

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, А. С. АВДОНИН, Е. Б. ХАЛЕЗОВА

О ПЕРВОЙ НАХОДКЕ ХЕДЛИИТА В СССР

(Представлено академиком Н. В. Беловым 7 IV 1972)

Хедлиит — редкий и недостаточно изученный теллурид висмута — впервые в качестве самостоятельного минерального вида был установлен Х. В. Уорреном и М. А. Пикоком ⁽¹⁾ в месторождении Гуд-Хоуп (Британская Колумбия). В результате исследования синтетических образцов, стехиометрический состав которых отвечал хедлииту, эти авторы пришли к выводу, что хедлиит является нестабильным твердым раствором Bi в Bi_2Te_3 . Позднее к тому же выводу пришел Р. М. Томпсон ⁽²⁾. Экспериментальными работами Н. Х. Абrikосова и В. Ф. Байкиной ⁽³⁾ в системе $\text{Bi} - \text{Te}$ было установлено наличие четырех фаз, одна из которых имела состав $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$, аналогичный природному минералу хедлииту. Однако диагностика выделенных фаз была обоснована недостаточно надежно, так как отсутствовали минераграфические и рентгеновские исследования. Попытка синтезировать хедлиит А. А. Годовиковым и др. ⁽⁴⁾ не увенчалась успехом. Полученное ими соединение состава Bi_2Te_3 , несмотря на сходство по рентгенограмме с природным хедлиитом, значительно отличалось от последнего как химическим составом, так и плотностью. В то же время Т. Л. Рихтер ⁽⁵⁾ было экспериментально получено соединение, и по химическому составу, и по рентгенограмме аналогичное хедлииту.

Таким образом, вопрос о самостоятельности хедлиита из-за отсутствия детальных минералогических исследований на природном материале и противоречивости экспериментальных данных остается открытым.

Минерал, отвечающий по составу и рентгенограмме хедлииту из Гуд-Хоуп, был установлен нами в рудах скарново-шеелитовых месторождений Угат (Западный Узбекистан) и Восток-2 (Приморье). Хедлиит на указанных месторождениях встречается в сульфидных линзообразных телах, залегающих среди пироксеновых или пироксен-гранатовых скарнов. Эти тела сложены преимущественно пиротином и кварцем с подчиненным количеством пирита, халькопирита, шеелита и висмутовых минералов; последние представлены (в порядке распространенности) самородным висмутом, висмутином, хедлиитом и жозеитом В. Выделения хедлиита большей частью наблюдаются в тесной ассоциации с самородным висмутом. Оба эти минерала образуют небольшие гнездообразные скопления размером до 3—5 мм и концентрируются преимущественно в тех участках сульфидных тел, где наиболее интенсивно проявилось окварцевание.

Макроскопически хедлиит серебристо-белый, с сильным металлическим блеском. Спайность весьма совершенная по (0001). Спайные пластинки

Таблица 1

Плоскость измерения	Число измерений	Твердость, кг/мм ²	Коэфф. анизотропии тверд. I рода	Характер отпечатка
(0001)	8	48,9—53,7 (51,7)	1,05	Квадратный; стороны слабо выпуклы или вогнуты
Сечения в зоне [0001]	8	47,4—79,4 (64,6)	1,67	Ромбический, вытянутый по направлению спайности

гибкие, но не эластичные. Твердость хедлиита по микровдавливанию определялась на приборе ПМТ-3 Н. В. Никитиной в сечениях, близких к зоне [0001] и (0001). Результаты ее измерения приведены в табл. 1.

Таблица 2

Параметры элементарных субъединиц хедлиита

Параметр	Восток-2	Угат	Гуд-Хоуп
c_h , Å	5,96	5,92	5,94
a_h , Å	4,47	4,47	4,46
a_{rh} , Å	3,26	3,27	3,25
σ_{rh}	$86^\circ 40'$	$86^\circ 46'$	$86^\circ 42'$

Замеры отражательной способности хедлиита по спектру проводились на приборе ПООС-1 дали следующие значения:

	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
$R_{\max}$	60,3	61,1	62,1	63,0	63,9	64,6	65,2	65,6	65,9	66,0	66,2	66,2
$R_{\min}$	56,5	57,5	58,4	59,0	59,5	60,0	60,3	60,7	61,0	61,3	61,4	61,0

Диагностическое травление различно ориентированных зерен хедлиита показало: с HNO_3 (1:1) вскипает и становится серым, с FeCl_3 (20%) быстро образуется черный налет, HCl (1:1) и KOH (20%) не действуют.

