

УДК 553.08

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Pd–Bi–Se В РУДАХ Au–Pd-МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧУДНОЕ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ, РОССИЯ)

© 2022 г. С. А. Онищенко^{1,*}, С. К. Кузнецов^{1,**}, Е. М. Тропников¹

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 08.12.2021 г.

Поступило 14.12.2021 г.

После доработки 29.12.2021 г.

Принято к публикации 11.01.2022 г.

В системе Pd–Bi–Se известен только один минерал – падмаит PdBiSe, в составе которого присутствуют все три элемента. В рудах золото-палладиевого месторождения Чудное обнаружены три соединения с различными соотношениями этих элементов: падмаит, фаза Pd₆BiSe и фаза, близкая к Pd₃Bi₂Se₂. Висмутоселениды палладия находятся в сростании с самородным золотом и приурочены к прожилкам хромсодержащего мусковита (фуксита) в риолитах. Фаза Pd₆BiSe подвержена замещению оксидами палладия.

Ключевые слова: падмаит PdBiSe, фаза Pd₆BiSe, фаза Pd₃Bi₂Se₂, оксиды Pd

DOI: 10.31857/S2686739722050115

Известны многочисленные минералы палладия, которые представлены интерметаллидами, сульфидами, арсенидами, минералами систем Pd–Bi–Te, Pd–As–Sb и другими [1]. К тройной системе Pd–Bi–Se относятся минералы бинарных систем Pd–Bi и Pd–Se: соболевскит PdBi (гексагональный), полярит PdBi (ромбический), фрудит PdBi₂, палладсеит Pd₁₇Se₁₅, вербикит PdSe₂, гуанахуатит Bi₂Se₃, лайтакарит Bi₄(Se,S)₃ и невскит Bi(Se,S). Единственным минералом системы Pd–Bi–Se, в составе которого присутствуют все три элемента, является падмаит PdBiSe.

Падмаит открыт в слюдистых метасоматитах уран-ванадиевого месторождения Средняя Падма в Южной Карелии [2]. Впоследствии на этом же месторождении в ассоциации с падмаитом были открыты еще два минерала – судовиковит PtSe₂ [3] и малышевит PdBiCuS₃ [4], приуроченные к роскоэлит-хромсаладонит-доломитовому прожилку с селенидной и благороднометалльной минерализацией. Находки падмаита в других месторождениях немногочисленны, в ассоциации с другими минералами палладия и сперрилитом он обнаружен на золоторудном месторождении Бу-

рако ду Оро (Buraco do Ouro) в Бразилии [5], мелкое включение падмаита в соболевските отмечено в Мончегорском рудном районе на Кольском полуострове [6].

Система Pd–Bi–Se представляет значительный интерес в связи с возможным существованием и более широким развитием различных фаз Pd–Bi–Se-состава по аналогии с системами Pd–Bi–Te и Pd–As–Sb. Между тем, в природных условиях кроме падмаита и недостаточно изученной фазы Pd₃(Se, Bi) [7], других соединений не отмечено. Авторами в Au–Pd-рудах месторождения Чудное выявлены три минеральные фазы, относящиеся к системе Pd–Bi–Se: падмаит PdBiSe, фаза Pd₆BiSe и фаза, близкая к Pd₃Bi₂Se₂.

Изучались полированные шлифы концентратов тяжелых минералов, монтированные в эпоксидной смоле. Концентраты получены из измельченных до 1 мм рудных проб массой 5–10 кг. Исследования проведены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН с использованием оптического микроскопа Nikon Eclipse LV 100 ND. Состав минералов определялся на электронном микроскопе “TescanVega” 3 LMN с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 “Oxford Instruments” (оператор Е.М. Тропников). Напряжение 20 кВ, характеристические линии: Au Mα, Ag Lα, Cu Kα, Pd Lα, Bi Mα, Se Lα, Sb Lα, Te Lα, O Kα, эталоны – чистые металлы для Au, Ag, Cu, Pd, Bi, Se, Sb; InAs для As, HgTe для Te, SiO₂ для кислорода. Время набора спектров составляло

