

УДК 669.21/.23:543.424.2(234.851:571.121)

СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ВАСИЛИНОВСКОГО МЕДНО-ЗОЛОТО-ПЛАТИНОИДНОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ, РОССИЯ)

© 2024 г. Р. И. Шайбеков^{1,*}, С. И. Исаенко¹, Е. М. Тропников¹

Представлено академиком РАН А.М. Асхабовым 03.04.2024 г.

Поступило 03.04.2024 г.

После доработки 26.06.2024 г.

Принято к публикации 03.07.2024

Приводятся сведения о спектрах минералов благородных металлов, полученных методом рамановской спектроскопии, на примере нового на Полярном Урале медно-золото-платиноидного рудопроявления. Впервые получены спектры темагамита, минералов промежуточного ряда меренскиит-мончеит, уточнены и подтверждены некоторые из ранее диагностированных минералов. Отмечены предпосылки к новым минеральным фазам промежуточного ряда, обозначены сложности при использовании метода и необходимость дальнейшего развития данного направления исследований. Показано, что применение метода рамановской спектроскопии, в спорных случаях дополняет, а нередко и уточняет данные микронзондовых исследований.

Ключевые слова: Полярный Урал, Василиновское рудопроявление, метагаббро, пироксениты, сульфиды, благородные металлы, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S2686739724110113

В настоящее время в мировой научной литературе спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) минералов благородных металлов (теллуридов, висмутотеллуридов, антимонидов) посвящено довольно мало работ, несмотря на высокую востребованность данных исследований. Основной массив полученных спектров касается синтетических аналогов и гораздо реже затрагивает реальные природные минералы, которые как правило, имеют переменный состав и значительно меньшие размеры ([4–18] и др.). Большинство результатов этих исследований, к сожалению, отсутствуют в популярных базах данных, что делает невозможным их использование для диагностики и сравнения минералов.

В данной работе представлены результаты исследований методом рамановской спектроскопии более ста зёрен минералов благородных металлов и единичных зёрен методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD).

КР-спектроскопия являлась дополнительным неразрушающим методом, способствующим более точной идентификации минералов и источником дополнительной информации из-за отсутствия в известных базах (в частности gruff.info) и публикациях сведений о минералах благородных металлов.

Данные исследования актуальны в связи со сложностью диагностики минеральных фаз благородных металлов, для которых использование рентгенодифракционных и рентгеноспектральных методов вследствие размеров индивидов, составляющих первые микрометры проблематично или невозможно. Одним из важных аспектов проводимого нами исследования является низкая изученность минералов благородных металлов (в частности теллуридов, висмутотеллуридов, антимонидов) методом рамановской спектроскопии в России и, в меньшей мере, за рубежом.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования выступают микровключения минералов благородных металлов в сульфидных рудах, идентифицированных в залежах нового медно-золото-платиноидного

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

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

рудопроявления Василюновское, расположенного на севере Полярного Урала, на его восточном склоне. Василюновское медно-золото-платиноидное рудопоявление ($66^{\circ}49'22''$ с.ш., $65^{\circ}51'25''$ в.д.) выявлено в 2004 году в пределах Амфиболитового месторождения строительного камня и в настоящее время ограничено его контурами [1, 3]. Рудопоявление сложено палеозойскими магматическими породами габброидной части кэршорского дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового комплекса и представлено метагаббро, пироксенитами, горнблендитами, плагиоклазитами и продуктами их гидротермальных изменений. В пределах рудопоявления выявлены множественные зоны сульфидной (пирит, халькопирит) минерализации, мощностью от первых сантиметров до 0.5 м, содержащей минералы благородных металлов.

Представленные в работе анализы химического состава минералов производились на приборе Tescan Vega3 LMN в режиме энергодисперсионного микроанализатора (EDS) с применением приставки INCA X-MAX 50 mm фирмы "Oxford Instruments" с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па, временем экспозиции 500000 импульсов (с учётом вычета фона), диаметром пучка 2 мкм.

В качестве эксперимента применена совершенствуемая в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН методика по химико-механической обработке поверхности аншлифов, содержащих платиноиды, для EBSD исследований (Tescan Vega3 LMN с детектором EBSD Nordlys фирмы "Oxford Instruments"), которая не требует использования дорогостоящих систем ионного травления. Сопоставление минералов происходило с использованием базы American Mineralogist Crystal Structure Database.

Регистрация неполяризованных КР-спектров проводилась на высокоразрешающем микроспектрометре LabRam HR800 (Horiba, "Jobin Yvon"), оснащённом микроскопом Olympus BX-41, при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: решётка монохроматора – 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции 1–10 сек, количество циклов накопления сигнала – 10, выходная мощность возбуждающего излучения He-Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) – 0.2–2 мВт, детектор – CCD. В полученных спектрах изученных образцов с помощью стандартной программы обработки спектров LabSpec 5.39 были определены положения максимумов линий и полос с помощью свёртки функций Гаусса-Лоренца

(функция псевдо-Фойгта). Так как нотч-фильтр спектрометра отсекает область КР-спектра, начиная с 85 см^{-1} и менее, то значения, лежащие в диапазоне $0\text{--}85\text{ см}^{-1}$, нами не учитывались.

Исследования проводились в ЦКП "Геонаука" Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Аббревиатуры минералов приведены в соответствии с последними рекомендациями IMA-CNMNC [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования 121 случайно ориентированного зерна минералов благородных металлов были получены их КР-спектры, которые характеризуются индивидуальными чертами (табл. 1, 3). Химические составы диагностированных минералов представлены в табл. 2.

Темагамит (Pd_3HgTe_3) – один из наиболее распространенных минералов в изученных рудах. Минерал представлен изометричными, угловатыми зёрнами в пирите, магнетите и халькопирите в апогаббровых пропилитах, эпидот-хлорит-кварцевых жилах и имеет размеры от 4 до 27 мкм (рис. 1 в). Химический состав довольно устойчивый и варьирует в следующих пределах (мас.%): Pd 33.22–35.48 (ср. 34.93), Te 41.63–43.42 (ср. 42.35), Hg 20.91–22.89 (ср. 21.86), из примесей присутствуют Ag 0–0.82 (ср. 0.70), Sb 0–0.83 (ср. 0.66). Эмпирическая формула соответствует виду $(\text{Pd}_{2.91\text{--}3.00}\text{Ag}_{0\text{--}0.10})_{2.94\text{--}3.02}\text{Hg}_{0.94\text{--}1.02}(\text{Te}_{2.92\text{--}3.07}\text{Sb}_{0\text{--}0.06})_{2.99\text{--}3.07}$. КР-спектры темагамита в большинстве случаев характеризуются пониженным соотношением сигнал/шум, но положение линий хорошо повторяется. Всего было зарегистрировано 16 спектров (рис. 1 а, табл. 1).