Рентгенографическое исследование хедлиита из месторождения Восток-2 проводилось в камере РКУ-114 ($\lambda\text{-Fe}$), а хедлиита из месторождения Угат — в камере РКД-57,3 ($\lambda\text{-CuK}_\alpha$). Материал для рентгеновского исследования отбирался по методу Химстре (6) из участка, подвергнувшегося анализу. Параметры гексагональной элементарной ячейки были определены по рентгенограмме порошка. Индицирование проводилось по аналогии с литературными данными (1). Параметр c_h определялся по отражениям типа 000*l*, а параметр a_h — по отражениям типа $h0h0$. Хорошая сходимость экспериментальных и вычисленных значений d подтверждает правильность определения параметров; наблюдается некоторое различие параметра c_h у образцов хедлиита из разных месторождений (табл. 2).

Как будет показано ниже, параметр c , приведенный в табл. 2, оказался параметром субъединицы. Попытка произвести индицирование на основе полученных параметров привела к тому, что проиндицировались все отражения хедлиита за исключением отражений с межплоскостными расстояниями 4,34 и 2,11 Å. Последние могут быть проиндицированы на основе увеличенного параметра c в 20 раз в гексагональной ячейке (1), что подтверждается и расчетом формул химического анализа. Таким образом, истинные параметры хедлиита будут $a_h = 4,47$, $c_h = 119,2$ (для месторождения Восток-2), $a_h = 4,47$, $c_h = 118,4$ (для месторождения Угат). Сопоставление межплоскостных расстояний хедлиита с межплоскостными расстояниями других теллуридов висмута показывает, что хедлиит по дифракционной картине очень близок к верлиту (табл. 3). Отличие заключается лишь в присутствии на рентгенограмме хедлиита двух слабых линий, о которых упоминалось выше. Однако наличие этих линий в хед-

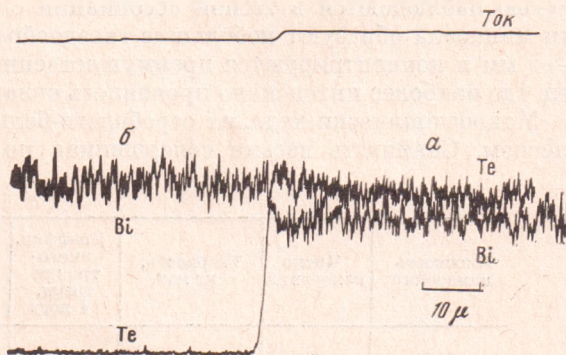


Рис. 2. Концентрационные кривые $\text{Bi } L_\alpha$, $\text{Te } L_\alpha$ для линии, показанной на рис. 1, пересекающей хедлиит (а) и самородный висмут (б)

