabeisky ore occurrence (Nenets Autonomous District, Russia)

Renat I. Shaybekov¹, Boris A. Makeev¹, Natal'ya N. Kononkova², Sergei I. Isaenko¹, Evgenii M. Tropnikov¹

Для цитирования: Шайбеков Р.И., Макеев Б.А., Кононкова Н.Н., Исаенко С.И., Тропников Е.М. (2021) Теллуриды и висмутотеллуриды палладия в сульфидных медно-никелевых рудах проявления Савабейское (Ненецкий автономный округ, Россия). *Литосфера*, 21(4), 574–594. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-4-574-594>

For citation: Shaiybekov R.I., Makeev B.A., Kononkova N.N., Isaenko S.I., Tropnikov E.M. (2021) Palladium tellurides and bismuthtellurides in sulfide copper-nickel ores of the Savabeisky ore occurrence (Nenets Autonomous District, Russia). *Lithosphere (Russia)*, 21(4), 574–594. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-4-574-594>

¹N.P. Yushkin Institute of Geology Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167982, Komi Republik, Russia,
e-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

²V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russia

Received 11.02.2021, accepted 12.04.2021

Research subject. The Savabeisky sulfide copper-nickel ore occurrence, located in the central part of the Khengur (Central Pay-Khoy) gabbro-dolerite complex of the Pay-Khoy, within the Yugorsky Peninsula, located in the Far North-East of the European part of Russia, in the Arkhangelsk region, between the Barents and Kara Seas. **Materials and methods.** Samples of copper-nickel ores with noble metal mineralization were studied. Palladium tellurides and bismuth tellurides were characterized using optical and scanning electron microscopy, electron backscatter diffraction (EBSD), X-ray structural analysis and Raman spectroscopy. **Results.** Bismuth tellurides in the Paykhoysko-Vaigach-Yuzhnonovozemelskiy region – michenerite, merenskyite and unidentified palladium telluride of the kotulskite–merenskyite series with crystal formula $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ – were found for the first time. The unit cell parameter of Pay-Khoy michenerite was calculated using X-ray diffraction analysis data: $a = 6.638(2) \text{ \AA}$. According to Raman spectroscopy, the palladium tellurides and bismuth tellurides of the Savabeisky ore occurrence were distinguished into 4 groups: Sb-kotulskite (does not contain Raman-active modes), unnamed PGM $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (bands in the range $95\text{--}103$, $121\text{--}126 \text{ cm}^{-1}$, obtained for the first time), Sb-merenskyite (band $126\text{--}135 \text{ cm}^{-1}$), michenerite (bands with maxima 100 and 116 cm^{-1} , obtained for the first time). The Kikuchi lines for michenerite and the mineral of the kotulskite–merenskyite series were obtained by the EBSD method. **Conclusions.** The diagnosis of palladium tellurides and bismuth tellurides is a rather complicated problem (wide variations in compositions, low hardness, small size, thin intergrowths of several individuals, the presence of impurities, etc.) affecting the determination of their mineral form and requiring an integrated approach. The Raman spectra of michenerite and unnamed PGM can be used as standards for the rapid identification of their natural forms, in contrast to EBSD, which requires improved sample preparation. The relatively high content of antimony in the ore minerals and noble metals minerals at the Savabeisky ore occurrence is the antimony metallogenic specificity characteristic of the entire Uralsko-Novozemelskiy province.

Keywords: copper-nickel ore occurrence, Pay-Khoy, gabbro-dolerites, michenerite, kotulskite, merenskyite, mineral of the kotulskite-merenskyite series, Raman spectroscopy, EBSD, X-ray crystallography

Funding information

The reported study was carried out according to R&D (SR No. AAAA-A17-117121270036-7) of IG Komi FRC SC UB RAS and partially funded by RFBR and the government of the Komi Republic according to the research project No. 20-45-110006 r_a

Acknowledgements

The authors are deeply grateful to S.V. Teplyakova, a researcher of the Meteoritics Laboratory of the GEOKHI RAS for help in preparing this article.

ВВЕДЕНИЕ

В 2009 г. в результате изучения образцов с сульфидной медно-никелевой минерализацией из канав № 17, 32 и 36 рудопоявления Савабейское выявлено большое количество и разнообразие минералов благородных металлов (Шайбеков, 2013). Последующие исследования позволили получить дополнительные данные по его химическому составу и провести диагностику методами рентгеновской микротомографии и рамановской спектроскопии. На основе этих данных удалось получить плотностные характеристики, объемные содержания и выделить две разновидности висмутотеллуридов палладия, которые фактически попадали в изоморфный ряд садбериит(PdSb)–соболевскит(PdBi)–котульскит($\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})_{2-x}$)–(фрудит(PdBi_2)) (Шайбеков, Журавлев, 2016; Шайбеков и др., 2017). К сожалению, этих данных оказалось недостаточно для установления точной минеральной принадлежности ввиду широких вариаций состава, что было обусловлено маленькими размерами зерен и требовало проведения дополнительных исследований.

В настоящей статье приводятся результаты исследования теллуридов и висмутотеллуридов палладия минералого-спектроскопическими методами, описываются сложности их диагностики и состава, приводятся рентгеноструктурные данные и спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования использовались пробы сульфидных медно-никелевых шширово-гнездово-прожилково-вкрапленных руд проявления Савабейское, находящегося в центральной части хенгурского (центральнопайхойского) габбродолеритового комплекса Пай-Хоя.

Проявление Савабейское открыто в 1976 г. при проведении поисковых работ на цветные металлы и впоследствии детально изучено горными работками и бурением (Юшкин и др., 2007; Зархидзе и др., 2017). По результатам этих исследований установлено, что в структурном отношении рудопоявление приурочено к северо-восточному флангу сложнодислоцированного интрузивно-

го тела, смятого вместе с вмещающими черными углисто-глинистыми сланцами хенгурской свиты (C_3-O_2hn) в мелкие изоклинальные складки, осложненные разнонаправленными разрывными нарушениями. Интрузивное тело представляет собой гравитационно-дифференцированную серию, характеризующуюся широким набором дифференциатов (полный разрез, сверху вниз): микродолериты; лейкократовые среднекристаллические такситовые долериты; меланократовые среднекристаллические оливинсодержащие габбро; меланократовые среднекристаллические габбро, габбродолериты, такситовые долериты; среднекристаллические кварцсодержащие порфиroidные долериты, крупно- и среднекристаллические кварцевые долериты; габбродолериты с линзами пегматоидных долеритов, долерит-пегматиты; среднекристаллические такситовые долериты; микродолериты (рис. 1). Породы в разной степени подверглись вторичным изменениям (эпидотизация, альбитизация, хлоритизация, амфиболитизация, окварцевание).

В рамках рудопроявления по структурно-морфологическим и минералогическим особенностям выделяются два типа руд.

1 тип (около 20%) – шлирово-вкрапленный кубанит-пентландит-халькопирит-пирротинный – состоит из пирротина – до 15%, халькопирита – до 5%, пентландита и кубанита – доли процента. В пределах рудопроявления минерализация концентрируется в зоне линзовидной формы мощностью 0.6–10.0 м, прослеженной по канавам на 170 м, с четко выраженной приуроченностью к меланократовым среднекристаллическим габбродолеритам с пойкилофитовой и гипидиоморфнозернистой структурой. Основная масса рудных минералов в форме рассеянной вкрапленности (до 5 мм) и шлиров (до 3 см) представлена пирротинном и халькопиритом. Шлиры можно разделить на два вида: крупные (до 3 см) халькопирит-пирротинные, где центральная часть представлена зернистым пирротинном, нередко замещающимся виоларитом, а краевая и, реже, нижняя часть – халькопиритом; и, по нашим наблюдениям, более мелкие (до 1 см) существенно халькопиритовые шлиры, которые представляют собой сростки халькопирита (замещается ковеллином) с кварцем. Изредка в халькопирите присутствуют идиоморфные включения сфалерита, а также овальные зерна пирротина. Последний вид является основным концентратором благородных металлов. Содержания цветных металлов в рудах данного типа, %: Cu – 0.01–0.31, Ni – 0.007–0.070, Co – 0.003–0.010. Бедная халькопирит-пирротинная минерализация вкрапленного типа была также отмечена в горизонте среднекристаллических порфиroidных кварцсодержащих габбродолеритов на противоположном крыле антиклинали в виде неправильной формы линзовидных зон. Содержания рудных компонентов в них составля-

ют, %: Cu – 0.10–0.04, Ni – 0.007–0.020, Co – 0.003–0.007 (Чулаевский и др., 1979; Юшкин и др., 2007; Зархидзе и др., 2017).

2 тип (до 10%) – гнездово-вкрапленный, прожилково-вкрапленный пирит-халькопирит-пирротинный, приуроченный к горизонту кварцевых крупнокристаллических долеритов и долерит-пегматитов. Минерализация в виде мелких вкрапленников равномерно рассеяна в габбродолеритах, нередко формирует гнезда до 8 мм и прожилки до 1 см. Основная масса рудных минералов представлена ксеноморфными выделениями пирротина (до 7 мм), неравномерно распределенными среди силикатов и нередко находящимися в сростках с халькопиритом и собственно халькопиритом (до 2 мм), который нередко замещает пирротин и содержит редкие включения сфалерита. Пирит (до 0.5 мм) в основном развит по периферии зерен пирротина и трещинам в нем, но иногда может образовывать мелкозернистые агрегаты. Содержание цветных металлов в данном типе следующие, %: Ni – 0.01–0.06, Co – 0.003–0.007, Cu – 0.01–0.23 (Чулаевский и др., 1979; Юшкин и др., 2007; Зархидзе и др., 2017).

Исследование наиболее богатых рудных зон, проведенное в рамках геологического доизучения территории (канавы № 17 и 36), позволило впервые выявить в них самородную медь в виде бурокрасных чешуек и дендритоподобных агрегатов. Кроме того, при относительно стабильном содержании цветных металлов (Cu – 0.21%, Ni – 0.032–0.054%) сумма Pt + Pd + Au варьирует от 0.076 до 0.360 г/т (Зархидзе и др., 2017).

По современным данным, возраст хенгурского (центральнопайхойского) габбродолеритового комплекса в целом оценивается как позднедевонский (Шайбеков, 2006; Шишкин и др., 2009).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования висмутотеллуридов палладия использовалось два метода: 1) из сульфидных медно-никелевых руд отбирались участки с максимальными концентрациями минералов меди, далее изготавливались полированные шайбы, которые в дальнейшем сначала изучались под рудным микроскопом, затем напылялись углеродом для последующих микрозондовых исследований; 2) для выделения непосредственно зерен теллуридов и висмутотеллуридов палладия пробы сульфидной медно-никелевой руды измельчались до размерности +0.25 ... +0.50 мм с последующим ситованием, затем пропускались через бромформ с выделением тяжелой фракции и дополнительно разделялись на магнитную и немагнитную части. После этого полученный концентрат немагнитной фракции доводился повторно и далее вручную под бинокулярным микроскопом помещался на двух-

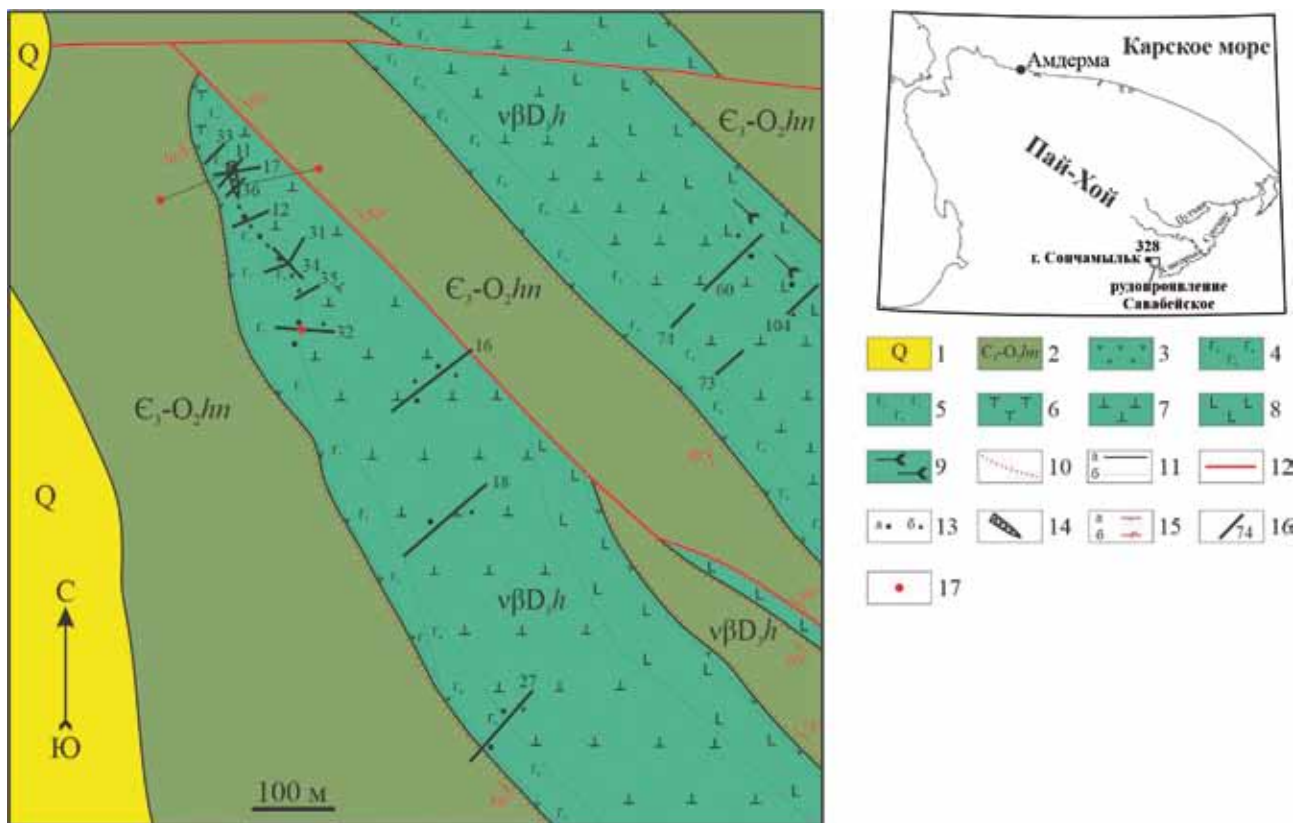


Рис. 1. Геологическая схема рудопоявления Савабейское (фрагмент геологической карты участка “Савабейский”) (Чулаевский и др., 1979).