Самая интенсивная линия располагается в диапазоне $104\text{--}108\text{ см}^{-1}$, в редких случаях наблюдаются плечи в диапазонах $94\text{--}96$ и $112\text{--}115\text{ см}^{-1}$. Менее интенсивная уширенная линия, расположенная в области $124\text{--}125\text{ см}^{-1}$ в более отчётливых КР-спектрах разделяется на две компоненты – $122\text{--}123$ и $128\text{--}129\text{ см}^{-1}$. В отдельных случаях фиксируется линия $137\text{--}138\text{ см}^{-1}$, которая в одних КР-спектрах похожа на плечо полосы $128\text{--}129\text{ см}^{-1}$, а в других является отдельной. Также характерными, но менее интенсивными являются полосы в области $147\text{--}151$ и $171\text{--}175\text{ см}^{-1}$. Иногда, видимо в зависимости от ориентировки проявляется мода $161\text{--}164\text{ см}^{-1}$. Методом дифракции отраженных электронов (EBSD)

Таблица 1. Рамановские полосы теллуридов и антимонидов палладия, серебра, золота и ртути и сравнение с литературными данными

| Данные | Рамановские полосы (см ⁻¹) | | | | | |
|------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Темагамит | | | | | |
| Авторские | 94–96 ^{sh} | 104–108 ^{vs} | 112–115 ^{sh} | 122–125 ^s 128–129 ^{vw} | 137–138 ^m | 147–151 ^m 161–164 ^m 171–175 ^s 181 ^{vw} |
| Котульскит | | | | | | |
| Авторские | 95–99 ^s | | | 123–124 ^{vw} | | 170–175 ^{vw} |
| [9, 18] | 97 ^s | | | | | |
| [7] | 91–97 ^{br} | | | | | |
| Мончеит | | | | | | |
| Авторские | | 114–115 ^{vs} | | | | 151–156 ^s |
| [13] | | 115 ^{vs} | | | | 155 ^w |
| Палладийсодержащий мончеит | | | | | | |
| Авторские | | 114 ^{vs-w} | | 139–138 ^{vw-m} | | 153–157 ^{vs-s} |
| Меренскиит | | | | | | |
| Авторские | | | | 131–136 ^{vs} | | |
| [9, 18] | | | | 132 ^{vs} | | |
| Платиносодержащий меренскиит | | | | | | |
| Авторские | 99–103 ^{vw, br} | | 120 ^w | 131–136 ^{vs} | 149–151 ^m | 171 ^{vw} |
| Петцит | | | | | | |
| ruff.info, R070254 | | | | | | 163 ^{vs} 174 ^m |
| Авторские | | | 128–129 ^{sh} | | 142–143 ^{vs} | |
| Сильванит | | | | | | |
| Авторские | | | 121 ^{vs} | | 142 ^w | 159 ^{br} |
| Гессит | | | | | | |
| Авторские | | 102–103 ^m | 110 ^{sh} | | 134 ^{vs} | 167 ^{br} |
| ruff.info, R060226 | | | | | | 154 ^{br} |
| [14] | | | 111 ^{vs} | | 134 ^{vs} | |

Таблица 1. Окончание

| Данные | Рамановские полосы (см ⁻¹) | | |
|------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Штютцит | | | |
| Авторские | 128 ^{sh} | 153-155 ^{vs} | |
| [14] | | 151 ^{vs} 159 ^{sh} | |
| [8] | | 147 ^{vs} | |
| Колорадоит | | | |
| Авторские | 93 ^m | 120 ^{vs} | 140 ^m |
| rruff.info, R070326 | | 143 ^s | |
| Изомертиит | | | |
| [9] мертиит? | | 136 ^s | |
| Авторские | 89 ^{br} | 113-115 ^{vs} | 169-170 ^s 185- 186 ^{br} |
| Мертиит | | | |
| Авторские | 92 ^m | 117 ^m | 139 ^m |
| Стибиопалладинит | | | |
| [9] изомертиит? | 89 ^{br} | 108 ^{vs} | 142 ^{vw?} 169 ^m 187 ^w |
| Тестибиопалладит | | | |
| [6] | 96 ^{sh} | 113 ^{vs} 127 ^{sh} | 142 ^{vs} 155 ^{sh} |

Примечение: vs – очень сильный; s – сильный; m – средний; w – слабый; vw – очень слабый; sh – плечо; br – широкий.

Таблица 2. Химические составы диагностированных методом рамановской спектроскопии минералов платиновой группы, мас. %

| Au | As | Pd | Ag | Sb | Te | Pt | Hg | Bi | Сумма | Название минерала | Эмпирическая формула | Рис. | № спектра на рис. |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|--------|-------------------|-------------------------------------------------------------------|------|-------------------|
| | | 35.03 | 0.66 | 0.83 | 42.64 | | 22.89 | | 101.40 | темагамит | $Pd_{2.94}Hg_{1.02}(Te_{2.98}Sb_{0.06})_{3.04}$ | 1 | б/н |
| | | 45.49 | 0.66 | 0.71 | 54.13 | | | | 101.00 | котульскийкит | $(Pd_{0.99}Ag_{0.01})_{1.00}(Te_{0.98}Sb_{0.02})_{1.00}$ | 2 | б/н |
| | | 22.22 | 0.54 | 0.92 | 65.65 | 10.89 | | | 100.21 | меренскийкит | $(Pd_{0.80}Pt_{0.21}Ag_{0.02})_{1.02}(Te_{1.95}Sb_{0.03})_{1.98}$ | 3 | 1 |
| | | 25.46 | 0.53 | 1.02 | 64.93 | 7.71 | | | 99.65 | меренскийкит | $(Pd_{0.90}Pt_{0.14}Ag_{0.02})_{1.15}(Te_{1.91}Sb_{0.03})_{1.95}$ | | 2 |
| | | 26.23 | | 0.65 | 68.08 | 5.17 | | | 100.14 | меренскийкит | $(Pd_{0.91}Pt_{0.10})_{1.01}(Te_{1.97}Sb_{0.02})_{1.99}$ | | 3 |
| | | 28.48 | | 0.47 | 69.08 | 2.42 | | | 100.44 | меренскийкит | $(Pd_{0.97}Pt_{0.05})_{1.02}(Te_{1.97}Sb_{0.01})_{1.98}$ | | 4 |
| | | 29.09 | | 0.58 | 69.12 | 1.08 | | | 99.87 | меренскийкит | $(Pd_{0.99}Pt_{0.02})_{1.01}(Te_{1.97}Sb_{0.02})_{1.99}$ | | 5 |
| | | 28.55 | | 0.90 | 60.63 | | 9.64 | | 99.72 | меренскийкит | $Pd_{1.00}(Te_{1.80}Bi_{0.17}Sb_{0.03})_{2.00}$ | | 6 |
| | | 17.14 | | 0.94 | 63.27 | 18.20 | | | 99.54 | мончеит | $(Pd_{0.64}Pt_{0.37})_{1.01}(Te_{1.96}Sb_{0.03})_{1.99}$ | 4 | 1 |
| | | 11.60 | | 0.99 | 61.82 | 25.93 | | | 100.34 | мончеит | $(Pt_{0.54}Pd_{0.45})_{0.99}(Te_{1.98}Sb_{0.03})_{2.01}$ | | 2 |
| | | 5.81 | | 0.81 | 58.86 | 36.11 | | | 101.59 | мончеит | $(Pt_{0.78}Pd_{0.23})_{1.01}(Te_{1.96}Sb_{0.03})_{1.99}$ | | 3 |
| | | 2.87 | | | 58.22 | 38.86 | | | 99.96 | мончеит | $(Pt_{0.88}Pd_{0.12})_{1.00}Te_{2.00}$ | | 4 |
| 24.12 | | | 44.40 | | 32.11 | | | | 100.63 | петцит | $Ag_{3.14}Au_{0.94}Te_{1.92}$ | 5 | б/н |
| 21.12 | | | 10.94 | | 68.64 | | | | 100.71 | сильванит | $Ag_{0.82}Au_{0.86}Te_{4.32}$ | | |
| | | | 62.84 | | 34.21 | | | | 99.65 | гессит | $Ag_{2.05}Te_{0.95}$ | | |
| | | | 58.60 | | 41.07 | | | | 99.67 | штутцит | $Ag_{4.77}Te_3$ | | |
| | | | | | 38.21 | | 61.90 | | 100.11 | колорадоит | $Hg_{1.01}Te_{0.99}$ | | |
| | 2.30 | 67.49 | 1.58 | 28.08 | | | | | 99.45 | мертгит | $(Pd_{7.66}Ag_{0.18})_{7.84}(Sb_{2.79}As_{0.37})_{3.16}$ | 6 | 1 |
| | 10.89 | 70.05 | 2.99 | 16.33 | | | | | 100.27 | изомертгит | $(Pd_{10.23}Ag_{0.43})_{10.66}Sb_{2.08}As_{2.26}$ | | 2 |
| | 41.65 | | | | 1.89 | 56.83 | | | 100.36 | сперрилит | $Pt_{1.01}(As_{1.94}Te_{0.05})_{1.99}$ | 7 | б/н |

Примечание: б/н — без номера.

