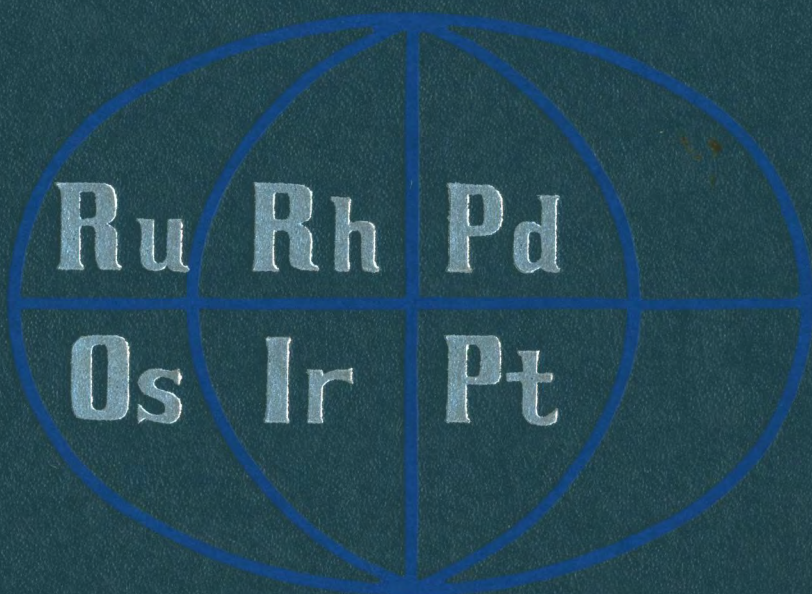




ГЕОХИМИЯ
МИНЕРАЛОГИЯ
И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ
ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

О. Е. ЮШКО-ЗАХАРОВА, В. В. ИВАНОВ,
И. С. РАЗИНА, Л. А. ЧЕРНЯЕВ

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ, И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

Минералогия
Маслова
Н. 03.702



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва, 1970

Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины.
О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, И. С. Разина, Л. А. Черняев.
М., изд-во «Недра», 1969 г.

В основу работы положены выполненные авторами химико-спектроскопические определения платиновых металлов, а также результаты изучения руд на рентгеновском микроанализаторе и на ЖХА-3А.

Охарактеризовано около 60 минералов платиновых металлов, половина которых обнаружена в последние годы в результате применения рентгеновского электронного микрозондирования руд. Изучены закономерности распределения платиновых металлов в медно-никелевых рудах Кольского полуострова и Сибирской платформы, а также произведено их сопоставление со сходными месторождениями Канадского и Африканского щитов. На более ограниченном материале рассмотрены особенности платиноносности различных типов ультраосновных, основных и щелочных пород и связанных с ними сульфидных эндогенных месторождений.

Анализ геолого-геохимического материала и физико-химических особенностей элементов группы платины позволил наметить пути их миграции, выявить условия концентрации в природных процессах, установить геохимические особенности, а также показать степень изученности каждого из них.

Таблиц — 97; иллюстраций — 45; библиографических названий — 270.

ВВЕДЕНИЕ

История исследования платины и элементов ее группы начинается с XVI в. По преданиям платина уже тогда была известна в Южной Америке. Первые упоминания о ней в литературе встречаются в тридцатых годах XVIII в. В 1750 г. английский физик Ватсон впервые описал зерна платины, как новый «полуметалл или металлоид». Название платина происходит от уменьшительного испанского слова *plata* — серебро.

Осмию вместе с иридием был обнаружен английским химиком Теннантом в 1803 г. Иридий получил свое название от греческого слова *irídios*, что означает «радужный» вследствие разнообразия окраски его солей. В 1804 г. В. Волластоном, также английским ученым, были открыты родий и палладий. Название родий происходит от греческого слова *роза*, — которое он получил благодаря розово-красной окраске многих его соединений, а палладий назван в честь открытия малой планеты Паллады.

В России платина и осмистый иридий были впервые обнаружены на Урале в 1819 г. В 1841—1844 гг. русским химиком К. К. Клаусом при изучении платиновых руд был открыт рутений, который получил свое название в честь России (от латинского *Ruthenia* — Россия).

Таким образом, к середине XIX в. были уже известны все платиновые металлы: платина, палладий, иридий, родий, рутений и осмий, которые вместе составляют так называемую «платиновую группу». С этого времени перечисленные элементы в геохимии, металлургии и аналитической химии принято рассматривать совместно. Это связано с близостью их химических и физических свойств, специфическим положением в таблице Менделеева, а также частым совместным нахождением в природе. В настоящее время мы уже много знаем о сходстве поведения этих элементов в природе и очень мало — об их различиях. Такие различия, несомненно, имеются и выяснению их должны быть посвящены дальнейшие исследования.

Платиновые металлы принято относить к группе благородных. По стоимости они дороже золота, но, несмотря на это (благодаря ряду важных свойств), применяются во многих отраслях промышленности.

Основная масса платиновых металлов (более $\frac{2}{3}$) до недавнего времени расходовалась для производства ювелирных изделий. Начиная с шестидесятых годов нашего столетия, значение этих металлов для промышленных целей резко возросло: они стали использоваться в качестве катализаторов при переработке нефти, при получении кислот, витаминов и антибиотиков, а также при производстве высокоточных приборов, электрических контактов, обмотки в электропечах и свечей зажигания в двигателях. В ювелирном деле в настоящее время используется менее 5% платиновых металлов. За последнее время в капиталистических странах повысился спрос на платиновые металлы. Например, в 1966 г. в США потребление платины в электротехнической промышленности по сравнению с 1965 г. возросло почти в 2 раза. Особый интерес в настоящее время иностранные промышленные фирмы проявляют к родию.

Потребление платиновых металлов в капиталистических странах ежегодно увеличивается на 20—40%. Так, в США за первое полугодие 1966 г. общее потребление металлов платиновой группы по сравнению с этим же периодом 1965 г. возросло на 36%. В связи с этим примерно с 1963 г. на мировом рынке ощущается постоянный дефицит платиновых металлов.

Мировая добыча металлов платиновой группы в 1959 и 1960 гг. составляла соответственно 31 500 и 37 100 кг, в том числе в Северной Америке (главным образом в Канаде) 10 662 и 15 033, в Африке (Южно-Африканская Республика) 11 854 и 12 126 и в Южной Америке (Колумбия) 980 и 995 кг. Крупнейшими производителями платины в настоящее время являются Южно-Африканская Республика, Канада и Советский Союз.

В Южно-Африканской Республике и Канаде платину получают как побочный продукт при производстве никеля.

В результате возросшего спроса на платину накопленные резервы металла канадских и южноафриканских производителей в 1965 г. были исчерпаны, и отгрузка металлов производится теперь непосредственно из текущей добычи. Резервы платины, по данным зарубежной печати, в настоящее время имеются только в США.

Цены на платину и большинство платиновых металлов за рубежом постоянно растут. Так, например, в 1964 г. в США в результате нехватки осмия для химической промышленности цены на него неожиданно увеличились в 2 раза. Это заставило североамериканских производителей срочно наладить получение осмия из канадских руд. В настоящее время цены на платину на международном рынке превышают официальные цены производителей металла примерно на 50%.

Основные производители платины в целях сохранения стабильности цен всячески стремятся расширить свои сырьевые источники и повысить производственные мощности. Так, компания «Растенбург платинум Майнз, Лтд» в 1965 г. приступила к расширению

на 40% (вместо предусмотренных ранее 25%) производственных мощностей предприятий ЮАР. Это потребовалось для того, чтобы довести производительность платиновых металлов в ЮАР до 28 000 кг в год. В трудном положении находятся канадские поставщики платины, которым для достижения того уровня, на котором находится производство платины ЮАР, необходимо увеличить добычу перерабатываемой руды в 10 раз. Компания «Джонсон, Маттей энд К°, Лтд» в 1965 г. начала поиски платины в новых районах, в частности в Кении (район Уэст-Покот) и ведет переговоры с правительством ЮАР о строительстве в Вейдвилле крупного аффинажного завода. В 1965 г. в США обсуждался законопроект о продаже 9838 кг платины из стратегических запасов (Лондон 25, I, 1966 ТАСС-Бики 1-2-66). Сенат США одобрил продажу этого количества платины из госрезерва. Это свидетельствует о том, что за последние 5—6 лет интерес к платиновым металлам резко возрос и они стали дефицитным сырьем целого ряда промышленных отраслей.

Развитие исследований по геологии платиновых металлов тесно связано с историей их промышленного освоения (Звягинцев, 1955; Генкин, 1963). Наблюдавшееся в конце XIX начале XX в. интенсивное развитие платиновой промышленности и освоение месторождений платиновых металлов дало большой геологический материал, который послужил основой для детальных исследований и крупных обобщений А. М. Зайцева, А. А. Иностранцева, В. И. Вернадского, Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, Н. К. Высоцкого и Л. Дюпарка, А. П. Карпинского, А. Н. Заварицкого, А. Г. Бетехтина (1935), О. Е. Звягинцева (1936, 1946), А. А. Иванова (1944) и др. Большинство этих работ было посвящено детальной характеристике месторождений платиновых металлов, а работы О. Е. Звягинцева представляли собой первое обобщение по геохимии платины и палладия. Все эти работы сохранили свое значение до настоящего времени. В нашей стране большую роль в изучении химии, металлургии и геохимии платиновых металлов сыграли исследования, проводимые под руководством А. Г. Бетехтина (ИГЕМ) и И. Н. Плаксина (Цветмет).

Начавшийся после длительного спада новый подъем платиновой отрасли промышленности в полной мере еще не сказался на масштабах геологических исследований месторождений платиновых металлов. Проводившиеся в последнее время исследования платиновых металлов в Советском Союзе касались в основном геологии и геохимии отдельных платиноносных массивов. Среди этих исследований необходимо отметить работы М. Н. Годлевского (1958), И. С. Рожкова (1954), И. С. Рожкова, В. И. Кицул (1960), И. С. Рожкова, Р. И. Кицул, Л. В. Разина (1962), Л. В. Разина (1963, 1966), Л. В. Разина, В. А. Хвостовой (1965).

Значительно большее внимание за последнее время у нас и за рубежом уделяется изучению минералов платиновых металлов. Большое количество новых минералов элементов платиновой

группы было открыто И. Н. Масленицким (1948), А. Д. Генкиным с соавторами (Генкин и др., 1959, 1963, 1966), Хоули и Берри (Hawley, Berry, 1958), Штумпфлем (Stumpfl, 1961, 1965), Кингстоном (Kingston, 1966) и авторами настоящей работы (Юшко-Захарова, Черняев, 1966, 1966а).

В иностранной литературе наибольшее количество публикаций посвящено распределению платиновых металлов в метеоритах (Goldberg, 1951; Hara, Sandell, 1960; Schindewolf, Walgren, 1960; Hamaguchi a. oth, 1961; Rushbrook a. oth, 1962; Nichiporuk, Brown, 1962; Sen Gupta, Beamish, 1963; Baedecker, Ehmann, 1965 и др.).

В обзоре А. Д. Генкина (1963) и в последней сводке данных по геохимии и минералогии платиновых металлов Т. Л. Wright, М. Fleischer (1965) подчеркивается, что многие вопросы минералогии и геохимии этой группы элементов еще не ясны и требуют специального изучения.

Приступая в 1961 г. к исследованию, авторы первоначально ставили задачу анализа имевшегося в то время материала по геохимии, минералогии и месторождениям платиновых металлов (Юшко-Захарова, 1963, 1964). Эта работа показала явно недостаточную минералого-геохимическую изученность платины и ее элементов-аналогов, что заставило провести ряд специальных методических и минералого-геохимических исследований. Кроме личных материалов (Урал, Кольский п-ов, Сибирская платформа, Рудный Алтай, Болгария) были изучены пробы, любезно предоставленные авторам сотрудниками ИМГРЭ: Л. Ф. Борисенко, Л. С. Бородиным, М. С. Воробьевой, Б. Ф. Зленко, Б. П. Золотаревым, А. Г. Жабиным, С. М. Кравченко, С. Ф. Соболевым, а также геологами других организаций: В. Н. Гусельниковым, Е. М. Крестиним, Е. Н. Кумпан, Э. А. Кулаговым, Т. А. Рубцовой и А. Сецким.

Большую помощь при разработке методов определения платиновых металлов оказали С. К. Калинин (ИГН АН КазССР), Р. С. Рубинович (НИИГА МГ СССР) и В. М. Скориков (ИОНХ АН СССР), а физических констант платиновых минералов П. С. Бернштейн (ЦНИГРИ), А. Д. Ракчеев (МГУ) и С. И. Лебедева (ИМГРЭ), которой проделаны многочисленные измерения микротвердости минералов платиновых металлов.

Всем перечисленным товарищам авторы приносят свою благодарность. Особую признательность авторы выражают Л. С. Бородину, который взял на себя труд редактирования рукописи.

В предлагаемой работе на основании обобщения прежних и вновь полученных данных рассмотрены геохимические и минералогические особенности платины, палладия и в какой-то мере осмия, иридия, рутения и родия в изверженных породах, магматических и гидротермальных рудных месторождениях (О. Е. Юшко-Захарова, В. В. Иванов, И. С. Разина). Приводятся методы определения платиновых металлов (И. С. Разина). Разработан метод диагностики микровключений платиновых минералов на микро-

анализаторе (Л. А. Черняев, О. Е. Юшко-Захарова). Охарактеризован ряд новых минералов элементов группы платины и выяснен состав и физические свойства слабоизученных минералов (О. Е. Юшко-Захарова). Уточнены содержания, закономерности распределения, формы нахождения платины и платиноидов в изверженных породах и в различных рудных месторождениях (Cu—Ni, Ti — магнетитовых, Cr, Cu, Cu—Zn и Cu—Zn—Pb руд). Затронуты вопросы закономерностей размещения и некоторых особенностей образования месторождений, обогащенных элементами группы платины. Охарактеризованы общие и индивидуальные геохимические особенности платиноидов, намечены закономерности их миграции и концентрации в эндогенных процессах и разработаны геологические поисковые критерии на каждый из платиновых металлов. Настоящая работа была завершена в начале 1967 года, в связи с чем в ней учтены материалы по платиновым металлам в основном по 1966 год включительно.

АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Как известно, все металлы платиновой группы: рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt) в периодической системе элементов находятся в VIII группе, образуя две триады и занимая полностью 5 и 6 ряды. К этой же группе в настоящее время принято относить железо, кобальт и никель, а в варианте, предложенном самим Д. И. Менделеевым (1906), в нее, кроме того, были условно помещены медь, серебро и золото. Элементы в данной группе располагаются следующим образом:

26	27	28	29
Fe—Co—Ni—(Cu)			
44	45	46	47
Ru—Rh—Pd—(Ag)			
76	77	78	79
Os—Ir—Pt—(Au)			

Основные физические константы металлов платиновой группы и соседних с ними элементов сведены в табл. 1, из которой видно, что по величине атомных весов и другим важнейшим свойствам они образуют две несколько отличные друг от друга группы металлов: 1) легких — Ru, Rh, Pd и 2) тяжелых — Os, Ir, Pt.

Известно, что поведение элементов в земной коре прежде всего обусловлено строением их атомов. Элементы триады рутения резко отличаются от элементов триады осмия по величине массовых чисел, характеризующих количество протонов и нейтронов, составляющих ядра их атомов.

Ru	94—107	Os	184—192
Rh	97—109	Ir	191—193
Pd	98—113	Pt	188—200

Говоря о ядерном строении элементов платиновой группы, необходимо отметить, что элементы триады рутения, так же как и элементы триады осмия, связаны между собой изобарическими связями, поэтому их сходство в пределах триад является наиболее

Таблица 1

Таблица физических и химических постоянных металлов платиновой группы и некоторых соседних с ними элементов по данным Кей и Лэби, 1962 г.

Элемент	Атомный вес (массовое число)	Атомный номер	Плотность, г/см ³ (при 20°)	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	Состояние	ΔF° — стандартная свободная энергия, ккал·моль ⁻¹	ΔH° — стандартная теплота образования, ккал·моль ⁻¹	S° — энтропия в нормальном состоянии, ккал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹	Средняя молярная теплоспособность в нормальном состоянии, ккал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tl	47,90	22	4,5	1680	3300	Крист., II	0,0	0,0	7,24	6,01
V	50,95	23	6,1	1920	3400	Крист. Водн. раст.	0,0	0,0	7,05	5,85
Cr ²⁺	52,01	24	7,1	1900	2600	Крист. IV ^а	0,0	0,0	5,68	5,58
Cr						Крист. II, 7	0,33	0,37	7,59	6,29
Mn	54,94	25	7,4	1250	2100	Гипот.	-53,4	-52,3	7,72	6,59
Fe									-20	—
Fe ²⁺	55,85	26	7,9	1539	2900	Крист. Гипот. m=1	0,0	0,0	6,49	6,03
Fe ³⁺						То же	-2,52	-11,4	-70,1	—
Co										
Co ²⁺	58,94	27	8,9	1492*	2900	Крист. III Гипот. m=1	0,0	0,0	6,8	6,11
Co ³⁺						То же	-12,3	-16,1	-37,1	—
							29,6	—	—	—

Элемент	Атомный вес (массовое число)	Атомный номер	Плотность, g/cm^3 (при 20° C)	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	Состояние	ΔF° — стандартная свободная энергия, ккал·моль ⁻¹	ΔH° — стандартная теплота образования, ккал·моль ⁻¹	S° — энтропия в нормальном состоянии, ккал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹	Средняя молярная теплосмешиваемость в нормальном состоянии, ккал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni Ni ²⁺	58,71	28	8,9	1453*	2820	Гипот. $m=1$	—11,1	—15,3	—38,1	—
Cu Cu ⁺ Cu ²⁺ Ru Rh Pd Ag Re Os Ir Pt Au	68,54 101,1 102,91 106,4 107,88 186,22 190,20 192,2 195,09 197,0	29 44 45 46 47 75 76 77 78 79	8,96 12,2 12,4 12,0 10,5 21,0 22,4 22,4 21,45 19,3	1083* 2400 1960* 1552* 960,8* 3170 2700 2443* 1769* 1063,0*	2580 3900 3900 3200 2180 — 4600 — 3800 2660	Крист. Гипот. $m=1$ Крист. IV Крист. IV Крист. * * * * "	0,0 12,0 15,53 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	0,0 12,4 15,33 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0 0,0	7,96 —6,3 —23,6 6,9 6,9 8,9 10,206 10 7,8 8,7 10,0 11,4	5,848 — — 5,6 56 63 6,092 6,1 5,9 5,9 6,35 6,03

* Первые и вторичные фиксированные точки Международной шкалы (1948 г.). Атомные веса в химической шкале, т. е. $0=16$ (естественный изотопический состав) точки плавления и кипения — для P — нормальной плотности, g/cm^3 — при 20° C, если нет другого указания.
Графы: 8, 9, 10, 11, 12: ΔF° , ΔH° — при нормальном состоянии 298,15° K, $P=1$ ат.
8 — соответствующие величины для H^+ в нормальном состоянии с единицей активности в H_2O растворе (гипот. $m=1$) принимаются = 0.
Калория — термохимич. калория = 4,184 абс. дж.

значительным. В природе известен радиогенный осмий, который образуется радиоактивным путем β — распада ($Re^{187}_{75} \rightarrow Os^{187}_{76} + \beta$) рения (75*), элемента, который вместе с технецием (43) занимает соседнее положение с платиновыми металлами. Эти два элемента (седьмая группа), а также железо, кобальт, никель (восьмая) и серебро с золотом (первая) составляют ближайшее окружение платиновых металлов в периодической системе Менделеева.

Характер распространения различных изотопов платиновых металлов в природе можно проследить из табл. 2, составленной по наиболее поздним литературным данным. Поскольку распространенность тех или иных атомов в Земле зависит от прочности связи протонов и нейтронов, важно подчеркнуть, что энергии связи нуклонов элементов триады рутения значительно превышают энергии элементов триады осмия. Исходя из этого, можно предполагать, что легкие платиновые металлы должны пользоваться на Земле большим распространением, чем тяжелые. Поэтому видимое отсутствие такого обогащения в породах верхней части земной коры, по-видимому, связано с особенностями геохимической миграции этих элементов.

А. Е. Ферсман (1939) писал, что, несмотря на колоссальное различие в удельных, а соответственно и в атомных весах представителей триад рутения и осмия, все они встречаются вместе и резкого различия в их распространенности и путях миграции не наблюдается.

Согласно эмпирическому правилу К. А. Власова (1964), элементы, величины атомных весов которых близки или кратны двум, характеризуются сходством геохимической миграции в природе. Атомные веса элементов триады рутения (Ru, Rh, Pd) примерно в 2 раза меньше, чем у осмия, иридия и платины. Разница отношений этих величин, кратных двум, у всех этих элементов не превышает 10%.

Очень важно, что все элементы платиновой группы имеют весьма близкие величины атомных объемов и значений плотности, что является ведущим фактором, определяющим их общее геохимическое сходство. Это важнейшее физическое свойство имеет большой геологический смысл, так как от размеров и плотности атомов зависят их энергетические характеристики и в конечном счете устойчивость их природных соединений. Значения величин атомных объемов (по Goldsmith a. el, 1961, Handbook, 1955; 1956) следующие (cm^3/g атом):

Ru — 8,4	Os — 8,5
Rh — 8,3	Ir — 8,6
Pd — 8,8	Pt — 9,1

* Порядковый номер элемента.

Таблица 2

Содержание соответствующих изотопов платиновых металлов в природе

Элемент	Изотопы и содержание *			
Pt	$\frac{188}{<0,0013}$	$\frac{189}{<0,0005}$	$\frac{190}{0,0127}$	$\frac{191}{<0,0005}$
Pd				
Ir	$\frac{191}{38,5}$		$\frac{193}{61,5}$	
Rh				
Os	$\frac{184}{0,018}$		$\frac{186}{1,59}$	$\frac{187}{1,64}$
Ru	$\frac{94}{<0,01}$	$\frac{95}{<0,01}$	$\frac{96}{5,52}$	$\frac{97}{<0,01}$

Продолжение табл. 2

Элемент	Изотопы и содержание *				
Pt	$\frac{192}{0,78}$	$\frac{193}{<0,001}$	$\frac{194}{32,9}$	$\frac{195}{33,8}$	$\frac{196}{25,2}$
Pd	$\frac{102}{0,96}$	$\frac{104}{10,97}$		$\frac{105}{22,23}$	$\frac{106}{27,33}$
Ir					
Rh			$\frac{103}{100,0}$		
Os	$\frac{188}{13,3}$	$\frac{189}{16,1}$	$\frac{190}{26,4}$		$\frac{192}{41,0}$
Ru	$\frac{98}{1,85}$	$\frac{99}{12,72}$	$\frac{100}{12,53}$	$\frac{101}{17,09}$	$\frac{102}{31,54}$

* В числителе — масса, в знаменателе — процентное содержание изотопа.

Продолжение табл. 2

Элемент	Изотопы и содержание *				Источник
Pt	$\frac{197}{<0,001}$	$\frac{198}{7,19}$	$\frac{199}{<0,001}$	$\frac{200}{<0,001}$	White, Collins, Rourke (1956)
Pd		$\frac{108}{26,71}$	$\frac{109}{11,81}$		Sites, Consolozio, Baldock (1953)
Ir					Seaborg, Perlman (1948)
Rh					То же
Os					"
Ru	$\frac{103}{<0,0001}$	$\frac{104}{18,74}$	$\frac{105}{<0,0007}$		White, Collins, Rourke (1956) Feitknecht, Herr Hoffmeister (1962)

По величине атомных объемов платиновые металлы наиболее близки к элементам, непосредственно окружающим их в периодической таблице: Te (8,6), Re (8,8), Fe (7,1), Co (6,8), Ni (6,6), Ag (10,3), Au (10,2), а также V (8,4), Cr (7,2), Mn (7,4), Mo (9,4), W (9,5), Nb (10,9) и Ta (10,9), т. е. к элементам, геохимические связи большинства которых с платиновыми металлами в природе уже установлены.

Если величина распространения и общая геохимическая эволюция элементов в Земле связаны со строением и энергетическими параметрами ядер их атомов, то геохимические закономерности поведения этих элементов в различных природных образованиях определяются в первую очередь строением и энергетикой электронных оболочек атомов. Расположение электронов в электронных оболочках элементов платиновой группы, а также некоторых соседних элементов приведено в табл. 3.

Все платиновые металлы имеют незаполненный достраивающийся предпоследний $(n-1)d$ уровень и относятся к так называемым «переходным металлам». Исключение составляет лишь палладий, однако и он в ионизированном состоянии, так же как и медь, приобретает все свойства, характерные для переходных металлов: переменную валентность, связанную с участием в химических реакциях не только s -, но и d -электронов. Это обуславливает комплексный характер многих соединений платиновых металлов, максимальную термическую устойчивость и твердость этих

Строение электронных оболочек платиновых металлов и некоторых сходных с ними элементов

Элемент	Оболочки																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	Атомный номер	символ	K		Z		M			N				O				P																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
			под-группа	подгруппы	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
																							подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы	подгруппы

металлов, их ферромагнитные, антиферромагнитные и другие специфические свойства.

Строением электронных оболочек обусловлено и то обстоятельство, что платиновые металлы значительно отличаются от расположенных над ними в периодической таблице Менделеева элементов триады железа. Так, например, элементы триады железа легко образуют простые ионы, их валентность в природе не превышает +3, они гораздо более активны в химическом отношении и т. д. Это связано с действием эффекта лантанидного сжатия, в связи с чем среди переходных металлов элемент 5 периода имеет гораздо больше общего с расположенным под ним элементом 6 периода, нежели с элементом 4 периода. Такая закономерность характерна для всех триад переходных металлов (табл. 4).

Таблица 4

Положение переходных металлов в таблице Менделеева

Группа	Период						
	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

Важно подчеркнуть, что сходство указанных в этом ряду пар элементов Zr—Hf, Nb—Ta и т. д. будет наибольшим у тех элементов, которые непосредственно примыкают к иттрию и лантанидам, например цирконий ближе к гафнию, чем ниобий к танталу, и они имеют большее физическое и химическое сходство, чем молибден и вольфрам, и т. д. Поэтому для платиновых металлов сходство элементов в паре Ru—Os значительнее, чем в Rh—Ir, а у этих в свою очередь больше, чем у Pd и Pt. Таким образом, наряду с общим сходством рутений и иридий, а также платина и палладий характеризуются и определенными различиями (атомные объемы и радиусы, энергетические константы и т. д.).

С указанными причинами связано и известное для многих элементов «диагональное сходство» элементов. Наиболее четко в ряду переходных металлов оно проявляется для пары Mo—Re. Можно думать, что правило диагонального сходства должно действовать аналогично для платиновых металлов Rh—Pt, Ru—Ir. И действительно, элементы этих пар имеют близкие атомные объемы, а также сходство структур предпоследнего ($n-1$) электронного уровня и некоторых других рассмотренных выше свойств.

Если теперь обратиться к сравнению электронного строения платиновых и сходных с ними металлов по группам, то можно

сделать заключение, что между парами платиновых металлов по вертикали и особенно по диагонали имеется больше сходства, чем в горизонтальном направлении.

Если рассматривать структуру электронной плотности в целом, то оказывается, что все элементы платиновой группы по этому признаку отличаются от элементов семейства железа, так как характеризуются отсутствием электронов в подгруппах, подстилающих валентные слои. В этом отношении из приведенных в табл. 3 элементов к ним близки только технеций, серебро, рений и золото. Из табл. 5 видим, что у рутения в подгруппе $4d$ имеется три неспаренных электрона, а в $5s$ один; у осмия в отличие от рутения в подгруппе $5s$ имеем два спаренных электрона. В этом отношении рутений близок, а осмий аналогичен железу. У родия в подгруппе $4d$ имеется только два неспаренных электрона, и он аналогичен кобальту, взятому в ионизированном состоянии, так как согласно Шукареву (1954) один оставшийся s -электрон «переселяется» в подгруппу $3d$, усиливая суммарный спин-момент d -электронов. Таким же образом платина по количеству спаренных электронов (4 пары в $5d$) аналогична ионизированному никелю (Лебедев, 1957). У иридия в подгруппе $5d$ имеется три неспаренных электрона. В соответствии с этим наиболее устойчивое валентное состояние у соединений рутения 2, 3 и 4, у осмия 2, 4, 6, у родия и иридия 3, у платины 2 и особенно 4, а у палладия 2. Это же вытекает из рассмотрения величин энергий, необходимых для отрыва электронов от соответствующих атомов в электрон-вольтах (табл. 6).

Таблица 5
Распределение электронов во внешней оболочке атомов

Элемент	Распределение внешних электронов по ячейкам						Число неспаренных электронов
	d					s	
Ru	↑↑	↑↑	↓	↓	↓	↓s	4
Rh	↑↑	↑↑	↑↑	↓	↓	↓	3
Pd	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑		0
Os	↑↑	↓	↓	↓	↓	↑↑	4
Ir	↑↑	↑↑	↓	↓	↓	↑↑	3
Pt	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↓	↓	2

Действительно, у рутения наибольшая разница потенциалов начинает наблюдаться между 5 и 4 электронами (16,38), у родия между 4 и 3 (14,6), а у палладия между 3 и 2 электронами (13,51). Таким образом, и в триаде рутения, и в триаде осмия хорошо выдерживается общее правило, в соответствии с которым способность элементов переходить в высшие валентные состояния и в том и в другом случае убывает слева направо и сверху вниз, по мере увеличения атомного номера. В общем же элементы платиновой

Таблица 6

Потенциалы ионизации атомов элементов платиновой группы *
в электрон-вольтах

Элемент	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ru	7,5	16,37	28,62	46,52	62,9	80,6	99,6	119,3
Rh	7,7	18,07	31,03	45,63	66,7	85,2	105,0	125,8
Pd	8,30	19,85	33,36	48,77	65,6	89,9	110,5	132,2
Pt	8,8	17,37	28,55	41,13	54,8	75,3	91,9	109,3

* Для осмия и иридия данные отсутствуют.

группы характеризуются довольно высокими значениями потенциалов ионизации, с чем и связана их способность легко восстанавливаться до металлов. Высокий потенциал ионизации элементов платиновой группы определяет их важные химические особенности, в частности инертность к большинству природных реагентов (кислороду, кислотам). В этом отношении платиновые металлы напоминают золото и в какой-то мере серебро и медь. Вместе с тем у разных платиновых металлов реакционная способность неодинакова. В отличие от элементов триады железа она увеличивается к крайним членам триад. Поэтому палладий с платиной и особенно рутений с осмием являются среди них наиболее реакционно-способными металлами. Вместе с тем отличие различных элементов платиновой группы по наиболее устойчивым валентностям, по величине реакционной способности и т. д. не мешает им довольно тесно ассоциироваться вместе в природе, что связано с общей малой устойчивостью большинства соединений этих элементов.

Для всех элементов платиновой группы весьма характерна склонность к комплексообразованию. Изучению этого свойства посвящены многочисленные работы И. И. Черняева, О. Е. Звягинцева и др. Комплексные соединения платины имеют донорно-акцепторный характер связи, так же как комплексы железа, кобальта и никеля. Рассматривая строение сложных комплексов четырехвалентной и двухвалентной платины, В. И. Лебедев (1957) показал, что комплексообразователь — акцептор (Pt^{4+} , Pt^{2+}) является катионом, использующим шесть или четыре пары электронов, окружающих доноров (например, NH_3 , Cl). При этом донорами используются незанятые $d-s$ и p -ячейки катиона-комплексообразователя и, что особенно важно, последний обнаруживает тенденцию к образованию 18-электронной оболочки — $d^{10}s^2p^6$. Это же характерно для комплексов железа, никеля и кобальта и подчеркивает их общую химическую близость к платиновым металлам.

Как уже отмечалось, соединения металлов платиновой группы очень легко восстанавливаются различными восстановителями до металлического состояния (Звягинцев, 1936). В связи с этим обсто-

тельностью величины ионных потенциалов, столь важные для понимания геохимии других элементов, для элементов группы платины не являются определяющими. Полученные экспериментальным путем величины рН зависят от температуры и приведены в табл. 7.

Таблица 7

Величина рН начала выделения гидроокисей платиновых металлов при комнатной температуре (I) и температуре кипения (II) (Пшеницын, Гинзбург, 1949)

Элемент	рН	Элемент	рН
Rh ³⁺	6,6—6,7	Rh ³⁺	3,3—3,4
Ir ³⁺	7,4—7,6	Ir ³⁺	4,9—5,0
Pt ²⁺	5,9—7,4	Pd ²⁺	3,0
Pd ²⁺	3,3	Pt ²⁺	3,8
Ru ³⁺	3,2—3,5	Ir ⁴⁺	3,9—4

Избыток Cl значительно повышает рН начала выпадения гидроокиси палладия.

Характер миграции элементов в природе, как известно, зависит от возможных форм их переноса, а также от стабильности различных их комплексных соединений. Как указывает В. В. Щербина (1962), в периодической системе элементов четко разграничиваются области преобладающей устойчивости фторидных и хлоридных комплексов. Для всех элементов платиновой группы, так же как и для железа, кобальта, никеля, меди, серебра, золота и некоторых других элементов, наиболее устойчивыми являются хлоридные комплексы. Возможно, что именно это обстоятельство во многом определяет сонахождение всех этих элементов в производных одних и тех же природных процессов.

Наиболее устойчивыми являются сернистые, мышьяковые, сурьмянистые и теллуристые соединения элементов платиновой группы, в виде которых многие из них встречаются в природе. Наряду с металлическим состоянием у рассматриваемых элементов достаточно четко проявлена тенденция к образованию направленных ковалентных связей. Это особенно должно быть характерно для рутения и осмия, которые имеют по 4 неспаренных валентных электрона, обладающих сложной конфигурацией электронной плотности, а также для палладия. Говоря о существенно ковалентных кристаллических постройках элементов платиновой группы, необходимо отметить некоторые ограничения, наблюдающиеся в природных условиях. В табл. 8 приведены данные по величинам электроотрицательности интересующих нас элементов. Однако их абсолютные значения нуждаются в уточнении. В частности, в проекте номенклатуры химических соединений (1959) был рекомендован следующий условный ряд повышения электроотрицательности элементов: Re—Os—Ir—Pt—Tc—Ru—Rh—Pd—Mn—Fe—Co—Ni—Au—Ag—Cu, из которого следует, что в этом ряду напряжений

Таблица 8

Электроотрицательность элементов

Элемент	Электроотрицательность		Элемент	Электроотрицательность	
	ккал/г. атом (по данным Грина)	эв (по данным Файфа)		ккал/г. атом (по данным Грина)	эв (по данным Файфа)
S	385	2,5	Ru	—	2,05
Se	360	2,3	Rh	240	2,1
Te	315	2,1	Pd	—	2,0
As	310	2,0	Os	—	2,1
Sb	270	1,8	Ir	—	2,1
			Pt	—	2,1

наиболее электроотрицательным является Pd. Из данных Файфа, видно, что палладий и рутений характеризуются относительно пониженным сродством к постороннему электрону. Общие геохимические особенности элементов в значительной степени определяются их стремлением к образованию соединений с кислородом или серой.

Как уже отмечалось, элементы платиновой группы, а особенно палладий и, если судить по свободным энергиям образования сульфидов (табл. 9), платина характеризуется халькофильными свойствами (Поваренных, 1961).

Таблица 9

Свободные энергии образования окислов и сульфидов некоторых элементов группы платины, ккал/г. атом (по А. С. Поваренных, 1961)

Окислы	— ΔF° окислов	Сульфиды	— ΔF° сульфидов
RuO ₂	20,35	RuS ₂	23,35
Rh ₂ O ₃	16,7	Rh ₂ S ₃	—
PdO	14,4	PdS	—
OsO ₂	25	OsS ₂	17,2
IrO ₂	14,0	IrS ₂	15,2
		PtS ₂	12,8

Чтобы оценить в первом приближении степень родства различных элементов платиновой группы с серой, воспользуемся приемом, предложенным В. И. Лебедевым (1957). Для этого необходимо знать эффективные атомные и ионные радиусы элементов (табл. 10). Как видно из приведенных данных, размеры атомов платиновых металлов в обеих триадах увеличиваются слева направо, соответственно в этом же направлении увеличивается способность к отдаче электронов и, следовательно, их электроположительность. Представление о степени халькофильности различных

Таблица 10
Атомные, эффективные атомные (металлические) и ионные радиусы
элементов платиновой группы

Элемент	Атомный (по Лебедеву, 1957)	Металлический (по данным Лебедева, 1957)	Ионный		Элемент	Атомный (по Лебедеву, 1957)	Металлический (по Лебедеву, 1957)	Ионный	
			по данным Бокля, 1954	по данным Аренса, 1952				по данным Бокля, 1954	по данным Аренса, 1952
Ru	1,24	1,32	(IV) 0,62	(IV) 0,67	Os	1,26	1,33	(IV) 0,65	(IV) 0,69
Rh	1,25	1,34	(IV) 0,65	(IV) 0,65	Ir	1,26	1,35	(IV) 0,65	(IV) 0,68
Pd	1,28	1,37	(III) 0,75	(III) 0,68	Pt	1,29	1,38	(IV) 0,64	(II) 0,80 (IV) 0,65
			(II) 0,80	(IV) 0,65					
			(IV) 0,64						

элементов можно получить путем выяснения характера их связеобразующих свойств:

$$(R_A - R_i) \cdot I_1,$$

где R_A — радиус атома;
 R_i — радиус иона;
 I_1 — первый потенциал ионизации.

По степени халькофильности элементы платиновой группы выстраиваются в следующий ряд, соответствующий приведенному выше ряду напряжений: $Ru > Rh > Pd$ (для осмия и иридия потенциалы ионизации в литературе не приводятся). Этот ряд является рядом увеличения связеобразующих свойств элементов. По-видимому, можно считать, что халькофильные их тенденции несколько увеличиваются слева направо. Это же вытекает из рассмотрения кривой атомных объемов (рис. 1).

На кривой атомных объемов все элементы платиновой группы занимают положение в наибольших минимумах. Как известно, такое положение на кривой атомных объемов характерно для элементов, обладающих четко выраженными сидерофильными свойствами. Однако рутений, иридий, палладий и платина, особенно два последних, при этом тяготеют к восходящим ветвям кривых, что (исходя из правила Гольдшмидта) намечает халькофильные тенденции этих элементов. О. Е. Звягинцев (1936; 1946) считал, что наибольшей степенью халькофильности из всех металлов платиновой группы обладает палладий, у которого предпоследняя электронная оболочка в отличие от всех других платиновых металлов состоит из 18 электронов.

Поскольку элементы платиновой группы обладают относительно высокими значениями сродства к постороннему электрону и в то же время относительно непрочной связью валентных электронов с атомом (см. табл. 8), то для них более устойчивыми должны быть соединения не с серой, а с более электроположительным тел-

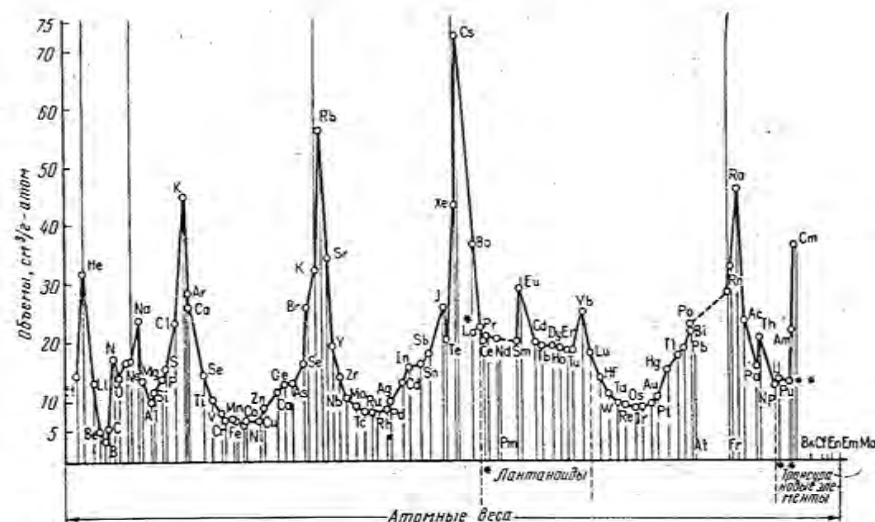


Рис. 1. Атомные объемы элементов

луром, мышьяком и сурьмой. На основании этого Н. Д. Синдеева (1959) предсказала возможность существования теллуридов платины и палладия. По-видимому, это также должно относиться к рутению и осмию.

Поскольку многие геохимические и кристаллохимические связи элементов и, в частности, характер и устойчивость образуемых ими связей с другими элементами часто выявляются при рассмотрении размеров их атомов, то в последнее время начинают все больше пользоваться не эффективными, а атомными и ионными радиусами (Лебедев, 1966). В заключение приведем значения последних по И. Т. Ваберу и Д. Т. Кроммеру (табл. 11). По этим величинам

Таблица 11
Ионно-атомные и орбитальные радиусы атомов и ионов

Элемент	Атомы		Ионы	
	по данным В. Н. Лебедева	по данным Вабера и Кроммера	по данным Вабера и Кроммера	
Ru	—	1,410	0,598 (III)	0,582 (IV)
Rh	—	1,364	0,570 (III)	0,560 (IV)
Pd	1,38	1,567	0,553 (II)	0,536 (IV)
Os	1,45	1,266	0,655 (IV)	
Ir	1,35	1,277	0,649 (IV)	
Pt	1,37	1,221	0,628 (IV)	

осмий, иридий и платина имеют наибольшее сходство с железом, рутений и родий с никелем, а палладий с кобальтом.

Если же обратиться к величинам ионно-атомных радиусов, подсчитанных В. И. Лебедевым (1967), которые наилучшим образом согласуются с данными по изоморфизму элементов в минералах, то становится понятным, почему платиновые металлы характеризуются слабой степенью изоморфизма в железных ($r_{u-a}=1,63$), магниевых ($r_{u-a}=1,60$) и многих других минералах и, наоборот, относительно легко входят в минералы золота ($r_{u-a}=1,35$), серебра ($r_{u-a}=1,45$), теллура ($r_{u-a}=1,35$), меди ($r_{u-a}=1,28$), хрома ($r_{u-a}=1,25$) и др.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛОВ

Химико-спектральные методы определения элементов

Начало развития аналитической химии платины и ее спутников следует отнести к концу XVIII в., когда, по словам Л. А. Чугаева (1920): «Исследование сырой платины, сделанное европейскими химиками и техниками, скоро привело к разработке приемов ее очистки и превращения в ковкое состояние».

Несмотря на то, что в XIX в. основное количество платины (90%) добывалось в России, химии платиноидов в то время уделялось мало внимания. Поэтому платиновая промышленность России была развита очень слабо. Долгое время химией платиноидов занимались лишь отдельные исследователи. Анализы сырой платины были проделаны такими исследователями, как Вокелен, Берцелиус, Доберейнер и др. Наиболее значительный интерес в то время представляли собой исследования К. Клауса, открывшего новый элемент платиновой группы — рутений. В конце XIX в. значительных успехов в развитии химии платиноидов добился выдающийся исследователь Н. С. Курнаков. Работы Н. С. Курнакова и Л. А. Чугаева по исследованию комплексных соединений значительно обогатили химию платиновых металлов.

После Великой Октябрьской революции проблеме платины стало уделяться особое внимание. Среди многочисленных задач, которые предстояло решить организованному в 1918 г. Платиновому институту, была задача «усовершенствования методов химического анализа шиховой платины и других материалов, в которых платина и ее спутники встречаются совместно» (Чугаев, 1920).