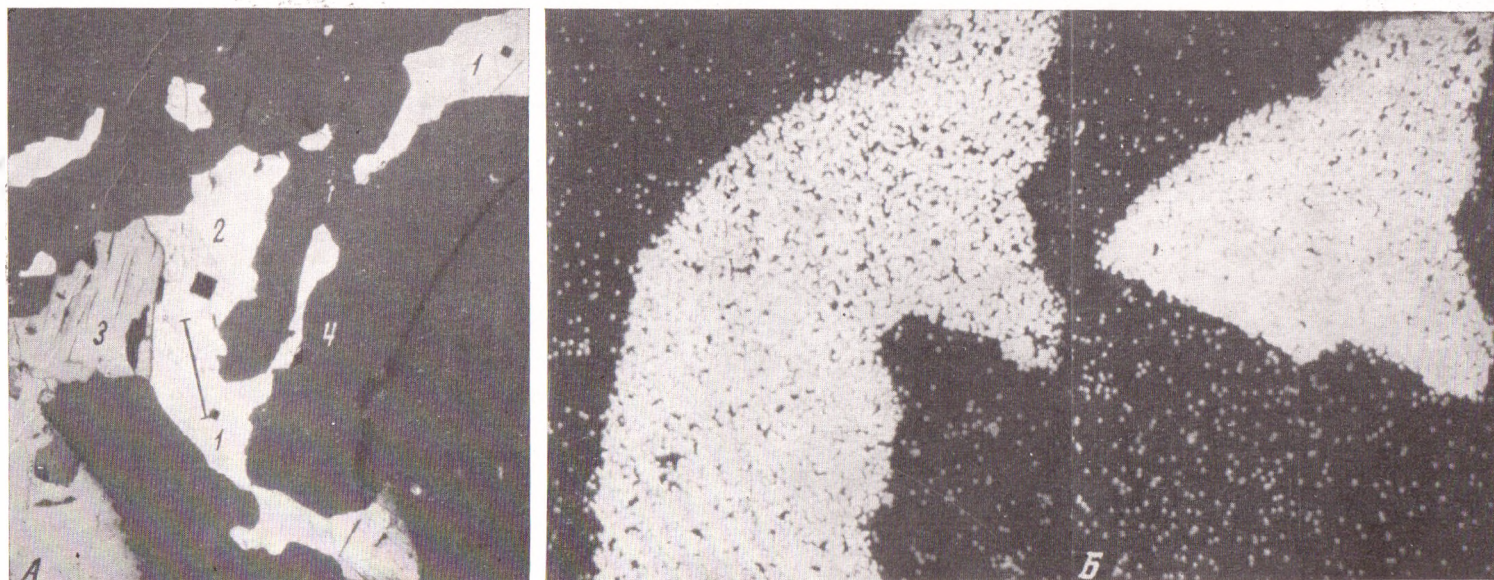


Рис. 1. А — сросток хедлиита (1) с самородным висмутом (2) в ассоциации с халькопиритом (3) в кальците (4): видны неодинаковые отпечатки призмы микротвердомера при одной и той же нагрузке; месторождение Восток-2, аншлиф; 150 $\times$. Б — растровые картины распределения минералообразующих элементов хедлиита; изображения в характеристическом рентгеновском излучении Vi L_{α} (слева) и Te L_{α} (справа); 600 $\times$

К статье В. А. Фролова, В. Ю. Горянского и Ю. Р. Ручкиной стр. 1417

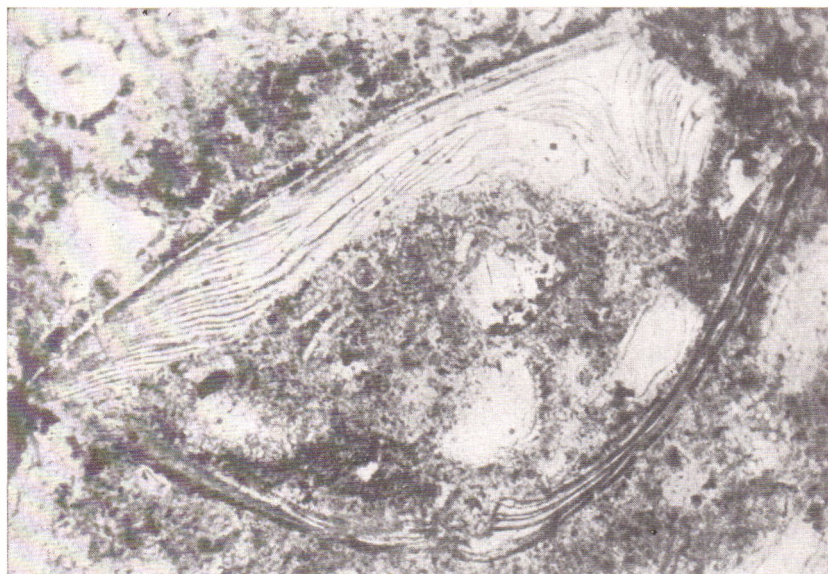


Рис. 2. Сечение раковины беззамковой брахиоподы с хорошо сохранившейся внутренней скульптурой. В нижнем правом углу предположительно поперечное сечение хонлита. Шлиф. Без анализатора. 60×

дите, как показали рентгеноструктурные исследования Пикока и как подтверждено нами, связано не с механическим засорением анализируемого материала, а с проявлением сверхструктуры.