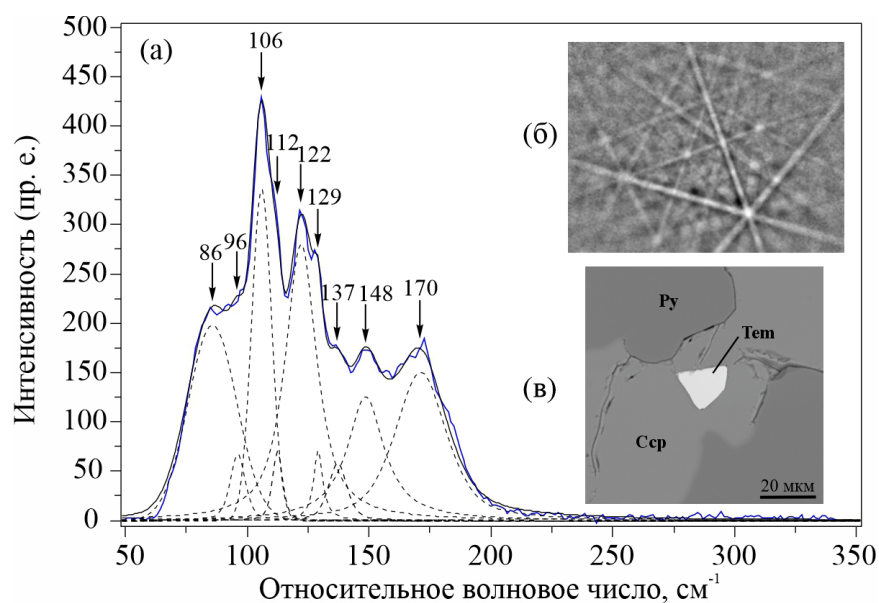


Рис. 1. (а) КР-спектр темагамита, (б) линии Кикучи темагамита, (в) – BSE-изображение.

были получены линии Кикучи, соответствующие темагмиту (рис. 1 б). В имеющийся в настоящее время научной литературе отсутствует спектр данного минерала.

Котульскит (PdTe) диагностирован по 13 КР-спектрам и подтверждён также методом дифракции отражённых электронов (рис. 2 а, б).

Минерал представляет собой изометричные, реже угловатые зёрна размером от 2.5 до 16 мкм, локализующиеся преимущественно в пирите апогаббровых пропилитов и кварц-сульфидных жилах, в меньшей мере в магнетите (рис. 2 в). Часто котульскит образует сростки с меренскиитом, темагмитом и мончеитом. Химический состав

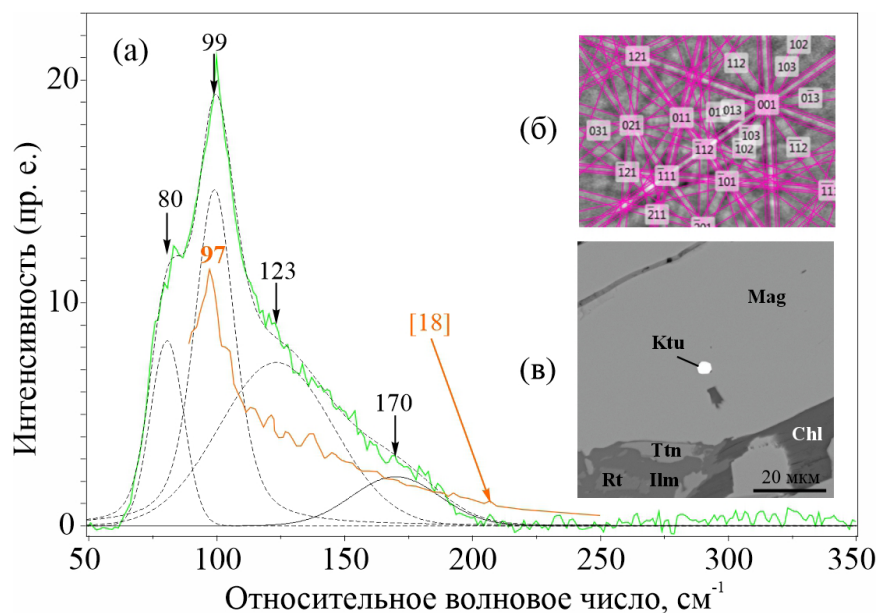


Рис. 2. Котульскит: (а) КР-спектр, (б) линии Кикучи, (в) – BSE-изображение.

котульскита следующий (мас.%): Pd — 41.77–45.68 (ср. 44.26), Te — 47.47–54.79 (ср. 52.92), Bi — 0–8.10 (ср. 3.60), Ag — 0–1.44 (ср. 0.97), Sb — 0–1.10 (ср. 0.85), в единичном случае отмечена примесь Hg (1.31). Эмпирическая формула соответствует виду $(\text{Pd}_{0.97-1.00}\text{Ag}_{0-0.03})_{0.98-1.01}(\text{Te}_{0.91-1.00}\text{Bi}_{0-0.09}\text{Sb}_{0-0.02})_{0.99-1.02}$. Полученные рамановские спектры сопоставимы с известными, а также полученными нами ранее данными [7, 9, 18], для Te- и Sb-содержащего котульскита со слабо выраженным максимумом в диапазоне 91–97 см^{-1} . Как мы отмечали ранее по другим объектам, в большинстве случаев котульскит не проявляет раман-активных колебаний [7], но в единичных случаях проявляется мода в области низких волновых чисел (рис. 2 а). КР-спектры также характеризуются низким соотношением сигнал/шум, при этом всё также отмечается широкая полоса в диапазоне 95–99 см^{-1} . На наиболее отчётливых спектрах проявляются слабые максимумы 123–124 и 170–175 см^{-1} .

Минералы ряда меренскиит-мончеит характеризуются переменным составом, сильно влияющим на их КР-спектры. КР-спектры меренскиита опубликованы в нескольких работах [7, 9, 18] и имеют чёткую основную линию 132 см^{-1} . КР-спектр мончеита впервые описан в работе [13], и имеет основной максимум 115 см^{-1} и второстепенный 155 см^{-1} . При проведении исследований мы получили спектры 47 зёрен меренскиита (в том числе платиносодержащего) и 10 зёрен мончеита (в т.ч. палладийсодержащего).