¹ Институт геологии Федерального Исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия

*E-mail: mine222@ya.ru

**E-mail: kuznetsov@geo.komisc.ru

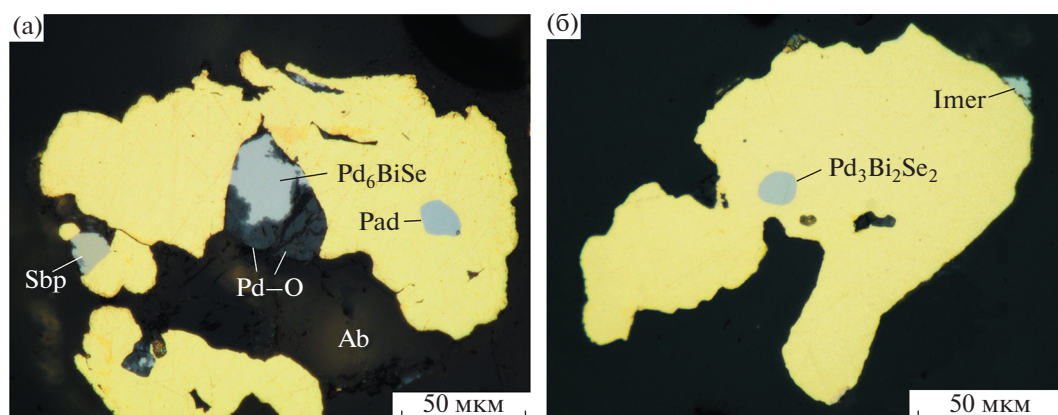


Рис. 1. Минералы палладия в сростании с самородным золотом. Pad – падмаит PdBiSe, Imer – изомертиит или мертиит I, Sbp – стибипалладинит или мертиит II, Pd–O – оксиды палладия, Ab – альбит. Изображения в отраженном свете.

60–80 с (600 тыс. импульсов). Погрешность определения (мас. %): Pd – 0.4, Bi – 0.4, Se – 0.2, Te – 0.25, O – 0.3.

Золото-палладиевое месторождение Чудное находится на западном склоне Приполярного Урала в бассейне верхнего течения р. Кожим [8, 9]. Самородное золото заключено главным образом в прожилках Cr-содержащего мусковита (фуксита) в риолитах. Фуксит представлен тонкочешуйчатыми агрегатами изумрудно-зеленого цвета, содержание Cr₂O₃ обычно составляет 1–7 мас. %. Вместе с фукситом в прожилках присутствуют алланит (в том числе Cr-содержащий), кварц, альбит, отмечаются кальцит, калиевый полевой шпат, титанит, апатит, цинкохромит и другие минералы. Сульфиды практически отсутствуют.

Самородное золото образует в фуксите выделения чешуйчатой, уплощенной и неправильной формы, размер их варьирует от 1–2 мкм до 2 мм, крайне редко достигает 8 мм. Золото месторождения по основным элементам относится к системе Au–Ag–Cu, в качестве примеси присутствуют Pd и Hg. По нашим данным, содержание Au заключено в диапазоне от 65.8 до 92.7 мас. %, содержание Ag – от 0.4 до 33.8 мас. %, почти всегда присутствует Cu – до 12.7 мас. % и Pd – до 2.9 мас. %, отмечается Hg. Золото, являвшееся при высокой температуре гомогенным твердым раствором, при понижении температуры остается гомогенным или, при содержании Cu более 1.1–2.5 мас. %, распадается на две или три фазы. Матрица в структурах распада имеет Ag–Au-состав, пластинки или таблички соответствуют фазе Au₃Cu и тетраурикуприду AuCu. Самородное золото подвержено замещению высокопробным золотом в виде пятен, каем и прожилков [10].

В сростании с золотом находятся арсеноантимониды, теллуrowисмутиды и висмутоселениды палладия, изредка клаусталит PbSe и сперрилит

PtAs₂. Отмечены единичные мельчайшие включения Se-содержащего халькозина Cu_{1.86}S_{0.66}Se_{0.48} в золоте гомогенного строения.