Химический состав хедлиита и характер распределения в нем основных элементов изучались на рентгеновском микроанализаторе типа JXA-3A. Расчет концентрации элементов производился по методу гипотетического состава с введением поправок на поглощение и атомный номер по В. А. Батырову и В. И. Рыднику (7). В качестве эталонов использовались для висмута — металлический висмут и для теллура — синтетическое соединение NiTe с содержанием Te 79%.

Измерение интенсивности для каждого из элементов проводилось в 4—5 точках одного зерна минерала в 3 зернах одновременно на двух спектрометрах, причем точки для измерения покрывали почти всю площадь зерна, за исключением граничных участков. Разброс значений интенсивности в различных точках определялся исключительно погрешностью измерения, которая составляла около 0,3—0,5%, что дает возможность судить в пределах разрешения метода (в данном случае меньше микрона) об исключительной однородности минерала и, тем более, об отсутствии механических включений.

Измерение интенсивности одновременно на двух спектрометрах не только увеличивает надежность полученных результатов, но и позволяет контролировать качество полировки образца и его установку в держателе.

Для расчета концентрации брались средние значения $K = I_{об} / I_{от}$, определенные по двум спектрометрам. Отклонения от среднего составляли примерно $\pm 2\%$ для висмута и $\pm 0,2\%$ для теллура. Для висмута общая поправка на поглощение и атомный номер близки к единице (0,988), поэтому ошибка в определении концентрации будет зависеть от колебаний значений K , т. е. будет такого же порядка ($\pm 2\%$). Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 30 кв по линиям: $BiL_{\alpha_{1,2}}$, $PbL_{\alpha_{1,2}}$, $AgL_{\alpha_{1,2}}$, $SeK_{\alpha_{1,2}}$, и при ускоряющем напряжении 20 кв по линиям $SeK_{\alpha_{1,2}}$, $TeL_{\alpha_{1,2}}$. Отношение интенсивности рентгеновской линии от образца к интенсивности от эталона за вычетом интенсивности фона для хедлиитов из месторождений Восток-2 и Угат составляло соответственно для Bi 0,810; 0,796; для Te 0,130; 0,160; для Se 0,005; 0,003.

Результаты рентгеноспектрального анализа хедлиита и расчет его химической формулы приведены в табл. 4.

Таблица 3
Межплоскостные расстояния хедлиита и верлита

№№ п.п.	Хедлиит										Верлит	
	Восток-2				Угат			Гуд-Хоуп				
	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.} , Å	<i>d</i> _{выч.} , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	
1	0.0.0.27	1	4,34	4,41	1	4,36	4,38	1	4,38			
2	0.1.1.20	10	3,24	3,25	10	3,25	3,24	10	3,25	10	3,22	
3	0.1.1.40	6	2,36	2,36	5	2,34	2,36	5	2,36	7	2,36	
4	1.1.2.0	4	2,23	2,23	5	2,23	2,23	4	2,23	5	2,21	
5	1.0.1.47	1	2,11	2,12	2	2,10	2,11	1	2,11			
6	0.0.0.60	3	1,986	1,986	1	1,974	1,974	3	1,984	3	1,992	
7	0.2.2.20	2	1,840	1,841	4	1,835	1,840	3	1,840	3	1,819	
8	0.2.2.40	5	1,625	1,623	3	1,617	1,621	4	1,621	3	1,606	
9	1.1.2.60	5	1,486	1,485	3	1,478	1,480	4	1,480	3	1,484	
10	2.1.3.20	3	1,423	1,421	3	1,419	1,421	3	1,419	4	1,402	
11	1.0.1.80	2	1,391	1,391	1	1,393	1,394	2	1,389			
12	2.1.3.40	2	1,314	1,314	2	1,309	1,312	2	1,308	2	1,301	
13	3.0.3.0	1	1,290	1,290	1	1,291	1,291	1	1,288	1	1,275	
14	3.0.3.60	2	1,084	1,082	1	1,080	1,080			1	1,180	