1 – четвертичные отложения (Q) – суглинки бурые со щебнем и гравием; 2 – Хенгурская свита (E_3-O_2hn) – переслаивание углито-глинистых, кремнисто-углистых, кремнисто-углито-глинистых сланцев; 3–9 – хенгурский (центральнопайхойский) габбродолеритовый комплекс ($v\beta D_3h$): 3 – микродолериты, микрогаббро, 4 – среднекристаллические оливинсодержащие габбро, 5 – среднекристаллические меланократовые габбро, габбродолериты с элементами такситовой структуры, 6 – среднекристаллические лейкократовые долериты такситовой структуры, 7 – среднекристаллические кварцсодержащие долериты, 8 – крупно- и среднекристаллические кварцевые габбродолериты, долериты, 9 – пегматоидные кварцевые габбродолериты; 10 – контактово-метасоматические породы – роговики; 11 – границы: а – геологические, б – фациальных разностей; 12 – разрывные нарушения; 13 – халькопирит-пирротинная минерализация вкрапленного, прожилково-вкрапленного типа: а – пирротина, б – халькопирита; 14 – шлирово-вкрапленная минерализация кубанит-пентландит-халькопирит-пирротинного состава; 15 – элементы залегания: а – нормальное, б – опрокинутое; 16 – канавы и их номера; 17 – место отбора проб.

Fig. 1. Geological scheme of the Savabeyskoe ore occurrence (the geological map of the Savabeisky site, a fragment) (Chulaevsky et al., 1979).

1 – Quaternary deposits (Q) – Brown loam with crushed stone and gravel; 2 – Hengur suite (E_3-O_2hn) – the interbedding of carbonaceous-argillaceous, siliceous-carbonaceous, siliceous-carbonaceous-argillaceous shales; 3–9 – Hengur (Central Pay-Khoy) gabbrodolerite complex ($v\beta D_3h$): 3 – microdolerite, microgabbro, 4 – medium-crystalline olivine-bearing gabbro, 5 – medium-crystalline olivine-bearing gabbro, gabbrodolerites with elements of taxite structure, 6 – medium-crystalline leucocratic dolerites of taxite structure, 7 – medium-crystalline quartz-bearing dolerites, 8 – coarse-medium-crystalline quartz gabbrodolerites, dolerites, 9 – pegmatoid quartz gabbrodolerites; 10 – hornfelses; 11 – boundaries: а – geological, б – facies differences; 12 – disjunctive breaks; 13 – chalcopyrite-pyrrhotine mineralization of disseminated, vein-disseminated type: а – pyrrhotine, б – chalcopyrite; 14 – schlieren-disseminated mineralization of cubanite-pentlandite-chalcopyrite-pyrrhotine composition; 15 – elements of bedding: а – normal, б – overturned; 16 – ditches and their numbers; 17 – place of sampling.

сторонний проводящий углеродный скотч (аналитик Н.К. Хачатурян) с последующим напылением углеродом для электронно-микроскопических исследований.

Оптические свойства минералов изучались на универсальном микроскопе Nikon Eclipse

LV100ND. Изображения рудной минерализации получены на электронном микроскопе Tescan Vega3 LMH (SEM-изображения) в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) с ускоряющим напряжением 20 кВ, током пучка 15 нА. Анализ химического состава минералов производился

в режиме энергодисперсионного микроанализатора (EDS) с применением INCA X-MAX 50 mm фирмы Oxford Instruments с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па, временем экспозиции 500 000 импульсов (с учетом вычета фона), диаметром пучка 2 мкм. При проведении количественных анализов использованы следующие рентгеновские спектральные линии и стандартные образцы: PtL α (Pt), PdL α (Pd), AgL α (Ag), TeL α (PbTe), SbL α (Sb), ZnL α (Zn), AsL α (InAs), SeL α (Se), AuM α (Au), PbM α (PbTe), BiM α (Bi), CuK α (Cu), NiK α (Ni), FeK α , SK α (FeS $_2$), HgK α (HgTe), CaK α (волластонит), SiK α , OK α (SiO $_2$), AlK α (Al $_2$ O $_3$). Нижние пределы обнаружения для висмутотеллуридов палладия, мас. %: Pd – 0.28, Te – 0.30, Sb – 0.27, Bi – 0.32, Fe, Ni – 0.09. Определение химического состава минерала и наиболее крупных включений в сульфиде осуществлялось на рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca SX 100 на базе ГЕОХИ РАН (Москва), при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 30 нА, диаметр зонда 1 мкм, с использованием PАР-коррекции (Практическая..., 1978). Нижняя граница определяемых концентраций для всех элементов – 0.02 мас. %. При проведении количественного анализа применялись следующие рентгеновские аналитические линии и эталоны: Pt (Pt), Pd (Pd), Au (Au), Ag (Ag), Bi (Bi), Se (Se) – чистые металлы, Ag, Te (Ag $_2$ Te), Sb (InSb), Fe, Cu (CuFeS), Ni (NiS), Pb (PbS).

Твердость определялась с помощью микротвердометра ПМТ-3 согласно методике С.И. Лебедевой (1963) с нагрузкой 5 г.

Регистрация КР-спектров проводилась на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) на базе ЦКП “Геонаука” при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: решетка монохроматора 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции 1–10 с, количество циклов накопления сигнала 10, мощность возбуждающего излучения Ar $^{+}$ -лазера (λ = 514.5 нм) – 12.0 и 1.2 мВт, для He–Ne-лазера (λ = 632.8 нм) – 2.0 и 0.2 мВт. В полученных спектрах изученных образцов с помощью стандартной программы обработки спектров LabSpec 5.39 определены положения максимумов полос с помощью свертки функций Гаусса – Лоренца (функции псевдо-Фойгта).

Рентгеноструктурный фотометрический анализ майченерита проводился в рентгеновской камере Дебая – Шеррера (РКД) с диаметром 57.3 мм на базе аппарата рентгеновского острофокусного (АРОС) с рентгеновской трубкой, обладающей железным анодом. Фильтрация излучения не проводилась, образец снимался без растирания в порошок.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералого-геохимические особенности.

В результате изучения медно-никелевых руд проявления Савабейское было проанализировано 61 микровключение теллуридов и висмутотеллуридов палладия, локализующихся преимущественно в халькопирите и ковеллине, реже на границе халькопирита со сфалеритом и силикатами, в кварце и непосредственно в силикатах. Микровключения характеризуются изометричной или удлинненно-вытянутой формой, нередко отмечаются кристаллографические очертания. Цвет включений стальнo-серый, серовато-белый до кремово-белого. Определение степени анизотропности показало, что они представлены как изотропными, так и анизотропными разностями. Полученные данные по химическому составу микровключений отражают их широкие вариации, но позволяют выделить лишь близкий по стехиометрическим показателям минерал майченерит (табл. 1). Анализ халькопирита, в котором находятся микровключения теллуридов и висмутотеллуридов палладия, показал присутствие в нем примесей Bi, Pb, Te, Sb (доли процента) и полное отсутствие никеля, золота и селена (см. табл. 1).

Химический состав включений, близких к майченериту, наиболее устойчивый и имеет следующие вариации элементов (n = 18): Pd – 24.09–26.50 (25.42) – здесь и далее в скобках указано среднее значение, Sb – 2.27–5.04 (4.39), Te – 29.12–33.33 (32.20), Bi – 35.15–38.86 (37.19), Ag – 0.00–0.74 (см. табл. 1). Отношения Te/Bi и Pd/(Te + Bi) составляют 0.75–0.90 (0.87) и 0.35–0.39 (0.37) соответственно. Минерал изотропный, размеры микровключений варьируют от 2 до 18 мкм. Нередко майченерит находится в сростках со сперилитом, который, в свою очередь, содержит примеси сурьмы и теллура. Эмпирическая формула майченерита рудопоявления Савабейское может быть представлена в следующем виде (Pd $_{0.99-1.05}$ Ag $_{0.00-0.03}$)(Bi $_{0.74-0.85}$ Sb $_{0.12-0.16}$)Te $_{1.04-1.10}$, ср. Pd $_{0.01}$ (Bi $_{0.76}$ Sb $_{0.15}$) $_{0.91}$ Te $_{1.08}$.

Идентифицировать минеральную форму остальных 42 теллуридов и висмутотеллуридов палладия по химическому составу ввиду широких вариаций содержаний и несоответствия ни одному известному минералу данным методом не представляется возможным.

Отражение химического состава теллуридов и висмутотеллуридов палладия на схеме смесимости твердых растворов системы Pd–Bi–Te показало, что 17 включений (6, 10, 17, 24, 27–31, 33–35, 40, 42, 53–55) оказались в области, близкой к минералу майченерит (рис. 2). Остальные 43 включения имеют широкий разброс от области смесимости меренскиита + котульскита, котульскита + майченерита до котульскита.

Таблица 1. Химический состав теллуридов, висмутотеллуридов палладия, мас. %
 Table 1. Chemical composition of tellurides, palladium bismuth tellurides, wt %

| № п.п. | Изм. прибор | Элемент | | | | | Размер, мкм | Ассоциации | Примечание | Te/Bi | Pd/(Te + Bi) |
|--------|---------------------|---------|-------|-------|-------|------|-------------|------------|---|-------|--------------|
| | | Pd | Sb | Te | Bi | Ag | | | | | |
| 1 | Tescan Vega 3 | 32.83 | 7.71 | 41.28 | 17.67 | Н.о. | 4 | Ccp, Cv | Меренскийт. Pd _{1,18} (Te _{1,23} Bi _{0,33} Sb _{0,24}) _{1,82} | 2.34 | 0.56 |
| 2 | LMH (EDS) | 39.57 | 17.26 | 23.50 | 20.62 | Н.о. | 3 | Ccp | Котульскийт. Pd _{0,94} (Te _{0,46} Sb _{0,35} Bi _{0,25}) _{1,06} | 1.14 | 0.90 |
| 3 | | 36.89 | 14.34 | 30.85 | 17.88 | Н.о. | 2.4 | Ccp | Неназв. МПГ? Pd _{2,19} (Te _{1,33} Sb _{0,74} Bi _{0,54}) _{2,81} | 1.73 | 0.76 |
| 4 | | 31.72 | 8.98 | 47.91 | 9.79 | 1.21 | 2 | Ccp, Cv | Меренскийт. Pd _{1,12} (Te _{1,42} Sb _{0,28} Bi _{0,18}) _{1,88} | 4.89 | 0.55 |
| 5 | | 37.69 | 13.49 | 29.38 | 17.24 | 1.21 | 2.5 | Ccp | Котульскийт. Pd _{0,91} (Te _{0,59} Sb _{0,29} Bi _{0,21}) _{1,09} | 1.70 | 0.81 |
| 6 | | 24.71 | 4.51 | 31.46 | 38.49 | Н.о. | 10 | Ccp | Майченерит. Pd _{0,99} (Bi _{0,79} Sb _{0,16}) _{0,95} Te _{1,06} | 0.82 | 0.35 |
| 7 | | 36.69 | 14.44 | 31.85 | 17.49 | Н.о. | 1.4 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ? Pd _{2,17} (Te _{1,56} Sb _{0,74} Bi _{0,52}) _{2,83} | 1.82 | 0.74 |
| 8 | | 35.91 | 14.07 | 32.03 | 18.01 | Н.о. | 6.4 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2,14} (Te _{1,59} Sb _{0,73} Bi _{0,55}) _{2,86} | 1.78 | 0.72 |
| 9 | | 35.31 | 16.16 | 32.72 | 16.67 | Н.о. | 1.5 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2,08} (Te _{1,60} Sb _{0,83} Bi _{0,50}) _{2,92} | 1.96 | 0.71 |
| 10 | | 26.03 | 4.73 | 32.39 | 36.93 | Н.о. | 6.8 | Ccp, Cv | Майченерит. Pd _{1,03} (Bi _{0,74} Sb _{0,16}) _{0,90} Te _{1,07} | 0.88 | 0.38 |
| | Cameca SX 100 (WDS) | 26.50 | 4.55 | 31.36 | 37.04 | Н.о. | | | Майченерит. Pd _{1,05} (Bi _{0,75} Sb _{0,16}) _{0,91} Te _{1,04} | 0.85 | 0.39 |
| 11 | Tescan Vega 3 | 36.69 | 15.36 | 31.10 | 17.77 | Н.о. | 2 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2,17} (Te _{1,52} Sb _{0,79} Bi _{0,53}) _{2,83} | 1.75 | 0.75 |
| 12 | LMH (EDS) | 36.08 | 14.97 | 33.70 | 14.70 | Н.о. | 2 | Ccp, Tm | Неназв. МПГ Pd _{2,12} (Te _{1,66} Sb _{0,77} Bi _{0,44}) _{2,88} | 2.29 | 0.75 |
| 13 | | 34.73 | 16.32 | 33.72 | 15.71 | Н.о. | 1.7 | Ccp, Tm | Неназв. МПГ Pd _{2,05} (Te _{1,65} Sb _{0,84} Bi _{0,47}) _{2,95} | 2.15 | 0.70 |
| 14 | | 39.78 | 14.09 | 28.75 | 16.70 | Н.о. | 4 | Ccp, Tm | Котульскийт. Pd _{0,94} (Te _{0,57} Sb _{0,29} Bi _{0,20}) _{1,06} | 1.72 | 0.88 |
| 15 | | 37.62 | 14.42 | 31.01 | 16.95 | Н.о. | 2 | Ccp, Cv | Котульскийт. Pd _{0,89} (Te _{0,61} Sb _{0,30} Bi _{0,20}) _{1,11} | 1.83 | 0.78 |
| | Cameca SX 100 (WDS) | 33.22 | 10.05 | 33.33 | 18.26 | Н.о. | | | Котульскийт. Pt – 0.09, Ni – 0.30, Fe – 3.06, S – 1.88, Au – 0.06, Cu – 3.13, Pb – 0.03, Se – 0.03 (Pd _{0,64} Fe _{0,12} Cu _{0,11} Ag _{0,05} Ni _{0,01} Au _{0,001} Pt _{0,001} Pb _{0,0003}) _{0,94} (Te _{0,57} Bi _{0,19} Sb _{0,18} Se _{0,001}) _{1,06} | 1.83 | 0.64 |
| 16 | Tescan Vega 3 | 36.51 | 14.93 | 31.36 | 16.65 | Н.о. | 2.5 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2,16} (Te _{1,56} Sb _{0,78} Bi _{0,50}) _{2,84} | 1.88 | 0.76 |
| 17 | LMH (EDS) | 25.76 | 5.04 | 32.40 | 36.83 | Н.о. | 17 | Ccp | Майченерит. Pd _{1,02} (Bi _{0,74} Sb _{0,16}) _{0,90} Te _{1,07} | 0.88 | 0.37 |
| 18 | | 38.74 | 4.15 | 31.49 | 25.49 | Н.о. | 2 | Ccp, Cv | Котульскийт. Pd _{0,95} (Te _{0,64} Bi _{0,35} Sb _{0,09}) _{1,05} | 1.24 | 0.68 |
| 19 | | 37.51 | 15.9 | 24.55 | 21.69 | Н.о. | 8.6 | Ccp, Cv | Меренскийт. Pd _{1,36} (Te _{0,74} Sb _{0,50} Bi _{0,40}) _{1,64} | 1.13 | 0.81 |
| | Cameca SX 100 (WDS) | 36.32 | 12.56 | 31.36 | 18.36 | Н.о. | | | Меренскийт. Pd _{1,32} (Te _{0,93} Sb _{0,40} Bi _{0,34}) _{1,68} | 1.71 | 0.73 |
| 20 | Tescan Vega 3 | 38.69 | 15.25 | 29.09 | 16.83 | Н.о. | 2.5 | Ccp, Tm | Неназв. МПГ? Pd _{2,28} (Te _{1,43} Sb _{0,79} Bi _{0,51}) _{2,72} | 1.73 | 0.84 |
| 21 | LMH (EDS) | 38.87 | 13.90 | 29.50 | 16.61 | Н.о. | 2 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2,31} (Te _{1,46} Sb _{0,72} Bi _{0,50}) _{2,69} | 1.78 | 0.84 |
| 22 | | 37.17 | 16.77 | 29.89 | 15.98 | Н.о. | 1.5 | Ccp | Ni – 0.40. Неназв. МПГ (Pd _{2,17} Ni _{0,04}) _{2,21} (Te _{1,46} Sb _{0,86} Bi _{0,48}) _{2,79} | 1.87 | 0.81 |
| 23 | | 33.86 | 12.81 | 36.20 | 16.43 | 1.07 | 2 | Ccp, Cv | Котульскийт. Pd _{1,21} (Te _{1,09} Sb _{0,40} Bi _{0,30}) _{1,79} | 2.20 | 0.64 |
| 24 | | 25.99 | 4.45 | 32.50 | 37.18 | Н.о. | 9.6 | Ccp | Майченерит. Pd _{1,03} (Bi _{0,75} Sb _{0,16}) _{0,91} Te _{1,07} | 0.87 | 0.37 |
| | Cameca SX 100 (WDS) | 25.69 | 4.18 | 32.67 | 36.18 | Н.о. | | | Майченерит. Pd _{1,02} (Bi _{0,74} Sb _{0,15}) _{0,89} Te _{1,09} | 0.90 | 0.37 |
| 25 | Tescan Vega 3 | 34.68 | 14.97 | 32.58 | 18.27 | Н.о. | 1.8 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2,06} (Te _{1,61} Sb _{0,78} Bi _{0,55}) _{2,94} | 1.78 | 0.68 |
| 26 | LMH (EDS) | 32.62 | 13.23 | 36.14 | 16.87 | 0.95 | 1.5 | Ccp, Cv | Котульскийт. Pd _{1,18} (Te _{1,09} Sb _{0,42} Bi _{0,31}) _{1,82} | 2.14 | 0.62 |

