

Л.И. БОЧЕК, Ю.А. МАЛИНОВСКИЙ, С.М. САНДОМИРСКАЯ, Н.Г. ЧУВИКИНА

**БИЛИБИНСКИТ И БЕЗСМЕРТНОВИТ – НЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ЗОЛОТА,
А НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ ТИПА ИНТЕРМЕТАЛЛИД + ОКСИД**

(Представлено академиком Н.В. Беловым 18 II 1982)

Билибинскит $Au_5Cu_3(Te, Pb)_5$ [1, 2], богдановит $Au_5(Cu, Fe)_3(Te, Pb)_2$ [3] и безсмертновит $Au_4Cu(Te, Pb)$ [4] известны как интерметаллические соединения.

При детальном исследовании руд, где впервые диагностированы билибинскит и безсмертновит [1, 4, 5], нами обнаружены в значительных количествах минералы, идентичные билибинскиту и безсмертновиту по спектральным кривым отражения и рентгенограммам [1, 4], но отличающиеся от них по составу (табл. 1). Для анализа на микрозонде выбраны площадки размером от 80 до 300 мкм, состоящие из пластинок 10–15 мкм. Площадка считалась пригодной для анализа, если все зерна по спектральным кривым отражения отвечали одному из минералов – билибинскиту или безсмертновиту.

Количественный анализ проведен на приборе "Камебакс" при напряжении 10 кВ (для O), 25 кВ (остальные элементы) и соответственно токе 76 и 26 нА. Cu, Ca, O анализировались по K_α линиям, остальные элементы – по L_α . Эталонами сравнения служили химически чистые Au, Ag, Cu, синтетические PbTe (Pb, Te), TeO₂ (O), природный диопсид (Ca). Измерение фона O проводили, не уходя с пика анализируемой линии, на природном калаверите и синтетическом PbTe. Воспроизводимость результатов измерения контролировали при многократном измерении одного и того же элемента на разных спектрометрах. Статистическая обработка и пересчет относительной интенсивности в концентрацию проведен по программе "САМАРА" на ЭВМ ЕС-1033 [6] с использованием массовых коэффициентов поглощения Руста (O) и Генриха (остальные элементы). По данным статистической обработки (95% доверительная вероятность) для всех анализируемых элементов среднее квадратичное отклонение по интенсивности S не превышало 2σ ($\sigma = \sqrt{N}/N$, N – общее число импульсов), т.е. выполнялось условие гомогенности [7].

Рентгенографическое исследование минералов показало сходство их дифракционных картин. Все самые сильные линии рентгенограмм хорошо индицируются в рамках примитивной ячейки с параметром $a = 4,1 \text{ \AA}$, т.е. ячейки самородного золота (табл. 2). Параметр уточнен МНК на ЭВМ M220M до $a = 4,086(1) \text{ \AA}$. Эта величина лишь немного превышает табличное значение a_0 для решетки чистого Au [8]. Большая часть оставшихся слабых линий может быть отнесена к рефлексам ромбической модификации TeO₂ – теллурита [8]. Следовательно, в дифракционной картине присутствуют рефлексы твердого раствора на основе золота (Au, Cu, Ag, Pb) и теллурита. Исследование профилей самых интенсивных пиков образца билибинскита (Дрон-2,0, монохроматизированное CuK_α -излучение, 60 кВ, 20 мА) обнаружилось расщепление рефлексов (200), (220), (311), которое может свидетельствовать о понижении симметрии кубической подрешетки.

Таблица 1

Химический состав билибинскита и богдановита, мас.%

Au	Cu	Ag	Pb	Te	Ca	O		Σ	Формульные коэффициенты*				
						рас- счит.**	изм.		Au	Cu	Ag	Pb	TeO ₂
Билибинскит													
64,0	7,7	2,7	3,4	15,0	1,2	3,8	4,1	98,1	0,67	0,25	0,05	0,03	0,24
61,5	7,5	3,0	1,0	20,8	0	5,2	5,8	99,6	0,68	0,25	0,06	0,01	0,35
61,0	8,4	3,0	0,4	21,0	0	5,3	6,0	99,8	0,66	0,28	0,06	—	0,35
60,2	8,7	2,2	0,9	22,3	0	5,6	6,1	100,4	0,66	0,29	0,04	0,01	0,37
61,9	8,8	1,5	0	22,0	0	5,5	6,5	100,7	0,67	0,30	0,03	—	0,37
65,9	7,9	2,3	3,0	14,1	0,8	3,5	4,9	98,9	0,68	0,25	0,04	0,03	0,22
66,2	7,9	2,9	2,9	14,4	1,1	3,6	4,0	99,4	0,67	0,25	0,05	0,03	0,23
65,6	7,1	2,2	3,1	15,8	0,9	4,0	4,6	99,3	0,69	0,24	0,04	0,03	0,26
62,2	9,8	1,4	2,2	17,1	1,4	4,3	5,1	99,2	0,64	0,34	0,03	0,02	0,27
Безсмертновит													
88,1	0,7	4,7	0	4,8	0	1,2	2,0	100,3	0,89	0,02	0,09	—	0,07
86,5	0,5	5,6	0	4,8	0	1,2	2,5	99,9	0,88	0,02	0,10	—	0,07