Меренскиит (PdTe_2) — самый распространённый минерал платиновой группы на рудопроявлении. Он представляет собой изометричные, угловатые зёрна, редко отмечается в виде тонких пластинок. По химическому составу на долю, проанализированных методом рамановской спектроскопии, Pt-содержащей разности приходится 15 из 47 зёрен (2.5–15 мкм), на остальные — 25 зёрен (2–30 мкм). По характеру расположения, первые локализуются преимущественно в пирите апогаббровых пропилитов и жильных образованиях при участии магнетита, вторые в основном в пирите безмагнетитовых разностей пород и кварц-хлорит-эпидотовых жилах. Для всех типов характерна ассоциация с минералами меди — халькопиритом и борнитом, а также тонкие срастания со сперрилитом, темагамитом и котульскитом. Для первой группы состав варьирует в следующих пределах (мас.%): Pd — 22.22–29.47 (ср. 27.46), Te — 64.93–69.46 (ср. 68.10), и примеси Pt — 0.49–10.89 (ср. 3.04), Ag — 0–0.75 (ср. 0.59),

Sb — 0.47–1.70 (ср. 0.83), в двух случаях установлен Bi (1.00, 1.63) и в одном Ni (1.75). Эмпирическая формула имеет вид $(\text{Pd}_{0.80-1.01}\text{Pt}_{0.01-0.21}\text{Ag}_{0-0.02})_{1.00-1.15}(\text{Te}_{1.91-1.97}\text{Sb}_{0.01-0.05})_{1.95-2.00}$. Для второй группы составы следующие (мас.%): Pd — 26.99–30.18 (ср. 29.06), Te — 60.63–70.65 (ср. 68.98), примеси Ag — 0–1.00 (ср. 0.63), Sb — 0–1.11 (ср. 0.85), Bi ($n = 3$, 0–9.64), Ni ($n = 4$, 0–1.71). Эмпирическая формула имеет вид $(\text{Pd}_{0.91-1.02}\text{Ni}_{0-0.10}\text{Ag}_{0-0.03})_{0.97-1.03}(\text{Te}_{1.80-2.01}\text{Sb}_{0-0.03}\text{Bi}_{0-0.17})_{1.97-2.03}$. В результате анализа зёрен методом КР-спектроскопии было установлено, что меренскиит с примесью платины ≤ 2 , характеризуется наличием только одной интенсивной полосы в области 131–136 см^{-1} (рис. 3 а–в табл. 1). Если значение примеси платины превышает значение 2, то в КР-спектрах фиксируется ещё одна полоса 148–151 см^{-1} и более слабая 120 см^{-1} , интенсивность которых растёт с увеличением содержания платины (рис. 3 а, табл. 1). Кроме того, замечено, что значительная примесь Bi (рис. 3 а, табл. 1), зафиксированная в одном зерне, принципиально не повлияла на КР-спектр и выразилась в смещении линий спектра в область меньших значений волновых чисел. В ряде спектров наблюдалась малоинтенсивная уширенная полоса в диапазоне 167–174 см^{-1} , которую, к сожалению, практически невозможно сопоставить с присутствием какой-либо примеси. Кроме того, имеет место недостаток статистики по полученным спектрам.

Минералогические исследования мончеита ((Pt, Pd)(Te)₂) показали, что он представлен преимущественно изометричными, угловатыми, удлинёнными зёрнами, размером 2.5–27 мкм, в пирите, реже в магнетите апогаббровых пропилитов и магнетит-кварц-сульфидных жилах. Как и в случае с меренскиитом, образует сростки с другими телуридами палладия и почти всегда ассоциирует с халькопиритом и борнитом. Мончеит Василиновского рудопроявления характеризуется отсутствием в своем составе висмута. Химический состав диагностированных мончеитов характеризуется изменчивым составом, в связи с чем в работе [3] нами было предложено рассмотреть часть из них как самостоятельный минерал промежуточного ряда меренскиит-мончеит. Состав минерала варьирует в следующих пределах (мас.%): Pt — 18.20–38.86 (ср. 27.84), Pd — 2.87–17.14 (ср. 11.02), Te — 57.90–63.27 (ср. 60.70), примесь Sb — 0–0.99 (ср. 0.84) и в единичном случае Ag (0.47). КР-спектры мончеита (10 зёрен) в целом сопоставимы с известными данными и характеризуются наличием двух основных максимумов в диапазонах 114–115 (мода A_{1g})

и $151\text{--}156\text{ см}^{-1}$ (E_g). В большинстве случаев мончеит из Василювского рудопроявления включает ещё и дополнительный ярко выраженный максимум в диапазоне $135\text{--}139\text{ см}^{-1}$, интенсивность которого изменяется в зависимости от содержания примеси Pd (выше 3 мас.%) (рис. 4 а, б, табл. 1). В КР-спектре мончеита, впервые приведённом в работе [13], данный максимум не зафиксирован. При содержании Pd менее 7 мас.% у интенсивной полосы $114\text{--}117\text{ см}^{-1}$ появляется слабо выраженное плечо в диапазоне $99\text{--}103\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, табл. 1). Отсутствие в работе [13] химических составов мончеита не позволяет нам сопоставить эти данные с содержанием в нём Pd.

Рамановские полосы ниже $\sim 200\text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями решетки и деформационными колебаниями, которые характерны для изученных нами минералов, где все наиболее интенсивные полосы находятся в диапазоне $100\text{--}190\text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Выше 200 см^{-1} расположены внутренние моды ($\sim 200\text{--}600\text{ см}^{-1}$), связанные с антисимметричными растяжениями и изгибами [2, 10].

В меренскиите с ростом содержания Pt наблюдается увеличение полуширины моды Pd и уменьшение моды Pt со смещением обеих в область более высоких значений. Изменение

интенсивности моды Pd и Pt, связано вероятно с простым замещением Pt–Pd. Например, в мончеите при увеличении содержания Pd (мода $137\text{--}139\text{ см}^{-1}$) происходит увеличение полуширины полосы 157 см^{-1} и смещение обеих полос в область более низких волновых значений, при этом положение полосы 114 см^{-1} остаётся неизменным, что может говорить о замещении Pt–Pd. Также наблюдается появление полосы и её смещение в диапазоне $103\text{--}99\text{ см}^{-1}$ с незначительным увеличением примеси Sb. Согласно работе [13], факторно-групповой анализ предсказывает для мончеита режимы A_{1g} и E_g , которые сопоставимы с модами 115 и 155 см^{-1} , в работе [16] упоминается, что чистому теллуру соответствуют моды A_g (121 см^{-1}) и мода E_g (141 см^{-1}).

Исходя из полученных нами спектров, положение линий характерных для обоих минералов составляет: для Pd – около 134 , для Pt – около 150 см^{-1} . Спектры для Pd-содержащего мончеита и Pt-содержащего меренскиита получены впервые. Вероятнее всего, мы имеем дело с минералами промежуточного состава ряда меренскиит-мончеит, возможно представляющими собой новые минеральные фазы [3], подразумеваемая принимаемый в настоящее время 5–10%-ный

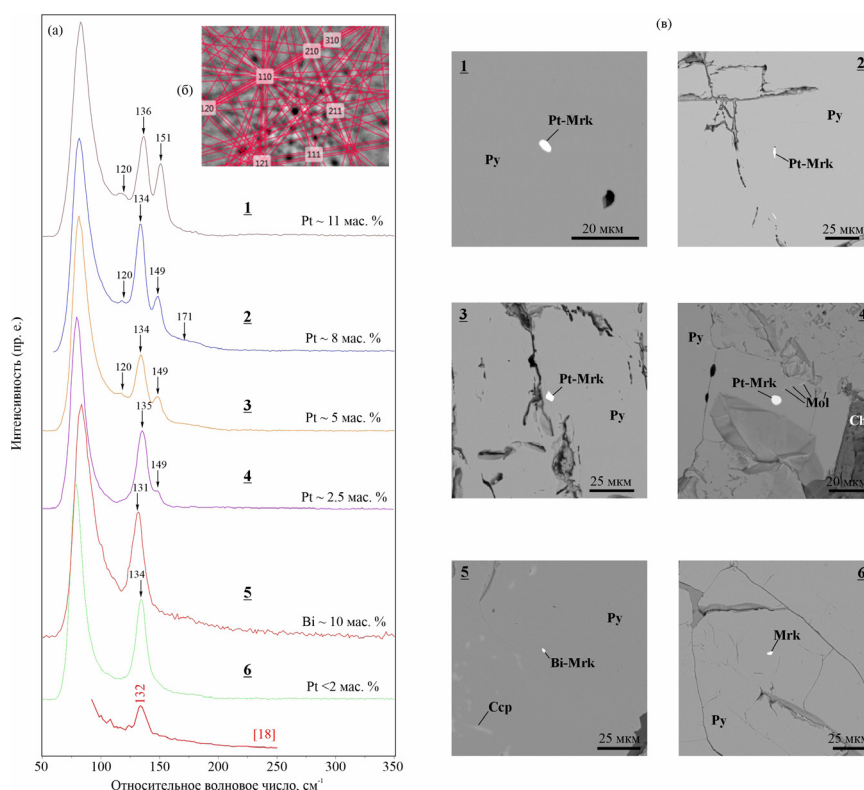


Рис. 3. Меренскиит: (а) КР-спектры, (б) линии Кикучи, (в) BSE-изображение.