Наиболее распространенные в рудах месторождения арсеноантимониды палладия представлены двумя минеральными видами. В одном из них сурьма значительно преобладает над мышьяком (средние содержания, мас. %): Pd – 69.2, Sb – 26.5, As – 3.4, что соответствует составу стибипалладинита и мертиита II. Второй минерал в среднем содержит (мас. %): Pd – 70.1, Sb – 16.9, As – 9.6 и идентифицируется как изомертиит или мертиит I. Реже встречается атенеит – минерал с идеализированной формулой Pd₂(As_{0.75}Hg_{0.25}). Теллуrowисмутиды палладия образуют редкие выделения размером до 30 мкм, замещаемые оксидами палладия. Единичное включение в золоте по составу Pd_{1.00}Bi_{0.70}Te_{0.23}Sb_{0.07} соответствует соболевскому.

Падмаит отмечен в виде включения в самородном золоте гомогенного строения, заключенном в альбите (рис. 1 а). Размер выделения падмаита 15 мкм. В сростании с золотом находятся фаза Pd₆BiSe и арсеноантимонид палладия (изомертиит или мертиит I). Состав золота (мас. %): Au – 89.9, Ag – 8.9, Cu – 0.9, Pd – 0.7, формула Au_{0.81}Ag_{0.15}Cu_{0.03}Pd_{0.01}. В золоте присутствуют мелкие пятна вторичного высокопробного золота, отличающиеся более насыщенным желтым цветом. Состав падмаита (мас. %): Pd – 28.43, Bi – 52.81, Se – 19.35, сумма – 100.59, формула Pd_{1.05}Bi_{0.99}Se_{0.96}.

Фаза, близкая к Pd₃Bi₂Se₂, обнаружена в виде включения размером 10 мкм в самородном золоте гомогенного строения (рис. 1 б). В сростании с золотом находится также арсеноантимонид палладия (стибипалладинит или мертиит II). Состав золота (мас. %): Au – 88.4, Ag – 7.5, Cu – 1.6, Pd – 0.7, формула Au_{0.81}Ag_{0.13}Cu_{0.05}Pd_{0.01}. По отражению

и цвету фаза $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ напоминает падмаит. Состав фазы (мас. %): Pd – 36.66, Bi – 45.41, Se – 15.93, Te – 0.60, U – 1.22, сумма – 99.82, (ат. %): Pd – 44.55, Bi – 28.10, Se – 26.08, Te – 0.60, U – 0.66. Расчет на формулу соединения $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$, известного по экспериментальным данным [11], приводит к $\text{Pd}_{3.12}\text{Bi}_{1.97}\text{Se}_{1.83}\text{Te}_{0.04}\text{U}_{0.04}$. Фаза $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ по составу является селеновым аналогом вымазаловаита $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, открытого в рудах Талнахского месторождения (Норильский район) в Красноярском крае [12].

Фаза Pd_6BiSe встречается в различных участках руд в сростании с самородным золотом гомогенного строения следующего состава (по 13 анализам, мас. %): Au – 88.1–91.1, Ag – 8.2–11.1, Cu – до 1.4, Pd – до 1.2 (рис. 1а, 2). Помимо золота, наблюдаются сростания с хромсодержащим мусковитом (фукситом), альбитом, арсеноантимонидами палладия и алланитом неоднородного строения, в котором иногда отмечается наличие Cr_2O_3 (0.7–3.3 мас. %). Размер выделений фазы от 3 до 60 мкм. Цвет серый, по отражению примерно соответствует падмаиту. Фаза характеризуется высокой степенью однородности и постоянством состава (табл. 1). Средний состав по 13 анализам (мас. %): Pd – 69.50, Bi – 22.60, Se – 8.19, сумма – 100.29, формула на 8 атомов $\text{Pd}_{6.04}\text{Bi}_{1.00}\text{Se}_{0.96}$. По атомным соотношениям состав фазы может быть представлен как $\text{Pd}_3(\text{Bi}, \text{Se})$, учитывая, что соединения Pd_3Bi и Pd_3Se (точнее $\text{Pd}_{34}\text{Se}_{11}$) известны в экспериментально изученных бинарных системах Pd–Bi [13] и Pd–Se [14]. Вместе с тем в изученной фазе атомные количества Bi и Se всегда практически равны, что, видимо, свидетельствует об отсутствии изоморфизма между этими элементами, поэтому для фазы предлагается идеализированная формула Pd_6BiSe .