Таблица 1. Продолжение
Table 1. Continuation

| № п.п. | Изм. прибор | Элемент | | | | Σ | Размер, мкм | Ассоциации | Примечание | Te/Bi | Pd/(Te + Bi) |
|--------|-------------------------|---------|-------|-------|-------|------|-------------|------------|--|-------|--------------|
| | | Pd | Sb | Te | Bi | Ag | | | | | |
| 27 | Cameca SX 100 (WDS) | 26.04 | 4.19 | 32.48 | 36.9 | H.o. | 4 | Ccp | Майченерит. Pd _{1.03} (Bi _{0.75} Sb _{0.15}) _{0.90} Te _{1.08} | 0.88 | 0.38 |
| 28 | Tescan Vega 3 LMH (EDS) | 25.57 | 4.53 | 32.86 | 36.93 | H.o. | 10.6 | Ccp | Майченерит. Pd _{1.01} (Bi _{0.75} Sb _{0.16}) _{0.91} Te _{1.09} | 0.89 | 0.37 |
| 29 | Cameca SX 100 (WDS) | 24.09 | 3.27 | 29.12 | 38.86 | H.o. | 2 | Ccp | Майченерит. Pd _{0.99} (Bi _{0.85} Sb _{0.12}) _{0.97} Te _{1.04} | 0.75 | 0.35 |
| 30 | Cameca SX 100 (WDS) | 26.11 | 4.62 | 32.05 | 36.87 | H.o. | 4 | Ccp | Майченерит. Pd _{1.03} (Bi _{0.75} Sb _{0.16}) _{0.91} Te _{1.06} | 0.87 | 0.38 |
| 31 | Tescan Vega 3 LMH (EDS) | 25.12 | 4.21 | 32.25 | 38.12 | 0.47 | 4.6 | Ccp, Cv | Майченерит. (Pd _{1.00} Ag _{0.02}) _{1.02} (Bi _{0.77} Sb _{0.15}) _{0.92} Te _{1.07} | 0.85 | 0.36 |
| 32 | | 34.38 | 14.19 | 32.77 | 18.13 | H.o. | 5.6 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.06} (Te _{1.64} Sb _{0.74} Bi _{0.55}) _{2.94} | 1.81 | 0.68 |
| 33 | | 25.68 | 4.48 | 32.68 | 37.00 | H.o. | 11 | Ccp | Майченерит. Pd _{1.02} (Bi _{0.75} Sb _{0.16}) _{0.91} Te _{1.08} | 0.88 | 0.37 |
| 34 | | 25.64 | 4.33 | 32.70 | 37.11 | H.o. | 9.3 | Ccp | Майченерит. Pd _{1.02} (Bi _{0.75} Sb _{0.15}) _{1.90} Te _{1.08} | 0.88 | 0.37 |
| 35 | | 24.13 | 4.54 | 30.79 | 35.15 | 0.74 | 2 | Ccp | Майченерит. (Pd _{1.00} Ag _{0.03}) _{1.03} (Bi _{0.77} Sb _{0.16}) _{0.93} Te _{1.06} | 0.88 | 0.37 |
| 36 | | 36.09 | 14.51 | 32.02 | 17.49 | H.o. | 1.6 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2.14} (Te _{1.58} Sb _{0.75} Bi _{0.53}) _{2.86} | 1.83 | 0.73 |
| 37 | | 34.61 | 14.18 | 34.50 | 16.94 | H.o. | 3.1 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.05} (Te _{1.70} Sb _{0.73} Bi _{0.51}) _{2.95} | 2.04 | 0.67 |
| 38 | | 36.72 | 14.72 | 30.37 | 17.81 | H.o. | 2.5 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.19} (Te _{1.51} Sb _{0.77} Bi _{0.54}) _{2.81} | 1.71 | 0.76 |
| 39 | | 34.71 | 15.03 | 31.50 | 18.08 | H.o. | 4.2 | Ccp, Sph | Неназв. МПГ Pd _{2.08} (Te _{1.58} Sb _{0.79} Bi _{0.55}) _{2.92} | 1.74 | 0.70 |
| 40 | | 25.61 | 10.62 | 34.66 | 27.98 | 0.79 | 10.7 | Ccp, Cv | Меренский. (Pd _{0.97} Ag _{0.03}) _{1.00} (Te _{1.10} Bi _{0.54} Sb _{0.35}) _{2.00} | 1.24 | 0.41 |
| 41 | | 37.26 | 16.57 | 25.15 | 19.41 | 0.65 | 9 | Ccp, Cv | Меренский. (Pd _{1.34} Ag _{0.02}) _{1.36} (Te _{0.76} Sb _{0.52} Bi _{0.36}) _{1.63} | 1.30 | 0.84 |
| 42 | | 25.44 | 4.42 | 32.52 | 37.34 | H.o. | 13.8 | Ccp | Майченерит. Pd _{1.01} (Bi _{0.76} Sb _{0.15}) _{0.91} Te _{1.08} | 0.87 | 0.36 |
| 43 | | 33.78 | 15.08 | 33.65 | 17.23 | H.o. | 10.8 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2.02} (Te _{1.67} Sb _{0.79} Bi _{0.52}) _{2.98} | 1.95 | 0.66 |
| 44 | | 32.05 | 10.44 | 46.62 | 10.34 | H.o. | 1.9 | Ccp, Cv | Ni – 0.72. Меренский? Pd _{1.13} (Te _{1.37} Sb _{0.32} Bi _{0.19}) _{1.87} | 4.51 | 0.56 |
| 45 | | 36.22 | 14.20 | 30.86 | 18.29 | H.o. | 2 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.16} (Te _{1.54} Sb _{0.74} Bi _{0.56}) _{2.84} | 1.69 | 0.74 |
| 46 | | 40.13 | 13.49 | 29.31 | 18.13 | H.o. | 2.5 | Ccp, Cv | Котульский. Pd _{0.94} (Te _{0.57} Sb _{0.28} Bi _{0.22}) _{1.06} | 1.62 | 0.85 |
| 47 | | 35.16 | 17.24 | 28.67 | 17.52 | 1.58 | 2.7 | Ccp, Cv | Меренский. (Pd _{1.25} Ag _{0.06}) _{1.31} (Te _{0.85} Bi _{0.53} Sb _{0.32}) _{1.70} | 1.64 | 0.76 |
| 48 | | 35.87 | 14.14 | 33.02 | 15.86 | H.o. | 3.5 | Ccp | Меренский. Pd _{1.28} (Te _{0.99} Sb _{0.44} Bi _{0.29}) _{1.72} | 2.08 | 0.73 |
| 49 | | 34.73 | 14.83 | 32.33 | 18.00 | H.o. | 2.6 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2.07} (Te _{1.61} Sb _{0.77} Bi _{0.55}) _{2.93} | 1.80 | 0.69 |
| 50 | | 39.49 | 17.75 | 20.39 | 21.17 | H.o. | 2.5 | Ccp | Котульский. Pd _{0.94} (Te _{0.57} Sb _{0.28} Bi _{0.22}) _{1.06} | 0.96 | 0.95 |
| 51 | | 34.95 | 14.35 | 33.67 | 16.98 | H.o. | 3.3 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2.07} (Te _{1.67} Sb _{0.74} Bi _{0.51}) _{2.93} | 1.98 | 0.69 |
| 52 | | 35.57 | 15.51 | 31.93 | 17.17 | H.o. | 2.6 | Ccp | Неназв. МПГ Pd _{2.10} (Te _{1.58} Sb _{0.80} Bi _{0.52}) _{2.90} | 1.86 | 0.72 |
| 53 | | 24.81 | 4.54 | 33.13 | 37.28 | H.o. | 18 | Ccp | Майченерит. Pd _{0.99} (Bi _{0.76} Sb _{0.16}) _{0.92} Te _{1.10} | 0.89 | 0.35 |
| 54 | | 24.82 | 4.74 | 32.83 | 37.42 | H.o. | 6.8 | Ccp | Майченерит. Pd _{0.99} (Bi _{0.76} Sb _{0.16}) _{0.92} Te _{1.09} | 0.88 | 0.35 |
| 55 | | 25.45 | 3.72 | 33.33 | 37.80 | H.o. | 11.5 | Ccp | Майченерит Pd _{1.01} (Bi _{0.76} Sb _{0.13}) _{0.89} Te _{1.10} | 0.88 | 0.36 |
| 56 | | 34.04 | 14.41 | 32.97 | 18.47 | H.o. | 12.2 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.04} (Te _{1.65} Sb _{0.75} Bi _{0.56}) _{2.96} | 1.78 | 0.66 |
| 57 | | 35.47 | 15.17 | 32.37 | 17.68 | H.o. | 15.2 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.09} (Te _{1.59} Sb _{0.78} Bi _{0.53}) _{2.91} | 1.83 | 0.71 |
| 58 | | 34.04 | 14.94 | 33.27 | 16.95 | H.o. | 5 | Ccp, Cv | Неназв. МПГ Pd _{2.04} (Te _{1.66} Sb _{0.78} Bi _{0.52}) _{2.96} | 1.96 | 0.68 |

Таблица 1. Окончание
 Table 1. Ending

| № п.п. | Изм. прибор | Элемент | | | | | Σ | Размер, мкм | Ассоциации | Примечание | Te/Bi | Pd/(Te + Bi) |
|--------|-------------------------|---------|-------|-------|-------|------|--------|-------------|-----------------|---|-------|--------------|
| | | Pd | Sb | Te | Bi | Ag | | | | | | |
| 59 | Tescan Vega 3 LMH (EDS) | 36.88 | 13.90 | 30.18 | 19.58 | Н.о. | 100.54 | 2.5 | <i>Ccp, Sph</i> | Неназв. МПГ Pd _{2,19} (Te _{1,50} Sb _{0,72} Bi _{0,59}) _{2,81} | 1.54 | 0.74 |
| 60 | | 37.31 | 14.89 | 30.57 | 16.17 | 0.69 | 99.63 | 4.7 | <i>Ccp, Cv</i> | Неназв. МПГ Pd _{2,24} (Te _{1,50} Sb _{0,77} Bi _{0,49}) _{2,76} | 1.89 | 0.80 |
| Зерно | Tescan Vega 3 LMH (EDS) | 24.68 | 3.94 | 32.76 | 37.75 | Н.о. | 99.12 | 60 | <i>Ccp</i> | Майченерит. Pd _{0,99} (Bi _{0,77} Sb _{0,14}) _{0,91} Te _{1,10} | 0.87 | 0.35 |
| | Cameca SX 100 (WDS) | 20.39 | 2.30 | 28.91 | 48.63 | Н.о. | 100.95 | | | Ni – 0.20, Fe – 0.21, S – 0.18, Pb – 0.11, Se – 0.02. Майченерит. (Pd _{0,84} Fe _{0,017} Ni _{0,015} Pb _{0,002}) _{0,875} (Bi _{1,022} Sb _{0,083} Se _{0,025}) _{1,131} Te _{0,995} | 0.59 | 0.26 |

Примечание. Н.о. – не обнаружено. *Ccp* – халькопирит, *Cv* – ковеллин, *Ttn* – титанит, *Sph* – сфалерит. Названия минералов в таблице основаны на интерпретации результатов комплекса методов, отраженных в статье, достоверно по химическому составу диагностируется лишь майченерит. Знаком вопроса рядом с названием отмечены включения, которые не подтверждены иными методами.