В 1922 г. при институте была создана аналитическая комиссия, которой были пересмотрены и усовершенствованы все методы анализа шиховой платины. Особое внимание было обращено на разработку методов анализа осмистого иридия. Кроме того, аналитическая комиссия занималась разработкой методов анализа различных полупродуктов аффинажа платиновых металлов.

В результате работы Платинового института по разработке методов определения платиноидов в продуктах металлургической

переработки электролитных медных и медно-никелевых шламов Н. К. Пшеницыным и П. В. Симановским был предложен ряд методов определения платиновых металлов в материалах, содержащих значительное количество неблагородных металлов.

Последние десятилетия характеризуются бурным развитием физико-химических методов анализа. Применение спектрального анализа, амперометрического и потенциометрического титрования, а также полярографии привело к повышению чувствительности определения и к появлению большого числа новых методов определения элементов платиновой группы.

Появилось много новых реагентов, образующих с платиноидами окрашенные комплексные соединения, пригодные для колориметрического определения. Развитие активационного анализа позволило еще больше повысить чувствительность определения, что особенно важно при анализе бедных руд.

Однако, несмотря на все сказанное, в аналитической химии платиновых металлов предстоит сделать еще очень много.

В литературе опубликовано значительное количество работ по методам определения платиноидов, но до сих пор нет руководств по методам определения малых количеств этих элементов в природных объектах. Последнее особенно важно для изучения геохимии платиноидов.

Ф. Е. Бимиш опубликовал несколько критических обзорных статей по различным методам определения благородных металлов (Beamish, 1953, 1966), а также выпустил книгу, посвященную аналитической химии платиноидов.

В 1965 г. в издательстве «Наука» вышло «Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота». Ее авторами (С. И. Гинзбург и др.) собрано большое количество материала по анализу платиновых металлов в природном сырье, в концентратах, сплавах и аффинированных благородных металлах. В руководстве подробно описаны методы определения всех платиновых элементов.

Настоящая работа не предусматривает подробного описания всех методов определения указанных элементов. В ней более подробно рассматриваются только те методы, которыми пользовались авторы в своих исследованиях.

Весовые методы. Весовые методы определения платиновых металлов основаны на восстановлении элементов до элементарного состояния различными восстановителями (муравьиная кислота, цинк, соли гидразина и др.) или на осаждении их в виде малорастворимых соединений (гидроокисей, сульфидов и пр.) с последующим прокаливанием до металла. Для всех элементов, кроме платины, прокаливание ведут в токе водорода, что требует, как известно, специальной аппаратуры. Применение этих методов затрудняется незначительным содержанием определяемых элементов (приходится прибегать к большим навескам).

Большая работа по определению платиноидов в ультраосновных породах микровесовым методом была проведена в ЦНИГРИ

Л. В. Разиным, В. А. Хвостовой, В. А. Новиковым. Они достигли чувствительности определения суммы платиновых металлов ~ 10 мкг при содержании в отдельных породообразующих минералах $2-4 \cdot 10^{-7}\%$. Однако необходимая навеска при этом составляла около 1 кг, а продолжительность опыта — около месяца.

В настоящее время весовые методы определения платиноидов развиваются в направлении применения органических осадителей. Последние образуют с элементами объемистые легкофильтрующиеся осадки и не требуют прокаливаний. Осадки высушивают при температуре $100-120^\circ$ и взвешивают.

Платиновые металлы взаимодействуют почти со всеми классами органических соединений. В последние годы опубликовано значительное количество работ, посвященных осаждению платиноидов в виде малорастворимых комплексных соединений с органическими реагентами. Некоторые реагенты являются очень чувствительными и позволяют определить незначительные количества платиноидов с высокой точностью.

Наибольшее количество новых реагентов предложено для определения палладия. Так, например, о-оксиацетофеноноксим (Poddar, 1963), 4-хлоризонтирозоацетанилид (Julve, 1963), бис-(диацетилмонооксим)-этилендинимин (Mathur, Narang, 1964), 3-окиси-1,3-(*p*-дитолил)-триазен (Purohit и др., 1966), ди-(2-тиенил)-кетоксим (Holland, Gerard, 1966) и др.

Кроме того, изучена возможность весового определения осмия и иридия с помощью некоторых производных антипирина (Бусев, Акимов, 1963).

Все названные реагенты образуют с элементами труднорастворимые комплексные соединения. Некоторые из них являются избирательными. Большинство же органических реагентов отличается невысокой избирательностью и требует предварительного разделения платиноидов.

Объемные методы. В основе объемных методов определения лежат окислительно-восстановительные реакции, а также в некоторых случаях реакции осаждения или комплексообразования.

Объемные методы определения платиновых металлов, так же как и многие весовые методы, отличаются невысокой избирательностью, что ограничивает их применение.

Классические объемные методы не всегда приемлемы для определения платиноидов, особенно для малых количеств. Гораздо большее значение имеют электрохимические объемные методы определения — амперометрические и потенциометрические.

Большинство работ, появившихся в печати в последнее время, посвящено амперометрическому определению палладия и кулонометрическому определению иридия.

В качестве примера можно привести методы амперометрического титрования палладия тионалидом (Усатенко, Заморская, 1963, 1964), 2,4-дитиобисуретом (Сухоручкина, Усатенко, 1963) и 2-меркаптобензоксазолом (Bera, Chakrabarty, 1965), а также

определение иридия электрогенерированной одновалентной медью (Стенина, Агасян, 1966).

Заслуживает внимания и метод дифференциального амперометрического определения соизмеримых количеств иридия, палладия, железа и меди. В основе этого метода лежат окислительно-восстановительные реакции 8-меркаптохинолина с иридием и железом и реакции осаждения палладия и меди с названным реагентом. Реакции протекают строго последовательно, и определяемые элементы служат друг другу амперометрическими индикаторами (Усатенко, Супронович, 1963).

Кроме того, микроколичества ($10^{-6}-10^{-8}$ моль) всех шести платиновых металлов могут быть определены амперометрически с применением твердых серебряных и золотых электродов (Begermann, 1964).

Полярографические методы. Методы полярографического определения отличаются более высокой чувствительностью, точностью и значительно большей избирательностью. Однако полярографических методов определения платиноидов разработано еще сравнительно мало. Причиной этого являются специфические электрохимические свойства благородных металлов.

Наиболее перспективным для их определения является, по-видимому, метод осцилографической полярографии. В литературе имеются сообщения об определении этим методом родия и палладия (Doyglas, Magee, 1963), а также рутения и осмия (Began, Bugian, Dolezal, 1963).

Колориметрические методы. Колориметрические и спектрофотометрические, а также экстракционно-спектрофотометрические методы анализа обладают высокой чувствительностью и позволяют определять микрограммовые количества элементов. Для некоторых платиновых металлов имеются многочисленные методы, причем в качестве реагентов употребляются, в большинстве случаев, различные органические соединения, образующие с металлами окрашенные комплексы, растворимые в воде или в органических растворителях. Некоторые колориметрические методы основаны на образовании платиноидами окрашенных комплексных соединений с неорганическими реагентами: хлоридами (Khattak, Magee, 1965; Терентьев и др., 1966), роданидами и бромиды (Середа, Маслей, 1966).

В последние годы в литературе нашло отражение описание колориметрических методов определения платиноидов. Наибольшее число таких методов разработано для палладия, а наименьшее — для иридия. Некоторые исследователи предлагают определять платину и палладий совместно (Межраупс и др., 1963).

Среди многочисленных реагентов, предложенных для определения палладия, некоторые отличаются высокой чувствительностью и являются избирательными среди платиноидов. К ним относятся, например, *n*-фенетидид-1-меркаптопропионовая кислота (Бусев, Наку, 1963), аммониевая соль ауринтрикарбоновой кислоты (алю-

минон) (Munshi, Dey, 1964) и трифениларсин (Senise, Franko, 1964).

Одним из наиболее чувствительных реагентов на палладий (0,5 мкг/мл Pd) является 4,4' — бис-(диметиламино)-тиобензофенон (кетон Михлера). Высокочувствительным реагентом на осмий является о-дианизидин (Negoiçe, Vasilescu, Ularice, 1963).

Многие реагенты образуют комплексные соединения с двумя и более платиновыми металлами. Так, *n*-нитрозодифениламин (известный реактив на палладий) в настоящее время изучен в качестве реагента для спектрофотометрического определения родия (Stokeley, Jacobs, 1963).

Одновременное определение палладия и родия можно провести с помощью солянокислого 2-диэтиламиноэтантиола (Srivastava, Good Mary, 1965).

Реагентом на родий и палладий также является 2-теноилтрифторацетон (Rangnekar, Khorkar, 1965, 1966).

В результате исследований соединений платины, палладия, родия и иридия с 2-меркаптобензимидазолом предложен метод определения родия в присутствии иридия и метод определения палладия в присутствии родия и иридия (Ломакина, Алимарин, 1966).

Как известно, нитрозо-Р-соль образует окрашенные комплексы со многими элементами. Платиновые металлы, кроме иридия, также реагируют с названным реагентом, образуя комплексные соединения, окрашенные в различные цвета. Растворы комплексных соединений палладия, родия, рутения и осмия подчиняются закону Бера и пригодны для фотометрического определения. Растворы комплексного соединения платины закону Бера не подчинены и не могут быть использованы для ее определения (Nath Shubhkarani, Agarwal, 1965).

Несмотря на значительное число колориметрических методов, применение на практике многих из них часто бывает затруднительно. Во-первых, большинство методов разработано для растворов чистых солей металлов и применительно к природным объектам, т. е. минералам и рудам, требуют доработки. Во-вторых, невысокая избирательность реагентов вызывает необходимость предварительного разделения платиноидов. Осуществлению этого нередко мешает сходство их химических свойств и особенно низкие содержания элементов. В этом случае наиболее перспективным представляется метод бумажной хроматографии, который начинает применяться для разделения платиноидов.

Спектральные методы анализа позволяют достаточно быстро получать результаты. Существует целый ряд спектральных методов, позволяющих определять платиноиды в сплавах и других материалах. Однако метод прямого определения в достаточно богатых сульфидных медно-никелевых рудах разработан лишь для палладия (Лившиц, 1965), так как содержание платиновых металлов в рудах и горных породах обычно значительно ниже чувстви-

тельности прямого спектрального определения. Поэтому для определения этих элементов большое распространение получили так называемые комбинированные методы анализа: пробирно-спектральные, химико-спектральные и метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Обзор методов спектрального анализа платиновых металлов, его возможности и перспективы даны В. Л. Гинзбургом (1963).

В литературе опубликовано большое количество методов спектрального определения платиновых металлов в рудах с предварительным концентрированием методом пробирной плавки. Пробирное обогащение сводится к получению свинцового, серебряного или медного королька (сплава благородных металлов с металлом-коллектором).

Метод пробирной плавки долгое время оставался единственным способом концентрирования благородных металлов и до сих пор с успехом применяется во многих лабораториях. Для определения следовых количеств благородных металлов проводят даже комбинированное обогащение: химическое и пробирную плавку (Lewis, Clyde, 1964).

Однако метод пробирной плавки требует специального оборудования и его невозможно применять в условиях обычной химической лаборатории.

В последнее время стали развиваться методы химического концентрирования платиновых металлов с применением ионообменных смол и других сорбентов (Рубинович и др., 1963; Litomisky, 1964; Надеждина, Гринзайд, 1964). Преимуществом этих методов является то, что они не требуют специального оборудования и могут быть выполнены в любой химико-спектральной лаборатории. Кроме того, они позволяют проводить определение платиноидов из сравнительно небольших навесок (10 г).

Определение платины, палладия и золота спектрохимическим методом. Метод количественного спектрохимического определения платины, палладия и золота был разработан Р. С. Рубиновичем. Большая часть анализов, приведенных в этой работе, выполнена именно этим методом.

Сущность метода заключается в следующем: после предварительного обжига и разложения навески в царской водке перешедшие в раствор платину, палладий и золото сорбируют либо на анионите АН-18, либо активированным углем. После этого сорбент сжигают, платиноиды растворяют в царской водке, смешивают с коллектор-буферной смесью, содержащей спектрально чистый угольный порошок, а также хлористый натрий и элемент сравнения кобальта. Затем смесь помещают в канал угольного электрода и сжигают в дуге переменного тока силой 14—15 а. Спектры фотографируют на спектрографе ИСП-28, применяя спектральные пластинки типа 1 или 2. Плотность почернения линий измеряют с помощью микрофотометра МФ-2.

Экспозиция для палладия 45 сек, для платины и золота — 3 мин 30 сек. Чувствительность метода $\sim 0,02$ г/т. Средняя квадратичная ошибка определения составляет $\pm 15-20\%$.

Этот метод, быстрый и простой в исполнении, был освоен в лаборатории ИМГРЭ и применялся для определения названных элементов. В качестве сорбента был использован активированный уголь «карболен». Спектры фотографировались на спектрографе ДФС-8 при ширине щели 0,020 мм. Источник спектра — дуга постоянного тока силой 14—15 а. Экспозиция для палладия — 45 сек, для платины и золота — 2 мин (до полного выгорания). Применялись спектральные пластинки типа 2. Плотность почернения линий измерялась с помощью микрофотометра МФ-2. Для определения использовались следующие аналитические линии: платина — 2659,5 Å; палладий — 3421,2 Å; золото — 2676,0 Å. Применение спектрографа ДФС-8 позволило незначительно увеличить чувствительность определения (до 0,01 г/т).

Прежде всего нами были проанализированы пробы с известным содержанием в них платины и палладия. Анализы этих проб были проделаны ранее Р. С. Рубиновичем. Сравнительные данные приведены в табл. 12.

Таблица 12

Данные контроля точности определения

Номер образца и название	Содержание, г/т			
	по данным Рубиновича Р. С.		по данным авторов	
	Pt	Pd	Pt	Pd
2138 Диаллагит	Не обн.	Следы	Следы	0,01
2239 Mg+оливинит	То же	Не обн.	Не обн.	0,01
2245 Перидотит	0,11	0,02	0,098	0,016
2454 Пироксенит	0,02	Следы	0,02	0,01
2458 Перидотит	Не обн.	То же	0,01	0,012
2475 Уралитовый пироксенит	То же	Не обн.	Следы	0,01

* Из-за отсутствия стандарта золото в то время не определялось.

Кроме того, этот метод был опробован нами путем добавок. В качестве пустой породы был взят предварительно проанализированный мнискит. Результаты определений приведены в табл. 13.

Впоследствии мы получили возможность сопоставить свои результаты с данными пробирно-спектрального метода анализа. К сожалению, эти пробы значительно богаче тех руд, для которых разработана данная методика. Для определения платиноидов нам пришлось брать очень маленькие навески (1—2 г) и, кроме того, пользоваться аликвотами. По-видимому, все это привело к тому,

Таблица 13

Результаты метода добавок, мГ

Введено			Получено		
Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
5,0	2,5	—	4,95	2,6	—
3,0	5,0	2,5	2,8	5,0	2,24
2,5	3,0	2,0	2,0	3,0	1,75

что полного совпадения результатов, как видно из табл. 14, достичь не удалось.

Таблица 14

Результаты сопоставления различных методов анализа

Результаты, г/т			Результаты, г/т		
пробирно-спектральный анализ (навеска 100 г)			химико-спектральный анализ (навеска 2 г)		
Pt	Pd	Au	Pt	Pd	Au
1,29	3,35	0,17	1,26	2,45	0,14
1,25	3,65	0,15	1,26	> 3,5	0,09
1,14	3,75	0,15	1,05	2,97	Следы
0,27	0,60	0,04	0,50	0,66	0,06
0,27	0,52	0,04	0,39	0,25	Следы
0,27	0,43	0,04	0,24	0,28	"

Кроме того, нами был проанализирован оставшийся после кислотной обработки нерастворимый остаток. Последний обрабатывался плавиковой и азотной кислотами при нагревании на водяной бане в полиэтиленовых чашках. Затем анализ велся согласно прописи. Поскольку плавиковая кислота часто содержит платину, то для каждой партии проводился холостой опыт.

Таким образом, метод спектрохимического анализа позволяет достаточно быстро и с удовлетворительной точностью получить результаты по определению платины, палладия и золота в бедных рудах. К сожалению, пока еще нет спектрохимических методов, позволяющих вести определение всех платиноидов из одной навески. Пробирная плавка на серебряный королек позволяет определить из одной навески платину, палладий, золото и родий.

В последние годы получил развитие метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Этот метод обладает большей точностью, чем эмиссионный спектральный анализ, и является, по-видимому,

наиболее перспективным. Этим методом можно определить платину, палладий, золото и родий (Strasheim, Wolles, 1963; Гинзбург и др., 1964), а также один палладий (Erinic, Magec, 1964).

Активационные методы. Методы активационного анализа являются наиболее высокочувствительными и применяются главным образом для определения ультрамикрочислеств элементов.

Пределы чувствительности этих методов составляют 10^{-9} — 10^{-10} для иридия, 10^{-8} — для золота и палладия, 10^{-7} — $10^{-8}\%$ — для рутения и платины (Гинзбург и др., 1965).

Чувствительность определения осмия составляет 1 — $3 \cdot 10^{-6}\%$ (Gijbels, Hoste, 1963), родия — $1,5 \cdot 10^{-5}\%$.

Некоторые активационные методы основаны на непосредственном измерении и не требуют химической обработки проб (Morris, Slater, Killick, 1961; Maxia, Meloni, Rollier, Spadaceino, 1961).

Преимуществом активационных методов анализа является, как уже упоминалось, высокая чувствительность, применение небольших навесок (10 — 15 мг) и достаточная точность ($\pm 10\%$). Недостаток метода — его продолжительность.

В последнее время появилось несколько сообщений о возможности определения платиновых металлов методом нейтронной активации в различных видах минерального сырья (Morris, Hill, Smith, 1963; Morgan, 1965), в продуктах и отходах производства (Herrak, Morris, 1964; Лобанов, Хуснутдинов, 1965), в платиновых металлах (Gijbels, Hoste, 1965; Ганиев и др., 1966), а также в других соединениях и смесях (Замятина, Чикишева, 1963; Arden, Hunter, Perkins, 1963; Ruf, Baeckmann, 1966).

Проведенные авторами совместно с сотрудниками Института физической химии (ИФХ АН СССР) исследования по определению платиновых металлов в породах и рудах (без химического разделения) пока не привели к удовлетворительным результатам.

Микрорентгеноспектральный анализ минералов на микроанализаторе JXA-3A

Развитие электронной оптики и методов регистрации рентгеновского излучения привело к созданию приборов, позволяющих определять химический состав вещества объемом в доли кубического микрона и весом в 10^{-14} г со средней погрешностью $\pm 5\%$ от фактического содержания.

Идею создания таких приборов выдвинули в 1951 г. И. Б. Боровский в СССР и Р. Костен во Франции.

В настоящее время существует несколько промышленных серийных установок для точечного рентгеноспектрального анализа на элементы с порядковым номером от 4 до 92. Этот способ анализа обладает тем огромным преимуществом, что для определения платиноидов не требуется ни их отделения от других элементов, ни разделения самих платиноидов. Все определения производятся из одного шлифа, который не разрушается в ходе анализа.

В микрорентгеноспектральном анализе методы определения платиноидов не отличаются от методов определения других элементов (не требуется специальной подготовки аналитика, как это необходимо при химических методах анализа). Время, затраченное на анализ, зависит лишь от количества химических элементов в образце (в среднем для определения одного элемента требуется один час). Методы расчета и введения поправок также являются одинаковыми при анализе как платиноидов, так и других элементов.

Все приводимые далее результаты были получены при работе на японской установке модели JXA-3A фирмы I.E.O.L. (рис. 2).

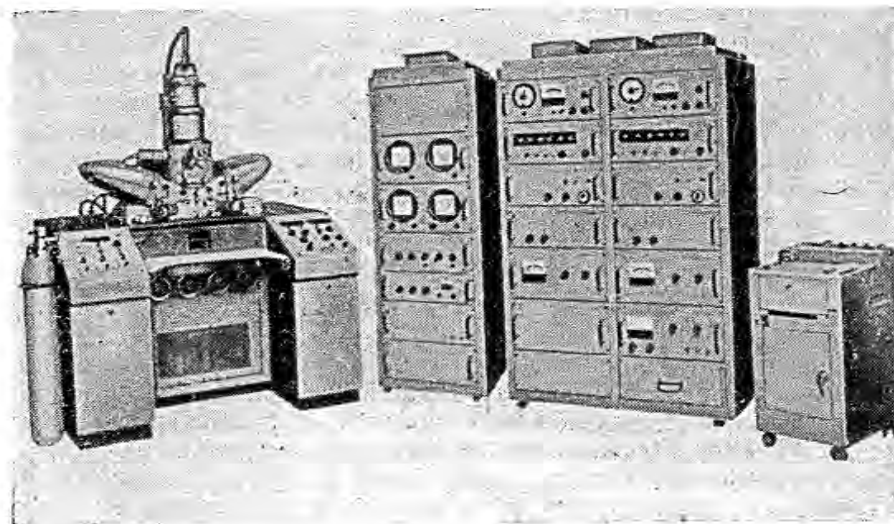


Рис. 2. Общий вид рентгеновского микроанализатора JXA-3A, на котором производилось исследование

Рабочей частью этого прибора является электронный зонд — хорошо сфокусированный и стабилизированный пучок электронов, направляемый на выбранный с помощью микроскопа участок поверхности образца (минимальный достоверно анализируемый участок равен 10 мк², глубина проникновения электронов в образец $0,1$ — 5 мк).

В участке падения электронов возбуждается рентгеновское излучение, состоящее главным образом из характеристических рентгеновских излучений химических элементов, содержащихся в образце. Разлагая это излучение в спектр с помощью кристаллов-анализаторов, имеющихся в приборе, получают рентгеновские спектрограммы, по которым судят о качественном составе пробы. Подобные рентгеновские спектры значительно проще оптических и содержат меньшее количество линий, поскольку

характеристическое рентгеновское излучение возникает при перестройке внутренних электронных оболочек, а уровни энергий, на которых могут находиться внутренние электроны, ограничены. Они определяются в основном зарядом ядра и в первом приближении не связаны с состоянием внешних электронных оболочек, которые определяют химические свойства элементов и их оптические спектры.

Таким образом, число и положение линий каждого химического элемента в таких рентгеновских спектрограммах строго определено и обусловлено законами Мозли и Вульфа-Брэгга.

Абсолютная локальная чувствительность прибора JXA-3A, по данным фирмы, составляет 10^{-13} г при определении меди в железе. Относительная чувствительность анализа зависит от состава образца, порядкового номера элемента и от условий эксперимента (т. е. чем тяжелее элемент, тем легче он определяется). Однако некоторые элементы (медь, железо) несмотря на то, что они являются довольно легкими, определяются очень хорошо, даже в том случае, если они находятся в малых количествах. Так, например, железо, находясь в минералах в количестве не более одной десятой весового процента, при качественном анализе давало на спектрограммах пики излучения $Fe-K_{\alpha 1}^1$, существенно отличные от фона. В общем, относительная чувствительность прибора составляет 0,1—1%.

При индифицировании спектрограмм во время качественного анализа встретились некоторые трудности, связанные с тем, что (как оказалось при тщательном изучении таблиц, приложенных к прибору) имеются несколько пар химических элементов, максимальные излучения которых обладают очень близкими длинами волн. Примерами таких пар являются мышьяк и свинец (для $K_{\alpha 1}^1-As$ -излучения с $\lambda=1,17344$ КХЕ и для $L_{\alpha 1}^1-Pb$ -излучения с $\lambda=17258$ КХЕ угол 2θ одинаков и равен $33^\circ 56'$ на фтористом литии в качестве анализирующего кристалла); серебро и палладий (2θ для $L_{\alpha 1}^1-Ag$ -излучения с $\lambda=4,14575$ КХЕ равно $76^\circ 32'$ на кварце; для $L_{\beta 1}^1-Pd$ -излучения с $\lambda=4,13760$ КХЕ $2\theta=76^\circ 22'$ на кварце); платина и висмут (для $L_{\alpha 1}^1-Pt$ -излучения с $\lambda=1,31033$ КХЕ $2\theta=38^\circ 02'$, а для $L_{\alpha 1}^1-Bi$ -излучения с $\lambda=1,3137$ КХЕ $2\theta=38^\circ 08'$ на LiF); свинец и палладий (для $K_{\alpha 1}^2-Pd$ -излучения с $\lambda=1,16847$ КХЕ $2\theta=33^\circ 48'$ на LiF; для $L_{\alpha 1}^1-Pb$ -излучения $2\theta=33^\circ 56'$ на LiF); осмий и медь (для $L_{\alpha 1}^1-Os$ -излучения с $\lambda=1,38859$ КХЕ $2\theta=40^\circ 24'$ на LiF, а для $K_{\beta 1}^1-Cu$ -излучения с $\lambda=1,389364$ КХЕ $2\theta=40^\circ 26'$ на LiF).

В случаях совместного нахождения таких элементов индифицирование проводилось не по одной самой интенсивной линии, а по всей совокупности линий определяемого химического элемента. Кроме того, использовались другие кристаллы-анализаторы (слюда), которые двигались с меньшей скоростью (до $1/8$ градуса в минуту). Это позволяло более точно индифицировать спектрограммы.

В тех случаях, когда приблизительно известен состав образца и нужно провести не полный качественный анализ, а лишь ответить на вопрос о наличии или отсутствии какого-либо химического элемента в образце, применялся другой способ качественного анализа, который используется также при очень малых концентрациях определяемых элементов. Способ этот заключается в том, что рентгеновский спектрометр настраивается на такое излучение определяемого элемента, о котором точно известно из таблиц, что подобным излучением не обладает никакой другой химический элемент, способный содержаться в образце. Это излучение не обязательно должно быть сильным, но должно, по меньшей мере, в три раза превышать интенсивность излучения фона. Настроив спектрометр и зафиксировав положение кристаллизатора, последовательно облучают все анализируемые участки поверхности образца, подсчитывая число импульсов выбранного излучения данного элемента и интенсивность фона на каждом участке. В результате этих измерений делают заключение о наличии или отсутствии определяемого химического элемента в исследованных участках образца.

Этот способ облегчает дальнейший количественный анализ тех же участков, поскольку он позволяет количественно определять остальные химические элементы в этих участках по наиболее интенсивным излучениям. Однако в том случае, если два «мешающих» друг другу элемента присутствуют в одном минерале, приходится определять один из них или оба не по самому сильному излучению. Так, например, в минерале Pd_3Pb_4 свинец определялся по $M_{\alpha 1}^1$ -излучению, а не по более сильному $L_{\alpha 1}^1$ -излучению. Это объясняется присутствием в этом же минерале палладия, излучение которого можно было бы принять за излучение свинца, если последний определять по $Pb-L_{\alpha 1}^1$ -излучению. Но поскольку проведению анализа палладия в том же минерале присутствие свинца не мешает, то палладий определялся по наиболее интенсивному $Pd-L_{\alpha 1}^1$ -излучению.

Платина в майценерите определялась на анализирующем кристалле слюды, а не на фтористом литии или кварце, так как $L_{\alpha 1}^1-Bi$ -излучение и $L_{\alpha 1}^1-Pt$ -излучение на анализирующих кристаллах LiF и Q имеют угол 2θ одинаковый. Поэтому при определении платины в присутствии висмута на фтористом литии или кварце будут получены неверные результаты. При использовании же в качестве кристалла-анализатора слюды определению платины присутствие висмута не мешает, так как определение проводится не по $L_{\alpha 1}^1-Pt$ -излучению, а по $M_{\alpha 1}^1$ -излучению.

Количественный микрорентгеноспектральный анализ основан на том, что относительная интенсивность характеристического рентгеновского излучения химического элемента прямо пропорциональна весовому содержанию этого элемента:

$$W_A = K \cdot \frac{I_A}{I_{100A}}$$

где W_A — весовое содержание элемента А в образце;

I_A — интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента А из образца;

$I_{100, A}$ — интенсивность характеристического рентгеновского излучения элемента А из эталона элемента А;

K — поправочный множитель: $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$;

K_1 — поправка на поглощение;

K_2 — поправка на атомный номер;

K_3 — поправка на флуоресценцию;

K_4 — поправка на различную степень отражения и торможения электронов пучка атомами образца и эталона.

Поправка на поглощение связана с тем, что различные химические элементы в неодинаковой степени ослабляют рентгеновское излучение какого-либо элемента. Поэтому степень поглощения характеристического рентгеновского излучения элемента А в образце и в эталоне различна.

Поправка на поглощение является наиболее существенной. Ее величина может находиться в пределах 0,9—3,0, в то время как величины каждой из трех остальных поправок колеблются в пределах 0,8—1,2.

Поправка на атомный номер учитывает небольшие отклонения функции возбуждения в зависимости от атомного номера определяемого элемента. Ее величина составляет 0,95—1,05.

Поправка на флуоресценцию учитывает то, что возбуждение характеристического рентгеноизлучения данного элемента может происходить не только пучком электронов, но и характеристическим рентгеновским излучением другого элемента. Эта поправка существенна лишь при анализе сталей, сплавов и минералов, содержащих большие количества элементов группы железа, а также титан, хром, ванадий. Ее величина может колебаться в пределах 0,8—1,0.

Вышеупомянутые три поправки вычислялись с помощью методов и таблиц, приведенных в книге Л. С. Биркса (1966).

Поправку, учитывающую различную степень отражения и торможения электронов пучка атомами образца и эталона, вычислить точно чрезвычайно трудно. Существует ряд методов расчета ее приближенного значения (Castaing, 1961; Philibert, 1964).

Авторами использовался упрощенный метод Кастена. Этот метод дает значение K_4 с определенной степенью вероятности. Величина K_4 может колебаться от 0,8 до 1,2.

В данной работе поправка на флуоресценцию ввиду сложности ее расчета и незначительного влияния на конечный результат анализа не вводилась.

Величина поправки K_1 зависит от состава образца. Поскольку состав образца известен неточно, то K_1 , а следовательно, и $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_4$ относительны. Поэтому в таблице результатов анализа (табл. 16) значение K приводится в виде некоторого интервала, соответствующего интервалу предполагаемых составов минералов.

Кроме того, поскольку поправка K_4 имеет среди других своих значений наиболее вероятное, то в интервале значений весовых процентов элементов имеется наиболее вероятная величина, которая не всегда является средним из крайних значений. Эта величина помещена в круглых скобках и служит в дальнейшем для расчета формул минералов.

При выполнении количественного анализа для каждого химического элемента проводилось по пять измерений интенсивности его характеристического рентгеновского излучения (по возможности в разных участках микровключения); по три измерения интенсивности эталона излучаемого элемента и, кроме того, по два измерения интенсивности фона на эталоне и на образце.

Точность количественного микрорентгеноспектрального анализа зависит от степени полировки образцов и эталонов (выступы микрорельефа могут по-разному экранировать рентгеновское излучение); состава образцов и эталонов; порядкового номера и атомного веса определяемого химического элемента; условий эксперимента. Особенно низка точность при определении малых количеств легких элементов в образцах с высоким содержанием тяжелых элементов. Для каждого образца и для каждого элемента в образце имеется своя точность, с которой они могут быть проанализированы. Ошибка количественного микрорентгеноспектрального анализа после введения всех поправок может колебаться от ± 1 до $\pm 10\%$ определяемой величины. В данной работе ошибка качественного анализа составляла в среднем $\pm 3\%$ от истинной концентрации.

Однако при систематическом анализе на платиноиды точность легко может быть повышена. Для этого нужно брать в качестве эталонов не одни только чистые металлы, а сплавы или минералы, близкие по составу к анализируемым образцам. При наличии серии таких эталонов могут быть построены градуировочные графики для каждого из определяемых элементов, а при наличии таких графиков отпадает необходимость введения поправок, что сэкономит немало времени и значительно уменьшит ошибку анализа.

Любой элемент можно определять с помощью различных кристаллов-анализаторов. Однако для уменьшения ошибки измерений нужно добиваться наибольшей для данного элемента интенсивности, поскольку

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}},$$

где δ — относительная ошибка измерений;

N — число импульсов данного излучения.

В приборе JXA-3A имеется по три кристалла-анализатора в каждом спектрометре: слюда, на спектрограммах обозначается буквой М; кварц — Q; фтористый литий — LiF. Каждый кристалл может принимать значения угла θ , ограниченные неравенством $22^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. В связи с этим для каждого химического элемента

приходится выбирать по таблицам какой-то один анализирующий его излучение кристалл, а во время настройки прибора нужно находить то положение этого кристалла, при котором интенсивность измеряемого излучения будет наибольшей.

В табл. 15 приводятся величины длин волн наиболее интенсивных характеристических рентгеновских излучений платиноидов и соответствующие им по закону Вульфа-Брэгга ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) углы на различных анализирующих кристаллах. По этим излучениям проводилось количественное определение платиноидов.

Таблица 15

Длины волн и брэгговские углы для характеристических рентгеновских излучений платиноидов

Элемент	Излучение	Длина волн излучения, λ в КХЕ	Брэгговские углы (2θ) на различных анализирующих кристаллах		
			Фтористый литий, LiF	Кварц, Q	Слюда, М
Рутений	$L_{\alpha_1}^1$	4,83575			28°06'
	$L_{\beta_1}^1$	4,61110			26°46'
Родий	$L_{\alpha_1}^1$	4,5880			26°38'
	$L_{\beta_1}^1$	4,36510			25°18'
Палладий	$L_{\alpha_1}^1$	4,35880			25°16'
	$L_{\beta_1}^1$	4,13760		76°22'	
	$L_{\beta_2}^1$	3,9008		71°18'	
	$L_{\gamma_1}^1$	3,7169		67°28'	
Осмий	$L_{\alpha_1}^1$	1,38859	40°24'	23°56'	
	$L_{\beta_1}^1$	1,19490	34°36'		
	$M_{\alpha_1}^1$	6,477			37°56'
Иридий	$L_{\alpha_1}^1$	1,34847	39°12'	23°14'	
	$M_{\alpha_1}^1$	6,249			36°34'
Платина	$L_{\alpha_1}^1$	1,31033	38°02'	22°34'	
	$M_{\alpha_1}^1$	6,043			35°20'

Для выбора анализируемого участка образца в приборе JXA-3A имеется оптический микроскоп с 400-кратным увеличением. Во

время анализа образец находится в поле зрения микроскопа, а после анализа на поверхности образца в месте падения пучка электронов образуется темное пятно: тонкий слой углерода или кремния, возникший за счет разложения паров масла из диффузионных насосов. По размеру этого пятна можно судить о диаметре электронного пучка, а появление пятна в месте анализа служит доказательством того, что именно выбранный участок проанализирован.

В приборе JXA-3A имеется также электронный сканирующий аппарат, позволяющий наблюдать одновременно четыре изображения поверхности образца, каждое из которых может быть сфотографировано: в лучах поглощенных электронов; в лучах отраженных электронов и два изображения — в рентгеновских лучах (рис. 3). Для наблюдения этих изображений электронный пучок минимального диаметра заставляют равномерно двигаться по поверхности образца, используя возникающий при этом ток через образец для модулирования яркости свечения соответствующего экрана. Изображение в лучах поглощенных электронов позволяет судить о качественном составе образца, так как легкие элементы сильно поглощают электроны пучка, а тяжелые — слабее. Поэтому области повышенной концентрации легких элементов будут видны на экране в виде более ярких пятен, чем участки с преобладанием тяжелых элементов. Контрастность изображения зависит от разницы атомных весов элементов, присутствующих в образце, и от условий эксперимента.

Изображение в лучах отраженных электронов дает сведения главным образом о рельефе поверхности образца и в меньшей степени о качественном составе, поскольку доля отраженных электронов меньше доли поглощенных электронов.

Для получения рентгеновского изображения спектрометр настраивается на характеристическое излучение анализируемого элемента, как при количественном анализе, но импульсы рентгеновского излучения не подсчитываются, а наблюдаются на экране в виде точечных вспышек. Полученное изображение позволяет судить о распределении химического элемента по поверхности образца. Поскольку в приборе JXA-3A имеется два спектрометра, то можно изучать одновременно распределение двух элементов.

Максимальный размер сканируемого участка поверхности, видимого на экранах, составляет $330 \times 330 \mu$ (соответствует увеличению $\times 300$), а минимальный $70 \times 70 \mu$ (увеличение $\times 1200$).

Измерения проводились нами при ускоряющем напряжении в 25 кВ, токе нагрузки 80—100 мкА, токе через образец 0,2—0,4 мкА, диаметре электронного пучка 2 μ . В качестве эталонов использовались полированные химически чистые элементы. При качественном анализе кристаллы-анализаторы рентгеновских спектрометров проходили всевозможные для прибора положения непрерывно со скоростью два градуса в минуту. Запись велась по логарифмической шкале, так как состав минералов заранее не был

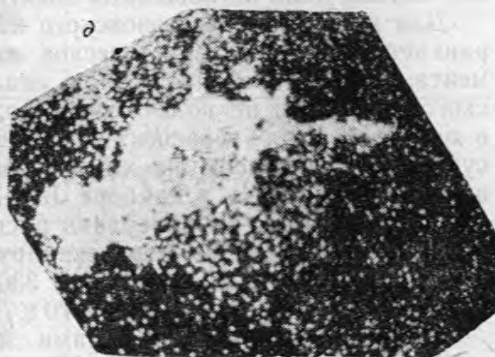
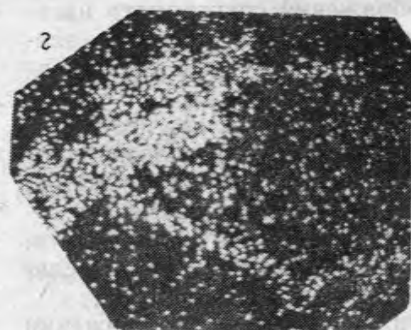
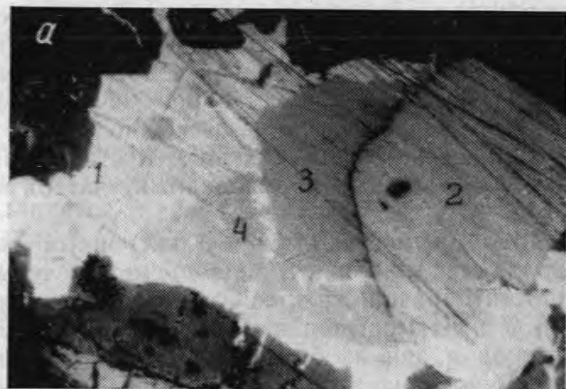
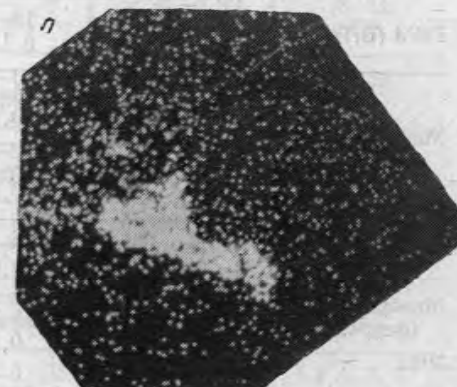
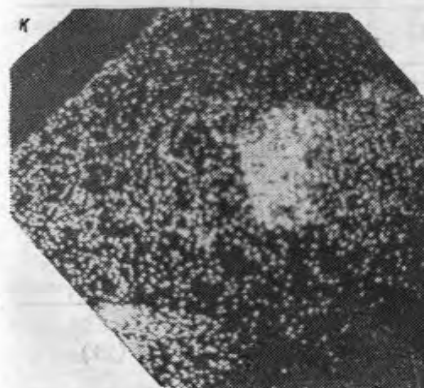
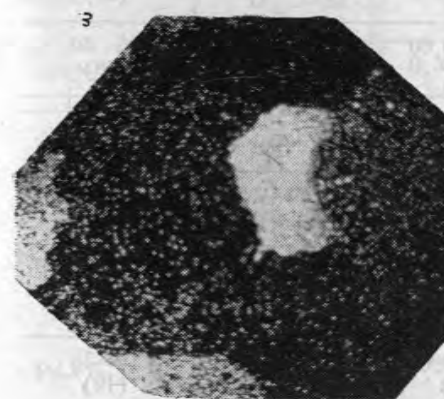
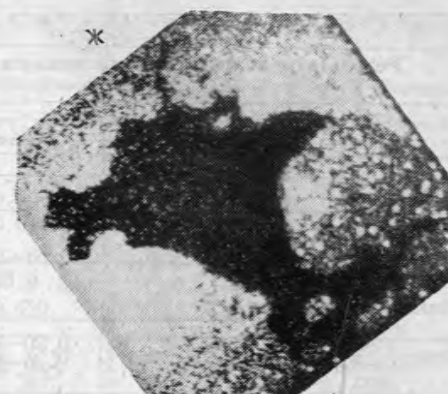
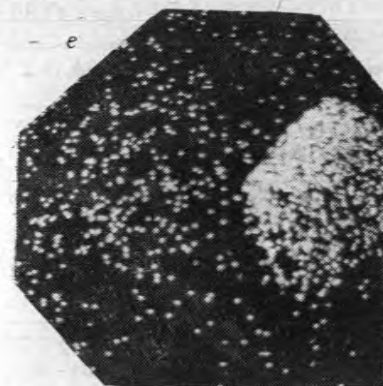


Рис. 3. Сканирование участка поверхности полированного шлифа с субмикроскопическим тесным сростанием кюстелита (1), ферроплатины (2) и палладиевых минералов $\text{Pd}_3\text{Ni}_4\text{As}_3$ (3) и Pd_4Pb_3 (4). Темное — халькопирит и пирротин. Месторождение Талнах. Ув. 300

а — оптическое изображение; б — изображение в лучах поглощенных электронов (нормальное); в — изображение в лучах поглощенных электронов (обращенное); изображение в характеристическом рентгеновском излучении: г — $\text{Au}-L_{2,1}^1$; д — $\text{Ag}-L_{2,1}^1$; е — $\text{Pt}-L_{2,1}^1$; ж — $\text{Fe}-K_{\alpha,1}^1$; з — $\text{Ni}-K_{\alpha,1}^1$; и — $\text{Pd}-L_{2,1}^1$; к — $\text{As}-K_{\beta,1}^1$; л — $\text{Pb}-M_{2,1}^1$



Результаты количественного анализа некоторых минералов на JXA-3A

Минерал	Излучение	$\frac{I}{I_{100}}$ измеренное	Поправка вычисленная, K	Вес. % элемента
1	2	3	4	5
Нигглинит PtSn	$L_{a_1}^1 - \text{Pt}$	0,58—0,62 0,60	1,01—1,02 (1,01)	58—63 (60)
	$L_{a_1}^1 - \text{Sn}$	0,20—0,21 0,20	1,9—2,0 (2,0)	38—42 (40)
Станнопаллади- нит Pd ₃ Sn ₂	$L_{a_1}^1 - \text{Sn}$	0,22—0,24 0,23	1,6—1,65 (1,64)	35—40 (39)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,55—0,60 0,57	1,00—1,01 (1,01)	55—60 (58)
Висмутид палла- дия PdBi ₃	$L_{a_1}^1 - \text{Bi}$	0,83—0,87 0,86	0,99—1,01 (1,0)	83—88 (86)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,09—0,11 0,1	1,45—1,55 (1,5)	13—16 (15)
Майченерит	$M_{a_1}^1 - \text{Pt}$	0,08—0,10 0,095	1,04—1,07 (1,05)	8—11 (10)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,08—0,09 0,09	1,30—1,40 (1,36)	10—13 (12)
	$M_{a_1}^1 - \text{Bi}$	0,47—0,52 0,5	0,98—1,00 (1,0)	46—52 (50)
PtPd (BiTe)	$L_{a_1}^1 - \text{Te}$	0,13—0,15 0,138	2,16—2,20 (2,18)	28—33 (30)
Минерал 1 (кюстелит) AgAu	$L_{a_1}^1 - \text{Ag}$	0,70—0,72 0,71	1,10—1,15 (1,13)	77—82 (80)
	$L_{a_1}^1 - \text{Au}$	0,18—0,20 0,19	1,04—1,06 (1,05)	19—21 (20)
Минерал 2 (ферроплатина) PtFe	$L_{a_1}^1 - \text{Pt}$	0,60—0,62 0,61	1,06—1,10 (1,08)	64—68 (66)
	$K_{a_1}^1 - \text{Fe}$	0,18—0,20 0,19	1,23—1,26 (1,26)	22—25 (24)

Минерал	Излучение	$\frac{I}{I_{100}}$ измеренное	Поправка вычисленная, K	Вес. % элемента
1	2	3	4	5
Минерал (ферроплатина)	$K_{a_1}^1 - \text{Ni}$	0,040—0,045 0,042	1,27—1,33 (1,3)	5—6 (5,5)
	$K_{a_1}^1 - \text{Cu}$	0,027—0,031 0,029	1,27—1,28 (1,27)	3,4—4,0 (3,7)
Минерал Pd ₃ Ni ₄ As ₃	$K_{a_1}^1 - \text{As}$	0,25—0,27 0,26	1,11—1,14 (1,12)	28—31 (29)
	$K_{a_1}^1 - \text{Ni}$	0,27—0,28 0,275	1,08—1,11 (1,09)	29—31 (30)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,32—0,34 0,33	1,22—1,24 (1,24)	39—42 (41)
Минерал Pd ₄ Pb ₃	$M_{a_1}^1 - \text{Pb}$	0,53—0,56 0,54	0,99—1,04 (1,02)	53—58 (55)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,25—0,26 0,255	1,50—1,60 (1,55)	38—42 (40)
	$L_{a_1}^1 - \text{Sn}$	0,016—0,019 0,017	2,2—2,4 (2,3)	3,5—4,6 (4)
Минерал Pd ₃ Pb ₃ Bi	$K_{a_1}^1 - \text{Cu}$	0,004—0,008 0,0055	1,25—1,30 (1,28)	0,5—1,0 (0,7)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,15—0,16 0,155	1,73—1,80 (1,75)	26—29 (27)
	$L_{a_1}^1 - \text{Bi}$	0,19—0,20 0,195	0,96—0,99 (0,97)	18—20 (19)
Минерал Pd ₅ Cu ₂ SnSb	$L_{a_1}^1 - \text{Pb}$	0,53—0,55 0,54	1,01—1,05 (1,02)	53—58 (55)
	$L_{a_1}^1 - \text{Pd}$	0,59—0,62 0,60	1,06—1,10 (1,08)	62—68 (65)
	$L_{a_1}^1 - \text{Cu}$	0,09—0,11 0,105	1,3—1,35 (1,33)	12—15 (14)
Минерал Pd ₅ Cu ₂ SnSb	$L_{a_1}^1 - \text{Sn}$	0,09—0,1 0,095	1,60—1,70 (1,67)	14—17 (16)
	$L_{a_1}^1 - \text{Sb}$	0,03—0,035 0,032	1,50—1,60 (1,55)	4,5—5,5 (5)

известен даже приблизительно (рис. 4). Скорость движения бумаги была равна 2 см/мин.