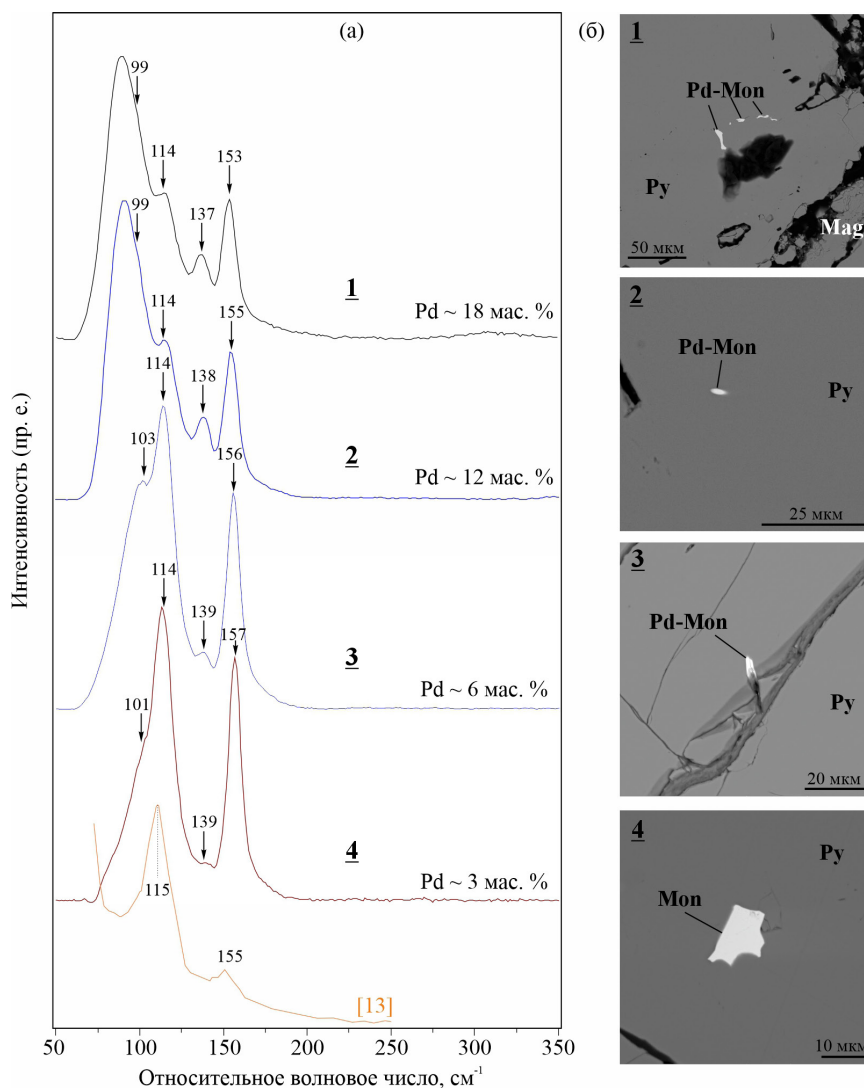


Рис. 4. Мончеит: (а) КР-спектры, (б) BSE-изображения.

порог. Интересный факт, что изменение рамановских спектров меренскиита и мончеита происходит при пересечении Pt и Pd двухпроцентного порога, после чего становится заметно их взаимное замещение.

В следующую группу мы объединили самую низкотемпературную ассоциацию — теллуриды ртути, золота и серебра (21 зерно, рис. 5). В данной ассоциации существует сложность диагностики по химическому составу между гесситом и штютцитом, в виду близости отношений основных элементов, на что сильно влияют размеры включений и их возможные срастания.

Петцит (Ag_3AuTe_2) образует множественные изометричные включения, размером от 1 до 10 мкм, в пирите (карбонат)-кварц-сульфидных жил и находится в ассоциации с хлоритом, кальцитом,

галенитом, кварцем. Состав петцита стабильный и варьирует в следующих пределах (мас.%): Ag — 42.42–46.76 (ср. 43.98), Te — 31.59–34.08 (ср. 32.42), Au — 20.66–24.61 (ср. 23.55). Формула соответствует виду $\text{Ag}_{3.03-3.23}\text{Au}_{0.78-0.97}\text{Te}_{1.89-2.06}$. Химический состав приведен в табл. 2. Петцит был определён по 13 КР-спектрам и характеризуется основной линией в области $142-143\text{ см}^{-1}$ и плечом $128-129\text{ см}^{-1}$ (табл. 1). Имеющиеся в настоящее время спектры петцита характеризуются большим уровнем шума и совершенно иными положениями линий. Так, согласно спектру (R070254), размещённому на сайте rruff.info, КР-спектр минерала имеет интенсивную линию 163 см^{-1} и линию средней интенсивности 174 см^{-1} . Вероятнее всего в указанной выше базе к петциту ошибочно прикреплён КР-спектр иного

минерала или он был неверно диагностирован, так как разложить КР-спектр минерала на компоненты нам не удалось.

Сильванит (AgAuTe_4) диагностирован в одном угловатом зерне размером 15 мкм в пирите и имеет узкий основной максимум 121 см^{-1} , более слабой линией 142 см^{-1} и широкой малоинтенсивной линией 159 см^{-1} (рис. 5 а, б, табл. 1). Имеющийся в базе gruff.info спектр сильванита сильно зашумлен и обрезан ниже 170 см^{-1} , что делает его непригодным для идентификации. Химический состав сильванита приведён в табл. 2.

Гессит (Ag_2Te) – часто встречающийся минерал, но в виду малых размеров, частых сростков с другими минералами (теллуридами), сложно диагностируемый методом рамановской спектроскопии. Гессит как правило представлен двумя формами, это тонкие срастания с другими теллуридами палладия, золота и серебра с размерами в первые мкм, либо отдельными зёрнами от 1–2 до 14 мкм, локализирующиеся в пирите и кварце. Нами были получены 2 КР-спектра гессита с полосами 82, 102, 134 и 80, 103 (с плечом 110), 134 см^{-1} , и уширенный максимум 167 см^{-1} (рис. 5, табл. 1), что в целом соответствует ранее полученным нами данным. В работе [14] отмечено, что гесситу характерны колебательные моды вида $3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u$ из которых только A_g

и B_g являются рамановски активными. Минералу соответствуют линии 111 и 134 см^{-1} и широкая около 80 см^{-1} и сделано предположение, что полосы возникли из-за слияния мод B_g и A_g при 101 и 108 см^{-1} и, скорее всего, двух мод A_g при 131 и 141 см^{-1} . Спектр R060226, размещённый на сайте gruff.info и упоминаемый в работе [8], по нашему мнению, ближе к штютциту, чем к гесситу.