Таблица 4

Элемент	Восток-2			Угат			Гуд-Хоуп					
	анализ 1			анализ 2			анализ 3			анализ 4		
	вес. %	атомн. колич.	число атомов в ячейке	вес. %	атомн. колич.	число атомов в ячейке	вес. %	атомн. колич.	число атомов в ячейке	вес. %	атомн. колич.	число атомов в ячейке
Bi	81,3	0,389	14,22	80,5	0,385	14,34	80,60	0,3857	14,43	81,55	0,3902	14,74
Sb	He обн.			He обн.			He анал.			He анал.		
Pb	»			»			»			»		
Ag	»			»			»			»		
Te	19,2	0,150	5,48	18,8	0,147	5,47	18,52	0,1451	5,43	17,60	0,1379	5,21
Se	0,6	0,008	0,30	0,4	0,005	0,19	He анал.			He анал.		
S	He обн.			He обн.			0,12	0,0037	0,14	0,04	0,0012	0,05
Сумма	101,1			99,7			99,24			99,19		
Формула	$\text{Bi}_{7,11}(\text{Te}_{2,74}\text{Se}_{0,18})_{2,19}$			$\text{Bi}_{7,11}(\text{Te}_{2,74}\text{Se}_{0,09})_{2,23}$			$\text{Bi}_{7,22}(\text{Te}_{2,72}\text{Se}_{0,07})_{2,79}$			$\text{Bi}_{7,31}(\text{Te}_{2,61}\text{Se}_{0,02})_{2,63}$		

Исходя из экспериментально установленного количества атомов в ячейке хедлиита (¹), расчет химических формул проводился методом определения количества атомов каждого сорта в ромбоэдрической ячейке. Пересчет анализов этим методом привел к формуле хедлиита, близкой к Bi_7Te_3 , т. е. к той же, что была предложена ранее Х. В. Уорреном и Пикоком (¹). Как видно, во всех случаях, по сравнению с теоретической формулой хедлиита, наблюдается избыток Bi и дефицит Te. Некоторое отклонение от стехиометрии в вышеприведенных формулах, по-видимому, объясняется частичным изоморфизмом между Bi и Te. В этом случае брутто-формулу хедлиита, по аналогии с жозеитом и верлитом, можно представить как $\text{Bi}_{7+x}\text{Te}_{3-x}$.

А. А. Годовиков и др. (⁴), считая существующую формулу хедлиита недостаточно достоверной, высказали предположение, что отклонение в химическом анализе природного хедлиита от синтезированного ими соединения состава Bi_3Te_3 могло произойти за счет механического засорения природного материала тонкозернистым самородным висмутом. Учитывая все это, мы проверили гомогенность исследованных образцов хедлиита методом линейного и площадного сканирования на рентгеновском микроанализаторе JXA-3A. На рис. 2 показано изменение интенсивности рентгеновского излучения $\text{BiL}_{\alpha/2}$ и TeL_{α} при линейном сканировании образца в зерне минерала и самородном висмуте. Изучение площадного распределения висмута и теллура в характеристическом рентгеновском излучении также подтверждает однородность исследованного минерала (см. рис. 1Б).

Таким образом, проведенные исследования подтверждают правомерность выделения хедлиита в качестве самостоятельного минерального вида.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
6 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. V. Warren, M. A. Peacock, Univ. Toronto Stud., Geol. Ser., **49**, (1945).
- ² R. M. Thompson, Am. Mineral., **34**, № 5—6 (1949).
- ³ Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Бапкина, ЖНХ, **3**, в. 3 (1958).
- ⁴ А. А. Годовиков, Ж. Н. Федорова, В. И. Богданова, ДАН, **169**, № 4 (1966).
- ⁵ Т. Л. Рихтер, Сборн. Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов, «Наука», 1967.
- ⁶ S. A. Hiemstra, Am. Mineral., **41**, № 5—6 (1956).
- ⁷ В. А. Батыров, В. И. Рыдник, Зав. лаб., № 6 (1970).