Отношение $\frac{I}{I_{100}}$ и результаты количественного анализа некоторых минералов приводятся в табл. 16.

Распределение элементов по поверхности шлифа, содержащего минералы платиновой группы, приведено на рис. 3, показывающем изображение поверхности этого шлифа в видимых, электронных и рентгеновских лучах.

Для проверки достоверности результатов, получаемых на приборе JXA-3A, неоднократно проводился параллельно микрорентгеноспектральному химический анализ тех же образцов. Во всех случаях наблюдалось совпадение данных, полученных тем и другим методом. Для иллюстрации в табл. 17 приводятся данные химического и микрорентгеноспектрального анализов сплава.

Таблица 17

Сравнение химического и рентгеноспектрального анализов, %

Элемент	Загрузка в сплав	Результаты химического анализа	Результаты микрорентгеноспектрального анализа
Ti	6,0	6,10	6
Al	8,2	7,82	5—10
Fe	30,7	34,33	33—35
Ni	14,5	13,03	14
Co	35,0	35,35	35—37
Cu	3,5	3,02	3—3,5
Nb	1,5	1,50	1—2
Σ	99,4 (в том числе 0,2 серы и 0,4 углерода)	101,15	97—107

Рентгеноспектральный метод на приборе JXA-3A дал ответ через семь часов, а химическим анализом ответ был получен через сто часов. Это свидетельствует не только о большой разрешающей способности этого метода, но и об огромных возможностях его в деле эффективности повышения минералого-геохимических исследований.

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучением минералогии и геохимии платиновых элементов занимались многие ученые. Одно из первых исследований химического состава и физических свойств природной платины произвел И. Мухин (1842 г.). П. В. Ефремов впервые установил кристалло-

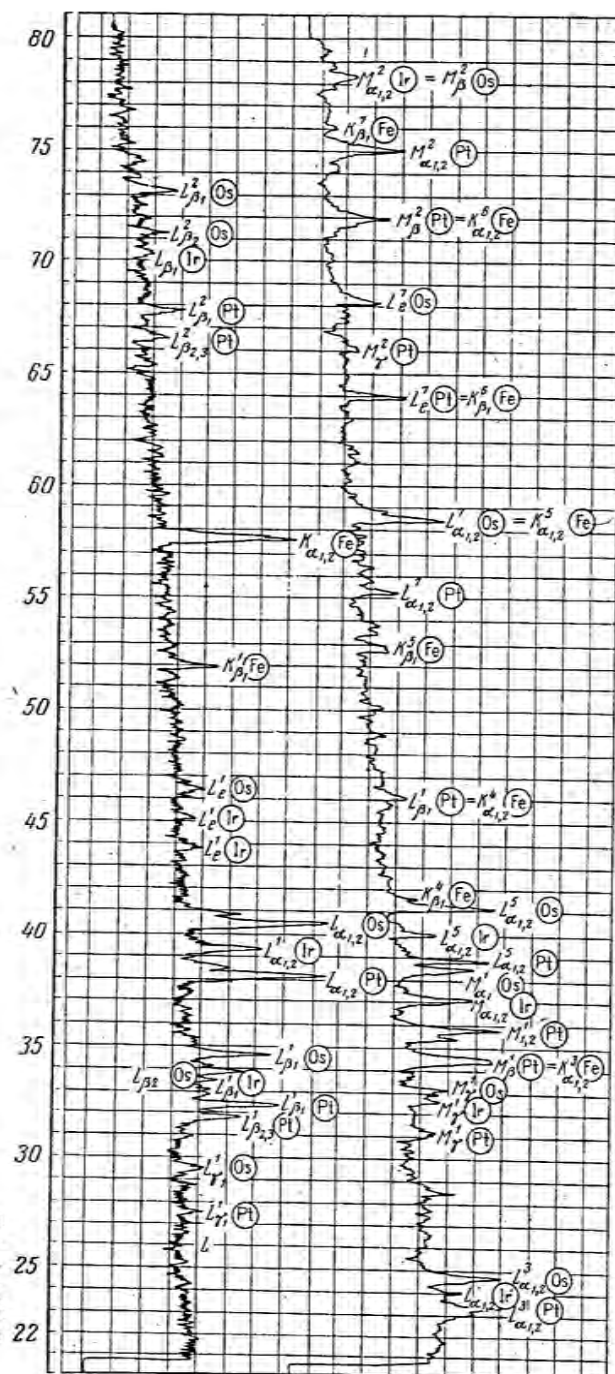


Рис. 4. Спектрограмма осмистого прирда, полученная на JXA-3A (кристаллы LiF, M). Урал, шлифовая платина с включениями осмистого прирда

Минералы платиновых металлов и их разновидности

графические формы минералов платиновой группы. В 1895 г. А. А. Иностранцев изучал морфологию самородной платины в первом открытом тогда коренном месторождении платины.

Большая работа в области минералогии и классификации платины была проведена В. И. Вернадским (1908—1916 гг.). Капитальные труды, касающиеся геологии и минералогии уральских месторождений, выполнены Н. К. Высоцким и Л. Дюпарком. Детальное изучение коренных месторождений и минералов платины на Урале производилось А. Н. Заварицким и А. Г. Бетехтиным. Последним впервые были минералогически изучены коренные платиновые руды и дана наиболее подробная сводка по минералогии платины (Бетехтин, 1935). О. Е. Звягинцевым (1936) изучались минералы ряда Ir—Os.

В результате первого столетнего (1850—1950) периода изучения минералогии платиновых металлов были установлены многие разновидности самородной платины, осмиево-иридиевых фаз, а также некоторые сульфиды, антимониды и арсениды (куперит, бреггит, лаурит, стибнопалладинит, сперрилит).

Обобщение всего имеющегося в тот период материала по минералогии платиновых металлов дало возможность А. Г. Бетехтину (1935) сделать следующие выводы: «Крайние пары триад платиновых металлов Ru—Os и Pd—Pt не встречаются совместно в одних и тех же минералах, тогда как Rh—Ir встречаются как с первыми, так и со вторыми. Количество сульфидов, антимонидов, арсенидов и других сложных соединений платиновых металлов в природе невелико, и главная их масса находится в самородном состоянии».

Работы последних лет с применением специальных микрометодов показали, что эти выводы, вошедшие во все учебные пособия, требуют уточнения. В результате исследований И. Б. Боровского (1959), А. Д. Генкина (1959—1967), Штумпфля (Stumpfl, 1965), Кингстона (Kingston, 1966), Cabri, Traill (1966), а также авторов этой работы было показано, что количество сульфидов, антимонидов, арсенидов, висмутидов и других сложных соединений платиновых металлов очень велико.

Наиболее подробная сводка данных по минералогии, полученных до 1960 г., сделана в справочнике «Минералы» (1960), а детальный обзор искусственных соединений — М. Хансеном и К. Андерко (1962). Учитывая сказанное, в этой работе основное внимание обращено на новые данные, полученные после выхода в свет этих справочных руководств.

Приступая к краткой характеристике минералов платиновых металлов, необходимо подчеркнуть, что единой систематики и номенклатуры их не существует. Мы рассмотрим сначала чистые металлы, сплавы и интерметаллические соединения платиновых металлов, а затем их соединения с серой и ее аналогами — сурьмой, мышьяком и висмутом. В пределах же этих двух групп минералы подобраны по элементам (табл. 18).

Состав	Название	Состав	Название
самородные металлы и интерметаллические соединения		соединения платиновых металлов с S, As, Sb, Bi, Te	
Pd	Палладий	PtS	Куперит
Pd	Аллопалладий	(Pt, Pd, Ni)S	Бреггит
Pd Hg	Потарит	(Pd, Ni)S	Высоцкит
Au, Pd	Порпесит	RuS ₂	Лаурит
Au, Rh(?)	Родит	(Ru, Os, Ir)S ₂	Безымянный-5
Pt, Fe	Поликсен	(Rh, Pt, Pd)AsS	Холлингвортит
Pt, Fe	Ферроплатина	(Ir, Ru, Rh, Pt)AsS	Ирарсит
Pt	Платина чистая	PtAs ₂	Сперрилит
Pt, Ir, Fe	Иридная платина	(Pt, Ir)As ₂	Безымянный-6
Pt, Pd	Палладистая платина	Pt(Ir, Os)As ₄	Безымянный-7
Pt, Rh	Родистая платина	Pd ₃ As(?)	Арсенопалладинит
Pt, Fe, Cu	Купроплатина	Pd ₃ Ni ₄ As ₃	Безымянный-8
Pt, Fe, Ni	Никелистая платина	Pd ₃ Sb	Стибиопалладинит
Au, Pt	Платинистое золото	Pd ₈ CuSb ₃	Безымянный-9
Ir	Иридий	Pd ₂ CuSb	Безымянный-10
IrPt	Платинистый иридий	Pd ₆ Cu ₂ (SnSb)	Безымянный-11
Au Ir(?)	Иридитское золото	PtSb	Безымянный-12
Ir, Os	Осмирид	PtSb ₂	Геверсит
Ir, Os, Au	Ауросмирид	Pt(Sb, Bi)	Безымянный-13
IrOs	Осмистый иридий	Pd(Sb, Bi)	Безымянный-14
OsIr	Иридитский осмий	PdBi ₂	Фрудит
Os	Осмий	PdBi ₃	Висмутид палладия
PtSn	Нигглиит	Pd ₃ Pb ₃ Bi	Безымянный-15
Pt ₃ Sn ₂	Станноплатинит	Pd(Bi, Pb)	Безымянный-16
Pt ₄ Sn ₃ Cu ₄	Безымянный-1	PdBiTe ₂	Безымянный-17
PtPdSn	Безымянный-2	Pd(Te, Bi)	Котульскит
Pd ₃ Sn ₂	Станнопалладинит	(Pt, Pd) _x (Bi, Te) _y	Майченерит
(Pd, Pt) ₃ (Pb, Sn)	Звягинцевит	(Pt, Pd)(Te, Bi) ₂	Монцент
Pd ₃ Pb	Безымянный-3	(Pd, Pt)(Te, Bi) ₂	Меренскит
Pd ₄ Pb ₃	Безымянный-4	(Pd, Hg) _x (Te, Bi) _y	Безымянный-18

Природные чистые металлы, сплавы и интерметаллические соединения. Количество искусственно полученных при высоких температурах сплавов платиновых металлов весьма велико (Хансен, Андерко, 1962). Ниже приведены пары платиновых металлов, образующие искусственные непрерывные твердые растворы между собой и другими металлами (Корников и др., 1966). Двойные сплавы платиновых металлов, обладающие полной смесимостью, следующие:

Pd—Pt, Ir, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au

Pt—Pd, Ir, Rh, Fe, Co, Ni, Cu

Rh—Ir, Pd, Pt, Fe, Co, Ni

Ir—Rh, Pd, Pt, Fe, Co

Ru—Os, Mn, Tc, Re, Co

Os—Ru, Tc, Re, Co.

Наибольшее число непрерывных твердых растворов дают палладий и платина, промежуточное — родий и иридий, а наименьшее — рутений и осмий. Палладий, платина, иридий и родий, обладающие гранцентрированной кубической решеткой, образуют с гексагональным рутением и осмием лишь ограниченные твердые растворы. Пределы смесимости при более низких температурах природных процессов не изучены и приведенные ряды показывают лишь самую общую возможную тенденцию элементов к ассоциации. Действительно, если судить по имеющимся анализам природных сплавов и интерметаллических соединений, то наибольшим распространением в природе пользуются соединения, не всегда сходные с искусственными, а фазы переменного состава: Pt—Fe; Os—Ir; Ir—Os. Кроме них установлено большое число других природных фаз (см. табл. 18), многие из которых микроскопически не изучены и требуют подтверждения.

Палладий Pd. Химический состав по единичным старым анализам либо чистый палладий, либо с платиной и небольшим количеством иридия, серебра и золота. Состав палладия из Колумбии, полученный из микроанализа (8 мг), следующий (%): Pd — 86,2; Pt — 1,6; Ph — 3,0; Ir — 0,2; Ru — 0,2; Os — 0,7; Pb — 8,1 Σ 100,5. $a_0 = 3,91 \text{ \AA}$ (Westland, Beamish, 1961). Расстояние Pd—Pd = 1,37 $\text{\AA}$. Непрозрачный, белый, сильный металлический блеск. Спайность отсутствует. Твердость 4,5—5, уд. вес 10,84—11,97 (вычисленный 12,04). Полируется хорошо, значительно мягче, чем самородная платина.

Отражательная способность очень высокая, как у свежеполитованного серебра; в отраженном свете серебристо-белый, по сравнению с платиной несколько более желтый. Изотропный. В отличие от серебра и висмута не тускнеет. Растворяется в HNO_3 . Поддается гораздо быстрее, чем платина, воздействию царской водки и особенно хромовосольной кислоты. Отражательная способность, измеренная фотометрокуляром по Рамдору (1962), приведена в табл. 19. Обладает наиболее низкой температурой плавления среди всех металлов платиновой группы (1555°). Очень редок. Образуется в зоне

окисления платиновых месторождений за счет сульфидов, содержащих палладий и стибнопалладинит; часто обрастает платиной. В Чоко (Колумбия) окружает включенные в платину платиновые сульфиды и, вероятно, одновозрастен с платиной. Межплоскостные расстояния 2,21 (9), 1,92 (9), 1,36 (8), 1,16 (10), 0,88 (7), 0,86 (7).

Таблица 19

Отражательная способность палладия, %

Светофильтр	В воздухе	В иммерсии
Зеленый	69	66
Оранжевый	70	66
Красный	71,5	67

Аллопалладий* (Pd). Очень редкий. Слабоизученный. Сингония гексагональная (тригональная?) $a_0 = 6,3$; $c_0 = 7,36 \text{ \AA}$. Спектроскопически, кроме палладия, устанавливаются Hg (до 5%), Pt, Ru, Cu и др. Спайность по (0001) хорошая. Твердость 4—5. Хрупок, уд. вес 11,5? Цвет серебристо-белый. Блеск металлический.

В полированных шлифах в отраженном свете серебристо-белый с желтоватым оттенком. Отражательная способность (%) для зеленых лучей 53, для оранжевых — 54, для красных — 54. Анизотропен. Двухотражение заметно только в иммерсии.

В шлифах наблюдаются двойники и спайность по пинакoidу. Относительный рельеф средний.

Потарит Pd, Hg. Установлен Харисоном в 1925 г. в алмазных россыпях Британской Гвинеи (Spencer, 1928).

Химические анализы его следующие (%): 1) Pd—35,9, Hg—64,1 (уд. вес 15,82); 2) Pd—34,8, Hg—65,2 (уд. вес 15,00).

Некоторые другие анализы Харисона пересчитывались на Hg_2Pd_3 . Допускается существование другого соединения палладия и ртути, тем более, что А. Цисарц наблюдал в потарите включения анизотропного несколько более мягкого и светло-серого минерала (Минералы, 1960).

Сингония кубическая $a_0 = 5,22 \text{ \AA}$, $z = 4$. В шлифах белый с очень высокой отражательной способностью. Твердость 3,5. Изотропен. В HNO_3 бурлит или синет, от FeCl_3 бурлит; HCl , KCN , KOH и HgCl_2 не действуют. Межплоскостные расстояния: 2,31 (10) 2,11 (7) 1,39 (7) 1,26 (10).

Порпецит-Au, Pd. Установлен впервые в 1789 г. в районе Порпец, в штате Минас Жераис в Бразилии. Очень редкая, недостаточно изученная разновидность самородного золота — палладинское золото. Состав порпецита из Минас-Жераис следующий: Au — 86,0—91%, Ag — следы — 4%, Pd — 8,2—11,6%, Pt — 0—0,1%, Fe,

* Селенопалладий, енгенезит — синонимы.

Си 0 — следы. Твердость 3. Ковок. Уд. вес 15,73. Блеск металлический. По внешнему виду не отличим от золота.

В сплавах золото и палладий дают непрерывные твердые растворы. Причем электросопротивление сплава Au—Pd, его температурный эффект и термо-ЭДС довольно значительно изменяются у состава с содержанием золота около 80% и более (Хансен, Андерко, 1962).

Родит Au, Rh (?) — очень редкая и недостаточно изученная разновидность самородного золота — родистое золото. Содержит до 43% родия. Возможно, что является смесью. В искусственных высокотемпературных сплавах Au—Rh родий не превышает 4,9% (Hansen, Anderko, 1958). Уд. вес 15,5—16,8. Хрупок. Обнаружен в месторождениях Мексики и Колумбии. В СССР встречен в золотоносных россыпях бассейна р. Чорох в Грузинской ССР (с содержанием Rh 11,6%).

Природные сплавы платины. Минералы, представляющие собой главным образом сплавы платины с железом, пользуются в природе широким распространением. Как уже отмечалось, искусственные сплавы в системе Pt—Fe характеризуются наличием непрерывных твердых растворов и трех упорядоченных фаз — Pt₃Fe, PtFe, PtFe₃. Считалось, что все эти фазы имеют объемноцентрированную решетку.

Исследованиями Липсона, Кусмана и др. показано, что фаза PtFe имеет решетку типа AuCu.

В природе известны содержащие платину минералы с различным отношением железа и других элементов: поликсен (Pt, Fe = 4—11%); ферроплатина (Pt, Fe = 12—24%); палладистая платина (Pt, Pd = 7—40%); иридийная платина (Pt, Ir = 6—7%); родистая платина (Pt, Rh = 4—6%); купроплатина (Pt, Cu = 7,7—14%); никелистая платина (Pt, Ni = 4%); платина Pt.

Наиболее часто в природе встречается поликсен, который также называют самородной платиной. Большинство перечисленных разновидностей платины известно в виде единичных находок. Они изучены только химически, без микроскопических и рентгенографических исследований. Многие из них могут оказаться минеральными смесями и поэтому требуют дальнейшего изучения. Так, например, проведенное недавно рентгенометрическое изучение ферроплатины из уральских и норильских руд показало, что она имеет не кубическую, а тетрагональную структуру. Нуждаются все они и в более детальном изучении химического состава.

Поликсен* (Pt, Fe). Представляет собой твердый раствор платины и железа с примесью Ir, Rh, Pd, Cu, Ni. Содержит Pt — 85—90%, Fe обычно 7—11% (от 4—5 до 11%), Ir 0,3—2,3%, Pd 0,1—1,3%, Rh 0,2—1,4%, Os 0,3—1,1%, Cu 0—0,8%, Ni 0—1,2%. Химические анализы поликсенов, выполненные без микроскопического контроля, характеризуются непостоянным содержанием ком-

понентов. Исследования, проведенные с помощью микроанализаторов, более достоверны и приведены в табл. 20. Они показывают, что состав поликсенов в пределах отдельных зерен, а также для разных зерен из одного месторождения остается довольно постоянным. Штумпфль и другие предполагают, что содержание железа в поликсене может характеризовать металлогеническую провинцию. В частности, по его данным, содержание железа в образцах из Борнео составляло 5,2—7,7%, а из Дрейкопф (Африка) 10,1—10,5%. Содержание железа в микрозернах уральских поликсенов составляет 8—10% и является промежуточным. Все остальные компоненты присутствуют в поликсене в виде незначительной примеси, причем их содержание в образцах из одного и разных месторождений подвержено изменениям. Так, например, иридий присутствует только в поликсенах Борнео, а никель обнаруживается в образцах Дрейкопф (см. табл. 20). Спектрограмма уральского поликсена приведена на рис. 5.

Таблица 20

Состав поликсенов из различных месторождений, %

№	Местонахождение	Pt	Fe	Cu	Ni	Rh	Ir	Os	Сумма
1	Урал	90	10	0,4	—	—	—	—	100,4
2	То же	91	9	0,8	—	—	—	—	100,8
3	"	91	8	1	—	—	—	—	100,0
4	Борнео	85	8	0,9	—	—	—	—	93,9
5	То же	90,4±0,9	5,5	0,7	—	0,9	—	1,1	98,6
6	"	88,4±1,0	7,7	0,1	—	0,5	0,9	1,0	99,6
7	"	89,2±0,6	7,4±0,2	1,5	—	1,4	—	—	99,5
8	"	90,7±0,4	5,5	0,5	—	0,9	1,0	0,8	99,4
9	"	89,6±0,7	5,6±0,1	0,8	—	0,9	0,3	0,7	97,9
10	Дрейкопф	91,1±0,7	5,2±0,1	0,6	—	0,9	1,0	0,8	99,6
11	То же	86,5±1,0	10,1±0,1	0,6	1,0	—	—	0,7	98,9
12	"	85,9±1,2	10,2±0,1	0,7	1,1	—	—	0,3	98,2
13	"	85,5±0,4	10,4±0,1	0,8	1,2	0,5	—	—	98,4
14	"	86,8±1,2	10,2±0,1	0,7	1,1	0,2	—	—	99,0
15	"	86,3±1,3	10,5±0,2	0,6	1,1	0,4	—	—	98,9
16	"	86,6±1,2	10,3±0,2	0,6	1,1	0,2	—	—	98,8

Примечание. Анализы с 1 по 3 — данные авторов; с 4 по 16 — данные Штумпфля, Кларка (Stumpfl, Clark, 1965).

Сингония кубическая. Структура типа меди, $a_0 = 3,883 \pm 0,0001$ А (Разин, 1965). Образует своеобразные крестообразные и параллельные сростки кристаллов: двойники прорастания и срастания по (111). Спайность отсутствует, но иногда проявляется по кубу. Излом неровный. Твердость 4—4,5. Уд. вес 15—19. Подмечена связь пониженного удельного веса с наличием пустот, занятых природными газами, а также с включениями силикатов. Цвет от серебристо-белого до серо-стального.

* Синоним — платина самородная.

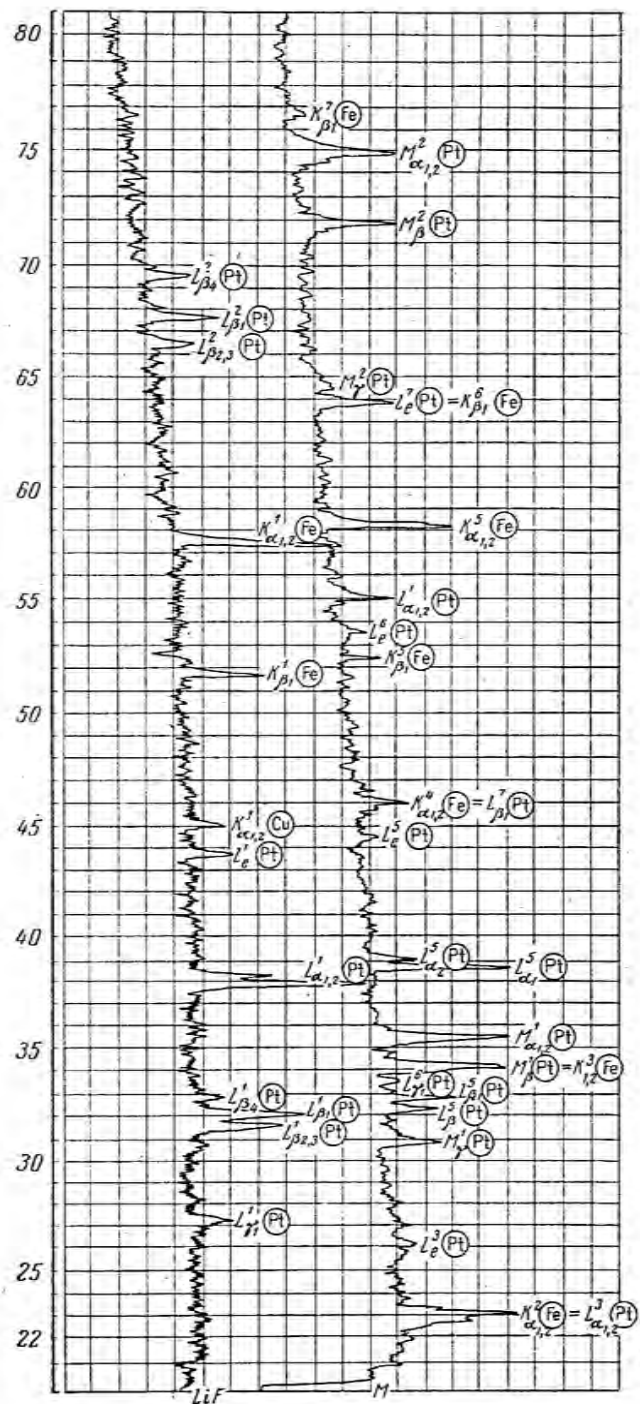


Рис. 5. Спектрограмма уральского поликсена (на JXA-3A)

В полированных шлифах белый, изотропный. Отражательная способность уральского поликсена, измеренная на ФЭМ-1, следующая, %:

λ	443	465	498	523	551	586	628	658	681
R	60,2	63,6	67,5	69,0	69,0	68,5	68,7	68,9	69,0

Твердость по микровдавливанию поликсов, по-видимому, меняется в зависимости от состава. Так, образцы, содержащие включения иридиевого осмия (сысертскита), имели H от 382 до 460 кГ/мм², $H_{ср}$, 410 кГ/мм², а осмистого придия (невьянскита) $\bar{H}=325-382$, $H_{ср}=355$, нагрузка $p=50Г*$. По данным Бауэ и Тейлор (Bowie, Taylor, 1958), отражательная способность поликсена составляет 70%, а инаглинского поликсена 65—68% (желтый свет), H от 208 до 319 кГ/мм² (Разин, 1965).

Ферроплатина характеризуется более высоким, чем поликсен, содержанием железа от 11 до 24 и больше палладия (9,89%). Сильно магнитна и имеет не кубическую, как поликсен, а тетрагональную структуру типа $Au\ Cu$ $a_0=3,84$, $c_0=3,78$ Å, $c:a=0,980$.

Ферроплатина довольно часто встречается в медно-никелевых платиносодержащих рудах Сибирской платформы и Рифа Меренского (Kingston, 1966). Состав ферроплатины из Талнаха, определенный авторами с помощью JXA-3A, а также из Норильска, определенный химически из микроанализа, (Генкин, Басова, 1965), приведен в табл. 21.

Таблица 21

Состав ферроплатины, %

№ анализа	Местонахождение	Pt	Fe	Pd	Ni	Cu
1 *	Талнах	66	24	—	5,5	3,7
2	Норильск	70	22	—	5	3
3	То же	62,65	27,36	9,89	—	—

* Анализы 1 и 2 — данные авторов; 3 — данные А. Д. Генкина.

Включение ферроплатины из медно-никелевых руд Талнаха показано на рис. 3, а его спектрограмма на рис. 6. Цвет минерала белый со слегка сиреневым оттенком. Отражательная способность измерена на ФЭМ-1 (рис. 7):

λ	443	465	498	523	551	586	628	658	681
R	51,7	51,0	53,8	57,0	59,9	60,3	60,4	60,4	60,3

Минерал — очень слабоанизотропный, твердость по микровдавливанию $H=214$ кГ/мм².

* Микротвердость минералов, изученных авторами, здесь и далее по тексту измерена С. И. Лебедевой, лаборатория Минералогии ИМГРЭ.

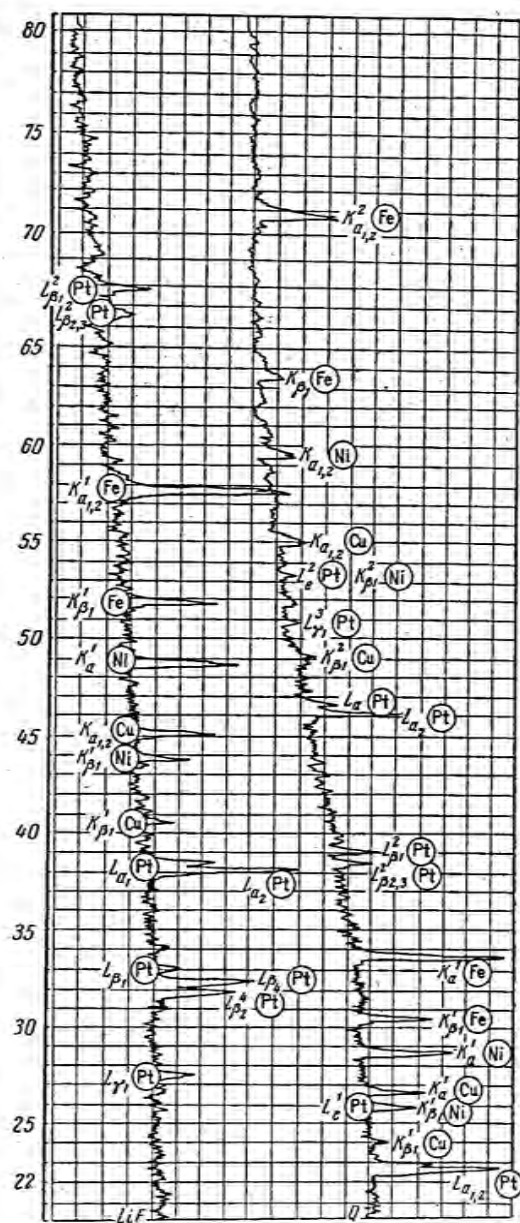


Рис. 6. Спектрограмма ферроплатины из Талнаха (на JXA-3A)

Отражательная способность более богатой железом ферроплатины из Норильска равна 66% (желтый свет). Для инаглинской ферроплатины Л. В. Разин (1966 г.) установил следующие физические свойства: $R\%$ от 64,5 до 66,2; H от 204,6 до 243,0, среднее 218 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$.

Разновидности поликсена и ферроплатины. Образцы поликсена и ферроплатины, содержащие повышенные количества иридия (6—7%), палладия (7—40%), родия (4—6,8%), меди (7,7—14%), никеля (3,8%) называются иридистой, палладистой и т. д. платиной. В большинстве случаев эти находки не изучены микроскопически, и вопрос об их индивидуальности почти во всех случаях требует дополнительного подтверждения.

Платина Pt. Представляет собой почти химически чистую платину. В некоторых конкреционных образованиях в виде примеси содержится 13—21% палладия при отсутствии железа. Полных анализов не производилось.

Сингония кубическая $a_0 = 3,9237 \text{ \AA}$, $z = 4$ (для химически чистой платины). Кристаллическая структура та же, что и у AgAu, но металлический атомный радиус несколько меньше — 1,38 $\text{\AA}$, расстояние между ближайшими атомами 2,76 $\text{\AA}$.

Спайности нет. Излом неровный.

Твердость 4. Уд. вес чистой пла-

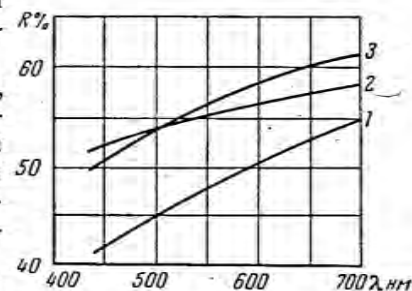


Рис. 7. Отражательная способность Pd_4Pb_3 (1), ферроплатины (2) и $\text{Pd}_3\text{Pb}_3\text{Bi}$ (3)

тны 21,5. В полированных шлифах в отраженном свете серебристо-белая. Отражательная способность у природной самородной платины не изучена. По Рамдору, для искусственной чистой платины отражательная способность в воздухе: с зеленым светофильтром 70%, с оранжевым 73%, с красным 70%, в иммерсии соответственно 58, 62, 65%.

Таблица 22

Диагностические свойства некоторых разновидностей платины

Возможный состав	Твердость, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$			Отражательная способность, %	Примечание
	пределы		$H_{\text{ср}}$		
	H	H			
Иридистая платина	382	387	(352)	67—69	Микрокаемка вокруг зерен поликсена
Никелистая платина	101	114	(109)	То же	Ni — установлен капельной реакцией
Купроплатина мало-медистая	122	186	(135—175)		
Купроплатина высокомедистая	53	75	(64)	67,8—70,1	Cu — установлена капельной реакцией

Образует мелкие конкреционные, иногда ясно сталактитовые формы (до 5 мм в поперечнике), имеющие в разрезе радиально-лучистое строение. Чрезвычайно редкий и слабоизученный минерал, установленный только в россыпях. Основные межплоскостные расстояния по Рамдору (1962) для самородной платины 2,27 (10), 1,96 (9), 1,39 (9), 1,18 (10).

Физические свойства некоторых разновидностей платины с примесью других платиновых металлов были изучены Л. В. Разиным (1966). Результаты этих исследований приведены в табл. 22.

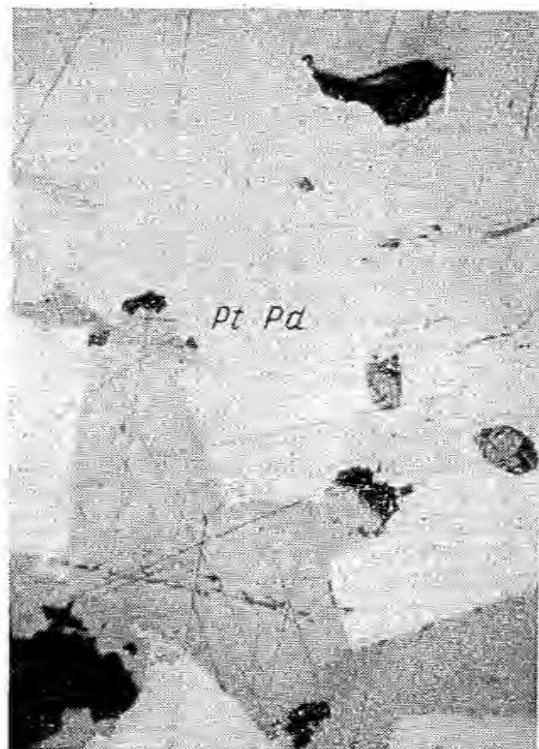


Рис. 8. Метакристалл палладистой платины (светлое) с халькопиритом (серое). Норильск I. Ув. 500

Палладистая платина. В медно-никелевых рудах Норильска авторами на микроанализаторе определена палладистая платина (образец Э. А. Кулагова) состава, %: Pd—40%; Pt—60 (рис. 8). Цвет белый, изотропная, отражательная способность, измеренная на ФМЭ-1, %:

λ	443	465	498	523	551	586	628	658	681
R	54,9	56,4	58,2	58,9	59,1	59,2	59,4	59,5	59,5

Микротвердость равна от 346 до 354, $H_{cp}=348$ кг/мм², $p=50$ Г.

Платинистое золото (Au, Pt) (?). Встречено в россыпях бассейна р. Чорох (Грузинская ССР). Уд. вес 19,53. Состав (%): Au—84,6, Ag—2,9, Pt—10,5, Cu—0,9, Fe—0,2. Возможно, является смесью.

Природные сплавы иридия и осмия. Различные природные сплавы иридия и осмия являются следующими по распространенности после платины и постоянно встречаются в связи с гипербазитами подвижных зон. Как известно, изоморфизм в системе Ir—Os является ограниченным, что определяется структурной несовместимостью кубического иридия и гексагонального осмия.

Рентгено- и металлометрические исследования синтетических сплавов Ir—Os показали, что составы, содержащие 38,7, 59,4 и 79 вес. % осмия, представлены двумя фазами.

Разрыв растворимости между первичными твердыми растворами находится между 24—39, 79—100 вес. % (Хансен и др., 1962).

Среди природных соединений, как впервые показал О. Е. Звягинцев (1943), имеется ряд составов: от очень богатых осмием — сысертскита (он же иридитый осмий), далее минералов, содержащих примерно 40—50% осмия — невьянскита (осмистого иридия) и до минералов с резким преобладанием иридия. Этот ряд не является непрерывным, в нем различаются две области. Область обогащенных осмием (32—100% Os) составов, имеющих гексагональную решетку, и область кубических иридиевых составов, обедненных осмием (0—32% Os). Более поздние спектральные, структурные и микроскопические исследования С. Леви и П. Пико (Levy, Picot, 1961) подтвердили эти выводы. При этом ими был установлен самородный осмий и предложен вариант номенклатуры природных соединений осмиево-иридиевого ряда.

Проведенное авторами изучение состава уральской шлиховой платины с помощью микроанализатора JXA-3A позволило выделить в поликсене самостоятельные фазы следующих составов (табл. 23).

Таблица 23

Состав Os—Ir фаз (Урал), %

Фаза	Pt	Ir	Os	Fe	Cu
Иридий самородный . . .	2—3	95	2—3	1	0
Невьянскит	2—3	70	30	<1	0
Платинистый невьянскит	20	60	20	1,5—2	1
Сысертскит	<1	20	80	<1	0
Осмий самородный . . .	<1	1	98	1	0,3

В настоящее время в системе Ir—Os достоверно установлены следующие природные соединения (содержащие различное количество Rh, Ru и Pt) (табл. 24).

Таблица 24

Минералы группы Ir—Os

Минерал	Синонимы	Состав и %-ное содержание элемента	Сингония
Иридий самородный	—	Ir 95—100; Os 0—5	Кубический
Осмирид	—	Ir 68; Os 33	То же
Невьянскит	Иридоосмий, осмистый иридий	Ir > Os } Ir > 50	Гексагональный
Сысертскит	Осмий, иридий, осмий	Os > Ir } Os > 30	То же
Осмий самородный	—	Ir 0—5; Os 95—100	„

Как указывают Т. Райт и М. Флейшер (Whright, Fleischer, 1965), положение границы между наиболее широко распространенными в природе гексагональными и редкими кубическими фазами Ir—Os составов будет варьировать в зависимости от наличия других платиновых металлов. Вероятно, присутствие рутения должно усиливать стремление к образованию гексагональной фазы, а платины, золота и родия, наоборот, — кубической. Так, платинистый иридий (28—77% Ir) и иридийское золото (32% Ir) имеют кубическую структуру.

Иридий (Ir). Наблюдался только микроскопический в виде продуктов распада. По данным физико-химических исследований, иридий образует твердые растворы с платиной. Однако Рамдор (1962) неоднократно наблюдал индивидуализированные продукты распада иридия в платине. Л. В. Разинным (1966) иридий обнаружен в поликсене из россыпи Инаглинского массива, а нами в уральских поликсенах. Химический состав уральского иридия, изученного на микроанализаторе, следующий, %: Ir — 95; Os — 2—3; Pt — 2—3; Fe — 1.

Иридий, образующий включения в уральском поликсене, (рис. 9) по отражательной способности и цвету мало отличается от платины.

Отражательная способность самородного иридия, измеренная на ЭФМ-1 (%):

λ	443	465	499	523	551	586	628	658	681
R	62,2	66,0	67,4	70,4	73,5	74,2	74,2	74,0	74,0

По сравнению с платиной имеет более высокий относительный рельеф и более высокую твердость ($H=533$ — 657 , $H_{cp}=610$ кГ/мм², $p=50$ Г. Микротвердость синтетического иридия H — от 533 до 577 кГ/мм², $H_{cp}=549$ кГ/мм², $p=30$ — 70 Г. Кривая отражатель-

ной способности искусственного иридия приведена на рис. 10, а дисперсия отражательной способности искусственного иридия — в табл. 28.

Сингония кубическая, гексооктаэдрический, $a_0=3,83$, $z=4$. Твердость инаглинского иридия $H=419,5$ — $434,5$ кГ/мм², уд. вес 22,6. Цвет серебристо-белый, очень сильный металлический блеск. Отражательная способность (желтый светофильтр) 72—75% (Разин, 1966).

Реактивами диагностического травления и царской водкой не травится. Основные межплоскостные расстояния синтетического



Рис. 9. Иридий самородный (светлое включение в правой части снимка) в поликсене (более темное). Урал. Ув. 500

иридия по Михееву (1957) следующие: 2,214 (10), 1,914 (6), 1,357 (6); 1,151 (8).

Платинистый иридий * Ir Pt (?) Очень редкий минерал, представляющий собой либо твердый раствор (Ir, Pt, Rh, Pd и др.), либо смесь нескольких фаз (табл. 25).

Сингония кубическая, гексооктаэдрический. Кристаллы большей частью в виде кубов, октаэдров, кубооктаэдров, ромбододекаэдров, реже комбинаций куба с пирамидальным кубом, $a_0=3,83$ Å. Иногда образует двойники прорастания двух тетраэдров. Спайность по (0001) несовершенная. Излом неровный. Твердость 6—7.