Штютцит ($\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$) отмечен нами в сростках с гесситом и петцитом в виде включений в пирите и достигает размеров 7–8 мкм. КР-спектры штютцита (4 анализа) характеризуются наличием основной полосы на 153 – 155 и плечом на 128 см^{-1} (табл. 1). Согласно ([8]; R070701, gruff.info) спектр минерала имеет основную интенсивную полосу 147 см^{-1} с плечом 80 см^{-1} и малоинтенсивной полосой 64 см^{-1} , тогда как Миленов с соавторами [14] определили широкую полосу 151 см^{-1} с плечом 159 см^{-1} (табл. 1). Смещение полос в нашем КР-спектре в область увеличения относительного волнового числа, вероятно, связано с более неоднородным составом, хотя полуширина линий спектра говорит о его высокой кристалличности. Интересно, что спектр R070701, размещённый на сайте gruff.info как эталонный, содержит много шума, при этом в работе [8] со ссылкой на базу представлен этот спектр с чётким интенсивным максимумом 147 см^{-1} (предположительно мода E_g) и приводится

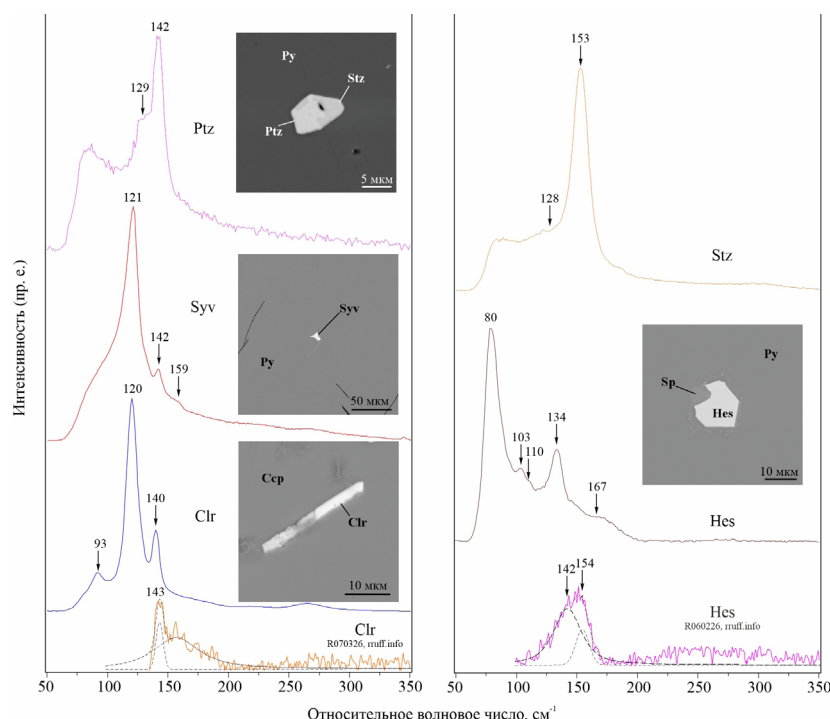


Рис. 5. КР-спектры и BSE-изображения теллуридов ртути, золота и серебра.

свой, подтверждающий эти данные. Возможно был загружен либо спектр с некорректно подобранными параметрами регистрации, либо у авторов имелся доступ к исходному спектру. Согласно [8], для штутцита характерны колебательные моды вида $9A_{1g} + 3A_{1u} + 6A_{2g} + 10A_{2u} + 6B_{1g} + 8B_{1u} + 5B_{2g} + 8B_{2u} + 11E_{2u} + 15E_{2g} + 18E_{1u} + 11E_{1g}$, которые можно сократить до рамановски активных $9A_{1g} + 15E_{2g} + 11E_{1g}$.

Кроме того, нами был диагностирован колорадоит, который характеризуется довольно отчётливым КР-спектром и имеет три линии — основную 120 и две второстепенные 93 и 140 см^{-1} (табл. 1). Имеющийся в базе *gruff.info* спектр (R070326) данного минерала шумный, обрезан и имеет только один интенсивный максимум 143 см^{-1} , что не даёт возможности его использования для сравнения (рис. 5).

Исходя из рис. 5, для петцита, сильванита, в зависимости от соотношений Ag и Te в минералах, наблюдается изменение интенсивности полос, в ту или иную сторону, а также смещение полосы 129 см^{-1} в область более низких волновых значений. Гессит и штютцит, несмотря на близкие составы имеют различные КР-спектры, то есть при увеличении содержания Te происходит смещение полосы 134 см^{-1} в область более высоких волновых значений с увеличением её интенсивности. Вероятно, на это сильно влияет нехватка Ag в структуре штютцита, при этом полуширина и интенсивность полосы 153 см^{-1} , говорит о высокой кристалличности минерала.

Наиболее сложная группа для диагностики как методом электронной, так и рамановской микроскопии являются антимониды и в целом Sb-содержащие минералы (рис. 6). Главной

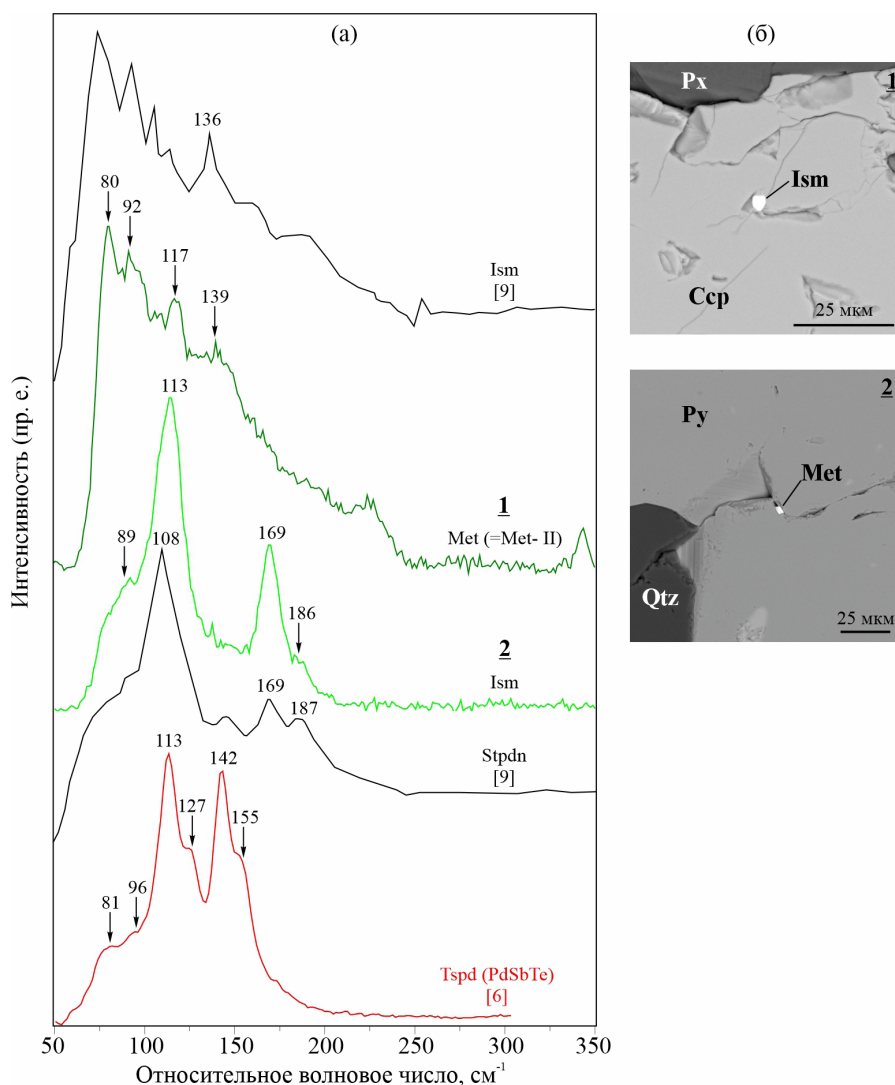


Рис. 6. Sb-содержащие платиноиды: (а) КР-спектры, (б) BSE-изображения.

трудностью их диагностики является преимущественная малая размерность (в основном до 5 мкм, в редких случаях до 20 мкм), частые сростки с другими минералами, близость составов и относительная редкость (в нашем случае) их нахождения. Почти всегда минералы находятся в ассоциации с пиритом, халькопиритом и борнитом. Химические составы диагностированных минералов приведены в табл. 2.