Фаза аналогичного Pd–Bi–Se-состава обнаружена на месторождении Серра-Пелада в Бразилии в виде включения в самородном золоте [7]. Состав фазы (мас. %): Pd – 68.76, Au – 3.61, Pt – 0.35, Bi – 19.91, Se – 8.44, сумма – 101.07, формула $\text{Pd}_{2.976}\text{Au}_{0.084}\text{Pt}_{0.008}\text{Se}_{0.439}\text{Bi}_{0.492}$. Авторами отмечено соответствие состава формуле $\text{Pd}_3(\text{Se}, \text{Bi})$ [7], но учитывая, что атомное количество Bi и Se является очень близким, формула минерала может быть представлена как Pd_6BiSe . По экспериментальным данным соединение состава Pd_6BiSe в системе Pd–Bi–Se не установлено [11].

На месторождении Чудное во всех палладиевых минералах фиксируются эпигенетические изменения, имеющие окислительный характер. В арсеноантимонидах палладия эти процессы проявлены слабо, но фаза Pd_6BiSe всегда в той или иной степени замещается вторичными минералами.

Таблица 1. Состав фазы Pd_6BiSe

Проба	№ зерна	Pd	Bi	Se	Сумма
Мас. %					
21_102	4*	69.10	22.72	8.39	100.21
”	13	69.46	22.63	8.10	100.19
”	14	69.59	22.55	8.32	100.46
”	15	68.74	23.17	8.58	100.49
”	17	68.73	23.54	8.40	100.67
21_103	1**	70.51	21.69	7.79	99.99
”	5	69.69	22.21	8.05	99.95
”	14	69.36	23.03	8.02	100.41
24_137	6	69.50	22.44	8.20	100.14
”	8***	69.33	22.60	8.03	99.96
”	10	69.95	22.22	8.29	100.46
”	12	70.34	21.78	7.70	99.82
11236	3	69.18	23.19	8.58	100.95
Среднее (n = 13)		69.50	22.60	8.19	100.29
Коэффициенты в формуле Pd_6BiSe					
21_102	4	6.01	1.01	0.98	8.00
”	13	6.05	1.00	0.95	8.00
”	14	6.03	1.00	0.97	8.00
”	15	5.97	1.02	1.01	8.00
”	17	5.98	1.04	0.98	8.00
21_103	1	6.13	0.96	0.91	8.00
”	5	6.07	0.98	0.95	8.00
”	14	6.04	1.02	0.94	8.00
24_137	6	6.05	0.99	0.96	8.00
”	8	6.05	1.00	0.95	8.00
”	10	6.05	0.98	0.97	8.00
”	12	6.13	0.97	0.90	8.00
11236	3	5.98	1.02	1.00	8.00
Среднее (n = 13)		6.04	1.00	0.96	8.00

Примечание. * – рис. 1 а, ** – рис. 2 в, г, *** – рис. 2 а, б.