* Синонимы — авант, сванбергит.

Состав платинистого иридия (Levy, Picot, 1961)

Местоположение	Pt	Ir	Pd	Rh	Fe	Cu	Сумма
Россыпи Урала	19,64	76,85	0,89	—	—	1,78	99,16
Россыпи Бразилии	55,44	27,79	0,49	6,86	4,14	3,30	98,02

Уд. вес 22,6—22,84 (вычисленный 22,66). Цвет серебристо-белый с желтоватым оттенком. Блеск металлический. В отраженном свете светло-желтый с кремовым оттенком. Отражательная способность 80,0%. Изотропный. Образует в плане угловатые квадратные зерна в поликसेне.

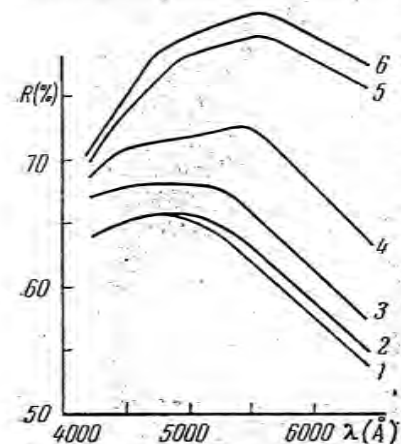


Рис. 10. Отражательная способность соединений Os—Ir состава (%):

1—Os искусственный; 2—3,7 Ir—90,8 Os; 3—16,1 Ir—74,5 Os; 4—32 Ir—49,5 Os—17 Ru; 5—72,5 Ir—10 Os—2 Pt—2,3 Fe—4 Ru; 6—Ir искусственный

Иридитное золото Ir, Au (?). Очень редкая и недостаточно изученная разновидность самородного золота — иридитное золото (ираурит). Встречено в россыпях бассейна р. Чорох (Грузинская ССР) и в Калифорнии (США). Уд. вес 21,69. Возможно, что является смесью, тем более что при высоких температурах в искусственных условиях золото и иридий не взаимодействуют (Корнилов и др., 1966).

Состав одного зерна иридитного золота из бассейна р. Чорох следующий (%): Au—62,1, Ag—2,1, Pt—3,8, Ir—30,4, Pd—следы, Cu—0,03, Fe—0,6, Bi—следы.

Л. В. Разин (1966) на основании изучения физических свойств различных фаз распадов твердых растворов в инаглинском поликसेне, кроме иридия, выделил две разновидности состава Ir—Pt.

1. Платинистый иридий кубической сингонии $a_0=3,854\pm 0,0001$, H от 515,0 до 617,0. Отражательная способность (желтый свет) 80%.

2. Иридитная платина содержит 6—7% иридия: H от 332,0 до 387,0, $H_{ср}=352$ кг/см².

Первый минерал обычно содержится в виде вкрапленности в поликसेне, а второй более редок и образует каемки по периферии выделений поликсена. Химический состав этих разновидностей природных иридиевых сплавов не выяснен и оба они требуют дальнейшего изучения.

Осмирид* (Os, Ir). Весьма редкий в природе кубический твердый раствор Os и Ir. Предельное содержание Os 0—32%, Ir 68—100%. Кубическая сингония. Структура типа меди $a_0=3,849$ Å; $z=4$. Образует мелкие зерна. Спайность отсутствует. Излом неровный. Твердость 6—7. Цвет серебристо-белый. Блеск металлический. В царской водке нерастворим. Отражательная способность очень высокая, близка к самородному иридию. Цвет белый с желтоватым оттенком. В природных образованиях непосредственно не наблюдался. Однако в литературе имеются некоторые сведения о его составе (Звягинцев, 1934; Levy, Picot, 1961) (табл. 26). Анализ № 1 — образец установлен в остатках аффинажа россыпной Уральской платины. Анализ № 2 — музейный образец из Колумбии (Бразилия). Анализ № 3 — разновидность осмирида — ауроосмирид (Звягинцев, 1934) (Урал). Анализ № 4 — музейный образец (Урал) (Levy, Picot, 1961).

Таблица 26

Состав осмирида, %

Номер анализа	Ru	Fe	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	Сумма
1	He обн.	—	1,8	He обн.	31,2	65,4	He обн.	He обн.	98,4
2	2,8	—	5,9	0,6	11,9	65,8	11,3	—	98,3
3	3,5	—	—	—	25,5	51,7	—	19,3	100,0
4	4,0	2,3	—	—	10	72,5	2,0	—	—

Степень однофазности большинства образцов неясна, так как минераграфически образцы, кроме последнего, не изучались.

Осмистый иридий; иридитный осмий** (Ir, Os); (Os, Ir). Часто встречающиеся в природе гексагональные твердые растворы Os и Ir (предельное содержание Os—32—100, Ir—68—0%).

В зависимости от химического состава различают: невяанскит-иридосмин-осмистый иридий (Ir, Os) с преобладанием Ir над Os, а также сысертскит-осмит-иридитный осмий (Os, Ir) с преобладанием Os над Ir. В зависимости от содержания примеси других платиновых металлов выделяют следующие разновидности: родиевый невяанскит (Ir, Os, Rh); рутениевый невяанскит (Ir, Os, Ru); рутениевый сысертскит (Os, Ir, Ru); родиевый сысертскит (Os, Ir, Rh).

Считается, что платина в этих минералах присутствует в виде механической примеси (наблюдалась вроски платины в осмистом иридии в полированных шлифах под микроскопом).

Анализы на микрозонде «Камека», выполненные А. Леви и П. Пико, дают следующие составы фаз Os—Ir (табл. 27).

* Осмирид — синоним.

** Иридосмин — синоним, осмит — синоним (Вернадский, 1914).

Таблица 27

Состав фаз Os—Ir, %				
Минерал	Os	Ir	Ru	Pt
Сысертскит (неизвестного происхождения)	84,3	12,3	—	0,2
Сысертскит (Урал)	74,5	16,1	—	—
Невьянскит (неизвестного происхождения)	49,5	32,0	17,0	—
Невьянскит (Урал)	41,7	39,0	—	—

Формы кристаллов таблитчатые (по 0001) гексагонального или тригонального облика. Грани (0001) со своеобразной тригональной скульптурой, иногда вогнутые.

Спайность совершенная (по 0001). Излом неровный. Твердость 6—7, уд. вес 17—21 (понижение удельного веса вызывается наличием пустот).

Магнитные и другие свойства, по-видимому, зависят от состава: более магнитные разновидности содержат больше Ir и Ru, а в немагнитных преобладает Os. В царской водке они нерастворимы. Макроскопически цвет белый (невьянскит) до сероватого с желтоватым оттенком (сысертскит). От самородной платины в шлифах легко отличаются благодаря анизотропии, большой твердости и нерастворимости в царской водке. По сравнению с иридием желтовато-белые и анизотропные.

Результаты произведенного Леви и Пико изучения отражательной способности различных составов иридий-осмиевого ряда приведены в табл. 28.

Таблица 28

Отражательная способность минералов и искусственных фаз системы Os—Ir

Минерал	Длина волны										
	4218	4309	4451	4578	4722	4868	5100	5311	5562	5829	6280
Осмий искусственный	64,5	64,5	64,8	65,4	65,55	65,35	65,25	64,0	62,25	58,6	55,2
Осмий самородный	64,5	64,5	65,0	65,55	65,55	65,7	65,4	64,3	62,8	59,9	55,8
Сысертскит	67,4	67,45	67,9	68,4	68,2	68,1	68,5	67,1	65,15	61,5	58,3
То же	69,1	69,9	71,2	71,4	71,7	72,0	72,55	72,8	72,0	69,3	65,2
Невьянскит	70,85	72,2	73,2	74,7	75,8	77,85	78,5	79,5	80,0	78,4	77,5
Иридий искусственный	70,7	72,5	74,8	76,4	78,2	79,5	80,0	81,2	82,1	80,8	77,4

Отражательная способность растет по мере увеличения содержания иридия, наиболее интенсивно при наибольших длинах волн.

Причем форма кривых отражательной способности различна для кубических и гексагональных составов. Леви и Пико считают, что по отражательной способности можно дать приблизительную оценку содержания осмия и иридия в минералах ряда Os—Ir (рис. 11).

Основные межплоскостные расстояния сысертскита: 2,14 (4), 2,07 (10), 1,23 (6); 1,15 (6); невьянскита: 2,15 (4), 2,06 (10), 1,22 (6), 1,49 (6) (Levy, Picot, 1961); невьянскит по Михееву (1957): 2,06 (10), 1,35 (6), 1,22 (7), 1,149 (8), 1,35 (7).

Штумпфль (Stumpfl, Clark, 1965) при изучении природных составов Os—Ir с помощью микроанализатора также обнаружено несколько фаз.

1. Невьянскит является минералом, наиболее часто встречающимся в поликсене. Состав, %: Ir—75; Os—18; Pt—6,5 Fe, Ni, Rh—следы. По сравнению с поликсом он обладает большей твердостью и отражательной способностью. Изученный Л. В. Разиным (1966) рутениевый невьянскит также наиболее частый член серии твердых растворов Pt—Ir—Os, в Инагли имеет близкую к поликсену отражательную способность (желтый свет, 66) и более высокую твердость—6,5—7,3 ($H = \text{от } 879 \text{ до } 1260 \text{ кг/мм}^2$). Слабо анизотропен, цветной эффект от светлоголубовато-серого до серого.

2. Невьянскит с меньшим содержанием иридия (Ir—40—60%; Os—30%; Pt—10—30%), по данным Штумпфля (1965), менее широко распространен. Он обладает отражательной способностью, близкой к платине. При этом она увеличивается по мере уменьшения содержания осмия, тогда как замещение иридия платиной на ней не сказывается.

Изученный авторами невьянскит из уральской шлиховой платины наблюдался в поликсене как в виде зерен неправильной формы (размером от 15 до 30 м), так и в виде ориентированных, четко ограниченных октаэдрических кристаллических прорастаний с поликсом (рис. 12, а, б). Состав изученных четырех микровключений невьянскитов следующий, %:

Pt	23	18	21	3
Ir	55	60	70	70
Os	19	20	30	30
Fe	1,5	2	1	1
Cu	1	1	—	—

Цвет минерала белый, по сравнению с поликсом слегка желтоватый. Отражательная способность близка к самородной платине.

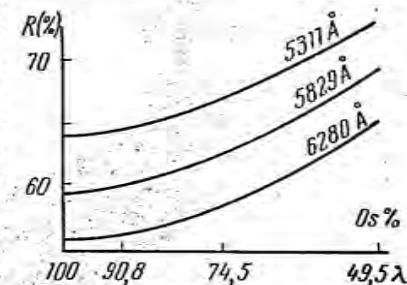


Рис. 11. Изменение отражательной способности соединений состава Os—Ir в зависимости от содержания осмия (Levi, Picot, 1961)

Измерения, проведенные на ФМЭ-1, дали следующие результаты, %:

λ	443	465	499	523	551	586	628	658	681
R	67,2	67,4	69,8	73,5	76,4	76,7	76,8	76,4	76,2

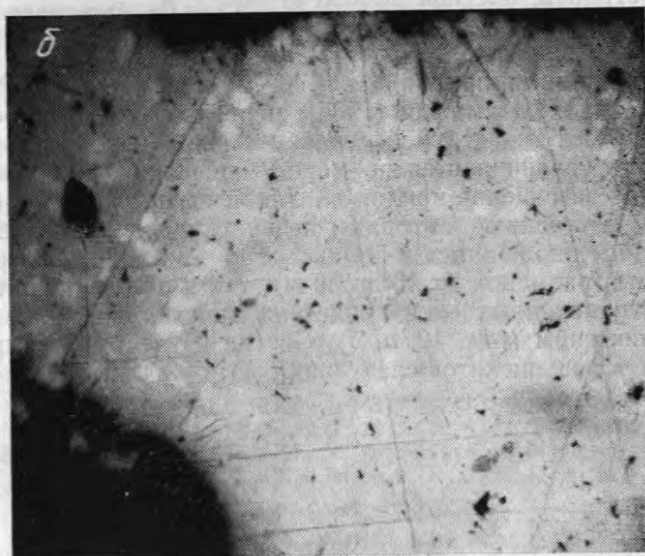
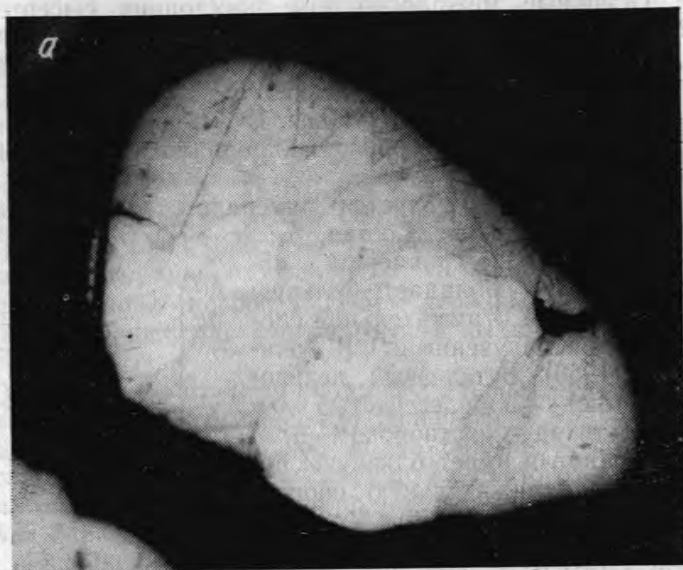


Рис. 12. Невьянскит.

а — два зерна невянскита (светлое) в поликсене (светло-серое);

Анизотропен. Твердость 542—616 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $H_{\text{ср}} = 566 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $p = 50 \Gamma$.

Сысертскит, по Штумпфлю, встречается редко и содержит, %: Os — 60, Ir — 38, Pt — остальное. Эта разновидность Os—Ir состава имеет отражательную способность более низкую, чем поликсен. По данным Л. В. Разина (1966), отражательная способность тонко-игольчатых включений Инаглинского сысертскита также ниже поликсена и составляет 53,3% (желтый свет). Твердость его колеблется от 745 до 845 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $H_{\text{ср}} = 799 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Резко анизотропен, окраска меняется от оранжевой до синевато-голубой; двуотражение заметно на воздухе (от светло- до темно-серого).

Изученные нами несколько микровключений сысертскита из уральской россыпной платины имели состав, %: Pt < 1; Ir — 20; Os — 80; Fe — < 1. Твердость минерала от 449 до 689 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. $H_{\text{ср}} = 491 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$, анизотропия твердости выражается следующими коэффициентами $K_{H2} = 1,43$, $K_{H2} = 1,32$. Минерал встречается в виде идиоморфных таблитчатых и игольчатых включений в поликсене (рис. 13, а, б). Отражательная способность ниже платины.

Результаты измерений отражательной способности на ФМЭ-1 следующие, %.

λ	443	465	499	523	551	586	628	658	681
Rg'	53,8	58,3	59,4	60,0	60,2	59,6	58,8	58,2	57,9
Rp'	53,8	53,5	53,0	52,6	51,9	50,8	49,6	48,8	48,6

Двуотражение заметно на воздухе (от светло-желтоватого до серо-голубоватого). Сильно анизотропен, с цветным эффектом от светло-оранжевого до сине-голубого.



Урал. Ув. 500

б, в — кубики и решетка распада невянскита (светлое) в поликсене

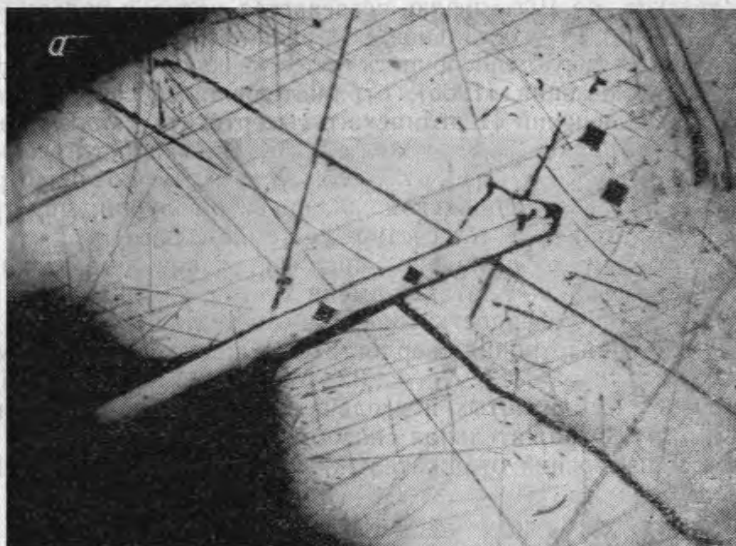


Рис. 13. Сысертскит. Урал. Ув. 500

a — пластинка сысертскита в поликсене; *b* — крупное зерно сысертскита (серое) и поликсена (светлое)

В халькопирите из Мончегорского месторождения нами обнаружено одно игольчатое включение (шириной $1\ \mu$), по форме сходное с осмистым иридием, приводимым Рамдором (1962). Качественным анализом на JXA-3A в нем установлено очень высокое содержание осмия (рис. 14). Минерал имеет сильное двуотражение, заметное на воздухе (от синевато-голубого до желтовато-белого). Очень сильно анизотропен, с цветным эффектом от светло- до темно-серого тона. Отражательная способность близка к пентландиту.

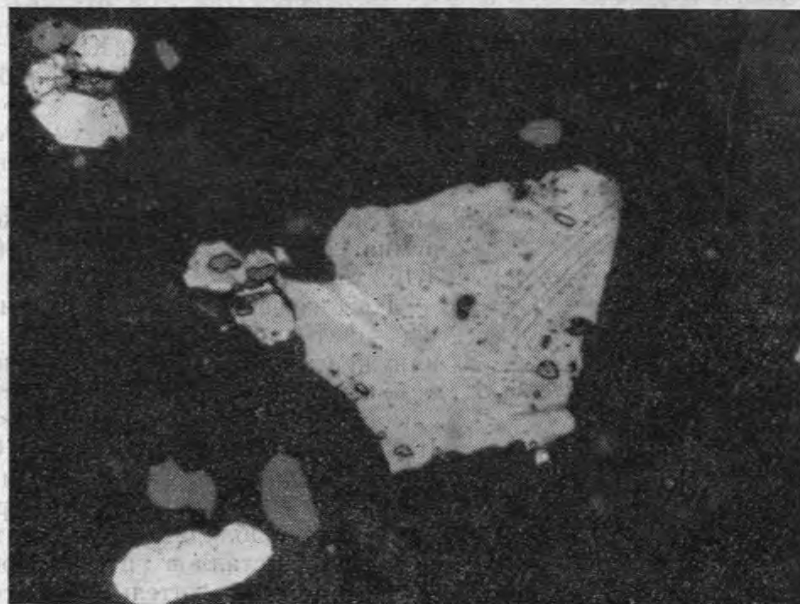


Рис. 14. Игольчатое выделение OsIr (светлое) в халькопирите (светло-серое) и клинышек пентландита (белое). Мончегорск. Ув. 500

По рельефу и, вероятно, твердости выше платины. По-видимому, имеет промежуточный состав между осмием и сысертскитом.

Осмий самородный. Впервые на возможность существования природного самородного осмия указал В. И. Вернадский (1909), который предложил называть его осмит. Однако впервые осмий был установлен только в 1961 г. Леви и Пико (Levy, Picot, 1961) при помощи микрозонда.

Структура гексагональная $a_0=2,7333$, $c=4,3191$, $c_0:a_0=1,580$, $z=2$ (искусственный). Природные образцы структурно оказались тождественными синтетическим.

Содержит примесь иридия и имеет состав, %: Os — 96,3; 95,0 (Lery, Picot, 1961), Ir — 3,7; 5,0 (Stumpfl, Clark, 1965).

По данным Леви и Пико, минерал наблюдался только под микроскопом в виде мелких удлиненных пластинок, заключенных

в поликсене и сысертските (Урал). Окраска белая. Иридий и осмиево-придиевые составы кажутся рядом с ним желтоватыми. По сравнению с платиной осмий имеет голубовато-серый оттенок. Плеохроизм не обнаружен даже в иммерсии. Сильная анизотропия с весьма характерным, очень сильным цветным эффектом в оранжево-красных тонах отличает его от $OsIr$, которые обладают цветным эффектом в желтых и желтовато-коричневых тонах, не доходящих до оранжево-красных. Отражательная способность образца, содержащего 3,7% Ir , очень близка металлическому синтетическому осмию (рис. 15).

Характер кривой отражательной способности показывает, что минерал обладает белым цветом с незначительным серо-голубым оттенком.

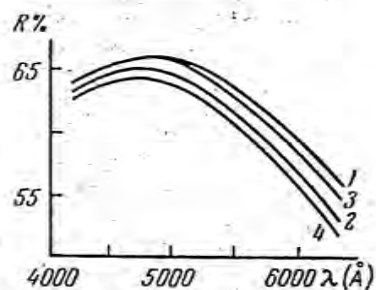


Рис. 15. Отражательная способность осмия (по Леви, Пико)

1 (Rg), 2 (Rp) — искусственный; 3 (Rg), 4 (Rp) — природный

той окраской по сравнению с поликсом. Отражательная способность, измеренная на ФМЭ-1, %:

λ	443	465	499	523	551	586	628	658	681
R	64,5	61,0	59,4	58,7	58,1	57,6	57,0	56,8	56,4

Анизотропия очень сильная с цветным эффектом от синего до оранжевого тонов. В отличие от сысертскита двуотражения не наблюдается. Твердость $H=380-405$ кг/мм², $H_{ср.}=322$ кг/мм², $p=20-30$ Г.

Нигглиит $PtSn$. В 1936 г. Д. Шольц (Sholtz, 1937) обнаружил минерал, в составе которого были определены платина и теллур. На основании этого минерал был отнесен к теллуридам платины ($PtTe_3$) и назван нигглиитом. Однако, согласно Эйтенбогарту (Uytenbogaardt, 1953), Рамдору (Ramdohr, 1950), Штрунцу (1962), нигглиит имеет состав $PtSn$. Позднее Д. Шольц сообщил, что первоначальный состав минерала определен неверно и его формула, вероятно, имеет вид Pt_2Sn_3 , что соответствует $Pt-52,3\%$, $Sn-47,7\%$. Наличие столь разноречивых сведений о нигглиите ставило под сомнение само его существование, и в наибо-

лее поздней сводке по платине он значится как сомнительный минерал (Wright, Fleischer, 1965).

В шлифах из медно-никелевых руд Мончегорского месторождения авторами (Юшко-Захарова, Черняев, 1966) был обнаружен минерал, изучение которого на микроанализаторе показало, что он является гомогенным соединением платины и олова. Качественное рентгеноспектральное изучение полированной поверхности шлифа с включениями этого минерала (рис. 17), результаты которого приведены на спектрограммах, показало, что максимумы интенсивности рентгеновского излучения принадлежат



Рис. 16. Пластика осмия самородного в поликसे. Урал. Ув. 750

характеристическим излучениям двух элементов — платины и олова (рис. 18). Результаты изучения распределения элементов по поверхности шлифа приведены на рис. 19, откуда видно, что интересующий нас минерал содержит платину и олово. С помощью микроанализатора было проведено количественное исследование состава минерала и установлено, что пределы содержания Pt составляют 58—63, а $Sn-38-42\%$. Оптимальный состав нигглиита соответствует $Pt-60\%$, $Sn-40\%$ и отвечает формуле $PtSn$ (Юшко-Захарова, Черняев, 1966).

Чрезвычайно мелкий размер включений нигглиита ($\sim 7 \mu$) не позволил произвести рентгеновского исследования и подтвердить его кристаллохимическое сходство с синтетическим соединением

PtSn, которое кристаллизуется в гексагональной структуре типа NiAs ($a_0=4,103-4,115$, $c_0=5,437-5,441$ Å; $c_0:a_0=1,322-1,325$ (Nial, 1947).

Отражательная способность нигглиита, измеренная для желтого света фотометрическим окуляром И. С. Волынского, изменяется от 24 до 65% в воздухе и от 20 до 50% в иммерсии. При скрещенных николях он сильно анизотропен с ярким цветным эффектом от огненно-оранжевого до серо-синего. Анизотропия нигглиита является его главным диагностическим признаком. Двухотражение также сопровождается отчетливым цветным эффектом

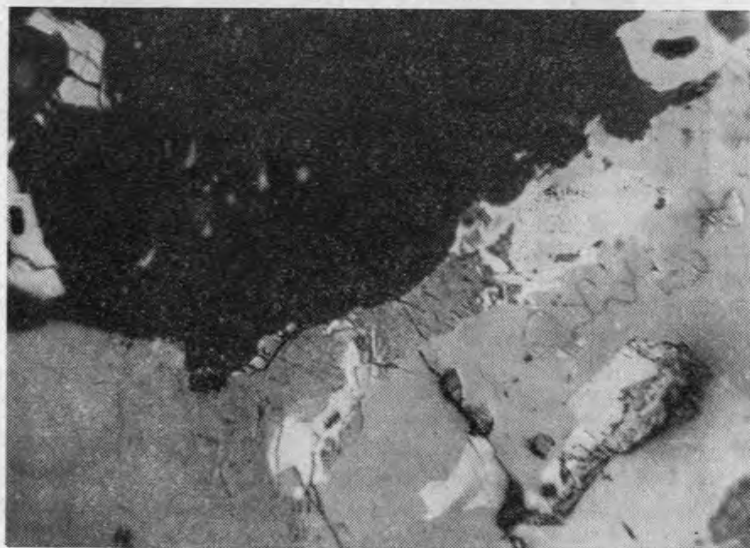


Рис. 17. Включение нигглиита (белое) в ассоциации с гесситом на контакте халькопирита и нерудного минерала. Мончегорск. Ув. 500

от розового до голубого. Твердость его по микровдавливанию находится в пределах $306-537$ кг/мм², $p=20$ Г. Минерал по твердости анизотропен $H_{ср1}=306$ кг/мм²; $H_{ср2}=499$ кг/мм²; $K_{н1}=1,44$; $K_{н2}=1,22$. Твердость синтетического PtSn — $406-413$ кг/мм², $p=30$ Г.

Станноплатинит Pt_3Sn_2 (?). Изучен недостаточно (Масленицкий и др., 1947). Обнаружен в Норильских рудах в виде кубических кристалликов. Предположительная формула Pt_3Sn_2 (Pt — 63, Sn — 21). Примеси: Pd — 1,12; Cu — 0,4; Fe — 10; Ni — 0,5; Au — 0,1; сингония кубическая; $a_0=3,974 \pm 0,002$ Å (Михеев и др., 1957); для синтетического Pt_3Sn_2 $a_0=4,01$ Å (Schubert и др., 1949). Цвет серый. Немагнитен. Твердость 3—4.

В отраженном свете имеет сероватый оттенок. Отражательная способность несколько ниже ферроплатины. Изотропный. Травлению не поддается. Требуется подтверждения.

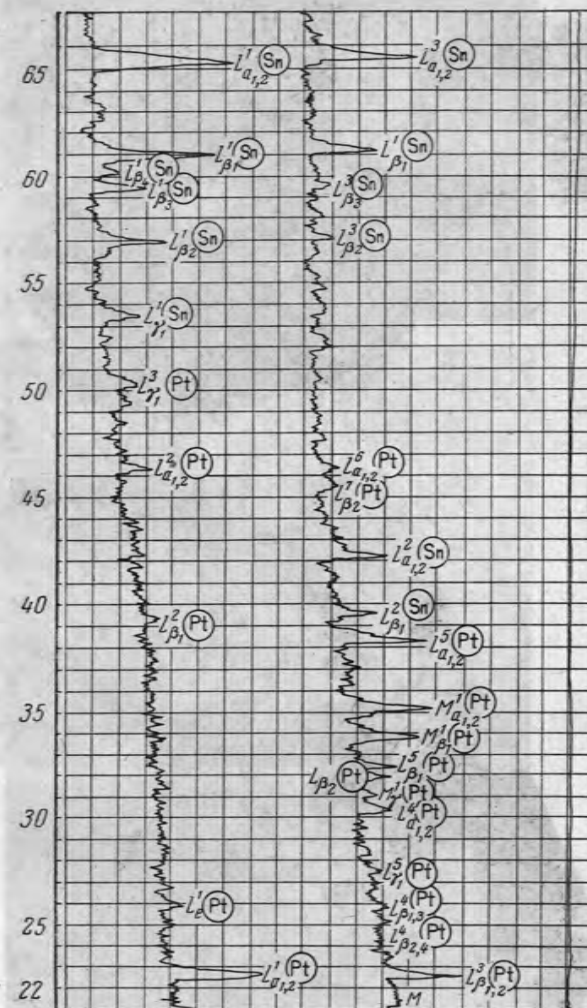


Рис. 18. Спектрограмма нигглиита

$Pt_4Sn_3Cu_4$. Установлен Штумпфлем (Stumpfl, 1961) в шлифах из платиносодержащих дунитов месторождения Дрейкопф (Бушвельдский комплекс). Очень редок и слабо изучен. Химический состав, установленный с помощью микрозонда, следующий, %: Pt — 51,7, Sn — 22,0, Cu — 16,8.

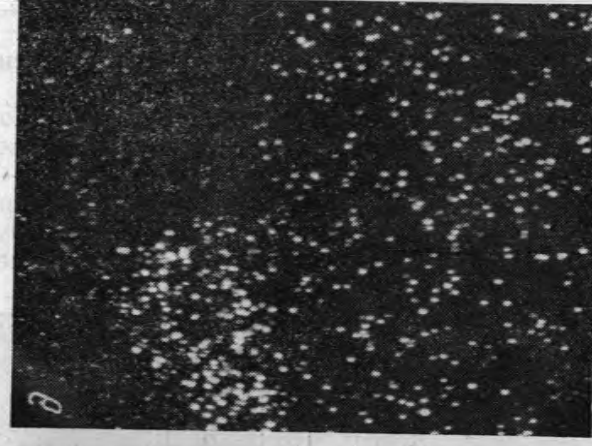
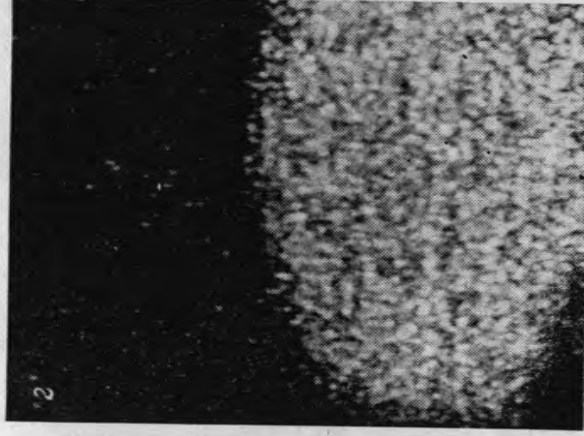
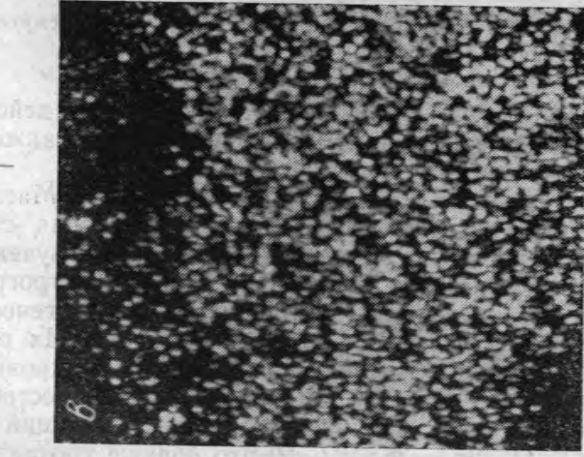
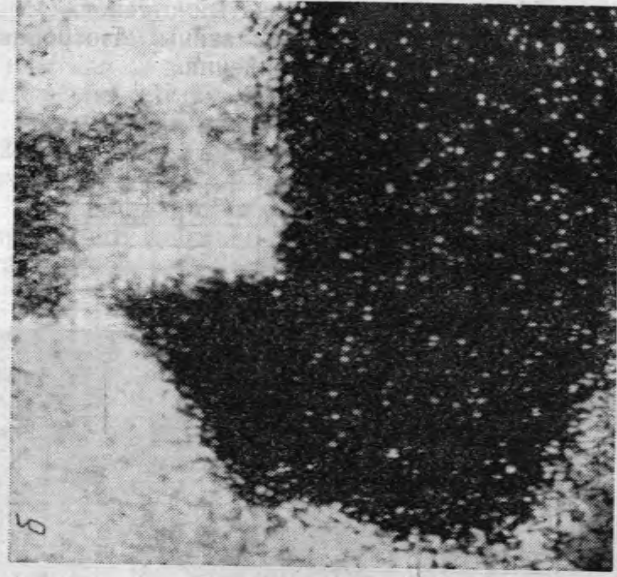
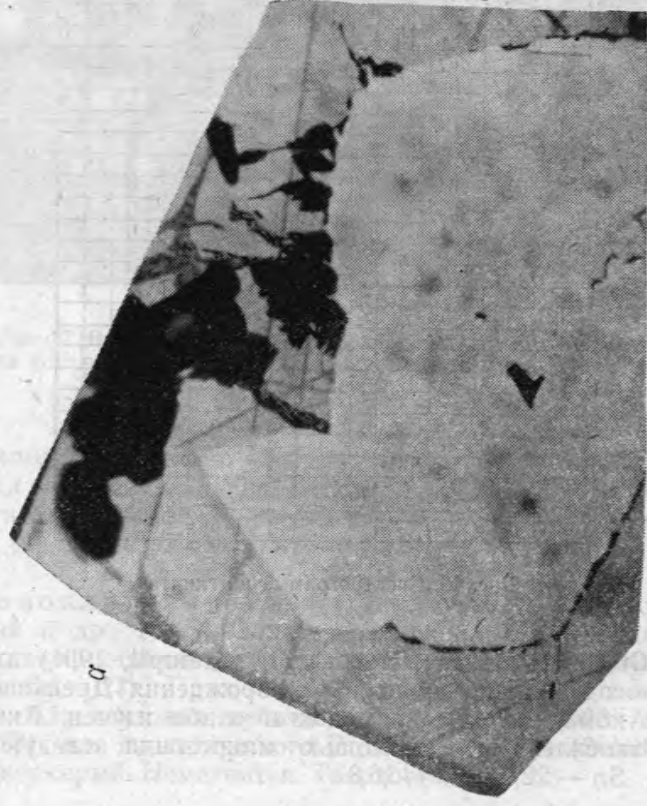


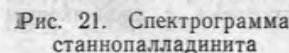
Рис. 19. Скарнирование участков поверхности полированного шлифа с нигеллитом, станнопалладинитом, нерудным минералом (черное) и халькопиритом (х) на JXA-3A. Ув. 1000

а — оптическое изображение; б — в характеристическом излучении $Fe-K_{\alpha_1}^1$; в — то же, $Sn-L_{\alpha_1}^1$; г — то же, $Pd-L_{\alpha_1}^1$; д — то же, $Pt-L_{\alpha_1}^1$

PtPdSn. Установлен А. Д. Генкиным (1959) в рудах Норильского месторождения. Состав изучен с помощью рентгеноспектрального анализа (Боровский и др., 1959): Pt—50%; Pd—28%; Sn—30%; Ir—2,5%. Встречается в сростании с другими платиноидами. Белый с бледно-голубоватым оттенком. Отражательная способность 68%. Изотропный. Относительный рельеф выше, чем

у пентландита. Твердость $H=299$ кг/мм². Темнеет под действием царской водки. Концентрированными HCl и HNO₃, а также другими реактивами не травится.

72



формуле Pd_5Sn_3^* . Произведенное А. Д. Генкиным (1961) рентгеноструктурное изучение станнопалладинита указало на его сходство с синтетическим Pd_3Sn_2 . По данным Хансен и Андерко (1962), для синтетического гексагонального сплава Pd_3Sn_2 (40% Sn) $a_0=4,388$, $c_0=5,645$ Å, $c_0:a_0=1,286$ (Nial, 1947). Причем размеры элементарной ячейки уменьшаются по мере увеличения содержания олова.

В полированных шлифах станнопалладинит имеет буровато-розовый цвет**. Сильно анизотропен с цветным эффектом от красного до синего тонов. Отражательная способность измерения на ФМЭ-1, %:

λ	433	469	482	518	559	589	624	668	691
Rg	39,4	43,1	43,4	47,8	48,2	49,9	51,1	51,9	52,1
Rp	37,1	39,7	39,7	43,3	43,0	45,7	48,5	51,7	53,0

Кривые дисперсии отражательной способности (рис. 22) указывают на розоватый (R_p) и розово-кремовый (R_g) оттенок. Твер-

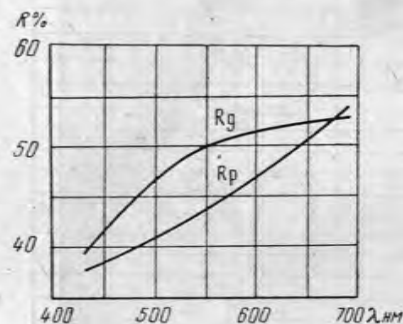


Рис. 22. Отражательная способность станнопалладинита

дкость минерала по микровдавливанию H изменяется от 387 до 452 кг/мм^2 , $p=30$ Г, $H_{\text{ср}1}=390$, $H_{\text{ср}2}=445$ кг/мм^2 , $K_H=1,17$. Межплоскостные расстояния станнопалладинита, по А. Д. Генкину и Н. А. Королеву, следующие: 2,36 (10), 2,16 (10). Звягинцевит (Pd, Pt)₃(Pb, Sn). Обнаружен А. Д. Генкиным в шлифах из руд Норильского месторождения. По данным А. Д. Генкина и др. (1961), химический состав микровключения изучен с помощью микроанализатора МАР-1 (ГИРЕДМЕТ), %: Pd ($55,0 \pm 5$); Pt ($7,5 \pm 1$); Pb ($25,0 \pm 2$); Sn ($12,0 \pm 2$); Cu ($1,0 \pm 1$); Fe ($1,0 \pm 1$); Ni ($1,0 \pm 1$). Это соответствует формуле $(\text{Pd}_{2,33}\text{Pt}_{0,17}\text{Cu}_{0,06}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,07})_{2,7}(\text{Pb}_{0,54}\text{Sn}_{0,46})$. Обладает гранецентрированной кубической решеткой типа Cu_3Au , $a_0=4,02 \pm 0,01$, что весьма близко к размеру элементарной ячейки синтетического Pd_3Pb ($a_0=4,021$ Å). Минерал в полированных шлифах белый с кремоватым оттенком. Изотропный. Отражательная способность,

* Результаты количественного микроспектрального анализа трех зерен станнопалладинита, выполненные А. Д. Генкиным и Н. А. Королевым (1961), дали неустойчивое соотношение Pd и Sn, избыточное (против формулы Pd_3Sn_2) количество олова.

** По А. Д. Генкину и Н. А. Королеву, бледно-розовый с двойниковым строением и высокой отражательной способностью.

измеренная на установке Л. Н. Вьяльсова (ИГЕМ), несколько ниже, чем у ферроплатины, %:

λ	410	430	450	470	520	550	580	600	650	700	750
R	57	60,6	61,4	63,7	65,2	66,8	67,6	68,6	69,4	67,6	66,0

Относительный рельеф заметно ниже, чем у ферроплатины. Твердость по микровдавливанию — 316 кг/мм^2 , $p=50$ Г. Нами наблюдался в норильских рудах в ассоциации с халькопиритом и пирротинном (рис. 23).

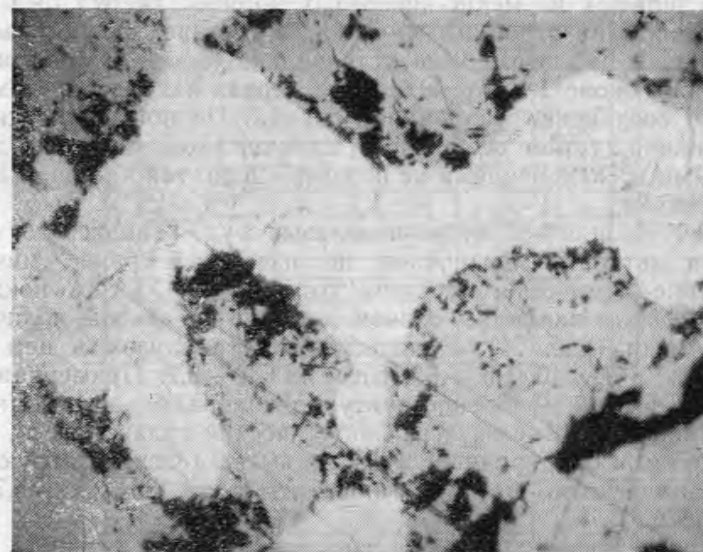


Рис. 23. Звягинцевит (светлое) в халькопирите. Норильск. Ув. 500

Межплоскостные расстояния звягинцевита: 2,315(10), 2,011(8), 1,418(7), 1,207(9) (Генкин и др., 1966).

Pd_3Pb . Открыт Кабри и Трейл (Cabri, Traill, 1967) при помощи микроанализатора в шлифе из музейного образца норильских медно-никелевых руд. Химический состав, определенный для двух индивидуализированных зерен, следующий, %: Pd — 57,3; 55,6; Pb — 38,7; 38,0; Au — 3,6; 6,0; сумма — 99,6; 99,6.

Рентгеноструктурно хорошо согласуется с синтетическим, который по Новотному (Nowotny и др., 1946) имеет кубическую сингонию типа Cu_3Au с: $a=4,021$ Å. Удельный вес синтетического Pd_3Pb равен 13,32.

В отраженном свете минерал ярко-белый, по сравнению с золото-серебряным сплавом слегка сероватый или коричневатый, изотропный. Отражательная способность в желтом свете около 63%, ниже синтетического Pd_3Pb и близка к отражательной спо-

способности звягинцевита. Твердость микровдавливания природного Pd_3Pb при нагрузке $p=15 \text{ Г}$ колебалась от 241 до 318 кг/мм^2 , составляя в среднем для двух зерен соответственно 278 и 280 кг/мм^2 , что равно твердости синтетического Pd_3Pb (279 кг/мм^2). HNO_3 , HCl , KCN вызывает побелость и слабую окраску. FeCl_2 — интенсивное окрашивание, а AgNO_3 — интенсивное вскипание. HgCl_2 и KOH не действуют. Основные межплоскостные расстояния: 2,32 (10), 2,01 (10), 1,424 (8), 1,424 (7), 1,214 (6). Свойства Pd_3Pb близки к звягинцевиту.

Pd_4Pb (?) * В 1959 г. А. Д. Генкиным, И. Б. Боровским и др. (1959) в шлифах из медно-никелевых норильских руд был обнаружен слабо анизотропный минерал, в составе которого микроспектральным анализом было установлено около 70% Pd и 30% Pb , а также около 1% Ag . Это была первая находка интерметаллического соединения палладия и свинца. По последним данным А. Д. Генкина (устное сообщение), наличие этого минерала дополнительными исследованиями не подтверждено, так как он оказался звягинцевитом.