Note. Н.о. – not detected. *Ccp* – chalcopyrite, *Cv* – covellite, *Ttn* – titanite, *Sph* – sphalerite. The names of the minerals in the table are based on the interpretation of the results of the complex of methods reflected in the article; only maychenerite is reliably diagnosed by its chemical composition. Inclusions that have not been confirmed by other methods are marked with a question mark next to the name.

Минералогическим методом, согласно описанной в подразделе “Методика исследований” схеме, из концентрата немагнитной фракции, полученного из медно-никелевых руд, удалось выделить одно зерно висмутотеллурида палладия с индукционными гранями, размером около 60 мкм (рис. 3а). Исследование зерна под оптическим микроскопом показало, что он изотропный и имеет стально-серый цвет с металлическим блеском (см. рис. 3а, б). Химический состав минерала, полученный с помощью энергодисперсионного микроанализатора на приборе Tescan Vega3 LMH, показал содержания элементов, близкие к таковым минерала майченерит, а использование волнового микроанализатора (см. табл. 1) позволило установить примеси Ni, Fe, S, Pb, Se, в единичном случае был отмечен кислород, в двух случаях зафиксирована примесь Au в количествах 0.16 и 0.58 мас. %. Элементное картирование показало неравномерное распределение элементов в последовательности Fe > Sb > Pd > Bi > Te (рис. 3в). Нанесение анализов химического состава зерна майченерита на схему полей смесимости твердых растворов тройной системы Pd–Bi–Te подтвердило, что состав, полученный с использованием энергодисперсионного микроанализатора, попадает в поле, близкое к майченериту, тогда как данные, полученные на волновом микроанализаторе, ввиду более низкого содержания палладия и значительных – висмута, смещаются в область смесимости фрудита, майченерита и цумоита (см. рис. 2). Методом рамановской спектроскопии для минерала впервые получены КР-спектры ($n = 4$) с интенсивными широкими полосами на 100 и 116 см⁻¹ (рис. 3г).

Исследование зерна майченерита с использованием рентгеноструктурного фотометрического анализа, несмотря на маленькие размеры, позволило зафиксировать на дебаеграмме две сильные штриховые линии и восемь слабых, которые (Шаскольская, 1984) могут указывать на его монокристалличность. Согласно полученным данным, параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов, составил $a = 6.638$ (2) Å, что соответствует кубической сингонии (табл. 2). Сходные параметры элементарной ячейки были отмечены для анизотропного зерна майченерита из шахты Виктория месторождения Садбери (Канада): $a = 6.629$ (1) Å (Cabri, Laflamme, 1976), тогда как для изотропных зерен из шахты Фруд-Майн месторождения Садбери (Канада) $a = 6.65$ Å (Michener, 1940) и $a = 6.68$ Å (Hawley, Berry, 1958), для сурьмянистых разностей из Садбери $a = 6.646$ (5) Å (Cabri et al., 1973), из концентратов никелевого рудника Коппер Клифф месторождения Садбери $a = 6.642$ (1) Å (Childs, Hall, 1973), для платиновой разновидности из Мончегорского месторождения $a = 6.654$ (2) Å (Генкин, Королев, 1961; Генкин и др., 1963), из рудного тела Левак Вест $a = 6.646$ Å

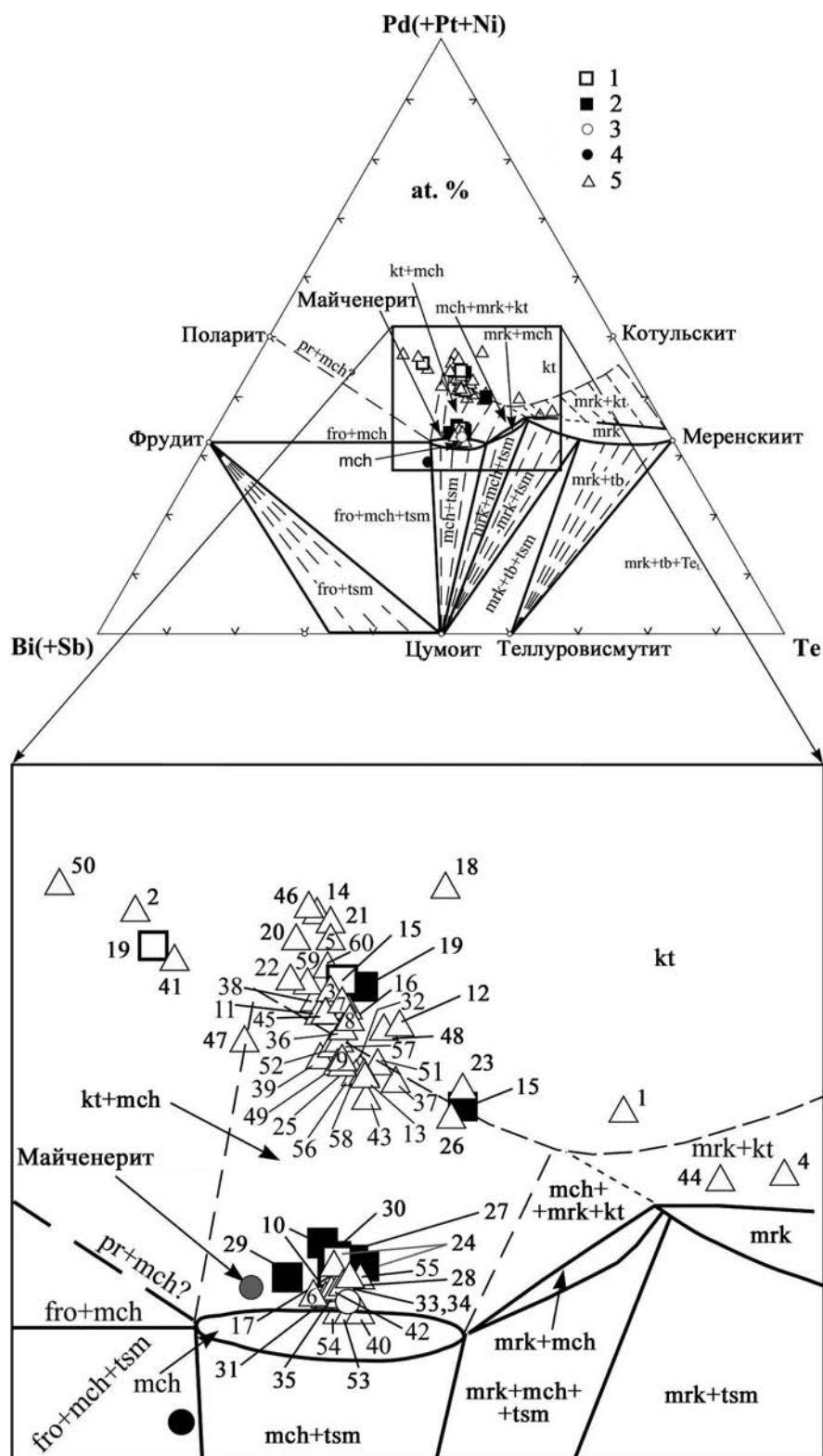


Рис. 2. Схема полей смесимости твердых растворов системы Pd–Bi–Te при температуре до 489°C.

Включения теллуридов и висмутотеллуридов палладия: 1 – EDS, 2 – WDS; 3–5 – отдельное зерно: 3 – EDS, 4 – WDS, 5 – EDS включений. Сплошными линиями отмечены экспериментальные данные, штриховыми – результаты интерполяции. Схема составлена на основе работ (Cabri et al., 1973; Cabri, Laflamme, 1976; Hoffman, MacLean, 1976). Сокращения здесь и далее (Whitney, Evans, 2010; Symbols..., 2020): *fro* – фрудит, *mch* – майченерит, *kt* – котульскит, *pr* – поларит, *mrk* – меренскиит, *tb* – теллуrowисмутит, *tsm* – цумоит, *Te_L* – Te-расплав. Цифры здесь и далее соответствуют номерам включений в табл. 1. Серый круг – расчетный состав майченерита.

Fig. 2. Diagram of the fields of miscibility of solid solutions of the Pd–Bi–Te system at temperatures up to 489°C.

Inclusions of tellurides and bismuthotellurides: 1 – EDS, 2 – WDS; 3–5 – single grain: 3 – EDS, 4 – WDS, 5 – EDS inclusions. The solid lines mark the experimental data, the dotted lines mark the interpolation results. The scheme is based on (Cabri et al., 1973; Cabri, Laflamme, 1976; Hoffman, MacLean, 1976). Abbreviations henceforward (Whitney, Evans, 2010; Symbols..., 2020): *fro* – frudite, *mch* – michenerite, *kt* – kotulskite, *pr* – polarite, *mrk* – merenskyite, *tb* – tellurobismutite, *tsm* – tsumoite, Te_L – Te-melt. The numbers (henceforward) correspond to the numbers of the inclusions in the Table 1. Gray circle – calculated composition of michenerite.

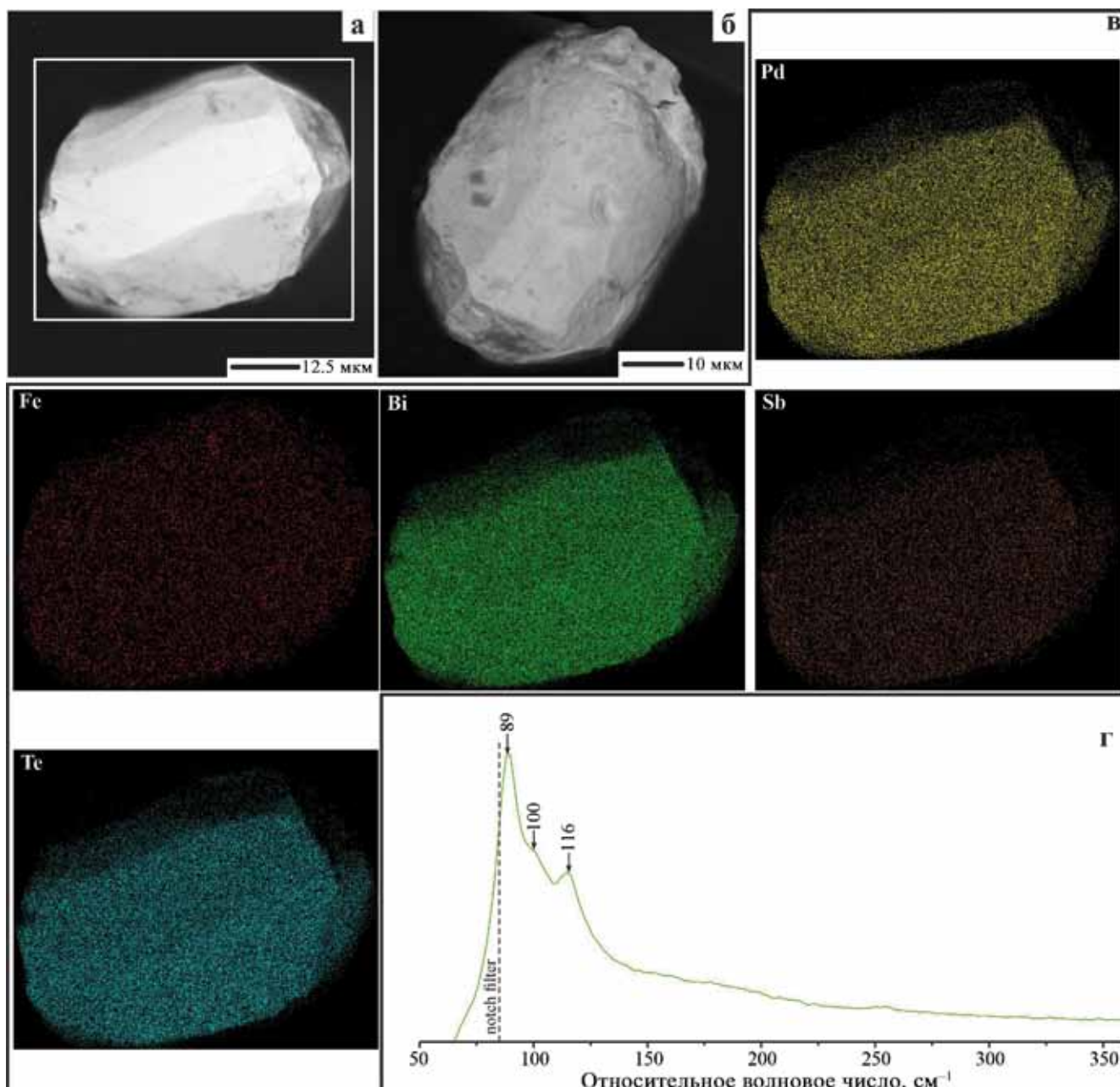


Рис. 3. BSE-изображения зерна майченерита с лицевой (а) и обратной (б) сторон, карта распределения основных элементов (в), КР-спектр, $n = 4$ (г).