На рис. 2а, 2б отражен один из вариантов такого преобразования, при котором фаза Pd_6BiSe замещается оксидами Pd в виде каймы и окружается широкой полосой гидроксидов Mn. Гидроксиды Mn такого же состава развиваются по трещинкам спайности в фуксите. Состав оксидов Pd весьма специфичен, от исходной фазы отличаются полным отсутствием Se и значительной потерей Bi при высоком содержании Se (мас. %): Pd – 48.28, Bi – 5.41, Se – 8.87, Mn – 4.61, Cu – 3.37, Si – 0.71, P – 0.29, O – 16.2. Высокое содержание церия при очень незначительном количестве фосфора и кремния позволяет предполагать, что он присутствует в форме четырехвалентного оксида или карбоната. Гидроксиды Mn не содер-

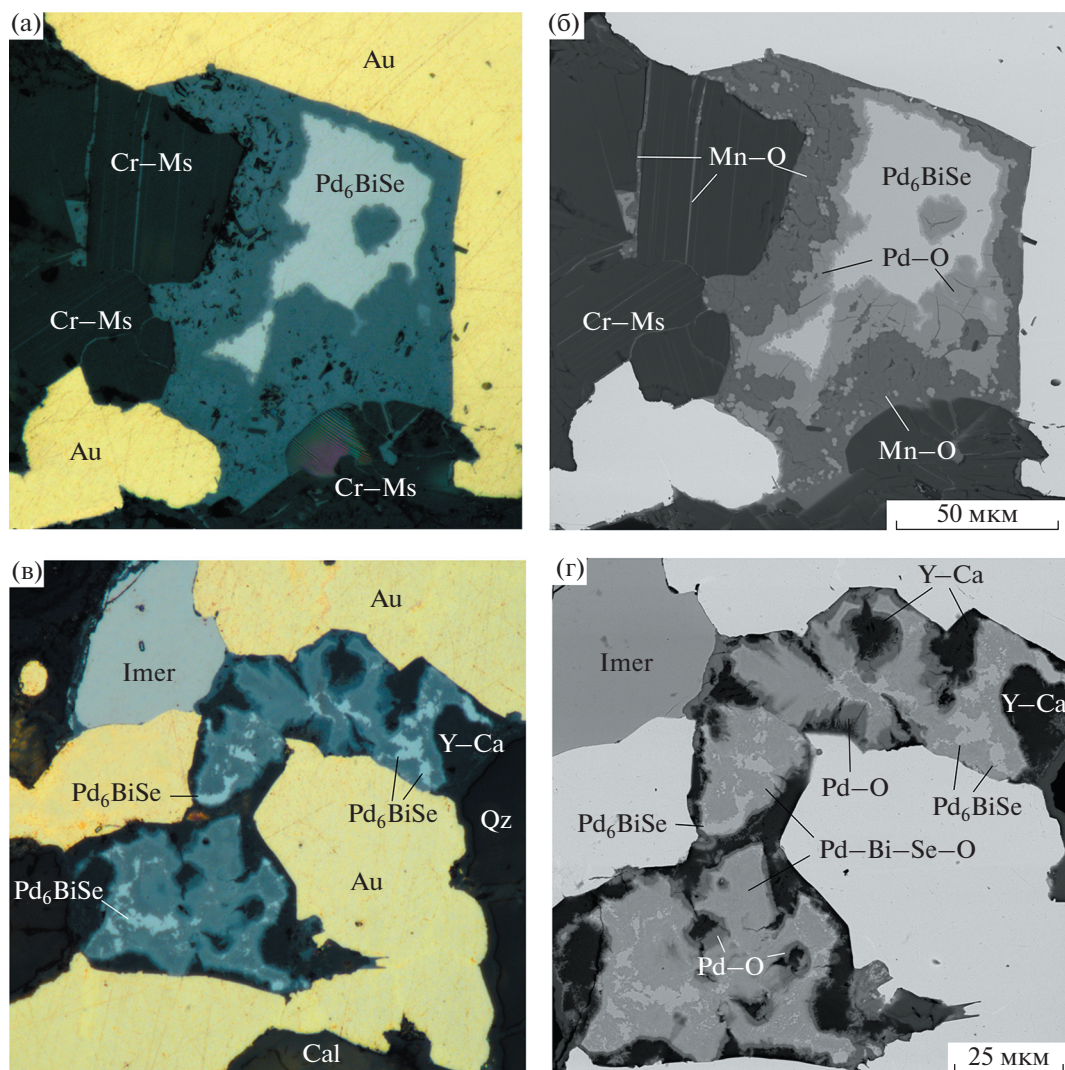


Рис. 2. Замещение фазы Pd_6BiSe оксидами палладия. Au – самородное золото, Cr–Ms – хромсодержащий мусковит (фуксит), Mn–O – гидроксиды Mn, Imer – изомертиит или мертиит I, Pd–Bi–Se–O – Pd–Bi–Se-оксиды, Pd–O – оксиды палладия, Y–Ca – Y–Ca-карбонат, Qz – кварц, Cal – кальцит. Изображения в отраженном свете (а, в) и отраженных электронах (б, г).