Pd_4Pb_3 . В шлифах медно-никелевых руд Талнахского месторождения авторами установлен не известный ранее минерал, определение химического состава которого на JXA-3A показало, что он содержит палладий, свинец, а также небольшие количества олова и меди (рис. 24). Количественным анализом в нем установлено, %: Pd — 40; Pb — 55; Sn — 4; Cu — 0,7. Примерная формула $\text{Pd}_4(\text{Pb}, \text{Sn})_3$. Рентгеноструктурно минерал из-за весьма мелкого размера зерен не изучен. Синтетический сплав Pd_3Pb_2 , более всего сходный с природным Pd_4Pb_3 , имеет гексагональную (частично заполненную) решетку типа NiAs , $a_0=4,465 \text{ Å}$; $c_0=5,704 \text{ Å}$; $c_0/a_0=1,275$.

Для синтетических сплавов системы Pd — Pb интервал гомогенности соединения состава Pd_3Pb_2 простирается от 38,5 до 41,0 ат % (Nowotny и др., 1946).

Под микроскопом минерал, будучи заключенным в кюстелит, имеет буроватый оттенок. Отражательная способность измерена на ФМЭ-1, %:

λ	433	469	482	518	559	589	624	668	691
R	41,4	42,4	43,8	45,4	47,4	48,9	51,0	52,5	52,9

Характер кривой дисперсии отражательной способности свидетельствует о том, что окраска минерала розовато-коричневая (см. рис. 7). Минерал обладает двуотражением. Изменение оттенка на воздухе от розовато-коричневого до синевато-серого. Сильно анизотропен. Твердость микровдавливания $H=125$ —142 кг/мм^2 , $H_{\text{ср}}=133 \text{ кг/мм}^2$, $p=7 \text{ Г}$.

Куперит PtS . Установлен в медно-никелевых рудах Бушвельдского комплекса (Соорег, 1928). Теоретический состав %:

* Дискредитированный минерал.

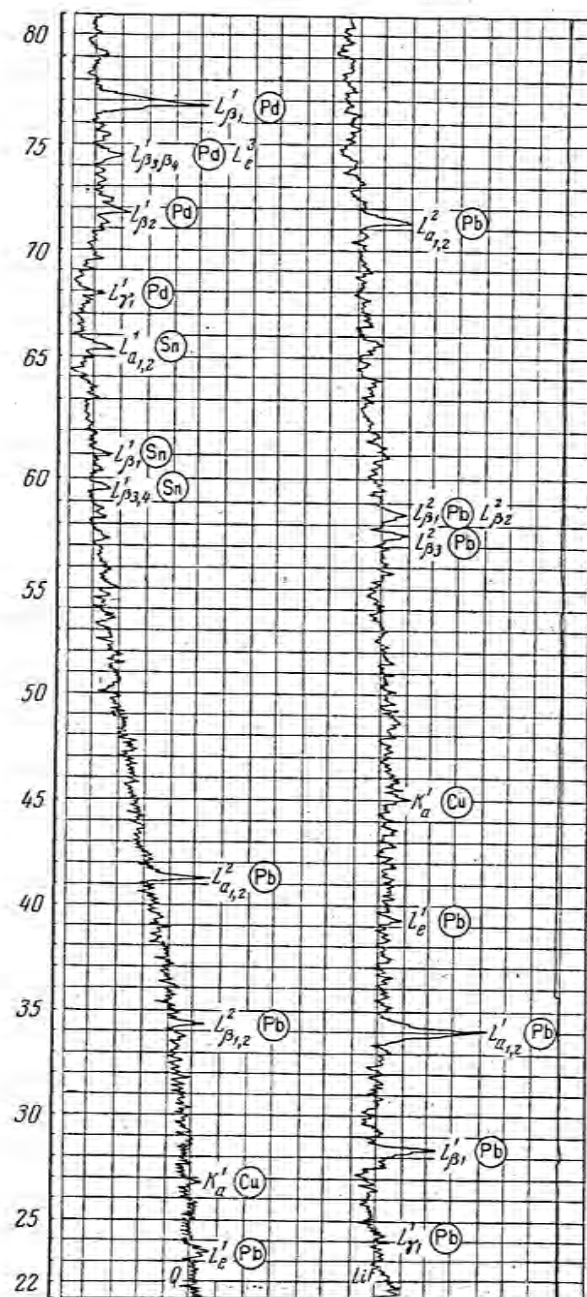


Рис. 24. Спектрограмма Pd_4Pb_3

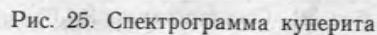
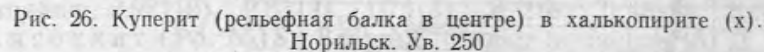


Таблица 29

Состав куперита, * %

Местоположение	Ni	Pt	Pd	S	Сумма	Удельный вес
Потгитерсрют	0,1	85,6	—	14,3	100,0	9,5 (выч. 10,2)
То же	—	82,2	2,6	14,4	99,2	
Рюстенбург	—	82,5	—	17,5	100,0	

Сингония тетрагональная $a_0=3,48$, $c_0=6,113$ Å, $c:a=1,758$, $z=2$. Спайность по (101). Твердость 4,5. В отраженном свете



79

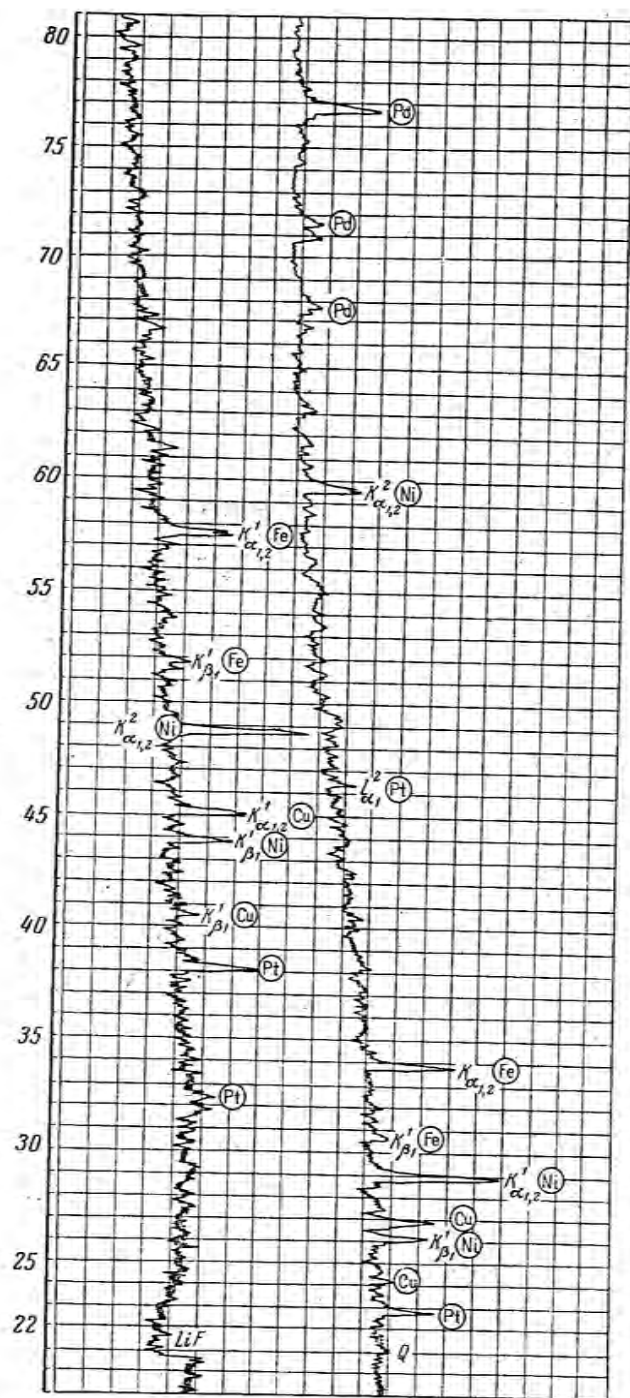


Рис. 27. Спектрограмма
высоцкита

$\chi=0,23$. Эти замеры сделаны А. Д. Ракчевым на его установке. Минерал анизотропен с цветным эффектом от коричневатого до серого тонов. Иногда наблюдаются полисинтетические двойники (Разин 1966). Основные межплоскостные расстояния инаглинского куперита: 3,05(10), 1,92(8), 1,76(7), 1,51(9), 1,23(8).

Бреггит (Pt, Pd, Ni)S был установлен в медно-никелевых рудах Бушвельдского комплекса (Bannister, Hey, 1932). Химический состав приведен в табл. 30.

Таблица 30

Состав бреггита, %						
Местоположение	Pt	Pd	Ni	S	Сумма	Удельный вес
Потгитерсрюст	58,2	18,1	4,7	19,0	100,0	10,0
То же	59,1	20,87	2,8	16,8	99,99*	—

* Содержит 0,42 Rh, Ir и другие примеси (Минералы, 1960).

Сингония тетрагональная $a_0=6,383$; $c_0=6,593$ Å; $c_0:a_0=1033$, $z=8$. Структура отличается от куперита, но весьма сходна с синтетическим PdS ($a_0=6,428$, $c_0=6,608$ Å). По-видимому, в бреггите возможно взаимозамещение палладия, платины и никеля без нарушения структуры (Bannister, Hey, 1932).

В полированных шлифах отражательная способность умеренная, близкая к отражательной способности куперита. Цвет рядом с платиной из-за двуотражения определить трудно. В иммерсии он меняется от синевато-серого до коричнево-серого. Двуотражение слабое, но в иммерсии заметное, эффекты анизотропии отчетливые, в иммерсии почти яркие. Полируется хорошо. Относительный рельеф выше, чем у платины, но ниже, чем у сперрилита. Обычными реактивами диагностического травления, концентрированными кислотами и царской водкой не травится. Минераграфически требует дальнейшего изучения. Основные межплоскостные расстояния: 2,92(10), 2,63(8), 1,75(8), 1,72(8), 1,43(8), 1,40(8).

Высоцкит (Pd, Ni)S. Впервые открыт и описан А. Д. Генкиным и О. Е. Звягинцевым в шлифах из медно-никелевых руд Норильского месторождения.

Химический анализ высоцкита показал, что он является в отличие от бреггита палладиевым минералом, содержащим большое количество никеля и очень немного платины. Состав высоцкита по А. Д. Генкину следующий: Pd—59,5%, Pt—4,81%, Ni—14,18%, S—21,51%. На основании химического анализа формула высоцкита может быть представлена как $(Pd_{0,68}, Ni_{0,29}, Pt_{0,03})S$, или в упрощенном виде (Pd, Ni)S. Спектрограмма изученного нами высоцкита из Норильска приведена на рис. 27.

Размеры элементарной ячейки высококита, вычисленные по его дебаеграмме, близки к таковым бреггита: $a = 6,540 \text{ \AA}$, $c : a = 1,026$.

Высокит обычно образует мельчайшие выделения неправильной формы, но иногда встречается в виде хорошо образованных таблитчатых включений, размеры которых не превышают $0,07 \text{ мм}$ (рис. 28). Часты срастания кристаллов призматического и тонкоиглочатого габитусов. Отдельные кристаллики большей частью представляют собой удлиненные тетрагональные призмы.

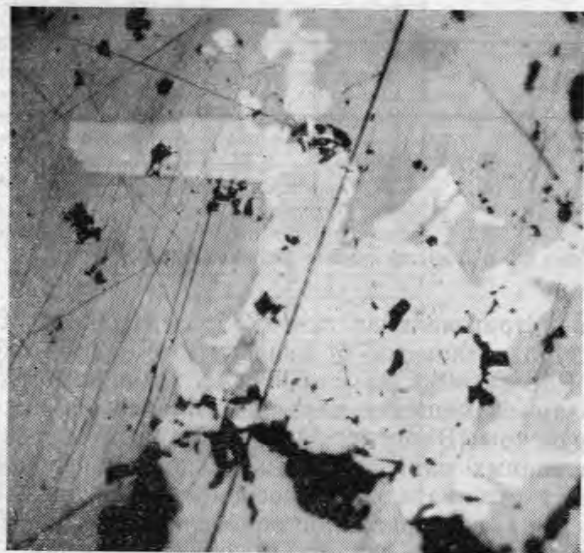


Рис. 28. Высокит (светло-серая пластинка) в халькопирите (основная масса) с миллеритом (белое). Норильск. Ув. 500

Удельный вес высококита, измеренный из навески 30 мг , оказался равным $8,4$. Это сильно расходится с теоретическим удельным весом высококита, вычисленным по рентгенометрическим данным ($6,4$). По-видимому, такое большое расхождение объясняется примесью куперита, удельный вес которого составляет $9,5$. Твердость высококита, измеренная на микротвердометре ПМТ-3, равна $407\text{—}535 \text{ кг/мм}^2$ ($p = 30\text{—}50 \text{ Г}$). Полируется хорошо. Относительный рельеф выше, чем у халькопирита и миллерита.

В отраженном свете высококит серовато-белый с голубоватым оттенком. Отражательная способность его около $44\text{—}45\%$, немного ниже, чем у халькопирита. Отражательная способность, измеренная на установке А. Д. Ракчеева, равна: $R_1 = 41,7$, $R_2 = 42,4$, $n_1 = 3,33$, $n_2 = 3,09$, $\kappa_1 = 0,61$, $\kappa_2 = 0,70$. Двухотражение выяв-

ляется только при наблюдении с иммерсией. Цвет изменяется от серовато-голубоватого до серовато-сиреневатого. В скрещенных николях анизотропен. Цветной эффект анизотропии от синеватого до коричневатого. Обычными реактивами диагностического травления, концентрированными кислотами и царской водкой высококит не травится.

Высокит исследован А. Д. Генкиным в медноникелевых рудах Норильского месторождения, где он встречается в основном в срастаниях с миллеритом, никелистым пиритом и халькопиритом. Межплоскостные расстояния высококита: $2,91$ (10), $2,86$ (10), $2,67$ (7), $2,61$ (8), $1,859$ (7), $1,717$ (8).

Лаурит RuS_2 . Впервые установлен в платино-золотых россыпях о-ва Борнео и является в них редким минералом (Wohler, 1866; Stumpfl, 1965). Химический состав лаурита (в %) приведен в табл. 31.

Таблица 31

Состав лаурита, %

Местоположение	Ru	Os	S	Сумма	Удельный вес
Остров Борнео	65,18	3,03	31,79	100,0	6,99
Потгитерсрюст	67,00	—	33	100,0	—
Остров Борнео	61,21	—	38,79	100,0	—

Примечание: анализы № 1 — по данным Веллера; № 2 — по Хей; № 3 — по Штумпфлю.

Теоретический состав: $61,33\%$ Ru и $38,67\%$ S. Сингония кубическая, $a_0 = 5,601 \text{ \AA}$, $z = 4$ (Bannister, 1932). По Л. В. Разину (1966) a_0 колеблется от $5,563$ до $5,574$. Спайность по (111) совершенная. Кристаллы из Борнео октаэдрические, кубические и додекаэдрические. Твердость $7,5\text{—}8,0$.

В полированных шлифах серовато-белый, с высокой отражательной способностью, которая выявляется с трудом в связи с тем, что лаурит плохо полируется. Лаурит из Инагли, изученный Л. В. Разиным (Рожков и др. 1962), рядом с поликсом серый, а с кубанитом светло-серый с голубоватым оттенком. Отражательная способность его $43,6\%$. Изотропен. Обладает высокой твердостью, которая колеблется от 1609 до 1670 кг/мм^2 , $H_{cp} = 1630 \text{ кг/мм}^2$. По данным Юнга (Young и др., 1964), твердость меняется от 1605 до 2167 ($p = 100 \text{ Г}$). К стандартным реактивам инертен. Основные межплоскостные расстояния лаурита: $3,24$ (10), $2,78$ (5), $1,96$ (8), $1,68$ (8), $1,24$ (3) (Рожков и др., 1962) или $3,25$ (8), $2,81$ (7), $1,69$ (10) (Stumpfl, Clark, 1965).

$(\text{Ru, Os, Ir})\text{S}_2$. Установлен Штумпфлем в шлифах из проб руд в платино-золотых россыпях Борнео (Stumpfl, Clark, 1965). Рентгеноспектральным микроанализом на электронном зонде установлен

следующий приблизительный химический состав, %: Ru—33,0; Os—20,9; Ir—11,4; S—21,4. Рентгенографическое изучение дало расплывчатую порошкограмму, отличную от лаурита и всех прочих известных минералов. Основные межплоскостные расстояния: 2,16 (8), 2,07 (8), 1,69—1,70 (10). Первооткрыватели считают, что замена в лаурите части рутения на осмий и иридий приводит к потере им кубической структуры.

По отражательной способности очень близок к сперрилиту (рассчитанная отражательная способность для белого света 60—65%). Слабо анизотропен в иммерсии с ярким известным эффектом от темно-золотисто-желтого до темно-голубовато-серого, на воздухе окраски слабее. Твердость микровдавливанию колеблется от 1270 до 1450 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $H_{\text{ср}}=1380 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $\rho=100 \text{ Г}$. Штумпфль допускает существование в природе и других обогащенных осмием или иридием лауритовых фаз.

Холингвортит (Rh, Pt, Pd) (As, S) обнаружен Штумпфлем (Stumpfl, Clark, 1965) в шлифах из хромитсодержащих гортонолитовых дунитов месторождения Дрейкопф (Бушвельдский комплекс). Произведенное ими изучение минерала на рентгеновском микрозонде позволило получить следующий химический состав холингвортита (табл. 32).

Таблица 32

Состав холингвортита, %

Номер анализа	Pt	Ir	Rh	Pd	Ru	As	S	Сумма
1	10,3	3,1	30,8	8,7	—	32,6	13,9	99,4
2	23,8	17,8	11,6	2,1	—	30,7	10,8	96,8
3*	18,4	1,4	24,6	—	12,8	34,0	13,0	104,2

* Анализ рутениевого холингвортита (Генкин и др., 1966).

Соответственно эти составы выражаются следующими формулами:

1. $(\text{Rh}_{3,45} \text{Pd}_{0,94} \text{Pt}_{0,61} \text{Ir}_{0,19})_{5,19} \text{As}_{5,01} \text{S}_{4,99}$
2. $(\text{Pt}_{1,47} \text{Ir}_{1,12} \text{Rh}_{1,37} \text{Pd}_{0,23})_{4,19} \text{As}_{5,93} \text{S}_{4,07}$
3. $(\text{Rh}_{2,78} \text{Ru}_{1,46} \text{Pt}_{1,09} \text{Ir}_{0,07})_{5,42} \text{As}_{5,27} \text{S}_{4,73}$

Из приведенных формул видно, что соотношения платиновых металлов в холингвортите могут меняться в широких пределах. Так, например, анализ 2 характеризует иридиево-платиновый холингвортит, а анализ 3 отвечает установленному А. Д. Генкиным рутениевому холингвортиту.

Рентгенометрические исследования выполнены только для рутениевого холингвортита, который имеет кубическую сингонию и, вероятно, структуру кобальтина $a_0=5,769-5,797 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Изменение размеров элементарной ячейки, как считает А. Д. Генкин (1966), скорее всего связано с переменным составом минерала. Рентгенографически рутениевый холингвортит более всего сходен с ирарситом и синтетическими соединениями IrAsS и RhAsS. Основные межплоскостные расстояния Ru-холингвортита: 3,31(10), 2,87(10), 2,57(8), 2,35(7), 2,04(9), 1,74(10), 1,29(8), 1,18(7), 1,11(9), 0,97(8), 0,96(7).

Штумпфль характеризует оптические свойства холингвортита и иридиево-платинового холингвортита весьма кратко: отражательная способность последнего составляет 40—45%, а холингвортита немного ниже. В иммерсии эти минералы обладают голубоватым оттенком. Твердость их более высокая, чем у сперрилита. Оба они изотропны.

Отражательная способность рутениевого холингвортита, % (Генкин, 1966):

λ	410	455	490	520	560	610	650	700	750
R	49,0	49,6	49,2	49,4	49,2	49,0	48,4	46,2	45,0

Твердость его по микровдавливанию $848 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$ ($\rho=50 \text{ Г}$).

Ирарсит (Ir, Ru, Rh, Pt)AsS установлен А. Д. Генкиным (Генкин и др., 1966) в шлифах из хромитсодержащих гортонолитовых дунитов месторождения Онфервахт (Бушвельдский комплекс).

По данным первооткрывателей, химический состав, изученный с помощью микрозонда MAP-1, следующий (в %): Ir—23,0; Rh—7,2; Ru—9,4; Pt—12,6; As—34,5; S—11,6, что соответствует формуле $(\text{Ir}_{1,45} \text{Ru}_{1,13} \text{Rh}_{0,84} \text{Pt}_{0,78})_{4,2} \text{As}_5 \text{S}_{4,4}$. Сингония кубическая, $a_0=5,777-5,778 \pm 0,005$. Рентгенографически близок к сперрилиту и кобальтину. В отраженном свете имеет серо-белый, слегка голубоватый цвет. Изотропен. Отражательная способность следующая, %:

λ	410	455	490	520	560	610	650	700	750
R	48,0	48,6	47,6	47,8	47,0	46,0	45,2	43,8	42,8

Твердость по микровдавливанию $H=976 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Основные межплоскостные расстояния: 3,32(10), 2,87(10), 2,57(8), 2,04(9), 1,74(10), 1,11(9), 1,02(8), 0,97(8).

Сперрилит PtAs_2 . Теоретический состав: Pt—56,53; As—43,42. Содержит примесь Rh, иногда Sn, возможно Cu, Fe, Sb.

* А. Д. Генкин (1966) предлагает называть холингвортитом все сульфоселениды, в которых преобладает родий, а в случае наличия в составе холингвортита других платиновых металлов его следует рассматривать как минеральную разновидность. Исходя из этого и учитывая большое сходство ирарсита с холингвортитом, его целесообразнее называть иридиевым.

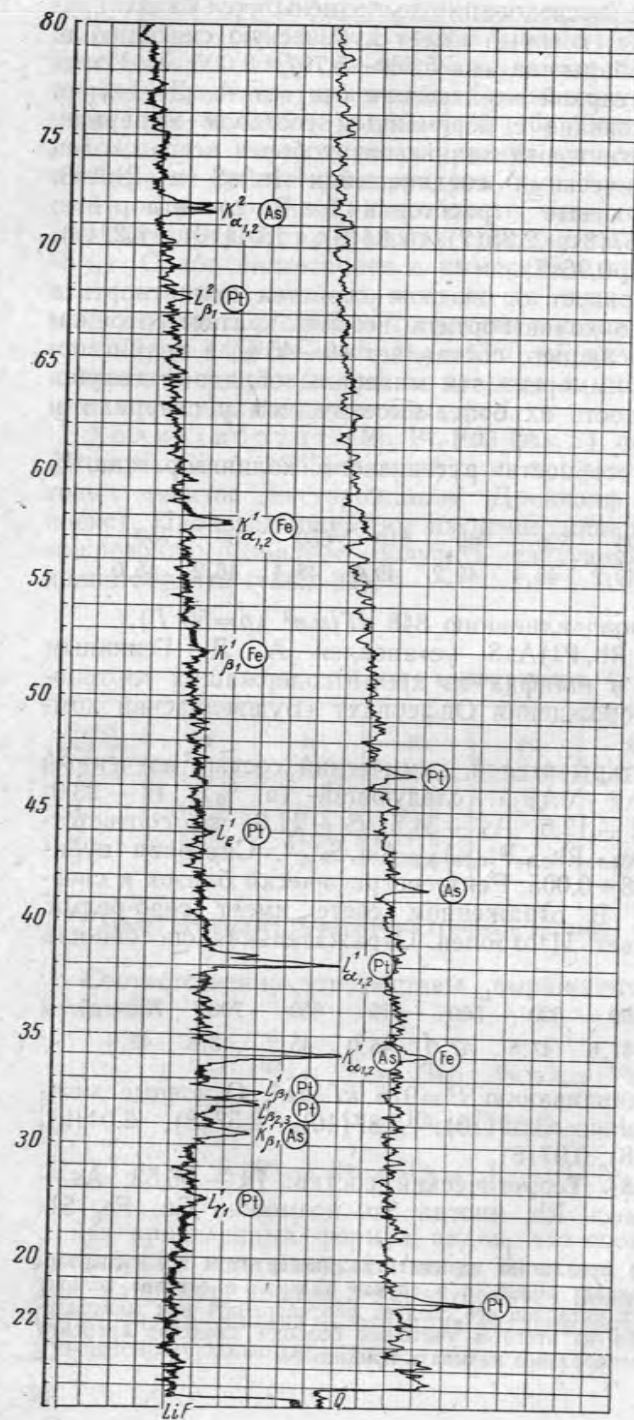


Рис. 29. Спектрограмма
сперрилита

Старые анализы сведены в справочнике «Минералы» т. I (1960) и показывают следующие колебания в содержании главных компонентов, %: Pt от 52,57 до 56,40; As от 39,89 до 41,85.

Результаты двух анализов, полученных нами при микрозондировании (%):

	Pt	As	Bi	Сумма
1	55,4	44,3	—	99,7
2	55,05	38,68	6,8	100,53

Спектрограмма минерала приведена на рис. 29. Сингония кубическая. Структурный тип пирита $a_0 = 5,94 \text{ \AA}$, $z = 4$. По Л. В. Разин, размеры кубической элементарной ячейки сперрилитов из



Рис. 30. Цепочка зерен сперрилита (светлое) в халькопирите (основная масса). Ярко-белое — Ag самородное. Норильск. Ув. 500

Инаглинского массива изменяются от 5,953 до 5,972 $\text{\AA}$. Обычно наблюдается в виде кристаллов ромбического или октаэдрического габитуса. Спайность несовершенная по (001). Удельный вес 10,58 (10,59 вычисленный). Под микроскопом белый. Отражательная способность 55—57%. По данным Рамдора (1962), отражательная способность сперрилита изменяется следующим образом, %: зеленый светофильтр 56,5; оранжевый светофильтр

55; красный светофильтр 52,5. Измерение оптических свойств сперилита из Норильска (рис. 30), проведенное Ракчеевым на его приборе, дало следующие результаты: $R=55\%$; $N=4,63$; $\kappa=0,68$. Изотропен. Твердость по микровдавливанию 635—1119 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $H_{\text{ср}}=689 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $H_{\text{ср}}'=1085 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$ для нормального сперилита, для Инаглинского массива по Л. В. Разину от 645,0 до 783,0 $H_{\text{ср}}=719$. Основные межплоскостные расстояния: 2,94 (8), 2,10 (8), 1,788 (10), 1,33 (8), 1,22 (9), 1,14 (10), 1,05 (9), 0,94 (9), 0,90 (9), 0,89 (9), 0,83 (10), 0,82 (10), 0,79 (10), 0,77 (10).

(Pt, Ir)As₂. Установлен в шлифах из месторождения Дрейкопф (Stumpfl, 1961). Химический состав (в %), установленный с помощью микрозонда, следующий: Pt—47,0; As—46,8; Ir—5,0%. В отраженном свете — серый, отражательная способность высокая, но ниже, чем у PtSb₂. Изотропен. Твердость выше, чем у самородной платины. Возможно, этот минерал должен рассматриваться как иридиевый сперилит.

Pt(Ir, Os)As₂. Установлен Штумпфлем в месторождении Дрейкопф (Stumpfl, 1961). Содержит значительные количества Pt и As, присутствуют также Ir и Os. Содержание Ir и As колеблется в различных участках одного зерна. По-видимому, они взаимозамещают друг друга. Характерен отчетливый коричневый оттенок. Отражательная способность такая же, как у сперилита. Твердость выше, чем у иридиевого PtAs₂. Кубический. Изотропен.

Арсенопалладинит Pd₃As. Химический состав минерала: Pd—79,8; As—19,2. Теоретический состав: Pd—80,99; As—19,01. Гексагональной сингонии (?); $a_0=6,80$, $c_0=3,48$ Å, $a_0:c_0=1:0,512$; $z=2$. Уд. вес 10,2.

Микроскопически не изучен. Найден в виде мелких кристаллов при промывке золотосодержащего концентрата в Итабаре (Бразилия). Требуется дальнейшего изучения.

Pd₃Ni₄As₃ обнаружен авторами в шлифах из медно-никелевых руд Талнахского месторождения (Юшко-Захарова и др., 1967). Находится в ассоциации с самородным серебром и ферроплатиной. Не обнаруживает сходства ни с одним из известных минералов. По сравнению с самородным серебром и ферроплатиной обладает розовато-сиреневым цветом. Отражательная способность ниже ферроплатины. Отчетливо анизотропен. Микротвердость (H) колеблется от 229 до 386 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, $p=30$ Г. Количественный состав минерала (%): Pd—41; Ni—30; As—29. Качественный состав иллюстрируется рис. 3.

Стибиопалладинит Pt₃Sb. Химический состав стибиопалладинита из Трансвааля, приводимый Шнейдерхопом (Schneiderhonn, 1929), следующий: Pd—70,4; Sb—26,0; Fe₂O₃—0,9; нерастворимый остаток—1,4; сумма—98,7. По данным спектрального анализа, он содержит следы Rh, Ir, Pt, Ag, Au.

Рентгенографически не изучен, предположительная сингония кубическая (?). Спайность отсутствует. Твердость 4,5. Уд. вес 9,5. В полированных шлифах в отраженном свете белый, со слегка

желтовато-розовым оттенком (в иммерсии несколько светлее пенландита). Двухотражение на воздухе отсутствует. Отражательная способность (в %): для зеленых лучей 51,5, для оранжевых 54, для красных 57. Слабо анизотропен, цветной эффект анизотропии минерала из Мончегорска от серовато-сиреневого до красноватого (Генкин, 1959). Азотная и серная кислота не действуют. Растворяется в горячей царской водке. В полированных шлифах травится лишь царской водкой и смесью концентрированной HCl и KOH. Окисление стибиопалладинита в природных условиях довольно легко приводит к образованию палладия (наряду с PdO). Часто стибиопалладинит замещается идиобластически растущим в него сперилитом. Изучен недостаточно.

Pd₅CuSb₃ установлен Штумпфлем с помощью микроанализатора (Stumpfl, 1961). Химический состав (в %) следующий: Pd—62,0; Sb—30,0; Pt—6,0; Cu—5,0. Образует зерна и пластинки. Под микроскопом отражательная способность ниже, чем у геверсита. Цвет бледно-желтоватый. Отчетливо анизотропен, особенно в иммерсии. Твердость близка к самородной платине.

Pd₂CuSb установлен Штумпфлем (Stumpfl, 1961) в платиносодержащих дунитах Дрейкопф. Химический состав (в %) изучен на микрозонде: Pd—53,5; Sb—31,3; Cu—16,0.

Под микроскопом сиреневого цвета. Отражательная способность более низкая, чем у геверсита. Отчетливо анизотропен с оранжевым цветным эффектом. Твердость, как у самородной платины. Встречается весьма редко, всегда в сростании с другими платиновыми минералами.

Pd₅Cu₂(Sn, Sb) установлен авторами в шлифах из медно-никелевых руд Талнахского месторождения (Юшко-Захарова и др., 1967). Встречен в ассоциации с минералами Pd₄Pb₃, Pd₃Pb₃Bi и кюстелитом в кубическом халькопирите. Обладает розовым цветом. Отражательная способность его много выше халькопирита и выше минерала Pd₄Pb₃. В скрещенных николях ясно анизотропен. Микротвердость 258 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ ($p=20$ Г). Количественный состав минерала (в %): Pd—65; Cu—14; Sn—16; Sb—5; Pt—1; Fe—0,1. (рис. 31).

PtSb обнаружен Штумпфлем (Stumpfl, 1961) в Дрейкопфе. Химический состав, установленный на микрозонде, следующий: Pt—50,5; Sb—34,7%. Рентгенографически не изучен. По аналогии с синтетическим PtSb должен обладать решеткой типа NiAs, с $a_0=4,13$, $c_0=5,48$ Å, $c:a=1,32$ (Thomassen, 1929).

Геверсит **PtSb₂** установлен Штумпфлем (Stumpfl, 1961) в шлифах из платиносодержащих дунитов Дрейкопф, где он широко распространен.

Состав определен с помощью рентгеноспектрального анализа: Pt—45%; Sb—51,5%.

Геверсит считается сурьмяным аналогом сперилита. Он образует микроскопические мелкие, изолированные зерна или наблюдается в прорастании с другими минералами сурьмы и платины,

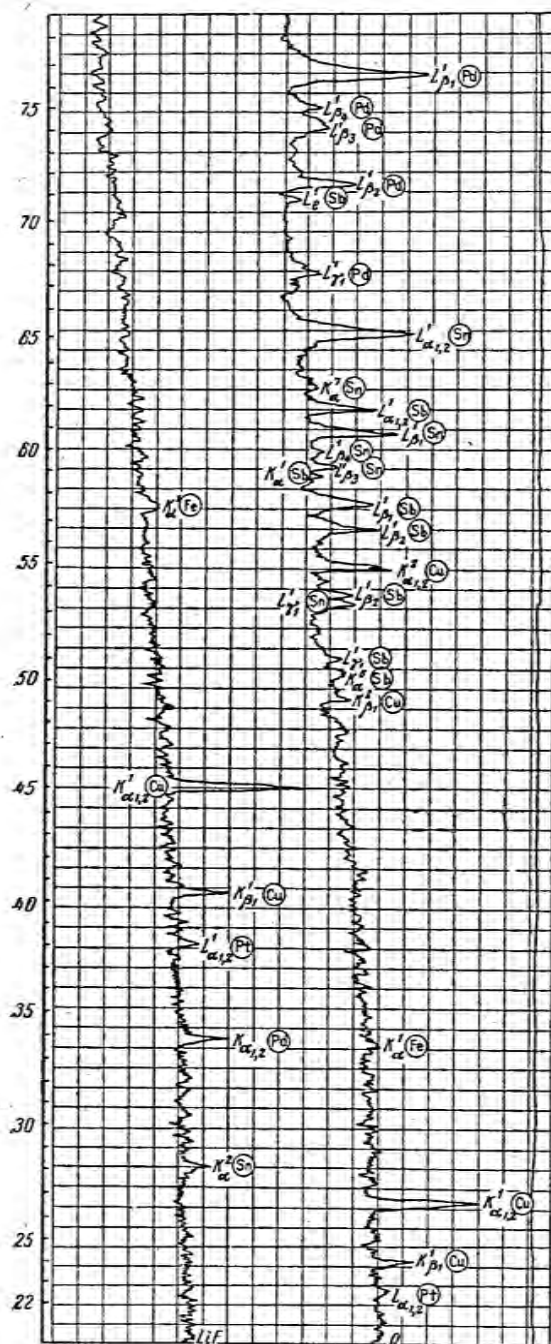


Рис. 31. Спектрограмма $\text{Pd}_6\text{Cu}_2(\text{Sn}, \text{Sb})$

характеризуется кубической сингонией и, вероятно, как и синтетический PtSb_2 ($a_0=6,44 \text{ \AA}$), имеет структуру пирита. В отраженном свете геверсит светло-серый. Отражательная способность ниже, чем у самородной платины. Изотропен. Твердость близка к твердости самородной платины, но несколько выше. Температура плавления геверсита 1226° .

Pt(Sb, Bi) установлен Штумпфлем (Stumpfl, 1961) в Дрейкопфе. Химический состав, изученный на микрозонде, следующий, %: Pt — 50,5; Sb — 26,4; Bi — 15,3.

Отражательная способность ниже, чем у самородной платины, но выше, чем у геверсита. Минерал имеет отчетливый розовый оттенок. Двуотражение хорошо наблюдается в воздухе, причем цвет меняется от розоватого до светло-коричневого.

В скрещенных николях сильно анизотропен с розовым цветным эффектом. Твердость несколько ниже, чем у самородной платины. Образует очень мелкие зерна, часто ошибочно принимался за стабиопалладинит.

Pd(Sb, Bi) обнаружен Штумпфлем (Stumpfl, 1961). Химический состав (в %) следующий: Pd — 43,6; Sb — 25,2; Bi — 31,2.

Под микроскопом светло-желтого цвета с высокой отражательной способностью. Двуотражение отсутствует. Анизотропный с цветным эффектом в золотисто-желтых тонах. Твердость отчетливо ниже, чем у Pt(Sb, Bi). Встречается только в сростании с другими платиновыми минералами. Возможно, является палладиевым аналогом Pt(Sb, Bi).

Фрудит **PdBi₂** по данным химических анализов Майченера, отношение Pd : Bi близко к 1 : 3 (Hawley, Berry, 1958).

Рентгенограмма отвечает таковой искусственного **PdBi₂**. Сингония моноклинная, $a_0=5,71$, $b_0=4,29$, $c_0=6,37 \text{ \AA}$; $a_0:b_0:c_0=1,331:1,485$; $z=2$. Спайность по (001) весьма совершенная, по (100) менее совершенная. Твердость 2,5, уд. вес 12,5—12,6 (вычисленный 11,41).

Диагностические свойства под микроскопом изучены слабо. Известно только то, что в отраженном свете он серо-белый, быстро тускнеет, сильно анизотропный.

В полированных шлифах фрудит от HNO_3 (1 : 1) слегка вскипает и бурет, от FeCl_3 быстро чернеет; KCN вызывает медленное потемнение; HCl (1 : 1), KOH и HgCl_2 не действуют.

Установлен в небольшом количестве, наряду с майченеритом, в концентратах мышьяково-свинцово-медных руд рудника Фруд в Сэдбери (Канада), недостаточно изучен и требует подтверждения.

PdBi₃. Установлен авторами в шлифах из руд Мончегорского месторождения (Юшко-Захарова и др., 1966).

Исследование химического состава этого минерала, произведенное на рентгеновском электронном микроанализаторе JXA-3A, показало, что он является висмутидом палладия. Спектрограмма, характеризующая качественный состав минерала, приведена на

рис. 32. Оптимальный количественный состав, установленный на этом же приборе (Bi—86%, Pb—15%), отвечает формуле PdBi_3 .

В 1940 г. Майченер в концентратах мышьяково-свинцово-медных богатых руд медно-никелевого месторождения Фруд (Сёд-бери) обнаружил и кратко охарактеризовал новый минерал, ассоциация которого была сходна с нашей, а химическое исследование показало, что состав его, как и для обнаруженного нами минерала, отвечает формуле PdBi_3 . Эти данные приводятся нами по Хоули и Берри (Howley, Berry, 1958). В 1942 г. Бур и Пикок (Burr, Peacock, 1942), изучая систему Pd—Bi, получили гомогенное соединение PdBi_2 , рентгенометрическое изучение которого позволило им посчитать его идентичным с PdBi_3 Майченера. Позднее Хоули и Берри (Howley, Berry, 1958) вновь встретили минерал Майченера и назвали его фрудитом (по месту первой находки). Произведенное ими рентгенографическое изучение этого минерала и сравнение полученных данных с результатами исследований Бур и Пикок позволило установить его тождественность с PdBi_2 . На основании этого состав минерала Майченера был поставлен ими под сомнение и во всех справочниках он теперь фигурирует с формулой PdBi_2 (Рамдор, 1962; «Минералы», 1960, Wright, Fleischer, 1965).

Минерал, обнаруженный впервые Майченером, микроскопически в литературе не описан. Макроскопически он имел серый цвет (черта черная), металлический блеск (быстро тускнеет), ясную спайность, неровный излом; был хрупким, имел твердость 2,5 и уд. вес 12,6—12,5. Фрудит Хоули и Берри также обладал серым цветом, совершенной спайностью по (100) и менее совершенной по (001), был мягким и хрупким. В шлифах и отраженном свете светло-серый, анизотропный, окраска меняется от светло- до темно-серой.

Действие стандартных реактивов на минерал Майченера и на сплав PdBi_2 довольно близкое, имеющимся же различиям Хоули и Берри не придают существенного значения, связывая их с возможной разницей в составе природного и искусственного висмутидов палладия. Вместе с тем возможность существования и других природных висмутидов палладия, на что указывают и эти авторы, ставит под сомнение возможность идентификации минерала Майченера и Хоули—Берри, тем более, что точная характеристика физических свойств и для того и для другого минерала отсутствует.

Чрезвычайно мелкие размеры выделений обнаруженного нами минерала не позволили произвести его полного рентгеноструктурного изучения. Рентгенограмма микропробы (Лебедева, Мейтун, Александрова, 1965) получилась неясной. Наиболее интенсивные линии: 3,41; 3,10; 2,53; 2,12. Из них только две последние соответствуют фрудиту Майченера (2,50 и 2,13 соответственно), линии 3,10 и 3,41 у последнего отсутствуют. Анализ Р. Александровой. Условия съемки: Cu — катод, Ni — фильтр, $2\theta = 57,3$ мм.)

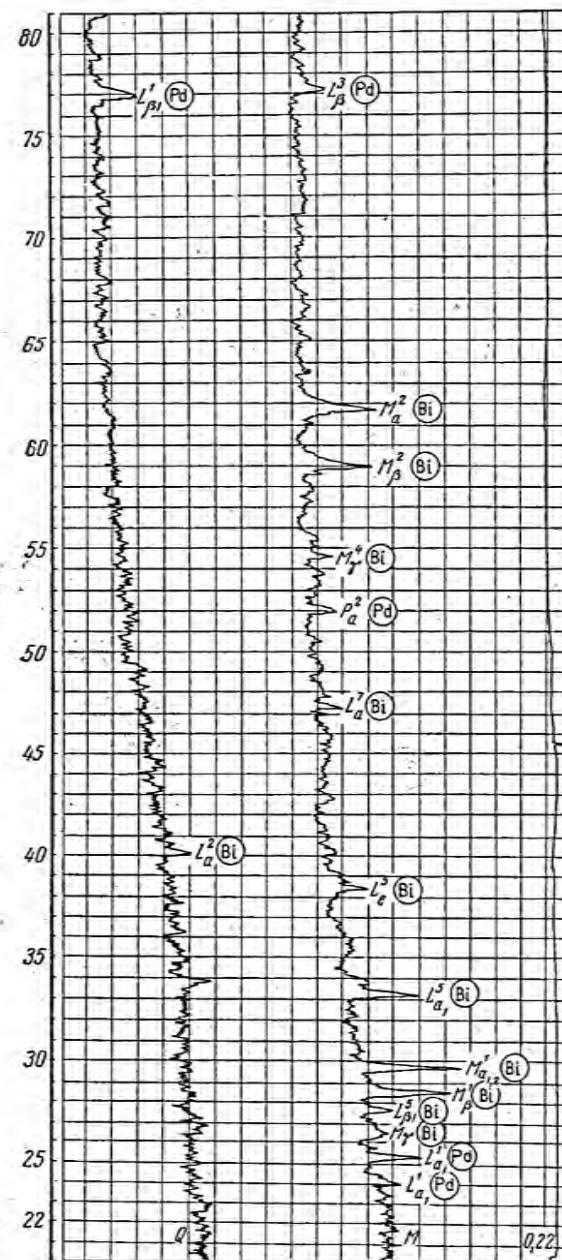


Рис. 32. Спектрограмма висмутида палладия

Выделения изученного нами висмута палладия не превышают 0,1 мм, а иногда составляют всего 0,01 и 0,001 мм. Часто он встречается в тесном сростании с майченеритом, нигглиитом, гесситом и другими теллуридами (рис. 33). В отраженном свете минерал белый, обладает слегка кремоватым оттенком. Отражательная способность его измерена на ФМЭ-1.