Fig. 3. BSE images of michenerite grains from the front (a) and back (b) sides, map of the distribution of the main elements (v), Raman spectra, $n = 4$ (г).

Таблица 2. Результаты измерения и расчета дебаграмм майченерита и их сравнение с литературными данными
Table 2. Results of measurement and calculation of the debyeograms of michenerite and their comparison with literature data

| hkl | Авторские данные | | | (Генкин и др., 1961, 1963) | | | | (Hawley, Berry, 1958) | | | | (Cabri et al., 1973) | | | |
|------------------------------|---|------------|-----|--|-----|--|-----|---|-----|---|-----|--|-----|--|--|
| | $\text{Pd}_{0.88}(\text{Bi}_{1.04}\text{Sb}_{0.08})_{1.12}\text{Te}_{1.00}$ (упрощ.) монокристалл | | | $\text{Pd}_{0.72}\text{Pt}_{0.2}\text{Bi}_{0.98}\text{Te}_{1.02}$ Мончегорское Cu-Ni месторождение | | $\text{Pd}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}\text{BiTe}$ (синтез.) | | PdBi_2 Frood Mine, Sudbury, Ontario | | $\text{Pd}_{1.00}(\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.11})\text{Te}_{1.00}$ Vermilion and Frood Mines, Sudbury | | PdBiTe (синтез.) | | | |
| | АРОС, камера Дебая–Шеррера 57.3 мм, излучение FeK_α | | | УРС-55 с камерой 57.3 мм, излучение FeK_α | | | | Камера Дебая–Шеррера 57.3 мм, излучение CuK_α | | | | 57.3 и 114.6 мм камеры Дебая–Шеррера и Гандольфи, Ni-фильтр, излучение CuK_α | | | |
| | d | Δd | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | | |
| 002 | 3.31 | 0.05 | 20 | 3.30 | 36 | 3.32 | 29 | 3.39 | 10 | 3.33 | 10 | 3.321 | 30 | | |
| 012 | 2.97 | 0.04 | 100 | 2.97 | 100 | 2.97 | 100 | 2.99 | 100 | 2.97 | 100 | 2.974 | 100 | | |
| 112 | 2.70 | 0.03 | 80 | 2.70 | 81 | 2.712 | 87 | 2.73 | 80 | 2.71 | 80 | 2.715 | 80 | | |
| 022 | 2.36 | 0.02 | 20 | 2.34 | 13 | 2.348 | 19 | 2.37 | 15 | 2.35 | 30 | 2.350 | 40 | | |
| 113 | 1.995 | 0.016 | 10 | 2.00 | 54 | 2.003 | 78 | 2.01 | 90 | 2.003 | 100 | 2.000 | 90 | | |
| 222 | 1.920 | 0.014 | 10 | 1.91 | 7 | 1.917 | 7 | 1.92 | 5 | 1.916 | 20 | 1.914 | 20 | | |
| 023 | 1.836 | 0.013 | 10 | 1.84 | 21 | 1.842 | 33 | 1.86 | 15 | 1.841 | 40 | 1.843 | 50 | | |
| 123 | 1.776 | 0.012 | 10 | 1.77 | 40 | 1.774 | 49 | 1.79 | 75 | 1.778 | 80 | 1.773 | 80 | | |
| 124 | 1.446 | 0.007 | 10 | 1.449 | 20 | 1.449 | 24 | 1.46 | 30 | 1.451 | 70 | 1.451 | 70 | | |
| 233 | 1.419 | 0.007 | 10 | 1.416 | 10 | 1.416 | 12 | 1.42 | 10 | 1.417 | 40 | 1.417 | 50 | | |
| Сингония | | | | | | | | Кубическая | | | | | | | |
| Параметр элем. ячейки (a), Å | 6.638 ± 0.002 | | | 6.654 ± 0.002 | | 6.653 ± 0.002 | | 6.68 | | 6.646 ± 0.005 | | 6.651 ± 0.005 | | | |

(Cabri, Laflamme, 1976), для минерала из Китайского медно-никелевого месторождения со значительным преобладанием теллура над висмутом $a = 6.651 (3) \text{ \AA}$ (Huang et al., 1974). Таким образом, полученные параметры элементарной ячейки зерна сопоставимы с таковыми майченерита из других месторождений (см. табл. 2).

Рамановская спектроскопия теллуридов и висмутотеллуридов палладия. Исходя из существенного различия в соотношениях элементов при диагностике включений в сульфидных медно-никелевых рудах методами микрозондового анализа с использованием энергодисперсионного и волнового микроанализаторов, предпринята попытка их идентификации с применением метода рамановской спектроскопии.

Анализ изученных микровключений висмутотеллуридов и теллуридов палладия позволил получить КР-спектры для 44 зерен размером от 1 до 20 мкм. На основе полученных данных нами выделено четыре группы, из которых только три можно отнести к определенной минеральной форме.

Первая группа представлена 7-ю близкими по положению уширенными полос КР-спектрами с максимумами в диапазоне $91\text{--}95 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4а). Смещение положения полос для КР-спектров некоторых из включений в сторону увеличения относительного волнового числа может быть связано с их малой интенсивностью и уширением вследствие перекрытия слабого сигнала от включения более интенсивным сигналом фоновой люминесценции. Согласно (Vymazalova et al., 2014), данный диапазон близок к спектру богатого теллуrom котульскита, для которого авторами была зафиксирована полоса 97 см^{-1} . В нашем случае, по данным WDS, минерал обеднен теллуrom и имеет повышенные содержания сурьмы, т. е. это Sb-содержащая разновидность котульскита. Полученные КР-спектры и их сравнение показали, что, вероятнее всего, КР-спектр котульскита не имеет раман-активных колебательных мод.

Вторая группа представлена 21-м КР-спектром (рис. 4б), которые полностью соответствуют выявленному нами в более ранних работах минералу промежуточного ряда котульскит–меренскиит. Все полученные КР-спектры данной группы сходны между собой по положению полос и соотношению их интенсивностей. Незначительные смещения положения полос, появление шумов и разная интенсивность полос могут быть связаны с ориентировкой, химическим составом и особенностями анализируемых микровключений. По данным микрозондовых и оптических исследований, поверхность минерала имеет признаки неоднородности, кроме того, характеризуется микропористостью. Для данной группы микровключений характерны КР-спектры с уширенными полосами $95\text{--}103$ и $121\text{--}126 \text{ см}^{-1}$. Эти данные и сопоставление их с химическим составом позволяют представить идеализиро-

ванную эмпирическую формулу рассматриваемого минерала в виде $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$.

В третью группу попадают 7 спектров (рис. 5а), похожих на те, которые ранее были интерпретированы нами по химическому составу как близкие к майченериту. КР-спектры данной группы имеют две интенсивные полосы в диапазоне $100\text{--}102$ и $112\text{--}116 \text{ см}^{-1}$, уменьшение их полуширины может свидетельствовать о высокой степени кристалличности минерала. Сравнение этих данных с полученными ранее КР-спектрами майченерита (см. рис. 3г) позволяет с большой уверенностью диагностировать данные включения как идентичный минерал. Характер полученных спектров дает возможность предполагать наличие как минимум еще одной активной моды в области менее 90 см^{-1} . Ввиду особенностей используемого прибора и того, что данная область обрезается фильтром, подтвердить это предположение не представляется возможным (см. рис. 5а).

Четвертая группа представлена 9-ю КР-спектрами с характерным максимумом в диапазоне $126\text{--}135 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5б). Спектры этой группы имеют сходство со спектром меренскиита (132 см^{-1} (Bakker, 2014)). При этом состав включений отличается значительным содержанием сурьмы и отсутствием платины, поэтому мы предполагаем, что включения являются Sb-содержащим меренскиитом.

EBSD. Диагностика теллуридов и висмутотеллуридов палладия данным методом сталкивается с массой трудностей ввиду того, что часто из-за малой размерности и твердости в трещинах и кавернах окружающего его халькопирита они имеют неровную кавернозную/пористую поверхность ниже поверхности окружающей их матрицы. Пробоподготовка в виде обработки поверхности с использованием ионного травления дала возможность получить картины Кикучи для 6-ти микровключений (см. табл. 1, ан. 31, 38, 39, 55, 56, 60), находящихся непосредственно в тетрагональном халькопирите (рис. 6а; 12 полос, $\sigma = 0.12$).

Зерно висмутотеллурида палладия, диагностированное нами по химическому составу и рамановской спектроскопии как майченерит (табл. 3, ан. 31), по данным дифракции отраженных электронов, имеет четкую картину Кикучи этого минерала с совпадением по 10-ти полосам со средним угловым отклонением 0.47 (рис. 6б). Два других висмутотеллурида палладия (см. табл. 3, ан. 38, 39), которые по данным химического анализа и рамановской спектроскопии отнесены к минералу ряда котульскит–меренскиит, имеют более сложную картину Кикучи, что подтверждает факт правильности отнесения минерала к промежуточному виду. Так, в зерне висмутотеллурида палладия (рис. 6в, ан. 38, размер 2.5 мкм) отмечается соответствие минералам котульскиту (по 8-и полосам, $\sigma = 0.62$) и меренскииту (по 7-и полосам, $\sigma = 0.99$).

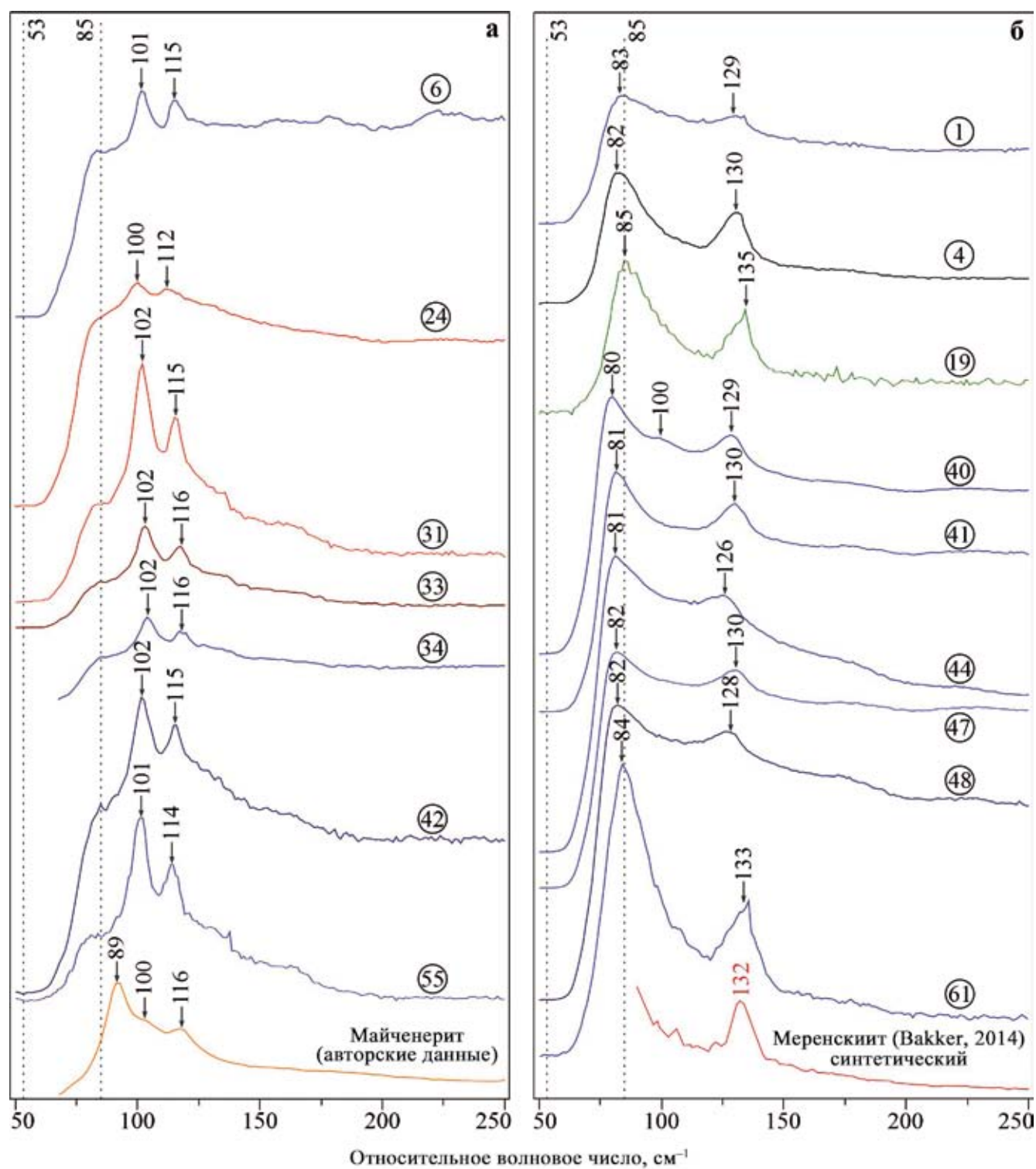


Рис. 5. КР-спектры.

а – майченерит, б – меренскиит.

Fig. 5. Raman spectra.

а – michenerite, б – merenskyite.