* Формула минерала рассчитана на $\Sigma(\text{Au} + \text{Cu} + \text{Ag} + \text{Pb}) = 1$.** Кислород рассчитан исходя из формулы оксидной части (TeO₂).

Таблица 2

Рентгенограммы минералов

Билибинскит*				Безсмертновит**		Золото [8]		
I	d _{экс}	d _{выч}	hkl	I	d	I	d	hkl
				3	3,31			
3	3,03	—		3	3,04			
1	2,70	—			—			
1	2,59	—			—			
10	2,358	2,359	111	10	2,36	10	2,35	111
7	2,046	2,042	200	6	2,03	9	2,039	200
1	1,939	—			—		—	
2	1,870	—		1	1,897		—	
	—	—			—		—	
6	1,443	1,445	220	6	1,445	8	1,442	220
	—	—			—		—	
	—	—		2	1,360		—	
7	1,232	1,232	311	7	1,228	9	1,230	311
5	1,181	1,180	222	5	1,175	5	1,174	222
	—	—		1	1,141		—	
2	1,020	1,021	400		—	3	1,0196	400
5	0,9377	0,9377	331		—	7	0,9358	331
5	0,9130	0,9137	420		—	7	0,9120	420
4	0,8338	0,8341	422		—	4	0,8325	422

* Камера РКУ-114,6, монохроматизированное CuK_α-излучение.** Камера РКД-57,3, FeK_{αβ}-излучение.

Опубликованные дифракционные картины билибинскита, богдановита и безсмертновита [2–4] имеют много общего: наиболее сильные линии практически тождественны самородному золоту. В билибинските большинство дополнительных линий можно отождествить с рефлексами теллурита; в безсмертновите лишь некоторые дополнительные линии можно отнести к теллуриду, а в богдановите дифракционная картина практически идентична таковой золота.

Спектральные кривые отражения билибинскита (35 сечений разной ориентировки) и безсмертновита (5 сечений) имеют устойчивые абсолютные значения и форму и характеризуют их как самостоятельные разные минералы (рис. 1). Индивидуальность оптических свойств билибинскита (сильное двуотражение, наличие точки инверсии в красной области спектра, значения R в области 450–500 нм значительно ниже R теллурита) резко выделяет его в ряду минералов с разным соотношением интерметаллической и оксидной составляющих (рис. 1). Такое своеобразие оптических свойств не может быть обусловлено механическим сростанием двух самостоятельных фаз – золота и теллурита.

На основании экспериментальных исследований данные минералы можно отнести к гибридным образованиям, в которых закономерно чередуются слои разного типа [10], а именно, интерметаллические и оксидные (теллуритовые). Возможный способ сочетания решеток Au (Au, Cu, Ag, Pb) и TeO₂ показан на рис. 2. Решетки обеих фаз имеют кратные размеры, хотя это и не является необходимым условием существования гибридного минерала. Интерметаллические слои образованы атомами Au, Cu, Ag, и, возможно, гораздо более крупного Pb. Именно присутствие

Теллурит [8]			Билибинскит [2]			Безсмертновит [4]		
I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl
10	3,280	121	1	3,29	300	7	3,30	312
5	3,008	040	4	3,06	–	1	3,03	511
5	2,730	002	0,5	2,73	320	–	–	–
0,5	2,636	041	–	–	–	8	2,61	710
3	2,298	221	10	2,37	411	10	2,33	614
2	2,050	240	7	2,05	422	1	2,02	215
3	1,930	212	–	–	–	–	–	–
0,5	1,883	061	–	–	–	–	–	–
2	1,750	311	0,5	1,752	522	8	1,744	806
0,5	1,425	351	6	1,448	444	3	1,427	14.1.5
1	1,403	181	–	–	–	4	1,405	628
1	1,327	361	1	1,301	791	–	–	–
0,5	1,243	044	8	1,232	811	2	1,220	6.1.12
–	–	–	2	1,184	822	–	–	–
1	1,150	1.10.1	–	–	–	–	–	–