λ	433	469	482	518	559	589	624	668	691
R	31,6	46,3	46,9	46,9	50,1	51,1	51,9	52,9	53,4

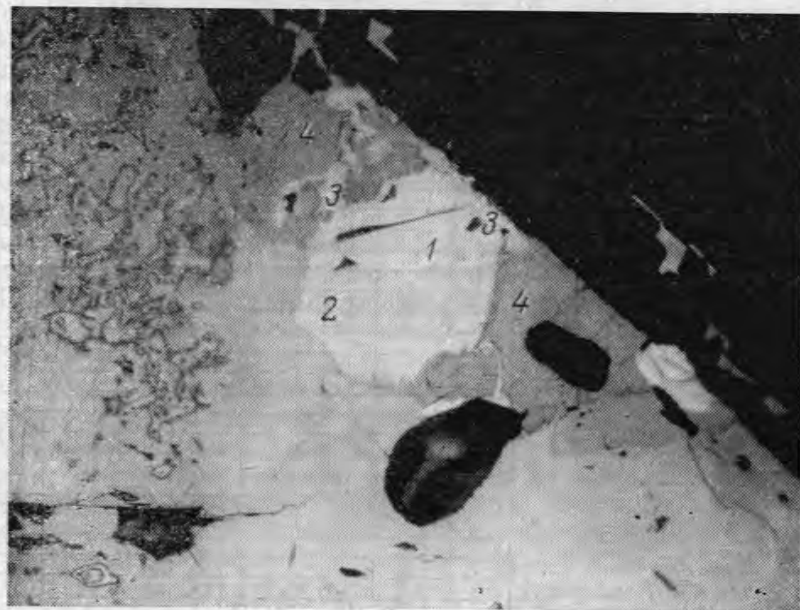


Рис. 33. Висмутид палладия (1) с майченеритом (2), нигглиитом (3) и гесситом (4) на контакте халькопирита (светлое) и нерудного минерала (черное) Мончегорск. Ув. 500

Характер полученной кривой (рис. 34) говорит об общем постепенном повышении отражательной способности от фиолетовой к красной части спектра.

Кроме того, он соответствует кремовому оттенку минерала. Двухотражение его довольно слабое, поэтому двух кривых отражательной способности получить не удалось. Анизотропия отчетливая. Микротвердость вдавливания висмута палладия, измеренная на ПМТ-3, находится в пределах 105—125 кг/мм², $p=7$ Г.

$\text{Pd}_3\text{Pb}_3\text{Bi}$ обнаружен авторами в ассоциации с минералом Pd_4Pb_3 и другими интерметаллическими соединениями палладия (Юшко-Захарова и др., 1967). Рентгеноспектральным анализом на

ЖХА-3А в нем установлены палладий, свинец и висмут (рис. 35). Количественное изучение состава дало, %: Pd—27; Pb—55; Bi—19.

Минерал имеет серо-белый цвет и следующую отражательную способность, измеренную на ФМЭ-1, %:

λ	433	469	482	518	559	589	624	668	691
R	49,1	52,6	53,2	53,9	56,6	57,6	58,7	59,6	59,8

Характер кривой дисперсии отражательной способности свидетельствует о наличии розоватого оттенка (см. рис. 7). Минерал изотропен. Твердость измеряется микровдавливанием $H=47$ —68 кг/мм² ($p=10$ Г).

$\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb})$ установлен Кабри и Трейл (Cabri, Traill, 1967) при помощи микрозондирования в шлифе из музейного образца норильских медно-никелевых руд. Состав, %: Pd—33,1; Bi—36,4; Pb—29; сумма—98,5. В шлифе белый, в иммерсии по сравнению с Pd_3Pb сероватый. Умеренно анизотропен, с цветным эффектом от серого до бледно-коричневого тонов (в масле). Двухотложение отсутствует. Значение твердости лежит между 201 кг/мм² (кубанит) и 280 кг/мм² (Pd_3Pb). Рентгеноструктурно не изучен из-за чрезвычайно малого размера включений.

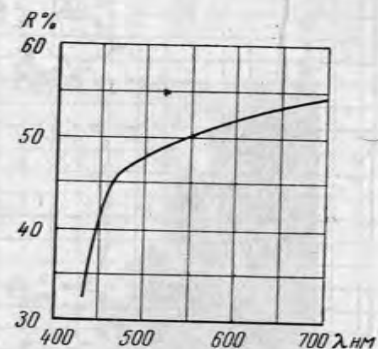


Рис. 34. Отражательная способность висмута палладия

PdBiTe_2 обнаружен авторами с помощью микрозонда в Мончегорском месторождении в глубинных медных рудах в ассоциации с гесситом и имгрэитом (рис. 36). Состав (%): Bi—40—43; среднее—42; Te—36—40; среднее 38; Pd—17—19; среднее 18; Ni—1—2; среднее 1,5. Этому составу отвечает приблизительная формула PdBiTe_2 . Спектрограмма приведена на рис. 37.

В отраженном свете белый, отражательная способность, измеренная А. Д. Ракчеевым, $R=54,5$; показатель преломления $N=2,46$, показатель пропускания луча $\kappa=1,27$. Измерения отражательной способности, проведенные на ФМЭ-1, следующие, %:

λ	443	465	498	523	551	586	628	658	681
R	64,0	57,4	53,4	53,5	53,6	53,7	53,8	53,8	53,4

Минерал изотропный. Твердость, измеренная микрометодом, равна $H=268$ —278 кг/мм², $H_{cp}=260$ кг/мм², $p=20$ Г.

Котульскит $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})$ впервые обнаружен и исследован А. Д. Генкиным (1963) в шлифах из руд Мончегорского месторождения.

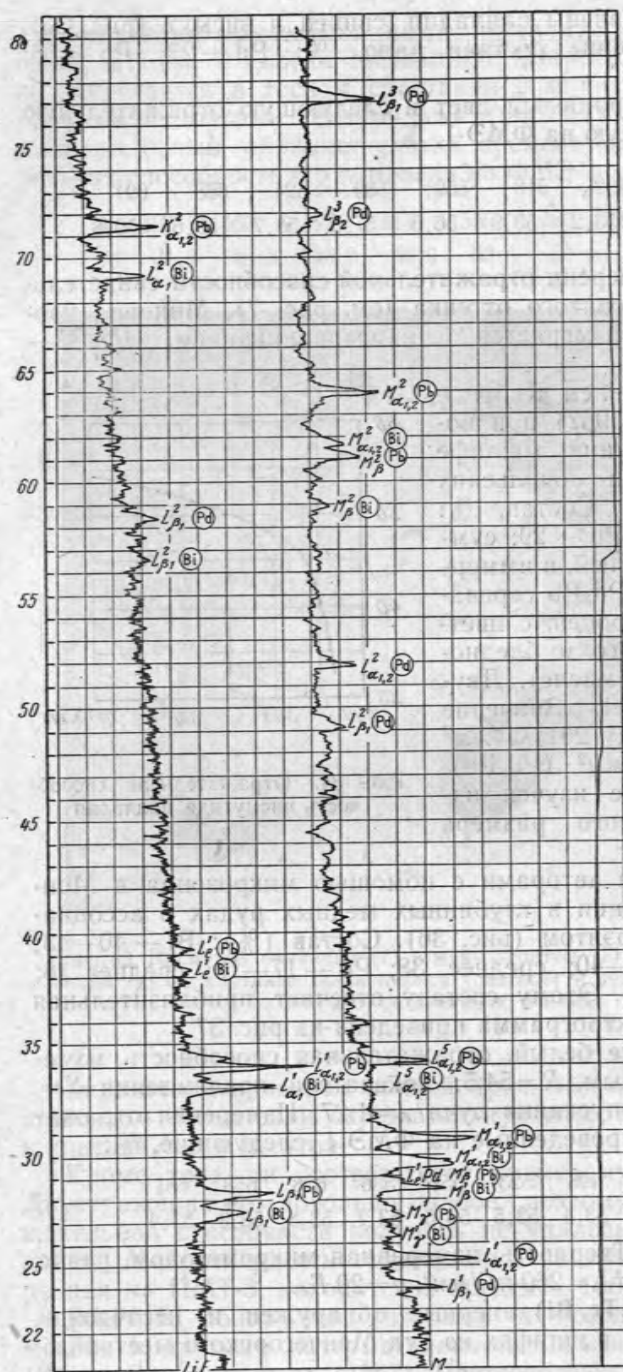


Рис. 35. Спектрограмма $\text{Pd}_3\text{Pb}_3\text{Bi}$

Состав котульскита изучался А. Д. Генкиным (1963) с помощью микроспектрального анализа (№ 1), а также Кингстоном (Kingston, 1966) микрорентгеноспектрально (№ 2) и (№ 3).

Минерал имеет следующий химический состав (табл. 33). Это дает формулу $\text{Pd}(\text{Te}_x\text{Bi}_y)_{1-2}$.

Таблица 33

Химический состав котульскита, %

Номер пробы	Pt	Pd	Bi	Te
1	—	31,1	24,9	44,0
2	1,1	38,8	20,1	36,1
3	—	45,9	17,2	38,0

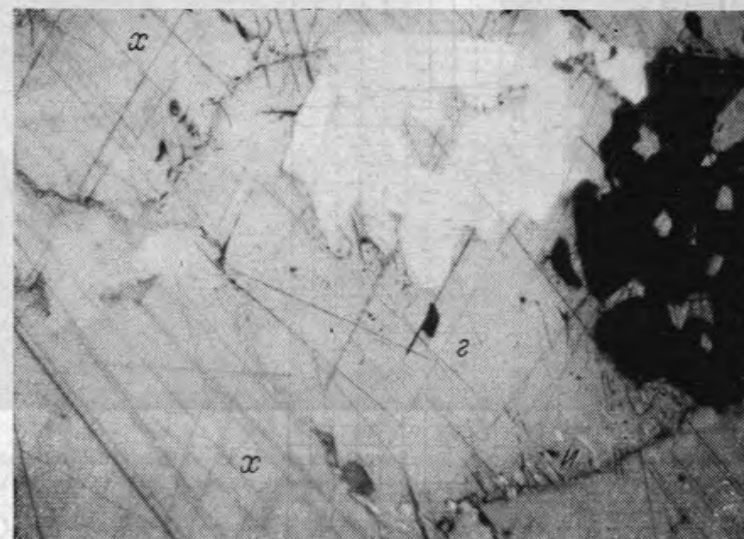


Рис. 36. Включения PdBiTe_2 (белое) с гесситом (г) и имгрэитом (и) в халькопирите (х). Мончегорск. Ув. 500

В бинарной системе Pd—Te между соединениями Pd Te и Pd Te_2 существуют непрерывные твердые растворы (Медведева, 1961). А. Д. Генкин считает, что наличие их вероятно и для системы Pd—Te—Bi.

По А. Д. Генкину, котульскит относится к гексагональной сингонии $a_0=4,19\pm0,01$; $c_0=5,67\pm0,01$, по Кингстону близок к котульскиту Генкина и к PdTe синтетическому: $a_0=4,145\pm0,005$; $c_0=5,67\pm0,01$.

Котульскит образует мелкие зерна в халькопирите, а также часто встречается в сростании с мончеитом и майченеритом.

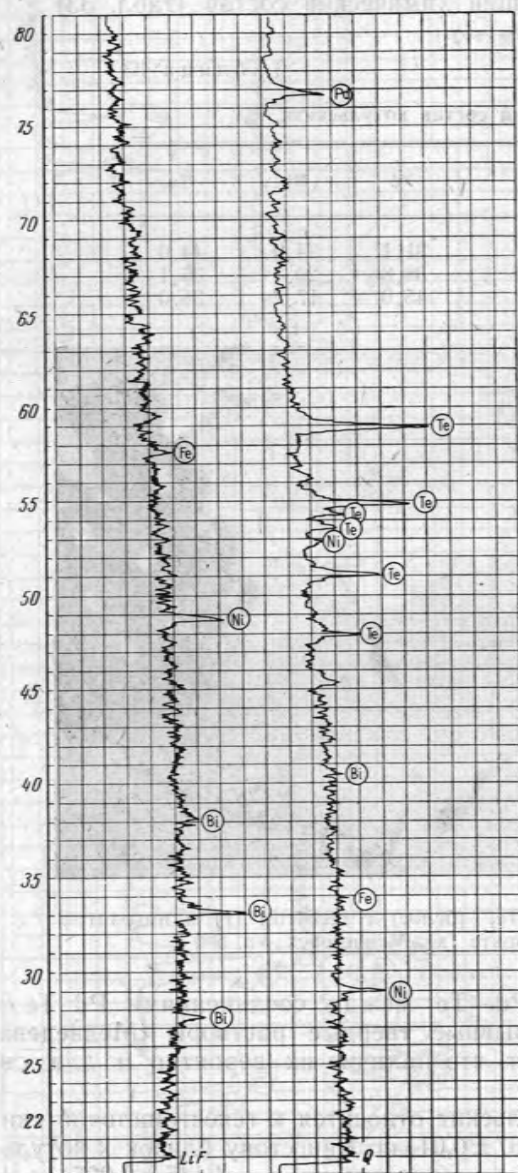


Рис. 37. Спектрограмма PdBiTe_2

Наблюдался только микроскопически (рис. 38). По А. Д. Генкину, из синтетических соединений в системе $\text{Pd}-\text{Te}$ более всего сходен с PdTe . Характеризуется кремовым цветом и отражательной способностью выше монченита (66%). Сильно анизотропный с цветным эффектом от коричневого до серовато-голубого тонов. Относительный рельеф котульскита ниже, чем у халькопирита и монченита, но близок к майченериту.



Рис. 38. Котульскит (белое) с монченитом (светло-серое) в халькопирите с включениями пентландита (п). Мончегорск. Ув. 500

Образцы из Рустенбурга, изученные Кингстоном, имели близкие физические свойства и характеризовались четким двуотражением (на воздухе от светло-кремового до серовато-кремового; в масле — более желтый оттенок). Отражательная способность для двух образцов следующая, %:

	470		546		589		650	
	Rp ¹	Rg ¹	Rp ¹	Rg ¹	Rp ¹	Rg ¹	Rp ¹	Rg ¹
1.	55,1	57,3	60,9	64,4	63,3	65,6	65,2	67,9
2.	53,0	53,4	58,7	61,1	61,7	63,2	64,1	66,2

Твердость микровдавливания при навеске 15 г составляет $H_{ep} = 236 \text{ кг/мм}^2$ (среднее из двух зерен).

Из реактивов диагностического травления затравливается лишь HNO_3 с почернением и после длительного травления слабо.

травится FeCl_3 . От действия HCl , KCN и KOH — отрицательные эффекты.

Межплоскостные расстояния котульскита: 3,05(10); 2,24(9); 2,09(9); 1,53(7); 1,33(7); 1,24(8); 1,21(7); 1,17(8).

Майченерит $(\text{Pt}, \text{Pd})_x(\text{Bi}, \text{Te})_y$ установлен Майченером в медно-никелевых рудах Седбери. Первоначально химический состав майченерита определялся формулой PdBi_2 (Hawley, Berry, 1958). В 1963 г. А. Д. Генкин произвел детальное исследование микровключений майченерита из Мончегорска. Он установил микроспектральным анализом, что его состав является более сложным (табл. 34 анализы 1 и 2).

Таблица 34

Химический анализ майченерита, %

Номер пробы	Pd	Bi	Pt	Te
1	11,7	42,3	8	37,6
2	16,9	45,0	9,3	28,8
3	12	50,0	10	30

Последний из трех анализов характеризует состав майченерита, изученного авторами на JXA-3A. Спектрограмма майченерита приведена на рис. 39. Формула, рассчитанная А. Д. Генкиным (1963) по второму анализу, следующая: $\text{Pd}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}\text{BiTe}$. Наш анализ дает $\text{PtPd}_2(\text{Bi}, \text{Te})_4$.

Рентгеновское изучение минерала и искусственного сплава показало, что он имеет кубическую структуру, близкую к пириту со статистическим расположением атомов и с $a_0 = 6,654 \text{ \AA}$ (для синтетического $a_0 = 6,640$); плотность майченерита $10,4 \text{ г/см}^3$ (Генкин и др., 1963).

В шлифах цвет майченерита белый, по сравнению с PdBi_3 слегка розоватый. Отражательная способность 56%. Изотропен. Относительный рельеф ниже, чем у халькопирита, но выше, чем у PdBi_3 . Твердость по микровдавливанию $H = 208 - 239 \text{ кг/мм}^2$; $H_{\text{ср.1}} = 213 \text{ кг/мм}^2$; $H_{\text{ср.2}} = 234 \text{ кг/мм}^2$ ($p = 15 \text{ Г}$).

Межплоскостные расстояния майченерита: 2,94(10); 2,11(8); 2,02(7); 1,28(7) (Генкин и др., 1963).

Мончеит $(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$. Результаты количественного микроспектрального анализа показали, что колебания в составе главных компонентов укладываются в формулу $\text{Pt}_{0,5-0,7}\text{Pd}_{0,2-0,4}\text{Bi}_{0,2-0,7}\text{Te}_{1,3-1,8}$.

Произведенный на микрозонде анализ мончеита соответствует формуле $(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$ и отражен в табл. 35.

В результате рентгеноструктурного исследования мончегорского мончеита было установлено, что он относится к гексагональной сингонии с размерами элементарной ячейки: $a_0 = 4,049 \text{ \AA}$, $c_0 =$

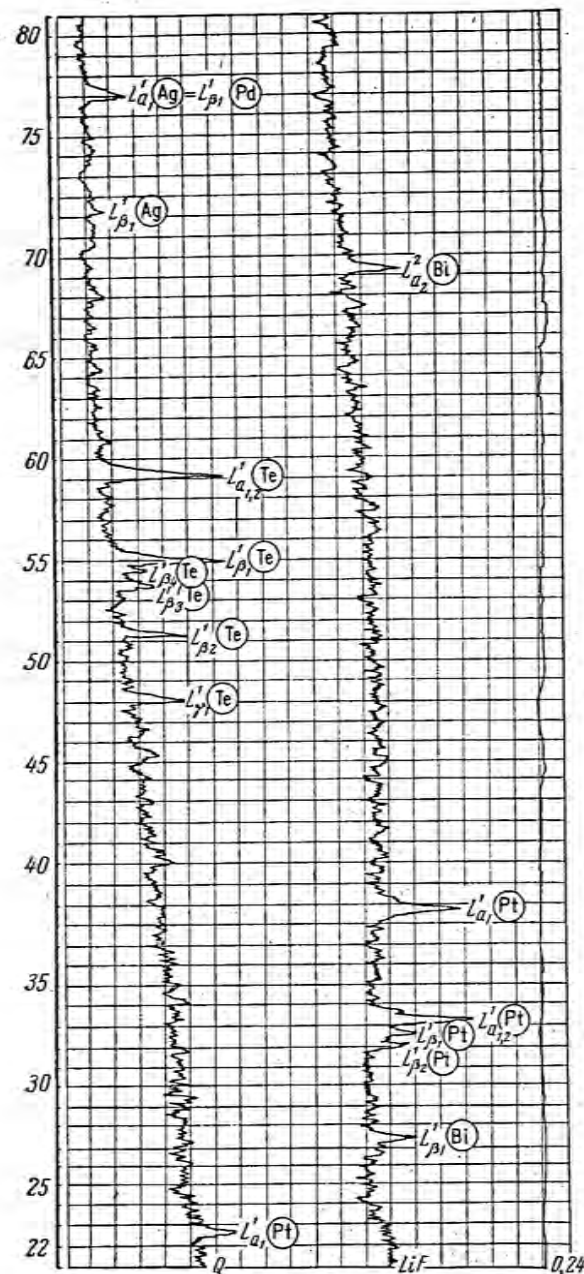


Рис. 39. Спектрограмма майченерита

Таблица 35

Состав монченита, %

Местоположение	Pt	Pd	Bi	Te	Fe, Cu, Ni	Источник
Рустенбург	18,6	9,3	10,2	40,3	7,0	Определения микро- рентгеноспектральные (Kingston, 1966)
То же	28,4	3,7	7,5	40,7	8,0	
»	37,0	—	17,0	35,1	3,0	
»	42,0	—	17,0	35,0	3,0	
»	38,4	—	16,2	45,8	—	Определения микро- спектральные (Генкин, 1963)
Мончегорск	22,3	7,0	31,7	39,0	—	
То же	27,4	9,2	29,9	33,5	—	
»	25,9	6,9	12,9	54,3	—	
»	30,8	4,6	9,2	55,2	—	

$=5,288 \text{ \AA}$, $c : a = 1,281$. Рентгенограмма монченита из Рустенбурга очень сходна, причем этот монченит имел несколько большие параметры: $a_0 = 4,062 \pm 0,002$; $c_0 = 5,346 \pm 0,003 \text{ \AA}$ (Kingston, 1966).

Монченит встречается в виде мельчайших зерен среди халькопирита, реже пирротина или виоларита. Размер зерен составляет сотые доли, а иногда 0,2 мм. Нередко образует зерна с правильными ограничениями, причем в них наблюдается спайность по (0001). Очень часто монченит находится в сростании с майченеритом и котульскитом.

Минерал белого цвета. Отражательная способность достигает 60% (светофильтр оранжевый). По сравнению с ферроплатиной — более серый и менее кремовый.

Отражательная способность монченита из Рустенбурга $R_{\text{рмх}}$ и $R_{\text{гмакс}}$ для образцов (№ 2 и 5) следующая, %:

λ	470		546		589		650	
	R_{P}^1	R_{G}^1	R_{P}^1	R_{G}^1	R_{P}^1	R_{G}^1	R_{P}^1	R_{G}^1
2.	53,0	56,8	53,2	58,8	52,9	58,1	52,7	59,6
5.	53,9	56,5	53,7	56,6	53,3	56,1	52,7	54,9

Двуотражение заметно в воздухе: в положении минимальной отражательной способности приближается по яркости к майченериту ($R = 56\%$). Сильно анизотропный. Цветной эффект от светло-желто-коричневого до темно-коричневого. В сечениях, близких 001, анизотропия слабая.

Относительный рельеф монченита несколько ниже, чем у халькопирита, но выше, чем у котульскита и майченерита. Монченит не травится ни стандартными реактивами диагностического травления, ни царской водкой.

Межплоскостные расстояния монченита: 5,32(6); 2,93(10); 2,11(8); 2,02(7); 1,664(6); 1,462(7); 1,282(7).

Меренскит (Pd, Pt) (Te, Bi)₂ установлен Кингстоном в шлифах из медно-никелевых руд Рифа Меренского (Kingston, 1966). Встречен в виде мелких зерен в ассоциации с котульскитом

и другими висмутотеллуридами палладия. Изучение двух зерен, произведенное на микрозонде, дало следующий состав, %:

	Pt	Pd	Bi	Te
1	1,8	23,1	14,2	50,8
2	—	33,2	15(1)	56,3

Наиболее вероятная формула (Pd, Pt) (Te, Bi)₂.

Рентгенографически сходен с синтетическим PdTe₂ и монченитом, $a_0 = 3,978 \pm 0,001$, $c = 5,125 \pm 0,002$. Вероятно, является конечным палладиевым членом возможного ряда твердых растворов монченит—меренскит. Другие, сходные с меренскитом и находящиеся в тесной ассоциации с ним и котульскитом, фазы при изучении на микрозонде дали состав Pd(Te, Bi)₅. Возможно, что они представляют собой твердый раствор PdTe или Pd(Te, Bi) котульскита с меренскитом. Под микроскопом меренскит по окраске сходен с монченитом, но имеет более кремовый оттенок. По сравнению с котульскитом — несколько светлее. Отражательная способность двух образцов следующая, %.

λ	470		546		589		650	
1.	61,8	62,2	64,3	65,2	65,7	67,0	65,9	67,4
2.	60,9	61,4	63,2	64,4	64,4	66,0	64,3	66,6

Обладает весьма сильной анизотропией с цветным эффектом от темно-коричневого до светло-зеленовато-серого тонов. Двуотражение заметно даже на воздухе (от белого до серовато-белого); в масле цвет меняется от белого с легким кремоватым оттенком до светло-серо-белого. По относительному рельефу меренскит близок к котульскиту, но немного выше.

Межплоскостные расстояния: 2,92(10); 2,10(6).

(Pd, Hg)_x(Te, Bi)_y несколько зерен (2—5 μ) этого минерала установлено Кингстоном в ассоциации с меренскитом в шлифах из медно-никелевых руд Рифа Меренского (Kingston, 1966). Состав одного зерна изучен при помощи микрозонда полуколичественно (в %): Pd — 27,8; Bi — 1,6; Te — 38,5; Hg — 12,0.

Отношение (Pd, Hg) : (Te, Bi) близко 1 : 1. В шлифах на воздухе бело-серый, в иммерсии слегка темнее с коричневатым оттенком. Отражательная способность следующая, %:

λ	470	546	589	650
R	48,8	53,3	55,6	53,9

Минерал, по-видимому, изотропен. Остальные свойства не изучены.

МИНЕРАЛЫ-НОСИТЕЛИ НЕЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ПРИМЕСИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Обнаруженное в последнее время в рудах большое количество природных соединений платиновых металлов не опровергает вывода о значительной роли рассеянной формы нахождения в природе

Пределы содержания элементов платиновой группы в некоторых породо- и рудообразующих минералах
(по литературным данным)

Минералы	Местонахождение	Содержание, г/т					
		Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
<i>Силикаты</i>							
Ортоклаз	Гарц (ФРГ)	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,03
Оливин	Фихтельгебирге, (ФРГ)	0,01	0,05	То же	То же	0,05	0,08
Дюпелит	Центральные Альпы	Не обн.	Не обн.	»	»	0,02	0,01
Серпентин	Урал (СССР), Норвегия	То же	То же	»	»	0,08	0,05—0,1
Циркон	Цейлон, Норвегия	»	»	»	»	—	0,04—0,1
Гадолит	Норвегия	»	»	Не обн.	Не обн.	0,9	2—5
Малакон	Малагаскар	»	Не обн.	—0,1	То же	Не обн.	0,03
Ортит	Крагере (Норвегия)	—	То же	Не обн.	»	То же	0,1
Таленит	То же	—	»	»	»	»	0,6
Тортвейтит	»	Не обн.	Не обн.	0,5	0,8	3	4
<i>Соли различных кислот</i>							
Анатит	Цинвальд (ГДР)	То же	То же	—	—	—	0,01—0,4
Колумбит	Сен-Готар (Италия)	»	»	0,04	Не обн.	Не обн.	1,0—3,0
Ильменит	Арендаль (Норвегия), Моос (Малагаскар)	0,01	Не обн.	Не обн.	0,1	Не обн.	0,01
Монацит	Гладстон (США)	0,004	То же	»	Не обн.	»	0,02
Самарскит	Малагаскар	Не обн.	То же	—	—	—	0,06
Таиталит	Моос (Малагаскар)	То же	»	—	—	Не обн.	0,03—0,1
Вольфрамит	Финляндия, Южная Африка	»	»	—	—	—	0,01
Нитрогентацит	Цинвальд (ГДР)	»	»	—	—	—	0,01
	Норвегия	—	—	—	—	—	—

Оксиды

Хромит	Штейермарк (ГДР)	0,02—0,05	0,02—0,03	0,1	0,1	0,1—0,2	0,8—11,2
Магнетит	Кируна (Швеция)	—	Не обн.	—	—	—	0,04
Пиломелан	Гарц (ФРГ)	То же	То же	0,5	0,4	2,0	2,0
Пирролизит	Богемия (Австрия)	0,05	»	0,1	0,3	4,0	10,0
Касситерит	Цинвальд (ГДР)	0,01	»	0,01	0,05	0,4	0,5
Рутил	Штейермарк (ГДР)	0,01	»	—	—	Не обн.	0,01
Торнанит	Цейлон	Не обн.	»	—	—	—	0,1
Урановая смола	Иохимов (ЧССР)	То же	»	—	—	—	0,2
Касситерит	Англия, ГДР, Африка	0,2	—	—	—	—	0,2—0,5

Сульфиды, селениды, теллуриды

Арсенопирит	Скуттеруд (Норвегия)	—	—	—	—	—	0,4
Леллингит	Силезия (ГДР)	—	—	—	—	—	0,2
Герсдорфит	Швеция	—	—	—	—	0,3	0,1—5,0
Никелин	Клеттенберг (Норвегия)	—	—	—	—	—	0,2—0,5
Ульманит	Мюзен	—	—	—	—	—	0,3
Энаргит	Бьют-Монтана (США)	Не обн.	—	—	—	—	0,2
Тетраэдрит (заидригит)	Тироль (Австрия)	—	—	—	—	—	—
Фрейбергит	Корнуэлл (Англия)	—	Не обн.	—	—	5,0	2,0
Франкит	Боливия	—	—	—	—	—	0,4
Сафлорит	Гессен (ФРГ)	—	—	—	—	—	0,1
Германит	Тзумеб (Африка)	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,2	0,2
Агитмонит	Тюрингия (ФРГ)	0,04	То же	—	—	—	0,1
Кобальтин	Тюнаберг, Скуттеруд (Норвегия)	—	—	—	—	0,1—0,5	0,1—2,0
Халькозин	Бьют-Монтана (США)	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,2	1,0
Марказит	Вестфалия (ФРГ)	То же	—	—	—	—	0,1
Пирит (пикелитский)	СССР (Урал, Кавказ), Норвегия	»	—	0,002	—	0,5	0—0,5
Клаусталит	СССР (Норильск)	—	—	8,0	—	9,0	5,0
Умангит	Швеция (Тильсереде)	Не обн.	0,1	Не обн.	5,0	90,0	40,0
Аргентит	Скрикерум (Швеция)	—	—	—	0,6	5,0	10,0
Алтангит	Фрейберг (ГДР)	—	—	2,0	1,0	9,0	4,0
Гессит	Риддер (СССР)	Не обн.	0,05	2,0	2,0	30,0	10,0
	То же	То же	Не обн.	12,0	15,0	60,0	50,0

Минералы	Местонахождение	Содержание, г/т					
		Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Висмутин	Норвегия	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,4
Сфалерит	Силезия (ГДР)	—	—	0,002	—	0,02—0,2	0—1,5
	Урал, Кавказ (СССР)						
Халькопирит	Сибирь-Кавказ (СССР)	Не обн.	Не обн.	—	—	0,2—30,4	0,1—5,0
Галенит	Африка, Урал, Кавказ (СССР)	—	—	0,05	—	0,04	0,8—0,5
Пирротин	Урал, Норильск (СССР), Норвегия	Не обн. 0,01	0—0,3	Не обн. 0,02	0,2—0,5	2,0—22,0	1,0—3,0
Пентландит	СССР, Норвегия	Не обн.	0,1	Не обн.	0,6	4,0—149,0	2,5—10,0
Борнит	Норильск (СССР)	—	—	—	—	33,0	10,0
Молибденит	США, Япония и др.	Не обн.	Не обн.	Не обн. 0,2	Не обн. 0,05	Не обн.	0,02—1,0
Самородные металлы, арсениды							
Медь	Норвегия	—	—	—	—	—	0,3
Серебро	Консберг (Норвегия)	—	—	—	—	10,0	40,0
Висмут	Шнеберг (ГДР)	—	—	—	—	—	0,8
Золото	Урал Сибирь (СССР)	Не обн.	4,0	60,0	30,0	10,0—1000,0	600,0
Никелин	Мансфельд (ГДР)	—	—	—	—	3,0	1,0
Прустит	Андреасберг (ГДР)	—	—	—	0,2	3,0	20,0
Домейкит	Мексика	Не обн.	—	0,8	—	—	5,0

этих элементов. Это положение было обосновано работами В. И. Вернадского и подтверждено экспериментальными исследованиями И. и В. Ноддаков (1936) и О. Е. Звягинцева (1946). Данные химических определений платиновых металлов, полученные этими исследователями, отражены в табл. 36. Кроме того, в ней учтены анализы В. Гольдшмидта (1933) и М. Н. Годлевского (1958, 1959). Из этих данных видно, что наиболее высокими содержаниями всех элементов платиновой группы характеризуются сульфиды, арсениды, теллуриды, селениды и некоторые самородные металлы. По этим данным, из наиболее широко распространенных минералов, в которых заключено основное количество примесной формы платиновых металлов, являются оливин, хромит, серпентин, халькопирит, пирротин, пентландит, галенит, пирит и некоторые другие сульфидные минералы.

Новые данные по распределению суммы платиновых металлов в породообразующих и акцессорных минералах ультраосновных пород получены недавно Л. В. Разиным, В. П. Хвостовой, В. А. Новиковым (1965, 1966). Этими исследователями установлено, что количество платиновых металлов, заключенных в виде примеси, в породообразующих минералах Инаглинского массива ультраосновных и щелочных пород нередко преобладает над минеральной формой их нахождения. Отношение этих двух форм для этого массива дунитовых пород менялось от 2:3 до 5,5:2. Как показало изучение соотношения собственно-минеральной и изоморфной форм нахождения платиновых металлов для уральских дунитов (Косвинский камень, гора Соловьева), в них оно изменяется в еще более широких пределах: от 1:1 до 10:1 и более (Юшко-Захарова и др., 1967).

Самые высокие содержания примеси платиновых металлов, как и в анализах Ноддаков, установлены Л. В. Разиным в хромшпинелидах (10—120 г/т). Из других нерудных минералов повышенные содержания платиновых металлов обнаружены в оливине (0,06—2 г/т). Причем на эти минералы приходится 85—99% неминерально-примесной формы платиновых металлов в изученном Л. В. Разиным массиве дунитов. Интересно, что величина накопления платины в этих минералах зависит от состава и условий их образования. В частности, наибольшее накопление платиноидов среди хромшпинелидов характерно для разностей, обогащенных Cr_2O_3 и V_2O_5 . Между ними и суммой платиновых металлов наблюдается прямая корреляционная связь, тогда как для CaO , Al_2O_3 и ΣPt в хромшпинелидах характерна обратная корреляционная связь. Среди оливинов наиболее высокие содержания суммы платиновых металлов характерны для форстеритов (0,4—2 г/т) с 3—5% фоялитовой составляющей из слабо серпентинизированных дунитов, а наименьшие для хризолитов с 15% фоялитовой составляющей из аподунитовых пироксен-оливиновых пород. При этом строго закономерных зависимостей между накоплением платиновых металлов и химическим составом оливинов не установлено. Намечается лишь

обратная зависимость между платиновыми металлами и окисью магния.

Содержание платиновых металлов в пироксенах, слюдах и магнетите из Инаглинского массива более низкое: во флогопите (с 15% антитовой компоненты) 0,004 г/т, в салите (с 9% железистостью) 0,002 г/т, в магнетите следы (Разин, 1966).

Как показал Л. В. Разин (1965), для фемических силикатов ультраосновных пород Инаглинского массива намечается тенденция к уменьшению содержания примеси платиновых металлов от ранних магматических минералов к поздним, возникшим в условиях сравнительно более низких температур, вероятно, путем замещения (магматического или метасоматического) ранее образованных минералов. Величины же концентрации этих металлов в хромшпинелидах дунитов, наоборот, уменьшаются от поздних, сравнительно низкотемпературных, к ранним, наиболее высокотемпературным.

Нами произведено изучение распределения платины, палладия и родия в некоторых рудных минералах (табл. 37).

Таблица 37

Пределы содержания элементов платиновой группы в некоторых рудных минералах (г/т)

Минерал	Pd	Кол-во анализ.	Pt	Кол-во анализ.	Rh	Кол-во анализ.	Ru	Кол-во анализ.
Пентландит	0,5—2,0	8	Не обн. —0,2	8	Не обн. —0,1	5	Не обн.	5
Халькопирит	(1,0±0,08)* Не обн. —12,0	35	(0,02±0,04) Не обн. —2,2	34	(0,06±0,03) Не обн. —1,0	25	То же	10
Пирротин	(1,0±0,2) Не обн. —5 (0,9±0,8)	13	(0,15±0,02) Не обн. —0,25 (0,05±0,2)	13	(0,05±0,002) Не обн. —1,0 (0,5±0,2)	8	»	8
Арсенопирит	Не обн. —0,09	4	0,008—0,01	4	—	—	—	—
Борнит	0,03	1	0,02	1	0,03	1	—	—
Миллерит	1,2	1	1,0	1	—	—	—	—
Молибденит	Не обн. —0,04	2	0,5—0,8	2	0,04	2	—	—
Гематит	0,5	1	Не обн.	1	Не обн.	1	Не обн.	1
Магнетит	Не обн. —0,5	4	Не обн. —0,12	2	Не обн.	4	То же	4

* В скобках приведены оценки средних содержаний и возможного отклонения от среднего при 95% надежности.

Эти минералы характеризуются значительными колебаниями содержаний платиновых металлов. Особенно значительный разброс

цифр имеет место в разных типах месторождений и несколько менее в пределах одного типа. Самые высокие содержания платины и палладия при отсутствии видимых с иммерсией* их минеральных включений характерны для халькопирита, пентландита и миллерита. Наибольшее количество родия отвечает пирротину, а рутений при чувствительности определения 0,1 г/т не обнаружен ни в одном из изученных минералов.

Специальных экспериментальных исследований по выявлению особенностей изоморфизма металлов платиновой группы в минералах не производилось. Поэтому наши знания в этом отношении ограничиваются только предположениями. О. Е. Звягинцев (1936) полагает, что платина находится в сульфидах в виде сернистых или мышьяковистых соединений, либо в виде самородной платины. Он также пишет, что возможность изоморфной смесимости платины с сульфидами железа, цинка, свинца и меди исключена. Однако такой вывод (по крайней мере для FeS₂) не может считаться окончательным, так как PtAs₂ и PtSb₂ имеют кристаллические структуры типа пирита и, вероятно, могут образовывать с ним твердые растворы. Причем, наиболее близко по параметрам решетки к пириту (a₀=5,405 Å) находится соединение PtAs₂, имеющее a₀=5,957 Å. Опытами же по соосаждению платины из растворов ее солей, проведенными О. Е. Звягинцевым и Э. Л. Писаржевским, установлено, что она лучше всего соосаждается галенитом и хуже пиритом и халькопиритом.

Что касается палладия, то все исследователи утверждают, что при высоких температурах он образует твердые растворы с сульфидами железа и никеля. Кроме того, М. Н. Годлевский считает, что трехвалентный родий и четырехвалентный рутений могут замещать трехвалентное железо в магнетите и входить в решетку оливина. Еще более широкое проявление изоморфизма для платиновых металлов предполагает Л. В. Разин. Он считает, что основная их масса в главных и аксессуарных минералах (оливине, хромшпинелидах, магнетите и др.) содержится в виде изоморфной примеси, а в гидроокислах железа и частично в α-хризотиле в ионно-адсорбированном состоянии.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В МЕТЕОРИТАХ

По данным L. N. Aller (1961), атомная распространенность платиновых металлов на солнце выражается следующими величинами **: Pt—1,6; Ru—0,85; Os—0,8; Rh—0,2; Pd—0,5; Ir—0,5. Эти цифры отличаются от известных для каменных метеоритов. Однако относительная распространенность платиновых металлов в метеоритах и на солнце довольно близка. По данным А. П. Ви-

* При увеличении 1000X.

** Относительно содержания Si, принятого за 1·10⁵ атомов.

ноградова (1962), атомная распространенность платиновых металлов в хондритах выражается следующими величинами, %: Pt — 1,6; Ru — 1,53; Pd — 1,46; Os — 0,41; Ir — 0,39; Rh — 0,28. Видно, что на солнце и в метеоритах по величине атомной распространенности платиновые металлы образуют единый ряд: Pt > Ru > Pd > Rh. Более ранние данные по атомной распространенности платиновых металлов в космосе приведены в табл. 38.

Таблица 38

Атомная распространенность платиновых металлов в космических телах (Sl = 10⁶)

Исследователь	Pt	Pd	Os	Ir	Rh	Ru
Brown, 1949	8,7	3,2	3,5	1,4	3,5	9,3
Suess, Urey, 1956	1,6	0,7	1,0	0,8	0,2	1,5
Cameron, 1959	1,3	0,7	0,6	0,5	0,15	0,9

Если исключить цифры (Brown, 1949), подсчитанные на основе старых пересмотренных теорий нуклеогенезиса, то все данные указывают на уменьшение количества платиновых металлов, содержащихся в космосе, соответственно следующему ряду: Pt > Ru > Pd > Os > Ir > Rh.

Количество данных по содержанию платиновых металлов в метеоритах достаточно велико (табл. 39) и особенности их распределения в этих космических образованиях в настоящее время изучены наиболее полно. Наибольшее количество определений платины, палладия и иридия известно для железных метеоритов, а наименьшее число данных по палладию, осмию и родию имеется для хондритов. Новые определения платиновых металлов, выполненные наиболее чувствительными и точными методами, указывают на преимущественную концентрацию всех элементов в железных метеоритах по сравнению с хондритами. Особенно существенное обогащение первых относительно вторых по этим данным имеет место для платины и родия.

Значительное количество определений платиновых металлов в метеоритах позволяет вывести для них наиболее вероятные оценки средних содержаний. Эти величины, приведенные в табл. 40 и 41, получены нами в результате статистической обработки всех имеющихся надежных материалов (см. табл. 39). Здесь и в дальнейшем подсчеты производились по единой методике (Родионов, Иванов, 1967).

Оценки средних содержаний в пределах отдельных выборок анализов вычислялись как среднеарифметические. Оценки дисперсий для среднеарифметических оценок вычислялись методом размахов по формуле:

$$S = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{d_n},$$

где S — оценка дисперсии;

Таблица 39

Содержание платиновых металлов в метеоритах, г/т

Исследователь	Хондриты	Железные метеориты
	Платина	
Hagen, 1954	0,2—5,6 $\left(\frac{3,4}{20}\right)^*$	—
Goldschmidt, 1958	—	20,0
Krinov, 1960	—	4,6
Hamaguchi et. al., 1961	1,0 $\left(\frac{1,0}{2}\right)$	9,9—30 $\left(\frac{16,6}{3}\right)$
Nichiporuk et. al., 1962	Металлическая фаза $\left(\frac{8,5}{5}\right)$	0,5—29 $\left(\frac{11,0}{24}\right)$
Sen Gupta et. al., 1963	—	1,86—11,4 $\left(\frac{7,5}{7}\right)$
Baedecker et. al., 1965	1,3—1,6 $\left(\frac{1,5}{4}\right)$	4,1—5,7 $\left(\frac{4,9}{2}\right)$
	Палладий	
Goldberg et. al., 1951	—	1,4—7,7 $\left(\frac{3,7}{5}\right)$
Hagen, 1954	0,5—3,9 $\left(\frac{1,0}{10}\right)$	
Hamaguchi et. al., 1961	0,7—1,0 $\left(\frac{0,85}{2}\right)$	3,0—6,0 $\left(\frac{4,3}{3}\right)$
Yavnel, 1963	—	6,9
Sen Gupta et. al., 1963	—	1,2—6,6 $\left(\frac{3,2}{7}\right)$
Smales et. al., 1967	—	1,7—6,8 $\left(\frac{3,5}{30}\right)$
Greenland, 1967	0,8—2,2 $\left(\frac{1,7}{23}\right)$	—
	Осмий	
Sandel, 1944	—	3,0
Herr et. al., 1960	—	0,58—3,2 $\left(\frac{2}{10}\right)$
Bate et. al., 1963	0,58—1,24 $\left(\frac{0,9}{16}\right)$	0,5—3,2

Исследователь	Хондриты	Железные метеориты
Sen Gupta et. al., 1963	Иридий	
Hagen, 1954	$0,3-0,6 \left(\frac{0,4}{20} \right)$	—
Goldschmidt, 1958	—	4,0
Ehmann et. al., 1961	0,51	—
Hamaguchi et. al., 1961	$0,2-0,4 \left(\frac{0,32}{2} \right)$	$0,3-4,0 \left(\frac{2}{3} \right)$
Rushbrook et. al., 1962	$\left(\frac{0,48}{6} \right)$	—
Nichiporuk et. al., 1962	Металлическая фаза $\left(\frac{2,8}{5} \right)$	$0,3-10,3 \left(\frac{3,7}{24} \right)$
Sen Gupta et. al., 1963	—	$1,3-6,85 \left(\frac{3,0}{7} \right)$
Baedecker et. al., 1965	$0,08-0,57 \left(\frac{0,4}{16} \right)$	$0,014-2,5 \left(\frac{1,4}{5} \right)$
	Родий	
Hagen, 1954	$0,1-0,7 \left(\frac{0,15}{20} \right)$	—
Schindewolf, 1960	$0,15-0,21 \left(0,19 \right)$	1,0
Yavnel, 1963	—	0,9
Sen Gupta et. al., 1963	—	$2,1-4,1 \left(\frac{3,0}{7} \right)$
	Рутений	
Hagen, 1954	$0,4-0,5 \left(0,4 \right)$	—
Hara et. al., 1960	$0,7-1,3 \left(\frac{0,95}{15} \right)$	$0,7-15,3 \left(\frac{7}{19} \right)$
Ehmann et. al., 1961	1,0	—
Sen Gupta et. al., 1963	—	$2-9,4 \left(\frac{5,4}{7} \right)$
Bate et. al., 1963	—	$0,6-1,44 \left(\frac{0,88}{14} \right)$

* В числителе среднее арифметическое содержание элемента, в знаменателе количество анализов.