Несмотря на то, что нами было установлено несколько десятков таких включений, зарегистрировать КР-спектры удалось лишь по единичным включениям. Возможным решением проблемы является синтез аналогичных минералов и дальнейшая их диагностика методом рамановской спектроскопии, так как в настоящее время для точной интерпретации недостаточно статистики. Помимо того, что зёрна минералов, как правило, имеют малые размеры, большую сложность представляет близость составов между минералами с идентичным набором основных элементов, что делает ранее сделанные нами и другими исследователями интерпретации неоднозначными. Например, полученные ранее в работе [9] КР-спектры изомертиита ($\text{Pd}_{11}\text{Sb}_2\text{As}_2$) и стибипалладинита (Pd_5Sb_2), идентичны зарегистрированным нами КР-спектрам для мертиита ($\text{Pd}_8(\text{Sb}, \text{As})_3$) и изомертиита (3 и 4 анализа) соответственно. При этом для КР-спектров мертиита, во всех случаях, наблюдается шумность, независимо от ориентировки, что мы видим и в спектре ошибочно принятого за изомертиит [9] минерала (рис. 6). Изомертиит и мертиит характеризуются близкими составами и не исключают вариаций мышьяка в их структурах. Для всех антимонидов, исходя из рис. 6, в зависимости от

содержания Sb увеличивается интенсивность полосы $108\text{--}117\text{ см}^{-1}$, а также изменяется интенсивность полосы в диапазоне $136\text{--}142\text{ см}^{-1}$. Сопоставление полученных данных также усложняется отсутствием химических составов минералов в работе [9], что не даёт возможности их сравнения между друг другом и дополнительных интерпретаций. С учётом того, что малые размеры зёрен этих минералов могут и, возможно, влияют на соотношение основных элементов, а иные КР-спектры для сравнения отсутствуют, полученные спектры можно использовать лишь условно. В целом, для выделенной группы антимонидов необходимо накопление базы КР-спектров с учётом принципа повторяемости и достаточной статистической наработки.

Сперрилит (PtAs_2) локализуется в основном в магнетите в ассоциации с ранним пиритом в апогаббровых пропилитах и в кварц-сульфидных жилах. Размеры включений варьируют в пределах 3–18 мкм. За счёт тонких сростаний с темагмитом и меренскиитом нередко фиксирует в своем составе нетипичные примеси Pd и Te. Химический состав стабилен и близок к стехиометричному (мас. %): Pt — 54.58–57.36 (ср. 56.11), As — 41.05–43.71 (ср. 42.12), Pd — 0–2.63 (1.58), Te — 0–1.89 (1.48), формула $(\text{Pt}_{0.97\text{--}1.04}\text{Pd}_{0\text{--}0.08})_{1.00\text{--}1.05}(\text{As}_{1.91\text{--}2.00}\text{Te}_{0\text{--}0.04})_{1.95\text{--}2.06}$ (табл. 2). Сперрилит диагностирован в 6 спектрах и характеризуется присутствием основных линий: 213–214 и 276–278, плечами: 201, 221–223 и 261–263, 287–290 см^{-1} (рис. 7 а, б, табл. 3). Эти данные хорошо согласуются с КР-спектрами, полученными нами ранее по другим объектам [4], а также отражёнными в работах ([9, 13, 17], ruff.info).

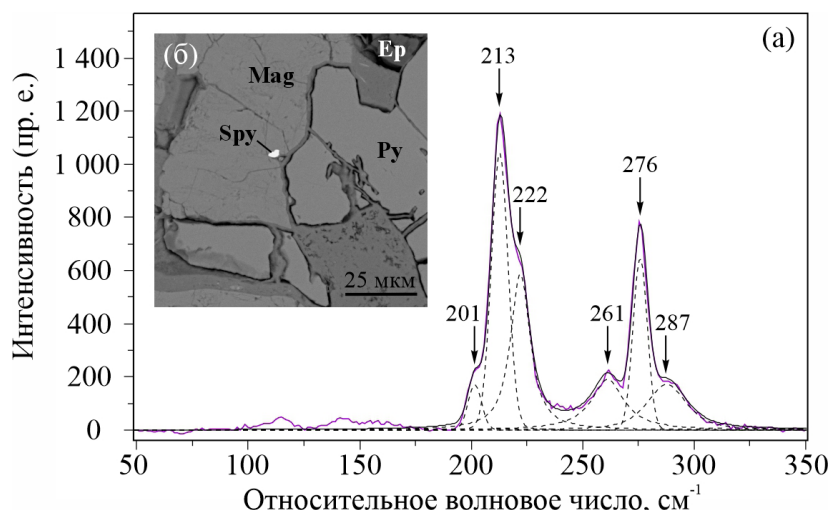


Рис. 7. Сперрилит: (а) КР-спектр, (б) BSE-изображение.

Таблица 3. Рамановские полосы сперрилита и сравнение с литературными данными

| Данные | Рамановские полосы (см ⁻¹) | | | | | | |
|--------------------|----------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Сперрилит | | | | | | | |
| Авторские | 201 ^{sh} | 213–214 ^{vs} | 221–223 ^{sh} | 261–263 ^{sh} | 276–278 ^{vs} | 287–290 ^{sh} | |
| [9] | | 216 ^{vs} | 226 ^{sh} | | 279–280 ^s | 293–297 ^w | |
| [13] | | 216 ^{vs} | 225 ^{sh} | 268 | 281 | 298 | 350 ^{br} |
| [17] | | | | | 275 ^s | | |
| rruff.info R070214 | 200 ^{sh} | 212 ^{vs} | 222 ^m | 263 ^{vw} | 276 ^m | 291 ^m | |
| [4], включения | 202–204 ^{sh} | 210–214 ^{vs} | 223–224 ^{sh} | 264–266 ^{sh} | 274–277 ^{vs} | 289–293 ^{sh} | |
| [4], кристаллы | 198–200 ^{sh} | 208–214 ^s | 219–223 ^s | 258–265 ^{vw} | 272–277 ^{vs} 277–280 ^{sh} | 289–293 ^m | |

Примечание: vs – очень сильный, s – сильный, m – средний, w – слабый, vw – очень слабый sh – плечо, br – широкий.

Согласно теории групп, для кристаллической решётки сперрилита предполагается следующее неприводимое представление $A_g + E_g + 3E_g + 2A_u + 2E_u + 3F_u$. Из них только герадные или моды g являются рамановски активными, что характерно для всех изученных минералов, то есть представление может быть сокращено до вида $A_g + E_g + 3E_g$. Исходя из этого [13], предполагается, что полоса 213–214 см⁻¹ относится к симметричной моде A_g .