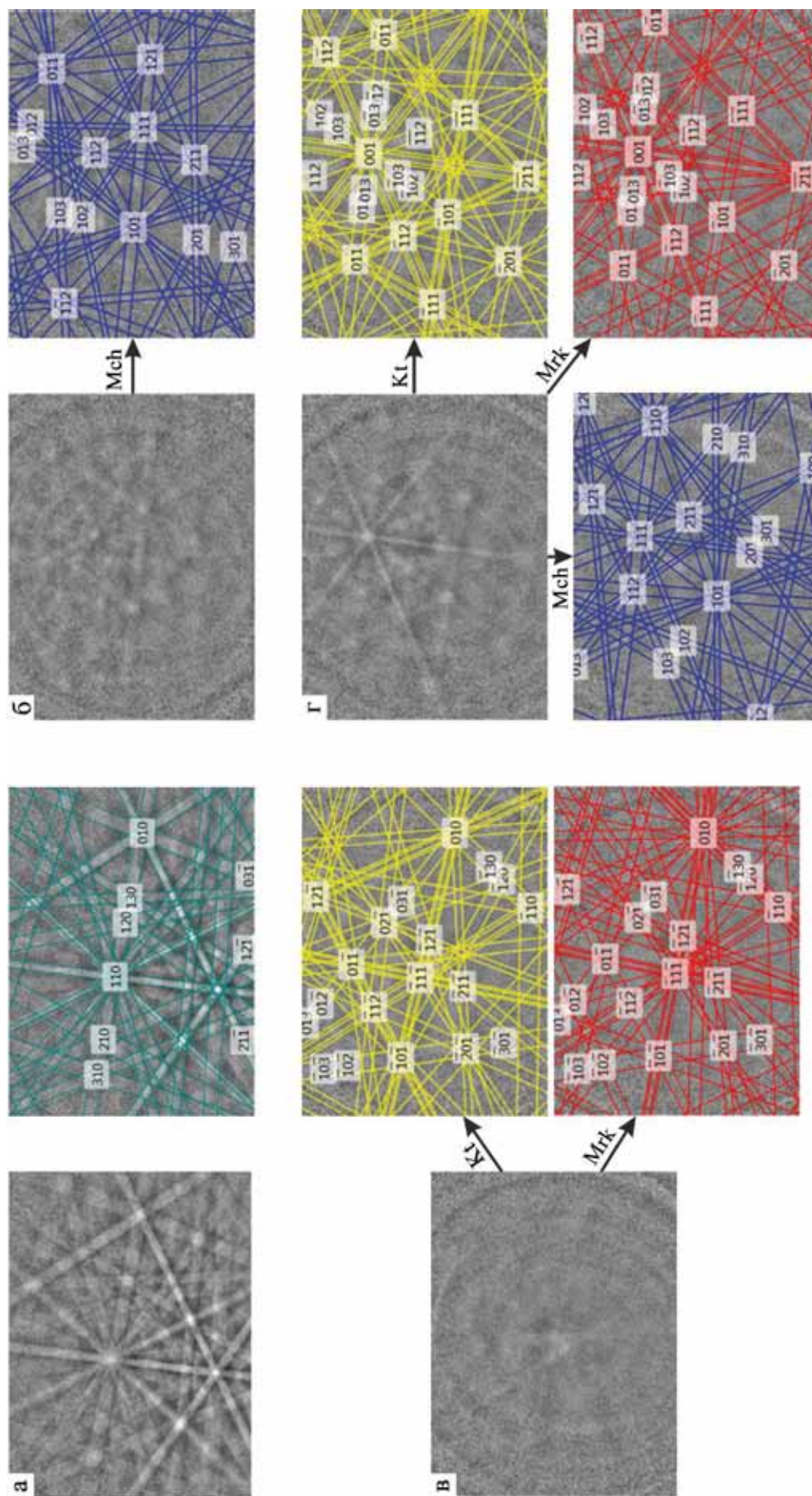


Рис. 6. Картины Кикучи.

а – тетрагональный халькопирит; б – майченерит (анализ 31); в – $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (анализ 38, см. рис. 7б); г – $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (анализ 39).

Fig. 6. Kikuchi figures.

a – tetragonal chalcopyrite; $\bar{6}$ – michenerite (analysis 31); B – $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (analysis 38, Fig. 76); Γ – $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (analysis 39).

Таблица 3. Таблица химических составов некоторых теллуридов и висмутотеллуридов палладия, мас. %

Table 3. Chemical composition of some tellurides and bismuthotellurides, wt %

| Элемент | Котульскит (PdTe) Pd – 45.47, Te – 54.53 | | | Меренскиит (PdTe ₂) Pd – 29.43, Te – 70.57 | | | Майченерит (PdTeBi) Pd – 24.02, Bi – 47.17, Te – 28.80 | | | Неназв. МПГ Pd ₂ (TeSbBi) ₃ |
|---------|---|---------------|------------------|---|---------------|------------------|--|---------------|------------------|--|
| | (Юшко-Захарова и др., 1986) | (Cabri, 2002) | Авторские данные | (Юшко-Захарова и др., 1986) | (Cabri, 2002) | Авторские данные | (Юшко-Захарова и др., 1986) | (Cabri, 2002) | Авторские данные | |
| Pd | 31.3–45.9 | 36.5–45.9 | 32.62–40.13 | 12.0–33.2 | 12.7–31.0 | 25.61–37.26 | 12.0–28.3 | 21–25 | 24.09–26.50 | 34.38–38.87 |
| Pt | 0.0–0.3 | 0.00–1.03 | 0.00–0.09 | 0.00–21.7 | 0–24 | Н.о. | 0.0–10.4 | 0.0–3.1 | Н.о. | Н.о. |
| Te | 27.0–53.4 | 27.0–52.7 | 20.39–36.20 | 33–69 | 33.0–69.3 | 25.15–47.91 | 25.2–33.8 | 28.0–32.4 | 29.12–33.13 | 29.09–34.50 |
| Bi | 1.2–33.0 | 2.4–35.5 | 16.43–25.49 | 0.5–26.4 | 0.00–36.04 | 9.79–27.98 | 25.4–50.0 | 37.5–47.8 | 35.15–38.86 | 14.70–18.29 |
| Sb | 0–1 | 0.0–10.2 | 4.15–17.75 | 0.0–1.9 | 0.0–0.7 | 7.71–17.24 | 0.0–11.6 | 0.0–6.9 | 3.27–5.04 | 13.90–16.77 |
| Ni | Н.д. | 0.03–0.80 | 0.00–0.30 | 0.0–17.1 | 0.0–5.9 | Н.о. | 0.0–2.6 | 0.0–1.4 | 0.0–0.2 | 0.0–0.4 |
| Pb | 0–3 | 0.00–9.55 | 0.00–0.03 | Н.д. | Н.д. | | Н.д. | Н.д. | 0.00–0.11 | Н.о. |
| Cu, Ag | <0.5 | 0.0–0.2 | 0.00–3.13 | | 0.0–0.2 | 0.65–1.58 | | | Н.о. | |
| Fe | Н.д. | 0.00–0.55 | 0.00–3.06 | | 0.0–1.1 | Н.о. | | | 0.00–0.21 | |
| Ir | | 0.00–0.41 | Н.о. | | Н.д. | | | | Н.о. | |
| S | | Н.д. | 0.00–1.88 | | 0.0–0.1 | | | | 0.00–0.18 | |
| Se | | | 0.00–0.03 | | 0.00–7.36 | | | | 0.00–0.02 | |

Примечание. Н.о. – не обнаружено, Н.д. – нет данных.

Note. Н.о. – not detected, Н.д. – no data.

В другом зерне (рис. 6г, ан. 39) наблюдается более четкая картина Кикучи с 8 (9)-ю полосами котульскита ($\sigma = 0.44$ (0.53)) и меренскиита с 9 (10)-ю полосами и среднеугловым отклонением, равным 0.94 (0.92). Важным и интересным фактом в последнем случае является наличие в краевой части зерна области с 10-ю полосами ($\sigma = 0.49$) майченерита, т. е. данное зерно размером 4.2 мкм представляет собой тонкое срастание двух минералов, что в связи с маленькими размерами и локальностью используемых ранее методов (EDS, рамановская и оптическая микроскопия) не было диагностировано.

Микротвердость. Ввиду небольшого размера включений измерения микротвердости удалось произвести только для двух наиболее крупных из них. Для майченерита $VHN_5 = 153$ кг/мм² (см. табл. 1, одно измерение, включение 55), а для неназванного МПГ $Pd_2(Te, Sb, Bi)_3$ $VHN_5 = 124$ кг/мм² (см. табл. 1, три измерения, включение 56). Согласно данным, отраженным в работах (Cabri et al., 1973; Hudson et al., 1978), для майченерита микротвердость $VHN_{10} = 189$ (платиновая разновидность) и $VHN_{25} = 311–321$ кг/мм². По данным (Юшко-Захарова и др., 1986) со ссылками на первоисточники (Лебедева, 1963), твердость варьирует для платиносодержащего майченерита VHN_7 от

228–300 кг/мм². Полученное нами значение микротвердости для майченерита несколько отличается, но не является отражением кристаллохимических особенностей или влиянием примесей, а связано, вероятно, с весом груза, использованного при диагностике, т. е. чем меньше вес груза, тем меньше получаемое значение, что также находит отражение в работе (Hudson et al., 1978).

ОБСУЖДЕНИЕ

Проблема диагностики теллуридов и висмутотеллуридов палладия рудопроявления Савабейское складывается из нескольких признаков: размеров анализируемых включений, широких вариаций составов, твердости, присутствия тонких срастаний нескольких минералов, используемых методов для идентификации их минеральной принадлежности. На химический состав микровключений также может оказывать влияние окружающая матрица, немаловажным является факт широкой изоморфной смесимости между основными элементами теллуридов и висмутотеллуридов палладия – Bi, Te, Sb и Pd (Юшко-Захарова и др., 1986).

Наиболее устойчивым и близким к стехиометричному составу из рассмотренных минеральных

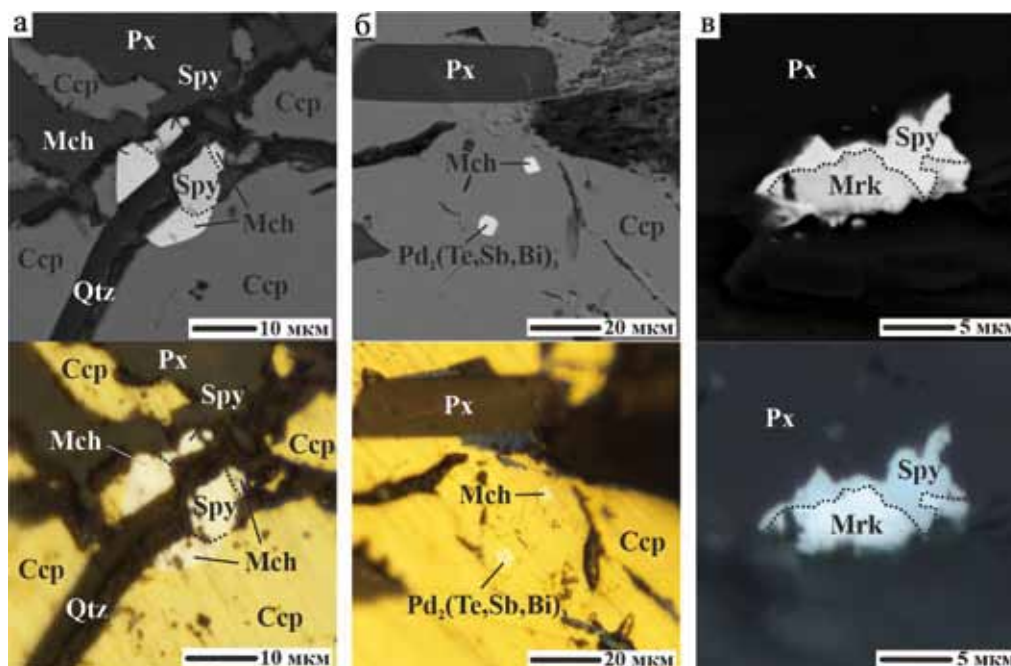


Рис. 7. Характер взаимоотношений теллуридов и висмутотеллуридов палладия.

а – сросток майченерита и сперрилит, б – майченерит и минерал $\text{Pd}_2(\text{Te,Sb,Bi})_3$ в халькопирите, в – сросток сперрилит и меренскиита (см. рис. 4, спектр 61) в силикатной матрице. Вверху – BSE-изображение, полученное на Tescan Vega 3 LMH, внизу – на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV100ND. Qtz – кварц, Px – пироксен, Ccp – халькопирит, Spy – сперрилит, Mch – майченерит, Mrk – меренскиит.

Fig. 7. SEM-images of tellurides, palladium bismuthtellurides.

а – intergrowth of michenerite and sperrylite, б – michenerite and the mineral $\text{Pd}_2(\text{Te,Sb,Bi})_3$ in chalcopyrite, в – intergrowth of sperrylite and merenskyite (see Fig. 4, spectrum 61) in a silicate matrix. On the top is a BSE image taken with the Tescan Vega 3 LMH, on the below with a Nikon Eclipse LV100ND optical microscope. Qtz – quartz, Px – pyroxene, Ccp – chalcopyrite, Spy – sperrylite, Mch – michenerite, Mrk – merenskyite.

включений является майченерит, который хорошо диагностируется как оптическим методом, будучи единственным изотропным минералом, так и рентгеноструктурным и спектроскопическим методами. Остальные микровключения идентифицируются только с использованием рамановской спектроскопии, в меньшей степени методом дифракции отраженных электронов (EBSD). Согласно этим данным, картина взаимоотношений палладиевых минералов отражена на рис. 7.