$X_{\text{макс}}$ — наибольшая величина из вычисляемого перечня;
 $X_{\text{мин}}$ — наименьшая величина;
 d — табличный коэффициент, зависящий от величины n — количества анализов в данной выборке. (Смирнов, Дунин-Барковский, 1959).

Таблица 40

Оценки содержаний платиновых металлов в каменных метеоритах (хондритах), г/т

Элемент	Количество анализов	Содержание, г/т		$\hat{\theta}(\bar{x})$	$S^2_{\hat{\theta}} (S^2)$	$\pm \lambda$
		от	до			
Pd	35	0,5	3,9	(1,27)	(0,001)	0,0003
Pt	24	0,2	5,6	1,2	0,01	0,17
Os	16	0,58	1,24	(0,90)	(0,0004)	0,09
Ir	45	0,08	0,60	0,40	0,00003	0,03
Rh	20	0,1	0,7	(0,15)	(0,026)	0,07
Ru	15	0,7	1,3	(0,95)	(0,03)	0,09

Таблица 41

Оценки содержаний платиновых металлов в железных метеоритах, г/т

Элемент	Количество анализов	Содержание, г/т		$\hat{\theta}, (\bar{x})$	$S^2_{\hat{\theta}} (S^2)$	$\pm \lambda$
		от	до			
Pd	44	1,2	7,7	(3,6)	(0,001)	0,0003
Pt	38	0,5	30,0	7,0	0,5	1,3
Os	17	0,6	17,0	2,1	0,06	0,5
Ir	39	0,01	10,3	2,5	0,1	0,6
Rh	7	2,1	4,1	(2,54)	(1,0)	0,6
Ru	40	0,6	15,3	3,4	0,25	0,3

Оценки средних содержаний элементов вычислялись при достаточной обеспеченности исходными данными как максимально правдоподобные, а в остальных случаях — как среднеарифметические. Достаточным для вывода максимально правдоподобных оценок принято считать наличие двух или более выборок анализов при количестве единичных анализов в каждой выборке не менее шести. Малочисленные выборки и сведения о единичных содержаниях объединялись нами так, чтобы при дальнейших вычислениях в выборке было не менее 6—7 определений.

Максимально правдоподобные оценки более эффективны, чем среднеарифметические, так как они объективно учитывают устойчивость исходных данных. Чем больше число определений в выборке и чем меньше разброс между максимальными и минимальными

величинами содержаний, тем большее влияние оказывает средняя величина этой выборки на величину максимально правдоподобной оценки. Преимущества максимально правдоподобных оценок проявляются в условиях ограниченного количества исходных данных (7—30) различной представительности (разных исследователей, разных методик). Максимально правдоподобные оценки вычислялись по формуле:

$$\hat{\theta} = \frac{\sum_{h=1}^m \frac{n_h \bar{x}_h}{S_h^2}}{\sum_{h=1}^m \frac{n_h}{S_h^2}},$$

где $\hat{\theta}$ — максимально правдоподобная оценка среднего содержания элемента;

h — порядковый номер выборки;

n_h — количество принятых в подсчет содержаний в данной h -выборке;

$\bar{x}_h$ — среднеарифметическая оценка среднего содержания в данной h -выборке;

S_h^2 — оценка дисперсии содержаний в h выборке;

m — количество выборок.

Оценка дисперсии $S_{\hat{\theta}}^2$ максимально правдоподобной оценки вычислялась по формуле:

$$S_{\hat{\theta}}^2 = \frac{1}{\sum_{h=1}^m \frac{n_h}{S_h^2}}.$$

Вычисление допустимой ошибки в величине максимально правдоподобной оценки (при 95% надежности) производилось по формуле:

$$\pm \lambda = \frac{1,96}{\sqrt{\sum_{h=1}^m \frac{n_h}{S_h^2}}}.$$

Для среднеарифметических оценок ошибки подсчитывались по формуле:

$$\pm \lambda = \frac{1,96}{\sqrt{n_h}}.$$

В табл. 42 приведены цифры содержаний платиновых металлов, опубликованные А. П. Виноградовым (1962), а также Райтом и Флейшером (1965) для хондритов и железных метеоритов. Эти данные значительно отличаются друг от друга.

Все крупные месторождения платины связаны с ультраосновными породами, образованными в результате выплавки верхней

Таблица 42

Содержание платиновых металлов в различных типах метеоритов, г/т

Тип метеорита	Pt	Pd	Os	Ir	Rh	Ru	Исследователь
Хондриты	0,7	1,0	0,9	0,4	0,2	0,8	Wight, Fleischer, 1965 г.;
То же	2,0	1,0	0,5	2,0	1,0	0,19	А. П. Виноградов, 1962 г.
Железные метеориты	11,8	3,7	4,3	2,8	3,0	6,2	Wight, Fleischer, 1965 г.

мантии Земли, состав которой близок к хондритам (Виноградов, 1961). Поэтому необходимо более подробно остановиться на распределении платиновых металлов в метеоритах.

Подсчитанные нами наиболее вероятные оценки средних содержаний платиновых металлов в хондритах надежны только для платины и иридия, а для железных метеоритов для всех элементов платиновой группы, кроме рутения (см. табл. 40, 41). В наибольшей степени уменьшились величины оценок средних содержаний для платины в каменных и железных метеоритах, а также для осмия и рутения в железных метеоритах. Оценка среднего содержания палладия в хондритах наименее надежна, так как ошибка этой оценки близка к ее абсолютной величине. Важно подчеркнуть, что в железных метеоритах в наибольшей степени (в 6—20 раз) накапливаются платина, иридий и родий.

Подсчитанные по этим данным отношения платиновых металлов выражаются следующими величинами (табл. 43).

Таблица 43

Отношение платиновых металлов в метеоритах

Элементы	Железные	Каменные	Элементы	Железные	Каменные
Ru : Os	1,6	1	Ru : Rh	0,7	0,1
Rh : Ir	1	0,4	Os : Ir	0,8	2,2
Pd : Pt	0,5	0,8			

Видно, что величины отношений платиновых металлов, если учитывать и каменные и железные метеориты, наиболее выдержаны для крайних платиновых металлов Ru : Os (1—1,6) и Pd : Pt (0,5—0,8).

Какого-либо закономерного изменения величин отношения платиновых металлов (от каменных метеоритов к железным) не наблюдается. В одних случаях в этом направлении происходит увеличение (Ru : Os; Rh : Ir; Ru : Rh), в других, наоборот, снижение (Pd : Pt; Os : Ir) отношений одних и тех же элементов.

В табл. 44 приведено содержание платиновых металлов в метеоритах в целом, с учетом всех их разновидностей. Из этих данных видно, что цифры средних содержаний платиновых металлов в метеоритах, полученные И. В. Ноддаками, претерпели весьма существенные изменения.

Таблица 44

Содержание платиновых металлов в метеоритах (по данным различных исследователей, г/т)

Исследователь	Pt	Pd	Os	Ir	Rh	Ru
U. B. Noddak, 1935	0,12	0,13	0,07	0,016	0,035	0,16
Goldschmidt, 1954	3,2	1,5	1,9	0,6	0,8	2,2
Brown, 1949	7,6	1,5	3,0	1,2	1,6	0,2
Suess a. oth., 1956	1,9	0,4	1,2	0,4	0,5	1,3
Levin a. oth., 1956	3,0	0,5	1,1	0,3	0,6	2,0
Wright, Fleischer, 1965	2,3	1,4	1,7	0,7	0,6	1,6

При подсчетах среднего содержания платиновых металлов в метеоритах нами принималось отношение каменный метеорит: железный метеорит=6:1. Наши оценки среднего содержания платиновых металлов в метеоритах (г/т) равны:

Pd — 1,3
Pt — 2,0
Os — 1,0
Ir — 0,7
Rh — 0,5
Ru — 1,3.

Эти новые оценки почти для всех элементов наиболее близки к цифрам, опубликованным Suess a. oth (1956), и лишь для палладия и иридия они сходны с оценками Wright, Fleischer (1965).

Большой интерес для геохимии платиновых металлов представляют работы по выяснению их распределения по сосуществующим фазам метеоритов (Goldschmidt, 1954; Левин и др., 1960; Hara a. oth., 1960; Bate a. oth., 1963 и др.). Из этих данных видно, что родий, иридий и, вероятно, платина проявляют наиболее четко выраженную тенденцию к накоплению в железной фазе. Это полностью согласуется с показанными выше особенностями распределения платиновых металлов в различных типах метеоритов (обогащение Fe-метеоритов). Осмий и рутений такой тенденцией не характеризуются и их содержание в сульфидной фазе даже выше, чем в железной (табл. 45). Это косвенно свидетельствует о возможном преобладании у этих элементов халькофильных тенденций над сидерофильными.

По данным других исследователей, известно, что в железных метеоритах содержание платины и палладия повышается по мере увеличения количества никеля (Hawley, 1939); Goldberg a. oth.,

Таблица 45

Содержание платиновых металлов в железной, сульфидной и силикатной фазах хондритов, г/т

Элемент	Goldschmidt, 1954 г.		Левин и др., 1960 г.		Hara a. oth., 1960 г.		Bate a. oth., 1963 г.		
	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Fe	S	Si
Pt	20	2	2	2	—	—	—	—	—
Pd	9	2	3,7	0,45	—	—	—	—	—
Os	8	9	8	10	—	—	1,76	—	0,17
То же	—	—	—	—	—	—	1,24	—	0,15
Ir	4	0,4	4	0,4	—	—	—	—	—
Rh	5	0,4	4,1	1,0	—	—	—	—	—
Ru	10	9	11	4,2	4,3	6,3	3,1	—	0,22
То же	—	—	—	—	5,3	5,2	2,3	—	0,22
»	—	—	—	—	—	—	—	0,03	—

1951), тогда как содержание рутения уменьшается (Hara a. oth., 1960). Интересно, что содержание платины и палладия в метеоритах с одинаковым содержанием никеля, но различным содержанием галлия и германия * также различно, увеличиваясь с повышением концентрации последнего (Goldberg a. oth. 1951, Lovering a. oth., 1957, Wright a. oth., 1965). В то же время степень концентрации рутения в метеоритах от содержания галлия и германия не зависит (Hara a. oth., 1960). Причем эти исследователи на основании близкого содержания рутения в троилите хондритов и в железной фазе пришли к выводу, что этот элемент является столь же сильно халькофильным, сколь и сидерофильным.

В. Эманн (Ehmann a. oth., 1961) считал, что весь иридий в хондритах связан с металлической фазой, среднее содержание иридия в которой равно 2,8 г/т (Nichiporuk a. oth., 1961). Боэдекер (Baedecker, Ehmann, 1965) показал более сложную картину распределения иридия, в частности, наличие его в карбонатном типе метеоритов. Подсчетами, выполненными этими исследователями, выяснено, что концентрация иридия изменяется пропорционально содержанию железа. На основании анализа метеоритного троилита этими же авторами сделан вывод, что у платины, а также у золота, наряду с сидерофильными, наблюдаются значительные халькофильные тенденции. Иридий, наоборот, халькофильных тенденций, по их данным, не обнаруживает. Кроме того, ими показано, что содержание платины и иридия снижается в обедненных металлами образованиях (ахондритах, метеоритном оливине и др.).

Произведенное П. Боэдекером и В. Эманном (Baedecker, Ehmann, 1965) определение иридия и платины в различных типах хондритов показало, что их содержания снижаются по мере уменьшения железистости хондритов (табл. 46).

* Галлиево-германиевые группы Ловеринга (Lovering et al., 1957).

Таблица 46

Содержание иридия и платины в различных типах хондритов, г/т

Тип хондрита	Ir	Pt
Оливин-бронзитовый	0,51	1,6
Оливин-гиперстеновый	0,38	1,4
Экстатитовый	0,083	1,3
Карбонатный	0,38	1,5
Общее для хондритов	0,41	1,5

Изменение содержания палладия от более железистых хондритов к менее железистым (по Greenland, 1967) указывает на следующую противоположную тенденцию, г/т:

Гиперстен-бронзитовые	0,8—1,5	$\frac{1,1^*}{7}$
Экстатитовые, тип A	1,3—2,1	$\frac{1,7}{2}$
То же, тип B	1,1—2,2	$\frac{1,6}{4}$
Карбонатные, тип I	1,6—1,8	$\frac{1,7}{2}$
То же, тип II	0,9—1,3	$\frac{1,1}{2}$
» тип III	0,8—2,2	$\frac{1,6}{6}$

При этом наиболее закономерно в различных типах хондритов меняется отношение Pd/Ni, а также Se/Pd и др. (табл. 47).

Таблица 47

Отношение палладия и халькофильных элементов в хондритах (Greenland, 1967)

Тип хондрита		Pd/Ni×10 ²	Pd/Zn×10 ³	Pd/Cd	Se/Pd	Te/Pd	Ag/Pd
Экстатитовый	A	5,3	2,9	0,6	18	16	27
То же	B	4,7	5,9	18	14	2,4	7,4
Карбонатный	I	9,2	3,2	1,8	21	4,8	23
То же	II	5,1	3,8	6,9	15	17	15
»	III	6,4	11	15	7,8	4,1	14

* Числитель — среднее содержание палладия, знаменатель — количество проанализированных образцов.

Произведенное А. А. Смайсом (Smales, Mapper, Fouché 1967 г.) детальное изучение распределения палладия в различных типах железных метеоритов показало, что наиболее низкие его содержания характерны для гексаэдрической группы метеоритов (табл. 48).

Таблица 48

Распределение палладия в различных типах железных метеоритов, г/т

Группы метеоритов	Количество образцов	Пределы содержания	Среднее
Ogg	3	3,4—3,7	3,5
Og	7	3,6—4,8	4,2
H	7	1,7—2,1	2,0
Om	7	2,1—6,8	3,7
Of	6	3,1—6,3	4,0

При этом палладий в железных метеоритах проявляет корреляционные связи с мышьяком, сурьмой и медью. При сопоставлении между собой оценок среднеарифметических содержаний палладия в различных структурных группах железных метеоритов (по данным А. А. Смайса) результаты вычислений допускают определение общих оценок параметров (максимально правдоподобная оценка и допустимая ошибка этой величины) для следующих двух пар групп:

$$1. \text{Ogg и Om} \quad n=10; \hat{\theta} = 3,5 \pm 2,2 \text{ г/т}$$

$$2. \text{Og и Of} \quad n=13; \hat{\theta} = 4,2 \pm 2,8 \text{ г/т}$$

Среднеарифметическая оценка содержания палладия для пятой структурной группы H обособилась от остальных групп и оказалась равной $\bar{x} = 2,0 \pm 1,5 \text{ г/т}$ ($n=7$).

Для последующих построений представляет интерес знание не только величин средних содержаний платиновых металлов, их отношений в метеоритах и коэффициентов корреляции с другими элементами, но и значений степени корреляционной связи различных элементов платиновой группы в главных типах метеоритов. На основании данных Sen Gupta, Beamish, 1963 по содержанию интересующих нас элементов (табл. 49) были подсчитаны коэффициенты корреляции платиновых металлов.

В результате этих подсчетов для железных метеоритов установлена отчетливая положительная корреляция между осмием и иридием $R_{Os-Ir} = 0,92$ ($t = 4,6$; $t_{5\%} = 2,776^*$). Это может указывать

* t — вычисляемое значение критерия проверки надежности коэффициента корреляции; $t_{5\%}$ — наименьшее допустимое значение критерия (табличное) при 5%-ном уровне значимости (95% надежности вычислений).

Таблица 49

Содержание платиновых металлов в различных железных метеоритах, г/т

Образец	Os	Ru	Pt	Pd	Rh	Ir
Каньон Diablo	4,98	—	5,17	5,10	3,88	2,60
То же	3,90	—	1,86	2,71	2,12	1,53
Хенбурн, Центральная Австралия	17	5	11,40	2,20	2,30	6,85
То же	10	—	7,42	1,20	3,13	2,60
Трентон (Вашингтон)	3,52	9,4	8,40	6,60	4,1	3,40
Касас Грандес (Мексика)	4,74	—	10,70	2,60	2,9	1,30
Гранд Ирон (Нью-Мексика)	2,4	2,0	—	1,66	2,55	—

на возможность присутствия в метеоритах сплавов осмиево-иридиевого состава. Для всех остальных сочетаний платиновых металлов гипотеза о наличии корреляционной связи не подтвердилась. Можно лишь отметить, что очень слабая тенденция к отрицательной связи наметилась для следующих пар (табл. 50).

Таблица 50

Значения коэффициентов корреляции для некоторых пар элементов

Элементы	Коэффициент корреляции (r)	Критерий надежности r(t)	t _{5%}
Ir—Rh	—0,14	0,28	2,77
Rh—Os	—0,31	0,65	2,77
Pd—Os	—0,49	1,13	2,77
Pd—Ir	—0,034	0,069	2,77
Os—Rh	—0,29	0,61	2,77

То же самое, но с положительным значением коэффициентов корреляции, характерно для пары Pt—Ir ($r=0,57$; $t=1,39$; $t_{5\%}=2,7$).

Зависимость между палладием и рутением в железных метеоритах пытались установить Т. Нага и Е. Sandel (1960). Полученные ими результаты определения рутения в двенадцати железных метеоритах и результаты сопоставления этих данных с содержанием палладия (Goldberg et. al, 1951) нанесены ими на график (рис. 40). Подсчитанный нами по этим данным коэффициент корреляции ($r_{Pd-Ru}=-0,241$) ($t=0,497$, $t_{5\%}=2,7$) также указывает на отсутствие какой-либо четкой зависимости между этими элементами.

Заканчивая характеристику распределения платиновых металлов в метеоритах, необходимо отметить, что недавно в тектитах обнаружены повышенные содержания иридия 0,7—0,8 г/т (Baedeker, Ehmann, 1965), что еще раз свидетельствует об их космическом происхождении.

В заключение можно сделать следующие выводы. Все без исключения платиновые металлы характеризуются четко выраженным накоплением в железных метеоритах по сравнению с хондритами. Это свидетельствует о наличии у них ярко выраженных сидерофильных свойств. Изучение соответствующих фаз метеоритов, кроме того, показывает, что рутений, а также, вероятно, осмий и платина характеризуются значительной степенью халькофильности. В отношении палладия по метеоритам нельзя получить ответа на этот вопрос, а данные, имеющиеся по иридию и родию, свидетельствуют об отсутствии у них четких халькофильных тенденций в процессах образования космических тел.

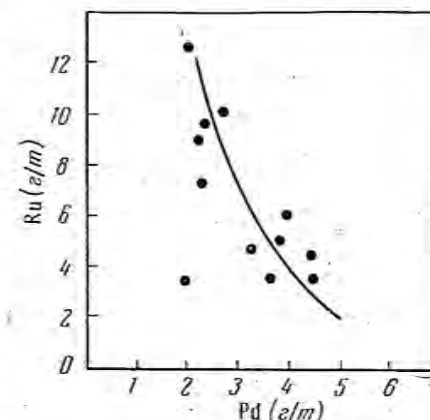


Рис. 40. Отношение между палладием и рутением в 12 железных метеоритах

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ПОРОДАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Изучение распределения платиновых металлов в породах представляет одну из наиболее сложных аналитических задач. Низкие содержания платиновых металлов в большинстве типов изверженных пород и всех осадочных породах и связанные с этим методические трудности привели к тому, что количество информации, характеризующей их распространенность даже в главных разновидностях пород, еще весьма недостаточно. В первую очередь это касается различных осадочных и гранитоидных изверженных пород, определения всех платиновых металлов в которых почти полностью отсутствуют. Данные по содержанию иридия, осмия, родия и рутения наиболее редки. Поэтому ниже приводятся сведения главным образом о платине и палладии.

Изверженные породы. К настоящему времени известно немногим более ста определений платины и палладия в изверженных породах главным образом ультраосновных породах (табл. 51). Наибольшее их количество (77) было выполнено Хагеном (1954 г.) * пламенно-

* По данным Райта и Флейшера.

Таблица 51

Содержание платины и палладия в изверженных породах по данным различных исследователей, г/т

Порода и место взятия образца	Платина	Палладий	Количество образцов	Исследователь
<i>Ультраосновные породы</i>				
Дунит, Mooihoek (Африка)				Хаген (1954 г.)
1. Оливин внешняя зона	0,066	0,065	1	То же
2. Гортонолит внутренней зоны	12,3; 0,26	0,26; 0,023	2	»
Дунит, Mooihoek (Африка)	—	0,12	1	Винсент, Смайлс (1956 г.)
1. Дунит, Onverwacht (То же)				
2. Оливин внешняя зона	0,018	0,004	1	Хаген (1954 г.)
3. Гортонолит внутренней зоны	3,17	0,013	1	То же
Дунит (Канада)	—	0,0013	1	Кроккет и др. (1966 г.)
Оливиновые включения, Кратер озера (Гавайи)	—	0,0073	1	То же
1. Дунит, Инагли (СССР)				
2. Центральная зона штока с акцессорными хромшпинелидами	0,3—4(0,5)	0,04—0,6(0,1)	5	Л. В. Разин (1965 г.)
2. С сегрегационными хромшпинелидами	0,3—0,5(0,4)	0,02—0,06(0,05)	6	То же
Пироксениты (Африка)	0,048	0,059	7	Хаген (1954 г.)
Пироксениты (США)	0,009	0,003	2	То же
Пироксенит измененный район (США)	—	0,022	1	Кроккет и др. (1966 г.)
Пироксенит, Инагли (СССР)	0,03—0,09(0,06)	0,009—0,02(0,012)	4	Л. В. Разин, 1965
Перидотит (Африка)	0,017	0,012	2	Хаген (1954 г.)
Перидотит, Инагли (СССР)	0,09	0,009	1	Л. В. Разин (1966 г.)
Перидотиты разные	0,018	0,011	3	Хаген (1954 г.)
Серпентинит	0,03	0,01	18	Хан-Ванхаймер (1961)
<i>Основные породы</i>				
Базальты разные	0,026	0,041	15	Хаген (1954 г.)

Порода и место взятия образца	Платина	Палладий	Количество образцов	Исследователь
<i>Платформенные платобазальты</i>				
Базальт толентовый, плато Деккан (Индия)	—	0,001	1	Кроккет (1966 г.)
То же Буавада Хилл	—	0,027	1	То же
W—1	—	0,0158	10	»
W—1	—	0,0185	2	Винсент, Смайлс (1956)
Базальт (Индия)	—	0,029	1	Кроккет (1966 г.)
Базальт (Бразилия)	—	0,0006	1	То же
То же	—	0,013	1	»
Базальт щелочной (США)	—	0,0005	1	»
Базальт толентовый (США)	—	0,0004	1	»
Базальт, район Ивотво (Африка)	—	0,0068	1	»
Базальт лейцитовый (тефрит) (о. Целебес)	—	0,017	1	»
Базальт толентовый (Восточная Гренландия)	—	0,0016	1	»
Базальт W—1	0,0092	—	1	Сарма (1966 г.)
<i>Океанические островные породы</i>				
Базальт толентовый, Мауна Лоа (Гавайские острова)	—	0,0037	1	Кроккет (1966 г.)
Базальт толентовый (Гавайские острова)	—	0,0023	1	То же
Базальт (о. Самоа)	—	0,0018	1	»
Базальт щелочной оливиновый	—	0,002	1	»
Базальт (Галапагосские острова)	—	0,0016	1	»
Базальт толентовый (Галапагосские острова)	—	0,0002	1	»
Базальт толентовый (о. Пенъён)	—	0,0034	1	»
Базальт щелочной оливиновый (Озорские острова)	—	0,0025	1	»
Базальт (о. Вознесения)	—	0,0002	1	»
Диабаз платформенный, штат Сан Паоло (Бразилия)	—	0,00095	1	»
Диабаз платформенный (ЮАР)	—	0,0046	1	»
Диабазы разные	0,037	0,016	-5	»

Порода и место взятия образца	Платина	Палладий	Количество образцов	Исследователь
Диабаз (W—1)	—	0,017	1	Флейшер, Стивенс (1962 г.)
Габбро, Скаергард (Гренландия)	0,018	0,018	2	Винсент, Смайлс (1956 г.)
Габбро разные	0,019	0,020	4	Хаген (1954 г.)
Габбро Бушвельд (Африка)	0,021	0,031	4	То же
Норит Седбери (Канада)	0,011	0,006	2	»
Норит Бушвельд (Африка)	0,038	0,015	7	»
Анортосит (Африка)	0,075	0,032	2	»
Анортосит, Ессекс	0,004	0,003	1	»
Кварцевый диорит, Седбери, Канада	—	0,011	1	Кроккет (1966 г.)
Андезит (Япония)	—	0,0018	1	То же
Трахитандезит (о. Св. Елены)	—	0,0013	1	»
Гранитоидные породы (США)	0,003	0,003	2	Хаген (1954 г.)
Гранитоидные породы (Бушвельд, Африка)	0,003	0,005	4	
Гранит, Вестерли (G—1)	—	0,01	1	Аренс, Флейшер (1960 г.)
То же	0,008	—	1	Сарма (1965 г.)

эмиссионным количественным спектроскопическим методом. Произведенная Винсентом (Vincent, Smales, 1956) проверка данных Хагена при помощи нейтронно-активационного метода показала, что в процессе пламенного определения происходит некоторая потеря платины и палладия. Однако приводимые этими исследователями единичные цифры практически не отличаются от таковых Хагена. В связи с этим установить величину этой систематической ошибки не представляется возможным. Все последующие определения платины и палладия, кроме нейтронно-активационных определений (Crocket, 1966) и химических Л. В. Разина и Хвостовой (1965), выполнены химико-спектроскопическим методом и сопоставимы с данными Хагена.

Наиболее детально поведение платины и палладия изучено в ультраосновных породах.

В настоящее время среди гипербазитов по условиям образования принято различать ультраосновные породы: габбро-пироксенит-дунитовой и гипербазитовой формаций складчатых областей, а также формации дифференцированных габбровых и норитовых интрузий, формации центральных интрузий щелочных и ультраосновных пород и карбонатитов платформенного типа (Кузнецов, 1964).

Классическим районом наиболее широкого распространения изверженных пород габбро-пироксенит-дунитовой платиноносной формации является Уральская складчатая зона. Интрузии в ее пределах сложены породами пестрого состава от ультраосновных пород до кислых и протягиваются вдоль всего Урала более чем на 700 км. Пояс пород габбро-пироксенит-дунитовой формации имеет ширину около 20—40 км и представляет собой систему вытянутых в меридиональном направлении разобщенных массивов (Качканаро-Конжаковский, Тагильо-Баранчинский, Светлый и Вересовый Боры, горы Синяя, Толстая, Соловьева и т. д.). Все они располагаются на границе Центрально-Уральского антиклинория и Зеленокаменного синклинория. По данным Н. И. Халевина (1960 г.), именно этой зоне соответствуют повышенные значения гравитационного поля, связанные с поднятиями поверхностей Конрада и Моховичича, заложившихся еще в докембрии.

Наибольшим распространением среди пород габбро-перидотит-дунитовой формации пользуются габбро. Эти породы тянутся непрерывной полосой и обычно являются вмещающими для только что перечисленных изолированных массивов ультраосновных пород (дунитов, пироксенитов, перидотитов). Образование массивов, вероятно, происходило в несколько фаз. Наиболее широко распространены дуниты, за ними следуют пироксениты (оливиновые диаллагиты, диаллагиты, гиперстенные пироксениты и т. п.). Перидотиты встречаются редко. Они представлены верлитами и лерцолитами. В центре многих массивов находятся дуниты, затем в виде прерывистой каймы прослеживаются пироксениты, которые окаймляются габбро. Массивы представляют собой межформационные тела, по своей форме приближающиеся к лакколлитам или факоллитам. Важно подчеркнуть, что значительного увеличения отношения $FeO:MgO$ в конечных продуктах дифференциации пород этой формации не наблюдается (Кузнецов, 1964).

На платину и палладий нами были изучены главные типы пород крупных массивов ультраосновных пород Уральской платиноносной полосы (табл. 52). Наибольшие содержания платины во всех случаях приурочены к дунитам. Особенно четко обогащенность платиной дунитов выступает в концентрически-зональных массивах ультраосновных пород. Так, например, в массиве Светлый Бор содержание платины в дунитах центрального ядра (0,05 г/т) во много раз выше по сравнению с пироксенитами периферической зоны, в которых платина вообще не обнаружена. Сходная картина наблюдается в аналогичных породах Косвинского камня (Кытлымский массив). Если судить по одному анализу, то более низкими содержаниями платины по сравнению с дунитами, вероятно, характеризуются перидотиты. Предварительная оценка среднего содержания платины * в ультраосновных породах уральской платиноносной полосы

* Для более строгой оценки необходимо сравнение выборок с учетом генетических различий ультрабазитов — первичных и вторичных, обусловленных процессами оливинизации и пироксенизации. — Прим. ред.

Таблица 52

Содержание палладия и платины (г/т) в различных типах ультраосновных пород уральской платиноносной полосы

Породы	Место нахождения	Pd	Pt
Дунит	Кытлымский, Новое тело	0,020	0,040
	Кытлымский, Косвинский камень	0,020	0,040
	Гора Соловьева, Госшахта	0,020	0,110
	Гора Соловьева	Следы	0,020
	Светлый Бор	Не обн.	0,050
Оливинит	Качканар	Не обн.	Не обн.
Верлит	Качканар	0,026	0,093
Перидотит	Баранчинский	0,010	0,030
Пироксенит-дунитовая эруптивная брекчия	Баранчинский (гора Синяя)	0,022	0,044
Пироксенит оливиновый	Гора Синяя	0,025	0,039
	Качканар	0,026	0,053
	Конжаковский камень	0,039	0,084
	Косвинский камень	0,020	0,030
	Баранчинский	0,040	Не обн.
	Гора Толстая	Следы	0,020
Диаллагит пегматидный	Гусёвы горы	Следы	Не обн.
Уралит-пироксенит	Светлый Бор	0,025	Следы

с учетом всех анализов равна (г/т): дуниты $0,052 \pm 0,033$; пироксениты $0,038 \pm 0,026$.

Геохимические особенности палладия при формировании пород габбро-пироксенит-дунитовой формации существенно отличаются. Для этого элемента не устанавливается преимущественной приуроченности к дунитам. Наоборот, его содержание в этих разновидностях пород как для отдельно взятых массивов (Косвинский камень, Светлый Бор), так и в среднем с учетом всех анализов ниже, чем в пироксенитах и составляет (г/т): дуниты $0,012 \pm 0,007$; пироксениты $0,025 \pm 0,013$. В связи с этим отношение Pd:Pt от дунитов к пироксенитам значительно увеличивается.

Интересно отметить, что в сходных по составу с дунитами оливинитах ни платина, ни палладий нами не обнаружены. В отли-

чие от дунитов, оливиниты образуют шпировидные тела среди пироксенитов. Л. Ф. Борисенко (1966 г.) считает оливиниты продуктами локальной дифференциации ультраосновных пород, чем возможно и объясняется их обедненность хромшпинелидами и платиноидами*. Проверка корреляционных зависимостей между платиной и палладием показала, что гипотеза о наличии корреляционной связи между этими элементами подтвердилась только для 30% уровня значимости** ($t=1,315$ $t_{30\%}=1,079$). Это, возможно, объясняется недостаточным количеством анализов.

Геохимия остальных малых и редких элементов в изверженных породах габбро-пироксенит-дунитового комплекса Урала изучена более детально (Воробьева и др., 1962; Борисенко, 1966 и др.). Статистическое сопоставление закономерностей поведения платиновых металлов и таких элементов, как железо, магний, хром, титан, ванадий, никель, кобальт, выполненное по весьма малому числу проб (15 шт.), показало, что гипотеза о связи этих элементов с платиной и палладием ни в одном случае не подтвердилась. В частности, проверка гипотезы о зависимости содержания платины, палладия и хрома дала следующие результаты:

$$r_{Cr-Pt} = 0,034 < r_{5\%} = 0,514$$

$$r_{Cr-Pd} = 0,067 < r_{5\%} = 0,514$$

$$r(Pt, Pd) - Cr = 0,342 < r_{5\%} = 0,514$$

Подробнее зависимость между хромом и платиноидами будет охарактеризована выше при описании рудных концентраций платины. Что же касается платины и титана, то здесь геологическими наблюдениями отмечается обратная зависимость. В более ранних безрудных оливиновых пироксенитах содержание платины значительно выше, чем в поздних, содержащих титаномagnetит, диаллагитах, в которых платина вообще не обнаруживается. В то же время, если судить по имеющимся в нашем распоряжении данным, то содержания палладия в тех и других разностях пород изменяются гораздо меньше.

Л. В. Разиным и др. (1965) была детально изучена платиноносность Инаглинского гипербазитового массива (Алдан, Якутия). Определенности в отнесении этих пород к той или другой магматической формации не имеется. Одни относят их к центральному интрузиям щелочных ультраосновных пород с карбонатитами (Кузнецов, 1964), другие, в том числе и Л. В. Разин, параллелизуют их с породами габбро-пироксенит-дунитовой формации***.

* Как следует из данных А. А. Ефимова и других уральских геологов, оливиниты могут формироваться в процессе метасоматического преобразования первичных ультрабазитов. — Прим. ред.

** Т. е. 70% надежности.

*** В Инаглинском массиве, как и в ряде других интрузивных комплексов так называемого центрального типа, совмещены разновременные, некомагматичные серии пород. Часть из них, в первую очередь дуниты, могут быть параллелизованы с породами дунит-пироксенит-габбровой формации. — Прим. ред.

Инаглинский массив ультраосновных щелочных пород (Якутия) приурочен к северной окраине Алданского щита и имеет концентрически-зональное строение. Он сложен породами двух разновозрастных комплексов. Ядро массива представлено древними платиноносными форстеритовыми (3—7% фаялитовой компоненты) дунитами, по периферии развиты кольцевые тела более молодых сиенит-диорит-порфиров. Дуниты характеризуются магнезиально-силикатным составом. Между этими породами располагается зона дунитов, подвергшихся изменению под воздействием гранитоидных интрузий (аподунитовые породы). Наибольшим распространением в породах массива пользуется платина, на втором месте стоит палладий (средняя величина отношения $Pt:Pd=4,4:1$). Наиболее высокие содержания платины и палладия характерны для свежих слабосерпентинизированных форстеритовых дунитов. Содержание палладия и платины в направлении к внешней части штока снижается. Так, например, в наиболее распространенных в массиве дунитах с аксессуарными хромшпинелидами содержание изменяется следующим образом (г/т): центр дунитового штока $Pt—1,6$ $Pd—0,5$; окраина дунитового штока $Pt—0,5$, $Pd—0,05$.

По данным Л. В. Разина, среднее содержание платиновых металлов в дунитах всего массива * равно 1 г/т. На фоне этой общей платиноносности спорадически встречаются участки, которые характеризуются повышенным содержанием металлов платиновой группы. Степень накопления платиновых металлов не очень велика, их содержание составляет в среднем 2 г/т. Аподунитовые породы обеднены платиной и палладием, а первоисточником этих элементов служит платиноносность первичных дунитов. Как указывает Л. В. Разин (1965), платиноносность Инаглинского массива по генетической связи с существенно магнезиальными хромшпинелидами, а также парагенезисам минералов платиновых металлов и другим признакам родственна концентрациям платины уральского типа. Величина концентрации платины и палладия в аподунитовых породах различных участков массива различна и, по данным анализов Л. В. Разина и В. П. Хвостовой выражается для пироксени-тов следующими значениями (г/т): внешняя часть аподунитовой зоны $Pt—(0,085)$, $Pd—(0,011)$; внутренняя часть аподунитовой зоны $Pt—(0,030)$, $Pd—(0,009)$.

Таким образом, во внешней части аподунитовой зоны по мере приближения к кольцевой дайке сиенит-порфиров их содержание, особенно платины, значительно выше, чем во внутренней. По данным М. А. Богомолова, аподунитовые породы образовались в результате контактово-реакционного взаимодействия гранитоидной магмы, явившейся родоначальной для дайки сиенит-порфиров, и эманаций этой магмы с холодными форстеритовыми дунитами. При этом причину относительного обогащения платиной и

палладием аподунитовых пород, прилегающих к кольцевой дайке, объяснить довольно трудно. По-видимому, они были привнесены вместе со щелочными эманациями, как это имело место в других интрузиях центрального типа, несущих карбонатиты.

Л. В. Разиным и др. (1965), кроме того, был изучен баланс суммы платиновых металлов по различным породообразующим минералам (табл. 53). Из полученных данных видно, что в дунитах основное количество примеси платиновых металлов приурочено к железистому форстериту, а в аподунитовых породах к хризолиту. При этом содержание примеси платиновых металлов в этих оливин-нах снижается по мере увеличения степени серпентинизации и изменения породы. Что же касается соотношения минеральной и примесной форм нахождения платиновых металлов, то на долю последней приходится около половины всего их количества, заключенного в породе.

Таблица 53

Баланс суммы платиновых металлов в породах Инаглинского массива (Якутия) и соотношение их минеральной и примесной форм

Порода	Pt, г/т	Минералы породы	Содержа- ние в породе, %	Примесная форма платиноидов		Собственно минераль- ная форма платино- идов во всей породе, %
				в мине- рале, г/т	на породу, %	
Дунит свежий сла- босерпентинизиро- ванный с аксессуарными хромшпинелидами	4,7	Форстерит	77,86	2,0	33,1	64,8
		Серпентин	21,35	0,15	0,7	
		Хромшпинелиды	0,68	10,0	1,4	
		Магнетит	0,11	Следы	—	
		Сумма	100	—	35,2	
Дунит свежий сред- несерпентинизиро- ванный с аксессу- рными хромшпинели- дами	1,0	Форстерит	77,98	0,4	28,7	53,7
		Серпентин	26,42	0,3	7,8	
		Хромшпинелиды	0,50	20,0	9,8	
		Магнетит	0,10	Следы	—	
		Сумма	100	—	46,3	
Аподунитовая слю- дистая пироксен-оли- виновая порода све- жая с аксессуарным магнетитом	0,1	Хризолит	44,04	0,06	25,0	45,9
		Диопсид	36,10	0,007	0,7	
		Серпентин	8,41	0,28	22,3	
		Флогопит	9,67	0,004	0,4	
		Апатит	1,21	Не обн.	Не обн.	
		Магнетит	0,54	Следы	—	
		Хромшпинелиды	0,03	20,0	5,7	
		Сумма	100	—	54,1	

Результаты подсчета коэффициентов корреляции содержаний платиноидов (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru) между собой и с сидерофильными элементами (Ni, Co), в слабо измененных дунитах Инаглин-

* На дуниты приходится $\frac{2}{3}$ массива.

ского массива, выполненные нами по материалам Л. В. Разина (1966), приведены в табл. 54, 55.

Таблица 54

Содержание платиновых металлов, кобальта и никеля в мало измененных дунитах Инаглинского массива, г/т

Номер пробы	Pt	Pd	Ir	Rh	Os	Ru	Ni	Co
1	4,0	0,6	0,06	0,03	0,02	0,008	1700	110
2	0,8	0,5	0,05	0,03	0,006	0,004	1600	100
3	0,5	0,05	0,2	0,08	0,009	0,004	1500	160
4	0,6	0,04	0,3	0,1	0,007	0,003	1500	130
5	0,3	0,06	0,4	0,5	0,005	0,005	1500	110
6	0,8	0,3	0,06	0,07	0,02	0,010	1500	110
7	0,4	0,06	0,2	0,02	0,008	0,005	1500	130
8	0,5	0,2	0,9	0,7	0,008	0,004	1600	100
9	0,7	0,2	0,04	0,06	0,009	0,007	1600	140
10	0,8	0,09	0,03	0,08	0,009	0,009	1700	95
11	1,6	0,5	0,06	0,04	0,014	0,007	1600	110
12	0,5	0,05	0,2	0,07	0,008	0,004	1500	160

Таблица 55

Коэффициенты корреляции * различных пар элементов платиновой группы

Элемент	Pd	Ir	Rh	Os	Ru	Ni	Co
Pt	0,752**	-0,322	-0,258	0,443	0,425	0,006	-0,326
Pd		-0,328	-0,552	0,596	0,129	0,192	-0,673
Ir			0,917	-0,256	-0,520	-0,018	-0,128
Rh				-0,272	-0,718	0,117	-0,579
Os					-0,095	0,158	0,340
Ru						-0,400	-0,472
Ni							-0,046

* Доверительная граница выборочного коэффициента корреляции, при 5%-ном уровне значимости 0,576.

** Подчеркнуты значимые коэффициенты корреляции.

Гипотеза о наличии прямой корреляционной зависимости подтвердилась для пар Pt—Pd, Pd—Os и Ir—Rh. Для пар Pd—Co, Rh—Co и Rh—Ru установлена обратная корреляционная зависимость.

Ультраосновные породы гипербазитовой (гарцбургитовой) формации пользуются широким распространением во многих линейных геосинклинальных системах (Урал, Саяны, Аппалачи) и представлены более или менее значительно серпентинизированными гарц-

бургитами и серпентинитами. В отличие от габбро-пироксенит-дунитовой формации она характеризуется однофазным образованием и отсутствием основных пород. По химическому составу породы этих формаций весьма сходны, если не учитывать обедненность кальцием пород гипербазитовой формации. По мнению Ю. А. Кузнецова, это свидетельствует о том, что породы гипербазитовой формации по своему происхождению стоят ближе к породам габбро-пироксенит-дунитовой формации, чем к соответствующим породам дифференцированных основных интрузий устойчивых областей. Данные о платиноносности пород гипербазитовой формации в литературе отсутствуют. Определения платины и палладия выполнены нами для двух проб перидотитов Восточно-Уральской гипербазитовой полосы (Баженовский, Кемпирсайский массивы) и для нескольких проб пород гипербазитовой формации Армении из коллекции Л. Ф. Борисенко (табл. 56). Они дают весьма большой разброс цифр и пока не могут служить основой для выводов по распределению платиновых металлов в породах гарцбургитовой формации.

Таблица 56

Содержание платины и палладия в породах гипербазитовой формации Армении и Урала, г/т

Район	Порода	Pd	Pt
Армения	Дунит	0,034	Не обн.
	Перидотит	0,009	То же
Урал	Пироксенит	Не обн.	Следы
	Перидотит	0,0315	0,24
	То же	0,022	0,026

Платиноносные изверженные породы дифференцированных габбровых и норитовых интрузий приурочены к устойчивым областям. Весьма крупные платиноносные массивы этих пород пользуются широким распространением (Канадская, Африканская, Русско-Скандинавская, Сибирская платформы). В литературе имелось несколько определений платины и палладия в ультрабазитах дифференцированной интрузии Бушвельда (Африка) и Седбери (Канада).