жат ни Pd, ни Se, но присутствует Bi, а кроме того Se и Ba (мас. %): Mn – 39.89, Bi – 6.93, Ba – 6.09, Se – 3.04, Ca – 1.1, O – 14.9.

Другой характер замещения фазы Pd_6BiSe оксидами Pd отображен на рис. 2в, 2г. При внешнем сходстве результатов замещения химизм преобразований совершенно иной. Фаза Pd_6BiSe замещается неоднородной массой Pd–Bi–Se-оксидов, которые окружены тонкой каймой оксидов Pd, а промежутки между ними и самородным золотом выполнен Y–Ca-карбонатом. При образовании Pd–Bi–Se-оксидов значительно уменьшается содержание Pd (мас. %): Pd – 53.63, Bi – 25.40, Se – 7.41, O – 10.39. Расчет баланса между Pd, Bi, Se и кислородом показывает, что некоторая доля этих элементов присутствует в неокис-

ленной форме. В оксидах палладия сохраняется часть висмута, селен не обнаружен, присутствует Y и лантаноиды (мас. %): Pd – 59.14, Bi – 4.23, Mn – 1.43, Cu – 0.56, Si – 0.6, Y – 2.04, La – 0.72, Ce – 0.86, Nd – 0.71, Sm – 0.61, Gd – 0.74, Dy – 0.77, O – 17.51. Состав Y–Ca-карбоната (мас. %): CaO – 13.1, Y_2O_3 – 30.4, Nd_2O_3 – 0.9, Sm_2O_3 – 1.3, Gd_2O_3 – 5.7, Tb_2O_3 – 1.1, Dy_2O_3 – 5.2, Er_2O_3 – 1.2. Обращает на себя внимание, что арсеноантимонид палладия, присутствующий в сростании с золотом и фазой Pd_6BiSe , только незначительно замещается оксидами палладия.

Следует заметить, что при значительных вариациях состава самородного золота в рудах месторождения висмутоселениды палладия ассоциируют с золотом, состав которого ограничен узкими