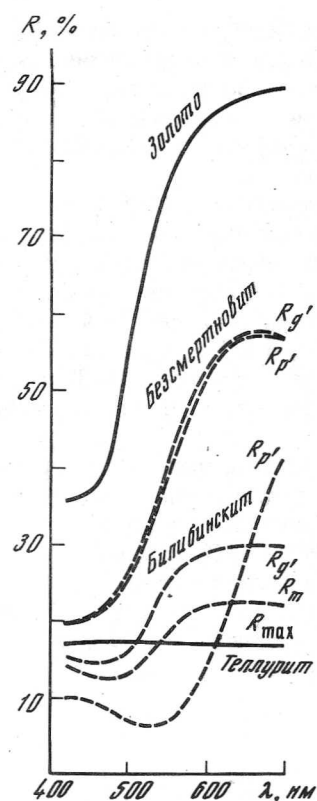
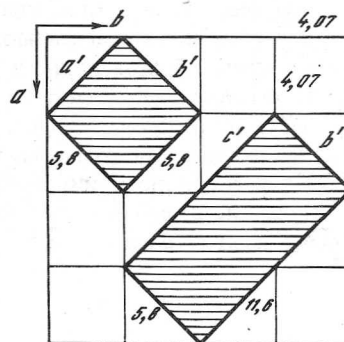


Рис. 1. Спектры отражения золота самородного [9], безсмертновита, билибинскита и теллурита

Рис. 2. Способы взаимоотношения кубической решетки Au ($a = 4,078$, $b = 5,8$ Å) и ромбической решетки TeO_2 ($a = 5,6$, $b = 12,03$, $c = 5,46$ Å)



свинца позволяет объяснить некоторое увеличение параметра кубической подрешетки билибинскита (при наличии меди, радиус которой значительно меньше радиусов Au и Ag) по сравнению с a_0 решетки золота. Понижение симметрии билибинскита относится к интерметаллической фазе. Оно связано, вероятно, со слоистым строением (межатомные связи в слое и перпендикулярно ему перестают быть равноценными) и (или) обусловлено некоторой упорядоченностью атомов в интерметаллическом слое. Кроме возможного понижения симметрии, причиной расщепления дифракционных пиков может быть наложение близких линий теллурита и интерметаллида (линия (200) Au близка линиям (240) и (151) TeO_2 , табл. 2). Очевидно, именно со слоистым строением образцов связывается сильная анизотропия оптических свойств.

Из табл. 1 видна прямая взаимосвязь Te и Cu в обеих группах образцов. Эту зависимость можно объяснить упорядоченностью атомов Cu на поверхности слоя интерметаллида, контактирующего со слоем оксида. Медь легко может перейти в окисленное состояние и образовать связь с атомами кислорода оксида, в то время как для химически инертных Au и Ag это не характерно.

Не исключено, что исследуемые соединения — микроэпитаксиальное срастание интерметаллида на основе решетки золота с оксидом. В пользу этого говорит лишь разброс в соотношении интерметаллической и оксидной частей для билибинскита (табл. 1).

Выполненное нами комплексное исследование билибинскита и безсмертновита однозначно указывает, что они (как, вероятно, и богдановит) не интерметаллиды золота, меди, свинца, серебра, а, по-видимому, впервые обнаруженные представите-

ли гибридных минералов на основе интерметаллида и оксида с общей формулой $(Au, Cu, Ag, Pb) \cdot n (TeO_2)$, где $n \approx 0,3$ для билибинскита и $n \approx 0,07$ для безсмертновита.

Центральный научно-исследовательский
геологоразведочный институт цветных
и благородных металлов, Москва

Поступило
4 III 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов Э.М. и др. — Зап. Всесоюз. мин. общ-ва, 1978, т. 107, № 3, с. 310–315.
2. Спиридонов Э.М. и др. — Там же, № 4, с. 501–504.
3. Спиридонов Э.М., Чвилева Т.Н. — Вестн. МГУ. Сер. геол., 1979, № 1, с. 44–52.
4. Спиридонов Э.М., Чвилева Т.Н. — ДАН, 1979, т. 249, № 1, с. 185–189.
5. Андрусенко Н.И., Щепотьев Ю.М. — Геохимия, 1974, № 2, с. 179–186.
6. Сандомирская С.М., Миркин А.Е. — Тез. докл. VII Всесоюз. конфер. по локальным рентгено-спектральным исследованиям и их применению. Черноголовка, 1979.
7. Практическая растровая электронная микроскопия/Под ред. Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, 1978.
8. ASTM, 4–0784, 9–433, 1950.
9. Безсмертная М.С. и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М.: Недра, 1973.
10. Дриц В.А. Структурное исследование минералов методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. М.: Наука, 1981.