Кроме упомянутых выше, был диагностирован сросток куперита (PtS), геверсита (PtSb₂) и сульфосолей. Ввиду малого размера зёрен минералов (3 мкм) зарегистрировать отдельные спектры для каждого из них не удалось. Исходя из анализа полученных КР-спектров, наиболее чёткими оказались выражены линии куперита 333–334 и 376–380 см⁻¹, которые были нами сопоставлены с различающимися данными [9, 11–13, 15], где происходит путаница спектров куперита и брэггита. То, что мы имеем дело с куперитом, подтверждается чистым химическим составом, в котором полностью отсутствует Pd, а полученная на КР-спектре линия 132 см⁻¹ соответствует геверситу. Исходя из данных вышеупомянутых работ, на КР-спектр минералов сильно влияют содержания Ni и Pd, поэтому важное значение имеет сопоставление полученных КР-спектров зёрен минералов по химическому составу, как и всех минералов промежуточных рядов. Помимо линий куперита, в КР-спектре выделяются линии пиритовой матрицы, геверсита, сульфосолей (буланжерита, джемсонита [10]) и отдельные линии халькопирита. В виду отсутствия других анализов по этим минералам в рудах Василювского рудопоявления, мультикомпонентные КР-спектры нами

не приводятся, несмотря на отчётливо различные линии всех этих минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате диагностики минералов благородных металлов методом рамановской спектроскопии на Василювском медно-золото-платиноидном рудопоявлении подтверждены: темагамит, меренскиит, мончеит, мертиит, изомертиит, котульскит, сперрилит, куперит, геверсит, петцит, штютцит, гессит, сильванит, колорадоит, сульфосоли. Из них впервые получены КР-спектры для темагамита и минералов промежуточного ряда меренскиит-мончеит, сильванита, колорадоита, что в совокупности с полученными нами ранее спектрами вавржинита, майченерита, неназванного Pd₂(TeSbBi)₃, тестибиопалладита, волинскита [4–7] существенно расширяет имеющиеся данные по спектроскопии минералов благородных металлов (в частности теллуридов, висмутотеллуридов и антимонидов). В настоящее время остаются проблемы с диагностикой близких по составу минералов благородных металлов промежуточных рядов и сурьмасодержащих фаз, что связано с малочисленной аналитической базой КР-спектров и низкой повторяемостью. Существует острая необходимость проведения дополнительных исследований синтетических и особенно природных минералов, так как последние чаще всего неоднородны по химическому составу.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарят рецензентов за тщательное прочтение статьи, терпение, замечания и предложенные

рекомендации, которые позволили заметно улучшить качество статьи.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Викентьев И.В., Тюкова Е.Э., Мокрый В.Д., Иванова Ю.Н., Варламов Д.А., Шуйский А.С., Грознова Е.О., Соболев И.Д., Бортников Н.С. Платино-палладиевое рудопроявление Василиновское: новый тип благороднометалльной минерализации на Урале // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2023. Т. 512. № 1. С. 39–49. <https://doi.org/10.31857/S2686739723601163>
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ. М.: Мир. 1991. 536 с.
3. Шайбеков Р.И., Губарев И.А., Тропников Е.М. Василиновское рудопроявление — новый медно-золото-платиноидный объект на Полярном Урале (Россия, Ямало-Ненецкий автономный округ) // Доклады Российской Академии Наук. Науки о Земле. 2024. Т. 514. № 1. С. 65–76. <https://doi.org/10.31857/S2686739724010081>
4. Шайбеков Р.И., Исаенко С.И., Тропников Е.М. Минералого-спектроскопические особенности арсенидов платины из медно-никелевых проявлений Пай-Хоя (Ненецкий автономный округ) // Минералогия. 2019. № 1(5). С. 36–45.
5. Шайбеков Р.И., Исаенко С.И., Тропников Е.М. Минералого-спектроскопические особенности минерала ваврижинит из медно-никелевых руд хребта Пай-Хой (Ненецкий автономный округ, Россия) // Вестник Института геологии Коми научного центра УрО РАН. 2019. № 7 (295). С. 25–32. <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2019-7-25-32>
6. Шайбеков Р.И., Сокерина Н.В., Исаенко С.И., Зыкин Н.Н., Шанина С.Н. Золото-теллуридно-палладиевая минерализация как новый тип в габбро-долеритах хребта Пай-Хой (Югорский полуостров, Россия) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 3. С. 334–356. <https://doi.org/10.15372/GiG2019156>
7. Шайбеков Р.И., Макеев Б.А., Кононкова Н.Н., Исаенко С.И., Тропников Е.М. Теллуриды и висмутотеллуриды палладия в сульфидных медно-никелевых рудах проявления Савабейское (Ненецкий автономный округ, Россия) // Литосфера. 2021 № 21(4). С. 574–594. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-4-574-594>
8. Apopei A.I., Damian G, Buzgar N, Milovska S., Buzatu A. New occurrences of hessite, petzite and stützite at Coranda-Hondol open pit (Certej gold-silver deposit, Romania). // Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences. 2014. V. 9. № 2. P. 71–78.
9. Bakker R.J. 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, 2014. P. 215–233. http://fluids.unileoben.ac.at/Publications_files/Bakker_EMAS.pdf
10. Kharbush S., Jelen S. Raman spectroscopy of the Pb-Sb sulfosalts minerals: Boulangerite, jamesonite, robinsonite and zinkenite // Vibrational Spectroscopy. 2016. № 85. P. 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.04.016>
11. Merkle R.K.W., Píkl R., Verryň S.M.C., De Waal D. A raman spectroscopic investigation of synthetic “cooperite”, (Pt,Pd,Ni)S // Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte Jg. 1997. № 11. P. 518–528. <https://doi.org/10.1127/NJMM/1997/1997/518>
12. Merkle R.K.W., Píkl R., Verryň S.M.C., de Waal D. Raman spectra of synthetic “braggite”, (Pd,Pt,Ni)S // Mineralogical Magazine. 1992. V. 63. № 3. P. 363–367. <https://doi.org/10.1180/002646199548583>
13. Mernagh T.P., Hoatson D.M. A laser-Raman microprobe study of platinum-group minerals from the Munni Munni layered intrusion, West Pilbara Block, Western Australia // Canadian Mineralogist. 1995. V. 33. №2. P. 409–417.
14. Milenov T.I., Tenev T., Miloushev I., Avdeev G.V., Luo C.W., Chou W.C. Preliminary studies of the Raman spectra of Ag₂Te Ag₅Te₃ // Optical and Quantum Electronics. 2014. V. 46. №. (4). P. 573–580. <https://doi.org/10.1007/s11082-013-9810-1>
15. Píkl R., De Waal D., Merkle R.K.W., Verryň S.M.C. Raman spectroscopic identification of synthetic ‘braggite’ (Pt, Pd, Ni)S samples in comparison with synthetic «cooperite» // Applied Spectrosc., 1999. V. 53. №. 8. P. 927–930. <https://doi.org/10.1366/0003702991947801>
16. Pine A.S., Dresselhouse G. Raman scattering in paratellurite, TeO₂ // Phys. Rev. 1971. B 4. P. 356.
17. Vermaak M.K.G., Pistorius P.C., Venter J.A. Fundamental electrochemical and Raman spectroscopic investigations of the flotation behaviour of PtAs₂ // Minerals Engineering. 2007. V. 20. №12. P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.004>
18. Vymazalova A., Zaccarini F., Bakker R.J. Raman spectroscopy characterization of synthetic platinumgroup minerals (PGM) in the Pd–Sn–Te and Pd–Pb–Te ternary systems // European Journal of Mineralogy. 2014. V. 26. № 6. P. 711–716. <https://doi.org/10.1127/ejm/2014/0026-2408>
19. Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. 2021. V. 85. P. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>

SPECTROSCOPY OF NOBLE METALS MINERALS OF THE VASILINOVSK COPPER-GOLD-PLATINUM ORE OCCURENCE (POLAR URAL, RUSSIA)

R. I. Shaibekov^{a, #}, S. I. Isaenko^a, E. M. Tropnikov^a

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

[#]E-mail: shaybekov@geo.komisc.ru

The work provides some information about the spectra of noble metal minerals obtained by Raman spectroscopy, using the example of a new copper-gold-platinum ore occurrence in the Polar Urals. For the first time, spectra of temagamite and minerals of the intermediate series merenskyite-moncheite were obtained, and some of the previously diagnosed minerals were refined and confirmed. The prerequisites for new mineral phases of the intermediate series are noted, difficulties in using the method and the need for further development of this area of research are indicated. It has been shown that the use of Raman spectroscopy, in controversial cases, complements and often clarifies the data of microprobe studies.

Keywords: Polar Urals, Vasilinovskoye ore occurrence, metagabbro, pyroxenites, sulphides, noble metals, Raman spectroscopy