Известный факт, что котульскит, майченерит и меренскиит имеют широкие вариации составов, часто перекрывающие друг друга (см. табл. 3) (Юшко-Захарова и др., 1986; Cabri, 2002). В частности, для котульскита характерна полная смесимость Te и Bi, нередко может происходить замещение Pd на Bi (до 20%) и обратно, а также присутствовать примесь Pb – до 5%. Кроме того, для котульскита было отмечено замещение висмута сурьмой – до 10% (по неподтвержденным данным – 25%) (Юшко-Захарова и др., 1986). Главная особенность изученной нами минерализации – значительная сурьмянистая составляющая, которая оказыва-

ет сильное влияние на химический состав и тем самым практически исключает из диагностических методов анализ химического состава как основного, за исключением майченерита. По экспериментальным данным (El-Boragy, Schubert, 1971), Te и Sb в системе Pd–Sb–Te обладают полной смесимостью; атомы Sb могут занимать позиции как Pd, так и Te (Яловой и др., 1973), что ярко прослеживается в установленных нами меренскиите (ан. 19) и котульските (ан. 15). Во всех анализах микровключений теллуридов и висмутотеллуридов палладия содержание Sb уменьшается в последовательности: котульскит–меренскиит–майченерит. Из них наиболее стабильными с узкими интервалами химического состава являются майченерит и минерал ряда котульскит–меренскиит $\text{Pd}_2(\text{Te,Sb,Bi})_3$ (см. табл. 3). Для последних также характерны и относительно узкие вариации отношений Te/Bi и Pd/(Te + Bi), равные для майченерита 0.75–0.90 и 0.35–0.39, для $\text{Pd}_2(\text{Te,Sb,Bi})_3$ – 1.69–2.29 и 0.66–0.84, тогда как для котульскита и меренскиита эти отношения находятся в более широких пределах: 0.96–2.20, 0.62–0.95 и 1.13–4.89, 0.41–0.84 соответственно. Кроме то-

го, неназванный МПГ $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ характеризуется довольно стабильным химическим составом, где содержания основных элементов варьируют в следующих пределах ($n = 27$, в скобках среднее): Pd – 33.78–38.87 (35.84), Sb – 13.90–16.77 (14.87), Te – 29.03–34.50 (31.90), Bi – 14.70–19.58 (17.32), эмпирическая формула $(\text{Pd}_{2.02-2.31}\text{Ni}_{0.04})(\text{Te}_{1.43-1.70}\text{Sb}_{0.72-0.86}\text{Bi}_{0.44-0.59})$, ср. $\text{Pd}_{2.13}(\text{Te}_{1.58}\text{Sb}_{0.77}\text{Bi}_{0.52})_{2.87}$. Возможно, мы имеем дело с полностью сформировавшимся и неизвестным ранее, но при этом устойчивым по химическому составу минералом промежуточного ряда котульскит–меренскиит. Стоит отметить, что сходная по составу минеральная фаза с формулой $((\text{Pd}_{2.08}\text{Ni}_{0.04})_{2.12}(\text{Te}_{1.61}\text{Sb}_{0.92}\text{Bi}_{0.35})_{2.88})$ была установлена в единичном случае в сульфидных рудах скв. № 24 Чинейского месторождения (Толстых и др., 2008), кроме того, множественные включения составов $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ были также установлены в Ni–Cu–(PGE) месторождения Ваара (Восточная Финляндия) (Konnunaho et al., 2013) и др.

Условия формирования теллуридов и висмутотеллуридов палладия на основе химического состава определить сложно ввиду их широких вариаций, поэтому их мы можем рассматривать только с точки зрения структурных взаимоотношений и экспериментальных данных.

Экспериментальными исследованиями показано, что твердый раствор между PdTe – PdTe_2 довольно широк. Наличие полного твердого раствора между котульскитом и меренскиитом при температуре 690–640°C отмечали З.С. Медведева с соавторами (1961), ниже указанной температуры раствор распадается на смесь двух твердых растворов. Непрерывный твердый раствор между PdTe и PdTe_2 выше 660–670°C выделили А. Кекшус и У.Б. Пирсон (Kjekshus, Pearson, 1965), которые отметили и ограниченные диапазоны гомогенности при более низких температурах. Котульскит устойчив до температуры 746°C, хотя замещение Te на Bi может снижать его стабильность до 600°C (Hoffman, MacLean 1976). Так, Х.М. Хелми с соавторами (Helmy et al., 2007) наблюдали образование идиоморфного котульскита при температуре выше 625°C. Э. Хоффман и В. Маклин (Hoffman, MacLean 1976), изучая систему Pd–Bi–Te, наблюдали непрерывный твердый раствор в диапазоне 710–575°C между котульскитом и меренскиитом, кристаллизация последнего происходила при температуре ниже 575°C. Тонкие сростания котульскита и меренскиита в экспериментах в системе Pd–Sb–Te выше 600°C отмечали В. Ким и Г. Чао (Kim, Chao, 1991), интерпретируя эти сростки как результат растворения изначально гомогенных кристаллических интерметаллических соединений PdTe_{1+x} . Образование майченерита с недостатком Bi и избытком Te происходит в диапазоне температур 489–501°C, а майченерит и меренскиит устойчивы при 450–490°C (Hoffman, MacLean,

1976). Состав майченерита при $489 \pm 2^\circ\text{C}$ варьирует от $\text{Pd}_{0.99}\text{Bi}_{0.79}\text{Te}_{1.22}$ до $\text{Pd}_{0.95}\text{Bi}_{1.11}\text{Te}_{0.94}$ (Hoffman, MacLean, 1976). Избыток Bi характерен для теллуридов, образованных при более низких температурах в пределах 380–490°C, в частности для Bi-котульскита, Pd- и Te-меренскиита, Te-фрудита с дефицитом Pd (Makovicky, 2002).

Таким образом, присутствие минералов промежуточного состава между котульскитом и меренскиитом (твердый раствор), отсутствие структур распада меренскиита с образованием котульскита, сростки майченерита и меренскиита со сперилитом, который содержит примеси Te и Sb (см. рис. 7а, в), и установленным $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$, сосуществование майченерита и $\text{Pd}_2(\text{TeSbBi})_3$ (см. рис. 7б), наличие отдельных зерен Sb-содержащего меренскиита, сходство составов теллуридов и висмутотеллуридов с фазами, сосуществующими при 489°C (Cabri et al., 1973; Hoffman, MacLean 1976), указывают на то, что изученные теллуриды и висмутотеллуриды палладия формировались при температурах ниже 600°C.

Использование метода EBSD в нашем случае показало, что изначальная тонкая полировка при изготовлении полированного шлифа часто не дает возможности получить картины Кикучи для висмутотеллуридов палладия. Применение метода ионного травления позволило получить более ровную поверхность для включений в халькопирите, но по отношению к другим минералам, а также основной массе картина поверхности иногда существенно ухудшается, иногда с выкрашиванием наименее стабильных областей, что связано с особенностями самих минералов. Следовательно, для получения результатов для микроразмерных минералов с низкой твердостью, повышенной пористостью и нередко неоднородным составом необходимо использование более частного метода, например среза локальным ионным пучком. Недавно в открытом доступе появилась информация (неопубликованные данные) о применении ионной полировки в двухлучевом сканирующем электронно-ионном микроскопе (FIB-SEM, ИГЕМ РАН, оператор М.Л. Лукашова), с помощью которой удалось получить линии Кикучи меренскиита размером $\approx 1 \times 7$ мкм с большим содержанием висмута, т. е. FIB-SEM имеет существенное преимущество перед полировкой широким пучком ионов аргона для диагностики теллуридов и висмутотеллуридов палладия.

Присутствие в минералах повышенных содержаний сурьмы отражает металлогеническую специфику, характерную для рудопроявлений и месторождений Пай-Хоя, о-ва Вайгач, Новой Земли, Полярного Урала, в том числе золоторудных проявлений Манитаньрдского района, и свойственную для всей Уральско-Новоземельской провинции (Юшкин, 1980; Силаев и др., 1985; Майорова, Ефанова, 2019; Майорова и др., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящими исследованиями впервые получены данные о присутствии майченерита, меренскиита и минерала ряда котульскит–меренскиит с идеализированной формулой $Pd_2(TeSbBi)_3$ в сульфидных медно-никелевых рудах рудопоявления Савабейское и в целом в Пайхойско-Вайгачско-Южноновоземельском регионе.

Показано, что при диагностике теллуридов и висмутотеллуридов палладия существует ряд проблем (широкие вариации составов, смесимость Pd, Te, Sb и Bi, низкая твердость, маленькие размеры, тонкие сростки нескольких индивидов, наличие примесей и т. д.), влияющих на установление их минеральной формы и требующих комплексного подхода. По результатам рамановской спектроскопии теллуриды и висмутотеллуриды палладия рудопоявления Савабейское могут быть разделены на четыре группы: Sb-котульскит (не содержит раман-активных колебательных мод в КР-спектре), неназванный МПГ $Pd_2(TeSbBi)_3$ (полосы в диапазоне 95–103, 121–126 cm^{-1} , получены впервые), Sb-меренскиит (полоса 126–135 cm^{-1}), майченерит (полосы с максимумами 100 и 116 cm^{-1} , получены впервые). Исходя из структурных взаимоотношений и особенностей химического состава, можно утверждать что изученные теллуриды и висмутотеллуриды палладия формировались при температурах ниже 600°C. Так как установленный минерал $Pd_2(TeSbBi)_3$ имеет довольно стабильный химический состав, повторяемые КР-спектры и хорошо отражающий промежуточный состав в ряду котульскит–меренскиит, требуется проведение экспериментальных исследований в целях синтеза подобных минеральных фаз.

Полученные КР-спектры для теллуридов и висмутотеллуридов палладия могут служить в качестве эталонов для экспрессной идентификации его природных форм в отличие от EBSD, требующего более качественной пробоподготовки.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность научному сотруднику лаборатории метеоритики ГЕОХИ РАН С.В. Тепляковой за помощь при подготовке данной статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Генкин А.Д., Журавлев Н.Н., Смирнова Е.М. (1963) Мончеит и котульскит – новые минералы и состав майченерита. *Зап. ВМО*, **92**(1), 33–50.
- Генкин А.Д., Королев Н.В. (1961) К методике определения небольших зерен минералов в рудах. *Геология рудн. месторождений*, **5**, 63–79.
- Зархидзе Д.В., Пискун П.П., Красножен А.С., Девятуха Ю.А., Старикова Е.В., Бартова А.В., Клевцов А.С., Войтович З.Н., Цыбульская А.Е., Алексеева Н.А., Богатырева Е.В., Ухач Т.Н., Романов А.А. (2017) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Изд. 2-е. Сер. Вайгачско-Пайхойская. Л. R-41-XXVIII, XXIX (Усть-Кара). Объясн. зап. М.: ВСЕГЕИ, 180 с.
- Лебедева С.И. (1963) Определение микротвердости минералов. М.: АН СССР, 124 с.
- Майорова Т.П., Ефанова Л.И. (2019) Проявление золото-мышьяковистого типа Нияхойское-2 на Полярном Урале (край Манитаньрд). *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*, **8**, 33–41. DOI: 10.19110/2221-1381-2019-8-33-41
- Майорова Т.П., Тропников Е.М., Шуйский А.С. (2020) Редкие минералы в золоторудных проявлениях Манитаньрдского района (Полярный Урал). *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2020)*. Мат-лы Рос. конф. с междунар. участием. Сыктывкар: ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 48–49.
- Медведева З.С., Ключко М.А., Кузнецов В.Г., Андреева С.Н. (1961) Диаграмма состояния системы палладий–теллур. *Журн. неорг. химии*, **6**(7), 1737–1739.
- Практическая электронная растровая микроскопия. (1978) (Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица). М.: Мир, 656 с.
- Силаев В.И., Яковлева О.А., Тихомирова В.Д. (1985) Блеклые руды Уральско-Новоземельской складчатой области. *Докл. АН СССР*, **284**(3), 681–689.
- Толстых Н.Д., Орсов Д.А., Кривенко А.П., Изох А.Э. (2008) Благороднометалловая минерализация в расчлененных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск: Параллель, 194 с.
- Чулаевский А.М., Короткова Г.А., Белоусов В.Н., Чепкасова Т.В. (1979) Отчет по производству поисковых работ на сульфидные медно-никелевые руды в междуречье Хейга–Хенгурью на территории листов R-41-115-A (а, б), Б; R-41-116-A, Б. 537 с. Архангельская область. Воркута, *Росгеолфонд*.
- Шайбеков Р.И. (2006) Долеритовое тело (Сопча) Центрального Пай-Хоя и его датирование с использованием U-Pb-метода (SHRIMP II). *III Сиб. Междунар. конф. молодых ученых по наукам о Земле*. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 246–248.
- Шайбеков Р.И. (2013) Платиносульфидная минерализация в габбродолеритах Пай-Хоя. Сыктывкар: ИГ КНЦ УрО РАН, 108 с.
- Шайбеков Р.И., Журавлев А.В. (2016) МПГ-минерализация в сульфидных рудах проявления Савабейский (Центральный Пай-Хой, Югорский полуостров). *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*, **9-10**(261), 45–51. DOI: 10.19110/2221-1381-2016-10-45-51
- Шайбеков Р.И., Исаенко С.И., Журавлев А.В., Вымазалова А. (2017) Диагностика природных теллуридов благородных металлов методами рамановской спектроскопии и рентгеновской микротомографии (рудопоявление Савабейский, Пай-Хой). *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*, **267**(3), 39–44. DOI: 10.19110/2221-1381-2017-3-39-44
- Шаскольская М.П. (1984) Кристаллография. М.: Высш. шк., 376 с.
- Шишкин М.А., Шкарубо С.И., Маркина Н.М., Молчанова Е.В., Калаус С.В. (2009) Основные итоги создания комплексной государственной геологической карты м-ба 1 : 1 000 000. 3-е поколение листа R-41 (Амдерма). *Геология и минеральные ресурсы Европейского*