рамками. Это наиболее высокопробное (Au – 88.1–91.1 мас. %) золото гомогенного строения с относительно невысокими содержаниями Ag, Cu и Pd. При этом фазы Pd–Bi–Se-состава с резко различными содержаниями палладия находятся в сростании с золотом, концентрация палладия в котором практически одинакова.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в природных условиях образуются несколько фаз Pd–Bi–Se-состава, помимо падмаита PdBiSe существуют фаза Pd₆BiSe со стехиометрическими отношениями между элементами и фаза с ориентировочной формулой Pd₃Bi₂Se₂. Фаза Pd₆BiSe подвержена замещению оксидами палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cabri L.J.* The Platinum-Group Minerals. In *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. Edited by L.J. Cabri. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. 2002. Special. V. 54. P. 13–129.
2. *Полеховский Ю.С., Волошин А.В., Тарасова И.П., Никитин С.А., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П., Крейсер Ю.Л., Колычева Т.И.* Падмаит PdBiSe – новый селенид палладия и висмута из метасоматитов Южной Карелии // *Зап. ВМО*. 1991. Ч. 120. № 3. С. 85–88.
3. *Полеховский Ю.С., Тарасова И.П., Нестеров А.Р., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю.* Судовиковит PtSe₂ – новый селенид платины из метасоматитов Южной Карелии // *ДАН*. 1997. Т. 354. № 1. С. 82–85.
4. *Черников А.А., Чистякова Н.И., Уваркина О.М., Дубинчук В.Г., Рассулов В.А., Полеховский Ю.С.* Малышевит PdBiCuS₃ – новый минерал из месторождения Средняя Падма в Южной Карелии // *Новые данные о минералах*. 2006. Вып. 41. С. 14–17.
5. *Menez J., Botelho N.F.* Ore Characterization and Textural Relationships among Gold, Selenides, Platinum-group Minerals and Uraninite at the Granite-related Buraco do Ouro Gold Mine, Cavalcante, Central Brazil // *Miner. Mag.* 2017. V. 81. № 3. P. 463–475.
6. *Мирошникова Я.А., Чернявский А.В., Базай А.В.* Рудная минерализация участка Южноопчинский-1 (Мончегорский рудный район, Кольский полуостров) // *Зап. РМО*. 2019. Ч. 148. № 1. С. 38–48.
7. *Cabral A.R., Lehmann B., Kwitko-Ribeiro R., Cravo Costa C.H.* Palladium and Platinum Minerals from the Serra Pelada Au–Pd–Pt Deposit, Carajás Mineral Province, Northern Brazil // *Canad. Miner.* 2002. V. 40. № 5. P. 1451–1463.
8. *Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Моралев Г.В., Соболева А.А., Лапутина И.П.* Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала (Россия) // *Геология руд. месторождений*. 1996. Т. 38. № 1. С. 15–30.
9. *Palyanova G., Murzin V., Borovikov A., Karmanov N., Kuznetsov S.* Native Gold in the Chudnoe Au-Pd-REE Deposit (Subpolar Urals, Russia): Composition, Minerals in Intergrowth and Genesis // *Minerals*. 2021. 11. 451.
10. *Онищенко С.А., Кузнецов С.К., Тропников Е.М.* Эпигенетические изменения медистого золота в структуре распада Au–Ag–Cu–Pd-твердого раствора // *Доклады РАН. Науки о Земле*. 2020. Т. 492. № 2. С. 35–38.
11. *Villars P., Cenzual K., Gladyshevskii R.* Handbook of Inorganic Substances. Berlin; Boston: De Gruyter. 2014. 1717 p.
12. *Sluzhenikin S.F., Kozlov V.V., Stanley C.J., Lukashova M.L., Dicks K.* Vymazalováite, Pd₃Bi₂S₂, a New Mineral from the Noril'sk-Talnakh Deposit, Krasnoyarskiy Region, Russia // *Miner. Mag.* 2018. V. 82. № 2. P. 367–373.
13. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Том 1. Под ред. Н.П. Лякишева. 1996. М.: Машиностроение. 992 с.
14. *Takabatake T., Ishikawa M., Jorda J.L.* Superconductivity and Phase Relations in the Pd–Se System // *Journal of the Less-Common Metals*. 1987. V. 134. № 1. P. 79–89.

MINERAL PHASES OF THE Pd–Bi–Se SYSTEM FROM ORES OF THE Au–Pd CHUDNOE DEPOSIT (SUBPOLAR URALS, RUSSIA)

S. A. Onishchenko^{a,#}, S. K. Kuznetsov^{a,##}, and E. M. Tropnikov^a

^a*Institute of Geology Federal Research Center, Komi Scientific Center, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russian Federation*

[#]*E-mail: mine222@ya.ru*

^{##}*E-mail: kuznetsov@geo.komisc.ru*

In the Pd–Bi–Se system, the only known mineral is padmaite PdBiSe, which contains all three elements. Three compounds with different element ratios were found in the ores of the Chudnoe deposit: padmaite, the Pd₆BiSe phase, and a phase close to Pd₃Bi₂Se₂. Palladium bismuthoselenides are found in the intergrowth with native gold and are confined to veins of chromium-bearing muscovite (fuchsite) in rhyolites. The Pd₆BiSe phase is subjected to substitution by palladium oxides.

Keywords: padmaite PdBiSe, Pd₆BiSe phase, Pd₃Bi₂Se₂ phase, Pd oxides