- Северо-Востока России. Мат-лы конф. Т. II. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 183-185.
- Юшкин Н.П. (1980) Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноновоземельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 376 с.
- Юшкин Н.П., Кунц А.Ф., Тимонин Н.Н. (2007) Минерогения Пай-Хоя. Екатеринбург: УрО РАН, 291 с.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н., Дубакина Л.С., Щербачев Д.К., Куличихина Р.Д., Тимофеева О.С. (1986) Минералы благородных металлов. Справочник. М.: Недра, 272 с.
- Яловой А.А., Сидоров А.Ф., Рудашевский Н.С., Будько И.А. (1973) Боровскит – Pd_3SbTe_4 – новый минерал. *Зан. ВМО*, **102**(4), 427-431.
- Bakker R.J. (2014) Application of combined micro-Raman and electron probe microanalysis to identify platinum group minerals. *11th EMAS regional workshop on electron probe microanalysis of materials today. Practical Aspects*, 215-233. http://fluids.unileoben.ac.at/Publications_files/Bakker_EMAS.pdf
- Cabri L.J. (2002) The Platinum-Group Minerals. *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. (Ed. by L.J. Cabri). Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, **54**, 13-129.
- Cabri L.J., Harris D.C., Gait R.I. (1973) Michenerite (PdBiTe) redefined and froodite (PdBi_2) confirmed from the Sudbury area. *Canad. Miner.*, **11**, 903-912.
- Cabri L.J., Laflamme J.H.G. (1976) The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geol.*, **71**(7), 1159-1195. DOI: 10.2113/gsecongeo.71.7.1159
- Childs J.D., Hall S.R. (1973) The crystal structure of michenerite, PdBiTe . *Can. Miner.*, **12**, 61-65.
- El-Boragy M., Schubert K. (1971) Über einige Varianten der NiAs-Familie in Mischungen des Palladiums mit B-Elementen. *Z. Metallkunde*, **62**(4), 314-323.
- Hawley J.E., Berry L.G. (1958) Michenerite and froodite, palladium bismuthide minerals. *Canad. Miner.*, **6**, 200-209.
- Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlge-muth-Ueerwasser C. (2007) Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: Experiments in sulphide-telluride systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **153**, 577-591. DOI: 10.1007/s00410-006-0163-7
- Hoffman E., MacLean W.H. (1976) Phase relations of michenerite and merenskyite in the Pd-Bi-Te system. *Econom. Geol.*, **71**(7), 1461-1468. DOI: 10.2113/gseccongeo.71.7.1461
- Huang W.-k., Ye X.-x., Zang Y.-m., Zhuang C.-f., Feng J.-m. (1974) Bismutoplatinite-merenskyite system and michenerite from a mining district in China and problems concerning their classification and nomenclature. *Geochim.*, **12**, 258-267. (In Chinese with English abstract)
- Hudson D.R., Robinson B.W., Vigers B.W. (1978) Zoned michenerite-testibiopalladite from Kambalda, Western Australia. *Canad. Miner.*, **16**(2), 121-126.
- Kim W.S., Chao G.Y. (1991) Phase relations in the system Pd-Sb-Te. *Canad. Miner.*, **29**(3), 401-409.
- Kjekshus A., Pearson W.B. (1965) Constitution and magnetic and electrical properties of palladium tellurides (PdTe - PdTe_2). *Can. J. Phys.*, **43**, 438-449.
- Konnunaho J.P., Hanski E.J., Bekker A., Halkoaho T.A.A., Hiebert R.S., Wing B.A. (2013) The Archean komatiite-hosted, PGE-bearing Ni-Cu sulfide deposit at Vaara, eastern Finland: evidence for assimilation of external sulfur and post-depositional desulfurization. *Mineral. Depos.*, **48**(8), 967-989. DOI: 10.1007/s00126-013-0469-0
- Makovicky E. (2002) Ternary and quaternary phase systems with PGE. *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. (Ed. by L.J. Cabri). Can Inst. Mining Metall. Petroleum, **54**, 131-175.
- Michener C.E. (1940) Minerals associated with Large Sulfide Bodies of the Sudbury Type. PhD Thesis. Toronto, 63 p.
- Symbols for rock- and ore-forming minerals. (2020) *Canad. Miner.*, <https://www.mineralogicalassociation.ca/wordpress/wp-content/uploads/2020/01/symbols.pdf>
- Vymazalova A., Zaccarini F., Bakker R.J. (2014) Raman spectroscopy characterization of synthetic platinum-group minerals (PGM) in the Pd-Sn-Te and Pd-Pb-Te ternary systems. *Eur. J. Miner.*, **26**, 711-716. DOI: 10.1127/ejm/2014/0026-2408
- Whitney D.L., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.*, **95**(1), 185-187. DOI: 10.2138/am.2010.3371

REFERENCES

- Bakker R.J. (2014) Application of combined micro-Raman and electron probe microanalysis to identify platinum group minerals. *11th EMAS regional workshop on electron probe microanalysis of materials today. Practical Aspects*, 215-233. http://fluids.unileoben.ac.at/Publications_files/Bakker_EMAS.pdf
- Cabri L.J. (2002) The Platinum-Group Minerals. *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. (Ed. by L.J. Cabri). Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, **54**, 13-129.
- Cabri L.J., Harris D.C., Gait R.I. (1973) Michenerite (PdBiTe) redefined and froodite (PdBi_2) confirmed from the Sudbury area. *Canad. Miner.*, **11**, 903-912.
- Cabri L.J., Laflamme J.H.G. (1976) The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geol.*, **71**(7), 1159-1195. DOI: 10.2113/gsecongeo.71.7.1159
- Childs J.D., Hall S.R. (1973) The crystal structure of michenerite, PdBiTe . *Can. Miner.*, **12**, 61-65.
- Chulaevsky A.M., Korotkova G.A., Belousov V.N., Chepkasova T.V. (1979) Report on the production of search works for sulfide copper-nickel ores in the Kheiyaga-Khenguryu interfluvium on the territory of sheets R-41-115-A (a, b), B; R-41-116-A, B. Arhangelsk region. Vor-kuta, 537 p. *Rosgeolfond*. (In Russian, unpublished)
- El-Boragy M., Schubert K. (1971) Über einige Varianten der NiAs-Familie in Mischungen des Palladiums mit B-Elementen. *Z. Metallkunde*, **62**(4), 314-323.
- Genkin A.D., Zhuravlev N.N., Smirnova E.M. (1963) Moncheite and kotulskite – new minerals and michenerite composition. *Zapiski VMO*, **92**(1), 33-50. (In Russ.)
- Genkin A.D., Korolev N.V. (1961) Method for determining small grains of minerals in ores. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **5**, 63-79. (In Russ.)
- Hawley J.E., Berry L.G. (1958) Michenerite and froodite, palladium bismuthide minerals. *Canad. Miner.*, **6**, 200-209.
- Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlge-

- mith-Ueerwasser C. (2007) Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: Experiments in sulphide–telluride systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **153**, 577–591. DOI: 10.1007/s00410-006-0163-7
- Hoffman E., MacLean W.H. (1976) Phase relations of michenerite and merenskyite in the Pd–Bi–Te system. *Econ. Geol.*, **71**(7), 1461–1468. DOI: 10.2113/gsecongeo.71.7.1461
- Hudson D.R., Robinson B.W., Vigers B.W. (1978) Zoned michenerite–testibiopalladite from Kambalda, Western Australia. *Canad. Miner.*, **16**(2), 121–126.
- Huang W.-k., Ye X.-x., Zang Y.-m., Zhuang C.-f., Feng J.-m. (1974) Biteplatinitite–merenskyite system and michenerite from a mining district in China and problems concerning their classification and nomenclature. *Geochim.*, **12**, 258–267. (In Chinese with English abstract)
- Kim W.S., Chao G.Y. (1991) Phase relations in the system Pd–Sb–Te. *Canad. Miner.*, **29**(3), 401–409.
- Kjekshus A., Pearson W.B. (1965) Constitution and magnetic and electrical properties of palladium tellurides (PdTe–PdTe₂). *Can. J. Phys.*, **43**, 438–449.
- Konnunaho J.P., Hanski E.J., Bekker A., Halkoaho T.A.A., Hiebert R.S., Wing B.A. (2013) The Archean komatiite-hosted, PGE-bearing Ni–Cu sulfide deposit at Vaara, eastern Finland: evidence for assimilation of external sulfur and post-depositional desulfurization. *Mineral. Depos.*, **48**(8), 967–989. DOI: 10.1007/s00126-013-0469-0
- Lebedeva S.I. (1963) Determination of microhardness of minerals. Moscow, AN SSSR, 124 p. (In Russ.)
- Makovicky E. (2002) Ternary and quaternary phase systems with PGE. *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. (Ed. by L.J. Cabri). Can Inst. Mining Metall. Petroleum, **54**, 131–175.
- Maierova T.P., Efanova L.I. (2019) Manifestation of the gold–arsenic type Nyakhoiskoe-2 in the Polar Urals (Manitanyrd ridge). *Vestn. IG Komi NTs UrO RAN*, **8**, 33–41. (In Russ.) DOI: 10.19110/2221-1381-2019-8-33-41
- Maierova T.P., Tropnikov E.M., Shuisky A.S. (2020) Rare minerals in gold ore occurrences of the Manitanyrd region (Polar Urals). *Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkinsky readings – 2020)*. Materials Rus. Conf. with int. participation. Syktyvkar, IG Komi NTs UrO RAN, 48–49. (In Russ.)
- Medvedeva Z.S., Klochko M.A., Kuznetsov V.G., Andreeva S.N. (1961) Equilibrium Diagram of the Palladium–Tellurium System. *Zhurn. Neorgan. Khimii*, **6**(7), 1737–1739. (In Russ.)
- Michener C.E. (1940) Minerals associated with Large Sulphide Bodies of the Sudbury Type. PhD Thesis. Toronto, 63 p.
- Practical electron scanning microscopy. (1978) (Eds J. Gouldstein, H. Jacowitz). Moscow, Mir Publ., 656 p. (In Russ.)
- Silaev V.I., Yakovleva O.A., Tikhomirova V.D. (1985) Faded ores of the Ural–Novaya Zemlya folded region. *Dokl. AN SSSR*, **284**(3), 681–689. (In Russ.)
- Shaskol'skaya M.P. (1984) Crystallography. Textbook. Moscow, Vyssh. Shk. Publ., 376 p. (In Russ.)
- Shaybekov R.I. (2006) Dolerite body (Sopcha) of Central Pay–Khoy and its dating by U–Pb method (SHRIMP II). *Third Siberian Int. Conf. Young Scientists on Earth Sci.* Novosibirsk, IIGM SB RAS, 246–248. (In Russ.)
- Shaybekov R.I. (2013) Platinum sulfide mineralization in gabbro–dolerites of Pay–Khoy. Syktyvkar, IG Komi NC UrO RAN, 108 p. (In Russ.)
- Shaybekov R.I., Zhuravlev A.V. (2016) Platinum mineralization in sulphide ores of the Sawaybeysky occurrence (Central Pay–Khoy, Ugra Peninsula). *Vestn. IG Komi NTs UrO RAN*, **26**(9–10), 45–51. (In Russ.) DOI: 10.19110/2221-1381-2016-10-45-51
- Shaybekov R.I., Isaenko S.I., Zhuravlev A.V., Vymazalova A. (2017) Diagnostics of natural tellurides of noble metals using Raman spectroscopy and X-ray microtomography (Savabeysky, Pay–Khoy ore occurrence). *Vestn. IG Komi NTs UrO RAN*, **26**(3), 39–44. (In Russ.) DOI: 10.19110/2221-1381-2017-3-39-44
- Shishkin M.A., Shkarubo S.I., Markina N.M., Molchanova E.V., Kalas S.V. (2009) The main results of the creation of complex state geological map 1 : 1000 000 scale. 3rd gen. Sheet R-41 (Amderma). *Geology and Mineral Resources of the European North-East of Russia*. Materials conf. V. II. Syktyvkar, IG Komi NTs UrO RAN, 183–185. (In Russ.)
- Symbols for rock- and ore-forming minerals (2020). *Canad. Miner.*, <https://www.mineralogicalassociation.ca/wordpress/wp-content/uploads/2020/01/symbols.pdf>
- Tolstykh N.D., Orsoev D.A., Krivenko A.P., Izokh A.E. (2008) Noble metal mineralization in layered ultramafic massifs in the south of the Siberian platform. Novosibirsk, Parallel' Publ., 194 p. (In Russ.)
- Vymazalova A., Zaccarini F., Bakker R.J. (2014) Raman spectroscopy characterization of synthetic platinum-group minerals (PGM) in the Pd–Sn–Te and Pd–Pb–Te ternary systems. *Eur. J. Miner.*, **26**, 711–716. DOI: 10.1127/ejm/2014/0026-2408
- Whitney D.L., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.*, **95**(1), 185–187. DOI: 10.2138/am.2010.3371
- Yalovoy A.A., Sidorov A.F., Rudashevsky N.S., Bud'ko I.A. (1973) Borovskite – Pd₃SbTe₄ is a new mineral. *Zap. VMO*, **102**(4), 427–431. (In Russ.)
- Yushkin N.P. (1980) Experience of medium-scale topominalogy. Pailoi–Yuzhno–Novaya Zemlya mineralogical province. Leningrad, Nauka Publ., 376 p. (In Russ.)
- Yushkin N.P., Kuntz A.F., Timonin N.N. (2007) Mineralogy of Pay–Khoy. Ekaterinburg, UB RAS, 291 p. (In Russ.)
- Yushko–Zakharova O.E., Ivanov V.V., Soboleva L.N., Dubakina L.S., Shcherbachev D.K., Kulichikhina R.D., Timofeeva O.S. (1986) Minerals of noble metals. Handbook. Moscow, Nedra Publ., 1986, 272 p. (In Russ.)
- Zarkhidze D.V., Piskun P.P., Krasnozhen A.S., Devyatukha Yu.A., Starikova E.V., Bartova A.V., Klevtsov A.S., Voitovich Z.N., Tsybul'skaya A.E., Alekseeva N.A., Bogatyreva E.V., Ukhach T.N., Romanov A.A. (2017) State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1 : 200 000. Second ed. Vaygach–Paykhoiskaya series. Sheets R-41–XXVIII, XXIX (Ust–Kara). Report. Moscow, VSEGEI Publ., 180 p. (In Russ.)