По этим данным, содержание платины и палладия в таких породах весьма неустойчиво и, например, для Бушвельдского комплекса колеблется в следующих пределах, г/т: дуниты Pt 0,018—12,3 (6 ан.) Pd 0,004—0,26; нориты Pt 0,011—0,038, Pd 0,006—0,015 (2 ан.).

Это, по-видимому, связано с тем, что анализу подвергался материал разнородный, в том числе и обогащенный рудными минералами.

В табл. 57 приведены новые данные по распределению платины и палладия в породах Мончегорской (Кольский п-ов) и Воронеж-

Таблица 57

Содержание платины и палладия в породах формации
дифференцированных габбро-норитовых интрузий СССР

Породы	Провинции	Содержание, г/т		Число опреде- лений
		Pd	Pt	
Перидотит	Кольская	0,016	0,055	1
Пироксенит	То же	0,029	0,049—0,055	2
Норит	»	0,021	0,063	1
Габбро	»	0,023	0,042	1
Габбро-пегматит	»	0,023	0,040	1
Дунит	Воронежско-Курская	0,013	0,032	1
Габбро-пироксенит	То же	0,019	Не обн.	1
Диабазовый порфирит	»	0,014	0,035	1
Серпентинит	»	0,017	Не обн. 0,032	2

ской дифференцированных габбро-норитовых интрузий. Содержание платины и палладия, так же как и величина Pd/Pt отношения, в породах сходны с этими величинами, характерными для пород уральской платиноносной формации. Вместе с тем абсолютное содержание платины и палладия в различных провинциях меняется. Например, в породах Мончегорской интрузии (Кольский п-ов) содержание платиноидов несколько повышенное и платина преобладает над палладием. Более низкое содержание платиноидов с неустойчивым отношением Pd : Pt (в среднем близком к единице) наблюдается в интрузии габбро-норитов Воронежско-Курской области. Максимальные концентрации платиновых металлов при резком преобладании палладия (2,3 г/т) над платиной (0,79 г/т) характерны для Норильской интрузии (Годлевский, 1959).

Платиноносность изверженных пород формации центральных ультраосновных щелочных комплексов и связанных с ними карбонатитовых месторождений, если не считать Инаглинского массива (отнесение которого к этой формации является спорным), не была охарактеризована. Определения платины в различных разновидностях ультраосновных щелочных пород Кольской и Полярно-Сибирской петрографических провинций, выполненные на материалах Л. С. Бородина, А. Г. Жабина и Б. П. Золотарева, показали, что содержание платины в них весьма неустойчивое и нередко довольно высокое (табл. 58). Однако в отличие от дифференцированных габбро-норитовых массивов в них, по-видимому, все количество платиновых металлов находится в состоянии рассеяния и не образует рудных концентраций. Отношение Pd : Pt в большинстве случаев меньше единицы. Однако для оливинитов (из массивов полярной Сибири) и особенно для щелочных эффузивных пород оно значительно возрастает. Обращает на себя внимание повышенное содер-

Таблица 58

Содержание платины и палладия в различных типах
ультраосновных — щелочных пород и в карбонатитах

Порода	Провинция	Содержание, г/т		Количество образцов
		Pd	Pt	
Оливиниты	Кольская	Следы—0,055	Не обн. — 0,39	4
То же	Сибирь	Не обн.—0,13 (0,035)	Не обн. — 0,22 (0,03)	9
Слюдяно-оливиновый метасоматит	То же	0,15	Следы	1
Пироксениты	Кольская	Следы — 0,1 (0,03)	Не обн. — 0,19 (0,1)	6
Роговообманковые породы	То же	0,015	0,21	1
То же	Сибирь	0,009	Следы	1
Слюдит	Кольская	0,01	0,26	1
Сиениты	То же	0,01	0,21	1
То же	Сибирь	0,013—0,1	0,15—0,5	2
Ййолит	То же	Следы — 0,035 (0,015)	0,11—0,46 (0,25)	3
То же	Кольская	0,01	0,58	1
Нефелин-пироксеновые породы	То же	Не обн. — 0,07 (0,03)	Не обн. — 0,25 (0,07)	3
Нефелинит	Сибирь	0,05	Следы	1
Пикрит	То же	0,02	То же	1
Щелочной базальт	»	0,02—0,03	»	1
Карбонатиты	»	0,09	0,24—0,32	2
	»	0,06	0,14	1

жание платины в карбонатитах при низком значении отношения Pd : Pt.

Мы рассмотрели особенности распределения в ультраосновных породах двух платиновых металлов — платины и палладия. Определения всех остальных элементов группы платины до недавнего времени отсутствовали, если не считать двух анализов, выполненных в 1931 г. Ноддаками (0,04 г/т Ir и 0,02 г/т Rh) для базальтоидных пород.

Недавно положение изменилось. Благодаря детальному изучению платиноносности Инаглинского массива, Л. В. Разиным и В. П. Хвостовой (1965, 1966) были сделаны первые определения иридия, осмия, рутения и родия в некоторых разновидностях ультраосновных и щелочных изверженных пород.

В табл. 59 приведены данные, из которых видно, что родий и иридий ведут себя иначе, чем рутений и осмий. Первые два элемента значительно концентрируются в дунитах с сегрегационными хромшпинелидами, в которых их содержание на порядок выше, чем во всех остальных разновидностях. Эти породы, представленные, по данным Л. В. Разина, густо вкрапленными разностями, пользуются

Модальное содержание иридия, родия, осмия и рутения (г/т) в породах Инаглинского массива (по Л. В. Разину, В. П. Хвостовой и др., 1965)

Порода	Место взятия	Количество анализов	Ir	Rh	Os	Ru
Дунит с акцессорными хромшпинелидами	Ядро массива	5	0,002—0,04 (0,017)	0,0017—0,08 (0,05)	0,007—0,06 (0,008)	0,002—0,03 (0,005)
Дунит с сегрегационными хромшпинелидами	То же	6	0,2—0,9 (0,4)	0,02—0,7 (0,27)	0,005—0,009 (0,0075)	0,003—0,006 (0,0045)
Аподунитовые оливин-пироксеновые породы (аналоги пироксенитов)	Внутренний контакт зоны аподунитовых пород	4	0,0004—0,04 (0,015)	0,0004—0,005 (0,0025)	0,002—0,008 (0,004)	0,0009—0,004 (0,0022)
Аподунитовая пироксен-биотит-кальцитоподобная порода (аналог слюдянистого шонкинита)	—	1	0,005	0,003	0,0003	0,0005

в Инаглинском массиве незначительным распространением и слагают небольшие шлировидные гнезда, линзообразные скопления и прожилки (Разин и др., 1965). В некоторых пробах этих пород иридий, а иногда и родий преобладают над всеми остальными платиновыми металлами и их содержание достигает 0,4—0,9 г/т Ir и 0,5—0,7 г/т Rh.

Интересно, что, как следует из определений Л. В. Разина и В. П. Хвостовой, содержания иридия и родия в разностях дунитов с акцессорными хромшпинелидами в отличие от платины и палладия, по мере удаления от центральной части штока, увеличиваются (г/т): центр штока Ir (0,06), Rh (0,04); окраина Ir (0,20), Rh (0,07). В аподунитовых породах, наоборот, также в отличие от платины и палладия, по мере приближения к кольцевой дайке сиенит-порфира, т. е. во внешней зоне, оно несколько ниже (особенно иридия) и для пироксенитов составляет (г/т): внутренняя часть зоны Ir 0,02; Rh — 0,005; внешняя часть зоны Ir — 0,008; Rh — 0,004. Как уже отмечалось, распределение осмия и рутения несколько иное, чем у иридия и родия. Их распределение похоже на распределение платины и палладия. Наибольшие их содержания характерны для форстеритовых дунитов с акцессорными хромшпинелидами, причем пробы пород из центральной части штока обогащены ими больше, чем из периферических частей. Вместе с тем поведение осмия и рутения в аподунитовых породах сходно не с платиной и палладием, а с иридием и родием и они несколько накапливаются в породах внутренней части аподунитовой зоны.

Основные изверженные породы изучены в отношении большинства платиновых металлов слабее, чем ультраосновные. Исключение составляет палладий, закономерности распределения которого были недавно изучены И. Крокет (Crocket, Skippen, 1966). Этими исследователями проанализированы образцы базальтоидных пород различного происхождения. Главная масса их характеризует островные базальты океанических областей и континентальные платформенные плато-базальты. Установлено, что щелочные оливин-базальтовые породы океанических областей характеризуются меньшими колебаниями в содержании палладия (0,0002—0,0037 г/т), чем континентальные породы трапповой толеит-базальтовой формации, и содержат его в среднем в количестве 0,002 г/т. Концентрация палладия в континентальных базальтах выше (в среднем 0,0085 г/т) и характеризуется региональными изменениями. Колебания его содержания в пределах отдельных провинций меньше, чем для всей совокупности анализов (0,0004—0,029 г/т), но во всех случаях больше, чем в океанических базальтах. По мере уменьшения среднего содержания палладия в плато-базальтах изученные провинции, по данным Крокет, образуют следующий ряд: Деккан, Карру, Парана, Колумбия, р. Снайк. Еще ранее аналогичная картина была установлена Хагеном (табл. 60). Однако абсолютные содержания палладия по его данным отличались от результатов, полученных Крокетом (Crocket, 1966).

Таблица 60

Содержание палладия в плато-базальтах различных провинций, г/т

Регион	Образцы из различных районов	Содержание Pd	Среднее содержание
Деккан	Проба из 20 обр.	0,056	0,11
	То же из 11 обр.	0,173	
	" " 21	0,022	
	" " 20 "	0,225	
Карру	один обр.	0,01	—
Колумбия	Проба из 16 обр.	0,01	0,009
	То же из 3 обр.	0,006	

Рассматривая возможные генетические аспекты поведения палладия в базальтоидных породах, Крокет (Crocket, 1966) большое значение придает фракционированию палладия в процессе образования этих пород. Он считает, что этот элемент накапливается в остаточных растворах. Это согласуется с ковалентным характером палладия и его тенденцией к образованию тетраэдрических направленных связей с серой. Наряду с этим попытка, предпринятая Крокет для установления зависимости в базальтах между серой и палладием, не дала результатов (табл. 61, рис. 41).

Таблица 61

Содержание серы и палладия в базальтах и пироксенитах

Образец	Местонахождение	Pd (г/т)	S (%)
Базальт	Самоа	0,0018	0,03
То же	Западное Мали	0,0023	0,00
»	Джуваллпур Деккан	0,0294	0,01
»	Бомбей (Индия)	0,0269	0,01
»	Снайк (США)	0,0005	0,00
»	Колумбия (США)	0,00045	0,06
Пироксенит	Тетфорд (США)	0,0222	0,02

Самые высокие концентрации палладия обнаружены им в породах с очень низкими содержаниями серы и наоборот; при отсутствии корреляционной зависимости между этими элементами ($r_{Pd-Pt} = -0,393 < r_{5\%} = 0,754$).

Большое влияние на величину концентрации палладия в базальтоидах, по-видимому, оказывает глубина зарождения пород. По данным Куно (Куно, 1962), базальтоидные лавы Гавайских остро-

вов являются наименее дифференцированными образованиями и изливались непосредственно из источника, находящегося в одном из участков мантии Земли. Именно они характеризуются наименьшим разбросом цифр содержаний палладия.

Региональные изменения в концентрации палладия, вероятнее всего, связаны с глубиной заложения магматических источников и соответственно с различием в его первичных содержаниях. Интересно, что содержание палладия в оливиновых включениях из базальтов кратера Салт Лейк (Гавайские острова) в несколько раз больше, чем любой из проанализированных океанических базальтов и в 4 раза превышает его среднее содержание для этой группы пород. Кюсиро и Куно (1963 г.) считают, что эти вкрапленники дунита и перидотита являются первичными породами верхней мантии. Они же утверждают, что базальты могли возникнуть за счет плавления небольшого количества (2—9%) этого субстрата. Согласно этому утверждению, можно представить, что палладий выносился из жидкой фазы в процессе возникновения базальта в океанической среде.

Проверка корреляционных взаимоотношений между палладием и платиной в океанических островных базальтах, произведенная нами по данным табл. 48, показала, что в этих породах палладий и платина связаны достаточно надежной зависимостью ($r_{Pd-Pt} = 0,836 > r_{5\%} = 0,632$).

Отношение Pd к Pt для различных базальтоидных пород (по имеющимся литературным данным) чаще всего приближается к двум. Наши анализы двух образцов андезито-базальтов с Курильских островов (материал С. М. Кравченко) показали близкие величины отношений этих элементов, но более низкие (по сравнению с данными Хагена) их абсолютные содержания: палладия (0,01—0,018), платины (следы — 0,01).

Определенное нами отношение содержаний палладия и платины в генеральной пробе базальтов одного из районов Полярной Сибири (материал Л. С. Бородина) следующее: 0,01 г/т Pd и 0,08 г/т Pt.

Количество определений платины и палладия в интрузивных разностях основных пород меньше, чем в излившихся. Анализы габбро (Скаергард, Гренландия), выполненные Винцентом и Смайлом (1956), дали отношение Pd:Pt=1 (0,018 г/т). Очень близкие абсолютные величины содержаний палладия и платины 0,020 и 0,019 г/т соответственно получены Хагеном (1954 г.). Диабазы по его же данным характеризуются более высокими, по сравнению с габбро, содержаниями платины и довольно близкими к ним

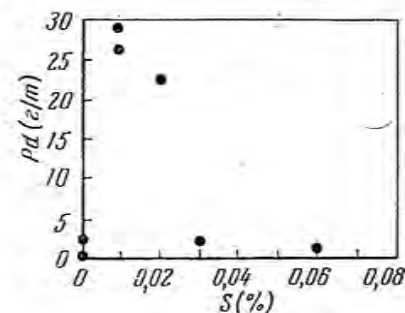


Рис. 41. Отношение между S и Pd в базальтах и пироксенитах

палладия (0,037 и 0,016 г/т). Определение палладия в одном образце диорита из Седбери, с которым пространственно связаны обогащенные палладием медно-никелевые руды, показало низкие содержания этого элемента (0,011 г/т), в то время как в пробе долерита (материал Л. С. Бородин), не связанного с платиноносным сульфидным оруденением, концентрация платины оказалась явно повышенной (0,20 г/т).

Сведения о распределении платиновых металлов в гранитоидах и щелочных породах почти полностью отсутствуют. Имеются лишь весьма скудные и часто противоречивые данные контрольных анализов по определению платиновых металлов в пробе международного стандарта гранита Вестерли (G—1). Они дают следующий порядок содержаний некоторых платиновых металлов (г/т): Pt (0,008); Pd (0,01—0,001); Ir (0,006); Os (0,0001—0,0005). Такой же порядок цифр содержаний платины в гранитах (табл. 62) дали последние исследования Сармы, Сена и др. (Sarma, Sen, Chowdhury, 1966).

Таблица 62
Содержание платины в гранитах, г/т

Образец	Местонахождение	Содержание
Гранит — G-1	Международный стандарт	0,008
Гранит	Орисса (Индия)	0,007
То же	Раджастан (Индия)	0,012
»	То же	<0,005
»	Бундельканд	0,008

Выполненные нами анализы гранитоидов из массивов, расположенных недалеко от Голготайского золоторудного месторождения (Балейский район, Восточное Забайкалье), дали следующие результаты, г/т: диоритовый порфирит Pd следы, Pt следы; гранит биотитовый порфировидный Pd (0,015) Pt (Следы). Все эти значения вполне согласуются с общепринятым мнением о низких содержаниях платиновых металлов в гранитоидных породах. Что же касается несколько более высокого содержания палладия по сравнению с платиной в нашем анализе гранита, то оно требует дополнительной проверки.

Данные по содержанию платиновых металлов в щелочных породах ограничиваются анализами Л. В. Разина и В. П. Хвостовой пород Инаглинского массива (табл. 63).

Интересно, что для щелочных пород Инаглинского массива, несмотря на их бедность всеми платиновыми металлами, также отмечается некоторое относительное обогащение палладием по сравнению с платиной. Так в дунитах этого массива отношение Pt: Pd изменяется от 8:1 до 5:1, а в щелочных породах от 4:1 до 0,7:1, т. е. палладий местами даже преобладает над платиной.

Таблица 63
Содержание платиновых металлов в щелочных породах Инаглинского массива

Порода	Место взятия	Число анализов	Pt	Pd	Ir
Пуласкиты	Периферия массива	2	0,0025	0,0025	0,002—0,0025
Сиенит-порфиры роговообманковые	То же	1	0,004	0,001	0,002
Сиенит-порфиры авгитовые	»	1	0,002	0,001	0,002
Диорит-порфиры роговообманковые	»	1	0,002	0,003	0,003

Продолжение табл. 63

Порода	Место взятия	Число анализов	Rh	Os	Ru
Пуласкиты	Периферия массива	2	0,00055—0,0005	Следы (0,0002)	Следы (0,0002)
Сиенит-порфиры роговообманковые	То же	1	0,0005	0,0002	0,0002
Сиенит-порфиры авгитовые	»	1	0,0005	0,0002	0,0002
Диорит-порфиры роговообманковые	»	1	0,003	0,0004	Следы (0,0002)

Последнее имеет место в пробе роговообманковых диоритовых порфиритов. Таким образом, установленная нами относительная обогащенность палладием некоторых разновидностей щелочных пород подтверждается и в этом случае.

Метаморфические породы. Данные по содержанию платиновых металлов в метаморфических образованиях весьма малочисленны. Они ограничиваются старыми определениями суммы платиноидов, выполненными еще в 1928 г. по двум разрезам пород (Zunde, 1928).

Приведем эти содержания суммы платиновых металлов в метаморфических породах в контакте с ультраосновными породами.

Образец Σ Pt металлов, г/т

Разрез I. Свежая энстатитовая магнезит- и хромит-содержащая порода (сагвандит)	0,73
Амфибол-гранатовая порода из контактовой зоны	1,22
Осадочные породы вокруг контактового ореола	0,01

Разрез II. Разрушенный сагвандит
Гидротермально измененные породы из контактовой
зоны
Хлоритовый сланец в контактовой зоне

0,65

1,24

0,01.

По данным этих же исследователей, около 0,077 г/т всех платиновых металлов содержится в эклогите, тогда как по определением Ноддаков (Noddak, 1931) их только — 0,01 г/т. Летвейн (Leutwein, 1939) установил 0,5—0,08 г/т платины и 0,08—0,001 г/т палладия в четырех образцах гранатсодержащих амфиболитов.

Осадочные породы. Данные о содержании платиновых металлов в осадочных породах еще более малочисленны, чем в изверженных. Большинство их было недавно учтено Флейшером (Fleischer, 1965). За прошедшее с этого момента время к ним прибавились определения иридия в тектитах и глубоководных осадках Тихого океана, а также платины в латеритах и речных осадках (Sarma, Sen, Chowdhry, 1966, табл. 64).

Судя по этим единичным данным, платиновые металлы в небольших количествах содержатся в различных природных осадках. В процессе выветривания платиносодержащих эндогенных образований платиновые металлы благодаря весьма низкой растворимости и большому удельному весу в основном попадают в терригенную обломочную часть осадка. Как известно, россыпные месторождения платины до недавнего времени являлись основными поставщиками этого металла. В россыпях коренная платина подвергается некоторым изменениям. Об этом свидетельствуют сравнения анализов коренной и россыпной платины из Норильского месторождения, а также из уральских дунитов. И в первом, и во втором случае россыпная платина в общем содержала более низкие концентрации иридия, осмия, палладия, а также всех других компонентов (Fe, Cu, Rh и т. д.). Особенно чистой в отношении иридия и родия, по сравнению с коренной платиной, оказались самородки из Норильского района. В этих самородках иридий и родий не были обнаружены, несмотря на весьма тщательные исследования, проведенные И. И. Черняевым. М. Н. Годлевский предполагает, что родий и иридий в этих рудах, по-видимому, содержались исключительно в виде сульфидов, которые легко выщелачивались при выветривании. Наибольшим изменениям, по-видимому, подвергаются минералы платины, обогащенные палладием. При этом в процессе выветривания может возникать соединение PdO.

По данным Б. Сарма (Sarma, 1966), содержание платины в речных осадках штата Орисса (Индия) колеблется от <0,005 до 0,012 г/т, составляя в среднем не более 0,005 г/т, а в тяжелой фракции из этих же осадков оно оказалось значительно более высоким (0,098 г/т).

На диаграмме Eh—pH (рис. 42) показаны примерные поля существования платины и палладия различной валентности, а также некоторых других металлов (золота, меди, никеля, кобальта). Са-

Таблица 64
Содержание платиновых металлов в различных осадочных породах, г/т

Порода, местонахождение	Pt	Pd	Ir	Os	Rh	Ru	Исследователь
Медистый сланец, Мансфельд (ГДР)	0,05	0,02	0,04	0,03	0,0002	0,0003	Ноддак (1936)
Сланцы углестые (ГДР)	0,05	0,05	—	—	0,01	0,06	Тишендорф (1959)
	0,05	0,05	—	—	0,02	0,08	То же
	0,01	0,05	—	—	0,01	0,04	»
	0,05	0,05	—	—	0,02	0,04	»
	0,05	0,05	—	—	0,01	0,005	»
	0,01	0,05	—	—	0,01	0,02	»
Песчаник	0,007	—	—	—	—	—	Кириг (1961)
	0,04	—	—	—	—	—	То же
	0,01	—	—	—	—	—	Гольдшмидт (1948)
	0,02	—	—	—	—	—	»
Уголь	0,2	—	—	0,05—0,5	—	—	Гольдшмидт (1933)
То же	0,1—0,5	0,02	—	0,2—0,5	—	—	То же
	0,2—0,5	—	0,5	0,2	—	—	»
Глубоководный сапропель	0,2—0,5	—	—	—	—	—	»
Глубоководные осадки Тихого океана	—	—	≤0,1—1,4	—	—	—	Бедкер, Эман (1966)
Латерит из хромитовой зоны (Индия)	0,011	—	—	—	—	—	Сарма (1966)
То же	0,005	—	—	—	—	—	То же
»	0,005	—	—	—	—	—	»
Речные осадки (Индия)	<0,005	—	—	—	—	—	»
То же	<0,005	—	—	—	—	—	»
»	0,012	—	—	—	—	—	»
»	0,009	—	—	—	—	—	»
Промытые речные осадки (Индия)	0,098	—	—	—	—	—	»
Почвы	0,017	—	—	—	—	—	»

мордные платина и палладий в кислой среде устойчивы при высоких значениях Eh , а в щелочных — при более низких. По данным Латимера, стандартный окислительно-восстановительный потенциал для сильно кислых условий $E_0Pd = Pd^2 + 2e \pm 0,987$, а для сильно щелочной среды $E_0Pd + OH = Pd(OH)_2 + 2e + 0,07$. Для рутения в кислой среде он лишь несколько ниже $Rh = Rh^3 + 3e + 0,8$.

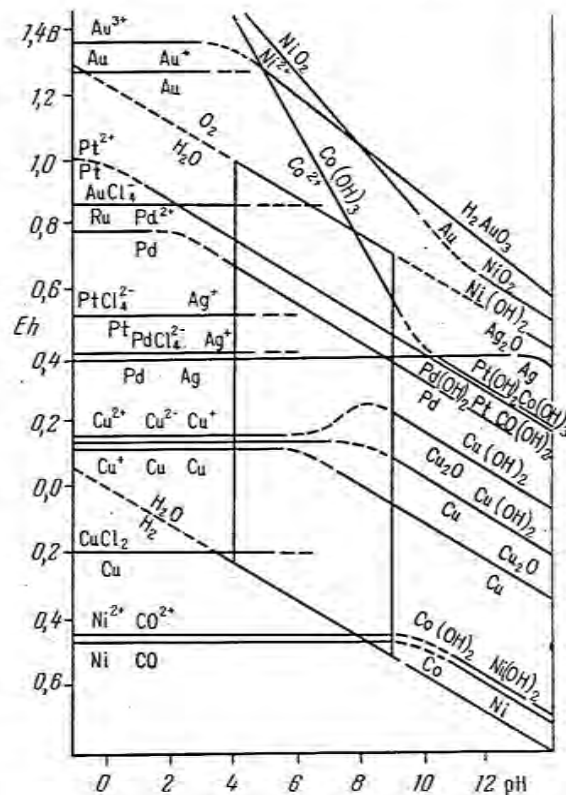


Рис. 42. Поля устойчивости ионов и гидроокислов редких металлов VIII и I (б) менделеевских групп ($t=25^\circ C$, $p=1$ атм, концентрация ионов — 10^{-7} моль/л).

Таким образом, переход платины, палладия и, вероятно, остальных их аналогов из одной валентности в другую может осуществляться только в условиях щелочной среды. Поэтому вынос платиноидов должен быть наиболее сильным из зоны гипергенеза ультраосновных, щелочных и карбонатных пород, а также в засушливых жарких районах по сравнению с холодными районами тундры.

В геохимической классификации элементов по особенностям гипергенной миграции на континентах (Перельман, 1965) все пла-

тиновые металлы отнесены к группе элементов наименее подвижных в большинстве природных обстановок не образующих или почти не образующих химические соединения. Этот вывод был им сделан на основании наиболее низкого значения коэффициента водной миграции платиновых металлов ($K_x=0,0n-0,0n$ и менее).

$$K = \frac{M_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

где M_x — содержание элемента x в водах, мг/л;
 n_x — содержание элемента x в породах, %;
 a — минеральный остаток воды, мг/л.

Однако достоверные значения K_x для платины в настоящее время не могут быть подсчитаны в связи с недостаточным количеством данных. Поэтому мнение о том, что платиновые металлы являются нерастворимыми в условиях гипергенеза и осадконакопления, нуждается в уточнении. Всего три определения платины выполнено Кюринг (Quring, 1962) для песчаников неизвестного происхождения. Однако даже эти определения показывают, что некоторое количество платины попадает в осадочные породы. Более высокие содержания платины и возможно других платиновых металлов характерны для процессов осадконакопления, сопровождаемых образованием сульфидов и углей (Noddack, 1930; Goldschmidt и др., 1931). Эти данные подтверждаются более поздними исследованиями Тишendorфа, благодаря которым повышенные содержания платины 0,03 г/т обнаружены в углистых сланцах ГДР. Важно подчеркнуть, что в изученных этим исследователем образцах углистых сланцев обнаружены высокие содержания родия ($\approx 0,01-0,02$ г/т) и особенно рутения (0,04 г/т). Если его данные подтвердятся последующими исследованиями, то углистые сланцы окажутся наилучшими концентраторами этих элементов. Также весьма высокие содержания иридия установлены недавно Бодеке-

Таблица 65

Возможные средние содержания платиновых металлов в золе живых организмов суши и коэффициенты биологического поглощения

Элемент	Средний состав золы наземных растений	Коэффициент биологического поглощения *
Pt	$n \cdot 10^{-10}$	$n \cdot 10^{-4}$
Ir	$n \cdot 10^{-10}$	$n \cdot 10^{-3}$
Os	$n \cdot 10^{-8}$	$n \cdot 10^{-3}$
Pd	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-2}$
Rh	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-2}$
Ru	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-3}$

* Коэффициент показывает, во сколько раз содержание элемента в золе растений выше, чем кларк литосферы.

ром и Эманом (Baedeker, Ehmann, 1965) в обогащенных железом и марганцем глубоководных осадках со дна Тихого океана.

Биохимический цикл платиновых металлов пока еще не изучен. По подсчетам А. И. Перельмана (1965), поведение их в наземных растениях предположительно может быть охарактеризовано следующими величинами (табл. 65). Все они по этим данным относятся к группе элементов самого слабого биологического поглощения (Перельман, 1965).

Среднее содержание платиновых металлов в земной коре.

Первые оценки средних содержаний платиновых металлов в земной коре были выведены Кларком и Вашингтоном без учета рассеянной формы распределения этих элементов в природных образованиях. Эти величины были сильно занижены. И. и В. Ноддаки (1932) уточнили эти цифры (табл. 66).

Таблица 66

Кларки элементов платиновой группы в земной коре

Автор	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Кларк	$n \times 10^{-9}$	$n \times 10^{-9}$	10^{-9}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-7}
Ноддаки	5×10^{-6}	1×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	2×10^{-6}	5×10^{-6}

Поскольку и те, и другие оценки были основаны на недостаточно представительном и надежном материале в таблицах кларков последних лет, значимые цифры приводятся лишь для палладия.

Эта величина (г/т), по мнению Турекьяна (Turiekian, Wedepohl, 1961), равна 0,0п, а по данным А. П. Виноградова (1962) она составляет 0,013. При этом, как указывают Райт и Флейшер (Wright, Fleischer, 1965), на основании сводки всего имеющегося материала по относительному количеству в земной коре платиновые металлы образуют следующий ряд: $Pd > Pt \gg Ir \geq Os \geq Rh \sim Ru$. Однако они же считают вполне возможным преобладание платины над палладием, о чем, по их мнению, косвенно свидетельствуют цифры мировой добычи этих элементов (табл. 67).

Таблица 67

Мировая добыча платиновых металлов, %

Продукция	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
США, 1956—1960 гг.	1,8	2,4	12,4	1,7	5,0	76,7
Мировая, 1753—1940 гг.	0,4	0,7	7,3	1,8	3,4	86,4

Выполненных нами определений платиновых металлов недостаточно для вывода об абсолютных значениях их кларков. Однако они свидетельствуют о близости кларков палладия и платины к цифре 0,01 г/т, а вероятнее, как и в метеоритах, о некотором преобладании платины над палладием.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Платина и металлы ее группы относятся к элементам, которые не образуют особенно значительных скоплений в земной коре. Так, например, запасы платины и платиноидов в крупнейших канадских месторождениях оцениваются всего в 210—220 т.

Таблица 68

Типы эндогенных месторождений, содержащих повышенные концентрации платиновых металлов

Класс	Тип	Геологические условия образования и парагенезис
Магматический	Уральский	А. В глубинных габбро-перидотитовых массивах: а) в дунитах, платина в ассоциации с хромшпинелидами; б) в оливиновых диаллагитах, пироксенитах и перидотитах; платина, иридий-осмий с хромитом и титаномagnetитом Б. В эффузивных породах базальтовой магмы (пироксеновых порфиритах, базальтах); платина в ассоциации с magnetитом
	Седбери	А. В глубинных габбро-поритовых массивах (Бушвельд и др.) Б. В эффузивных и близповерхностных аналогах
Пегматитовый	Южноафриканский	В продуктах отщепления остаточных магм (сперриллит и другие в ассоциации с сульфидами)
Гидротермальный	Контактово-метасоматический (Южноафриканский, Бразильский)	А. В контактах доломитизированных пород с основными магмами в глубинных условиях (сперриллит, стибнопалладинит и др. в скарнах с сульфидами).
	Кварцевые жилы	Б. Осмистый иридий и платина с золотом, гематитом, сульфидами, халцедоном

Все более или менее крупные месторождения платины и платиноидов связаны с ультраосновными и основными изверженными породами. Среди них А. Г. Бетехтин (1935) выделяет несколько типов (табл. 68).

Наибольшее значение среди перечисленных в табл. 68 типов месторождений имеют: 1) уральский тип, игравший не так давно основную роль в добыче платиноидов, ныне значительно выработанный; 2) тип Седбери, имеющий наибольшее практическое значение в настоящее время.

Платиносодержащие месторождения, связанные с породами габбро-пироксенит-дунитовой формации и сходными массивами ультрабазитов

Проявления платины и платиноидов в габбро-пироксенит-дунитовых и сходных с ними породах довольно многочисленны. При разрушении их образуются россыпные месторождения платины. Особенно широко они были распространены на Урале, где представлены классическими примерами подобной минерализации.

Количество исследований, посвященных изучению месторождений платиновых металлов этой группы, весьма велико. Среди материалов, посвященных этому вопросу, наибольший интерес представляют крупные монографии Н. К. Высоцкого «Платина и районы ее добычи», 1923—1933; А. Н. Заварицкого «Коренные месторождения платины на Урале», 1928. Они содержат огромный фактический материал, который не потерял своего значения до настоящего времени. Из более поздних специальных работ наибольшей детальностью отличаются исследования А. Г. Бетехтина «Платина и другие минералы платиновой группы», 1935; «Коренные месторождения платины на Урале», 1954 и «Платиновые руды», 1964; А. А. Иванова «Месторождения осмистого иридия», 1944; И. С. Рожкова «Геология золотых и платиновых россыпей Среднего и Северного Урала», 1954; И. С. Рожкова, Л. В. Разина и С. С. Боришанской «Платина Алданского щита», 1962; С. А. Кашина «Коренная платина уральских дунитов», 1956.

Платиноносные руды Урала. Наши исследования платиноносности уральских массивов ультраосновных пород не прибавили принципиально нового к уже известным данным, которые в основном и излагаются кратко в этом разделе.

Таблица 69

Оценка средних содержаний палладия и платины в ультраосновных породах Урала, г/т

Породы	Pd	Pt
Дуниты	$0,012 \pm 0,007$	$0,052 \pm 0,033$
Пироксениты	$0,025 \pm 0,013$	$0,038 \pm 0,026$

Таблица 70

Содержание платины и палладия в некоторых массивах ультраосновных пород Урала, г/т

Массив	Количество образцов	Pd	Pt
Кытлымский	4	0,025	0,048
Качканарский	5	0,013	0,073
Тагил-Баранчинский	5	0,012	0,021

Средние содержания платины и палладия в различных типах уральских безрудных ультраосновных пород могут быть охарактеризованы следующими цифрами (табл. 69).

Содержания платины и палладия в ультраосновных породах некоторых массивов ультраосновных пород Урала приведены в табл. 70.

Содержание платиновых металлов в отдельных платиноносных массивах ультраосновных пород Урала без учета рудных образцов, как видно из приведенных цифр, является довольно постоянным, особенно палладия. Однако вблизи хромитовых скоплений содержание платины значительно увеличивается (до 0,16—0,5 г/т), а содержание платины в рудных участках достигает 2—5, а местами 50 г/т и более.

Платиноносные интрузии обычно имеют в плане овальную форму, зонально-концентрическое строение и небольшие размеры, не превышающие 35—40 км² (рис. 44). Развитые в центральной части массивов дуниты сменяются перидотитами, а последние пироксенитами. Ультраосновные породы переходят в габбро-амфиболиты, а они в габбро-диориты и диориты. Платинонос-

Рис. 43. Схема размещения ультраосновных и основных массивов платиноносного пояса Урала

1 — дуниты; 2 — пироксениты; 3 — габброидные породы; 4 — зоны амфиболитизации; 5 — граниты; 6 — сиениты; 7 — диориты



ные дуниты сложены магнезиальным оливином и, как правило, серпентинизированы.

В дунитовой части комплекса металлы группы платины тесно ассоциируются с хромшпинелидами. Последние встречаются в виде аксессуарных минеральных скоплений, часто являющихся одновременно хромитовыми и платиновыми рудными телами. Форма рудных тел довольно однообразна. Обычно это неправильные гнезда, реже линзовидные, столбообразные и жиллообразные тела. Размеры их варьируют от 1—2 см в поперечнике до десятков метров (месторождение Госшахта, Гора Соловьева). Как правило, содержание

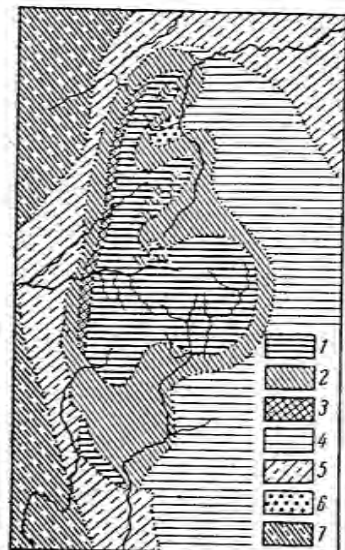


Рис. 44. Схема Нижне-Тагильского рудоносного района

1 — дунит; 2 — пироксенит; 3 — серпентинит; 4 — габбро-диорит; 5 — динамометаморфические сланцы; 6 — тылант; 7 — кристаллические сланцы

платины в таких рудах составляет несколько десятков — первые граммы на тонну, а платиновые минералы редко устанавливаются даже под микроскопом. Лишь при содержании нескольких десятков — сотен граммов на тонну весьма мелкие зерна платины можно наблюдать невооруженным глазом (Бетехтин, 1964).

По последним данным некоторых геологов (Решетько, 1967), на примере Качканарского массива установлено наличие геологического контроля платиновой минерализации. Так, в этом массиве содержание платины и хрома увеличивается по падению к ядрам брахисинклиналей*. Приуроченность повышенных концентраций платины к висячим бокам отдельных толщ интрузивных пород установлена для рудных диалягловых пироксенитов, безрудных оливиновых пироксенитовых дунитов и менее отчетливо для безрудных оливиновых пироксенитов, подстилающих дуниты. Наиболее высокие концентрации платины и хрома характерны для верхних частей (висячих боков) дунитов в ядрах брахисинклиналей.

Там, где ядра смыты, образовались россыпи. В Качканаре эти ядра находятся на глубине 3000 м. Эти погребенные дунитовые ядра (Гологорская, Синегорская, Толстогогорская и Косвинская брахисинклинали), погруженные на 500—1000 м, по мнению В. А. Решетько, следует считать наиболее перспективными для поисков коренных месторождений платины.

Из минералов платиновой группы среди уральских коренных месторождений этого типа с достоверностью были установлены следующие первичные минеральные виды: поликсен, иридиастая пла-

* В отличие от взглядов большинства уральских геологов В. А. Решетько предполагает, что интрузивные массивы платиноносной формации имеют форму брахисинклиналей. — *Прим. ред.*

тина — имеющие главное распространение, группа минералов осмистого иридия и платинистый иридий — встречающиеся значительно реже. С самородной платиной парагенетически связан целый ряд других первичных минералов металлов платиновой группы (табл. 71).

Таблица 71

Платиновые минералы уральских рудопроявлений

Класс	Главные	Второстепенные и редкие	Очень редкие и недоказанные
Самородные и интерметаллические	Поликсен, ферроплатина, иридиастая платина (?)	Платинистый иридий, купроплатина, никелистая платина, невьянскит, сысертскит, осмирид, ауросмирид, осмий и иридий самородные	
Сульфиды			Лаурит (?)

Распределение платиновых минералов в породах весьма неравномерное, вкрапленно-рассеянное. Величина вкрапленников обычно очень мала, поэтому платиновые руды макроскопически, а иногда и микроскопически не отличимы от безрудных пород. В некоторых случаях самородная платина образует гнездообразные скопления среди хромита или цепочки зерен в полосчатых хромитовых рудах. Во всех случаях за пределами хромитовых руд во вмещающих дунитах ее содержание резко падает. На основании этого А. Г. Бетехтин (1964) и Н. В. Белов (1959) пришли к выводу, что минералы группы платины выпадали в результате распада соединений, из которых образовывались хромшпинелиды. При этом основная масса платины (поликсена) обычно кристаллизуется после хромшпинелидов и оливина, но до минералов гидротермального происхождения (хромгранатов, хромхлоритов, хромдиоксидов и др.).

О. Е. Звягинцев (1936) считал возможным и более позднее образование платины из гидротермальных растворов. В таких случаях платина ассоциируется с сульфидами или серпентинитом. В последнем парагенезисе платина скорее всего является переотложенной в процессе серпентинизации пород (Бетехтин, 1935). При этом по данным последнего, более других подвержены изменению бедные иридием разновидности платины — поликсены и наиболее богатые медью разновидности — купроплатина. Для переотложенных разновидностей платины характерно увеличение содержания меди (8—14%), никеля (3—4%) и железа (15—17%). Платина представлена интерметаллическими соединениями переменного состава (купроплатина, никелистая платина и др.).

Количество полных химических анализов образцов платины из уральских коренных и россыпных месторождений весьма велико.

Полная их сводка приведена в работе А. Г. Бетехтина (1935). Отметим, что состав самородков платины по более ранним данным колеблется в широких пределах. Анализы, выполненные на микрозонде, свидетельствуют о довольно постоянном составе платины в пределах одной и той же рудной провинции и о незначительном количестве изоморфной примеси других платиновых металлов.

Важно подчеркнуть, что состав коренных платиновых руд из хромитовых шпиров и из дунитов, содержащих акцессорные хромшпинелиды, по О. Е. Звягинцеву (1936), различен. Первые обеднены платиной, палладием и никелем, но богаче иридием, осмием, медью и железом (табл. 72).

Таблица 72

Состав различных типов платиновых руд, %

Компоненты	Хромитовая	Дунитовая
Pt	70—76,6	80—82,0
Os, Ir	0,5—4,2	1,3—2,7
Ir, Rh	2,1—7,0	3—4,7
Pd	0,06	0,6—0,7
Fe	14—16,6	9,5—12,0
Cu	0,9—8,2	0,4—2,2
Ni	—	0,08

Еще Н. К. Высоцкий (1923) установил, что образцы платины из дунитовых массивов по составу значительно отличаются от таковой из пироксенитов. Проведенный им анализ самородной платины показал, что не все образцы из дунитов в одинаковой мере обогащены иридием. Оказалось, что самородная платина из небольших дунитовых массивов, окруженных широким поясом пироксенитов, богаче осмистым иридием, чем платина крупных дунитовых массивов. Причем платина из массивов, наиболее богатых железом, часто обеднена осмистым иридием. Если учесть, что содержание железа в массивах ультраосновных пород снижается по мере увеличения степени серпентинизации и что для нахождения самой платины, так же как и для иридия (осмия), благоприятны ультраосновные породы, относительно обедненные железом (Иванов, 1944), то увеличение степени серпентинизации платиноносных массивов ультраосновных пород может явиться неплохим поисковым признаком на иридиевое оруденение. Это подтверждается имеющимся фактическим материалом. Значительные концентрации осмистого иридия, связанные с серпентинизированными массивами ультрабазитов, известны во многих местах. Нередко в таких районах иридий ассоциируется с золотом (восточный склон Урала).

А. А. Иванов и Н. В. Лизунов, специально рассмотревшие этот вопрос, выделили по составу три типа месторождений платины: 1) дунитовый — платиноиды с преобладанием платины; 2) перидо-

титовый — с преобладанием осмия, иридия и рутения; 3) пироксенитовый — с преобладанием платины и палладия.

По более поздним данным И. С. Рожкова (1954), характер ассоциаций и состав минералов группы платины, связанных с дунитами и пироксенитами, также различен. В месторождениях, связанных с дунитами, установлены поликсен, ферроплатина, иридная платина, платинистый иридий, невьянскит, сысертскит, никелистая платина и лаурит (?), ассоциирующие с хромшпинелидами, оливином и самородным золотом. При этом сама платина, по сравнению с пироксенитовой, обогащена иридием, осмием и родием, а также часто железом, медью и никелем и обеднена палладием и родием.

Пределы содержаний различных компонентов в россыпной платине из дунитов и пироксенитов отражены в табл. 73.

Таблица 73

Пределы содержаний различных компонентов в различных типах платиновых руд (по И. С. Рожкову)

Элемент	В дунитах	В пироксенитах
Pt	62,52—84,11	87,47—88,31
Os	1,21—20,14 *	0,49—0,58
Ir	0,65—6,40 *	0,74—1,16
Pd	0,14—0,83	0,91—1,15
Rh	0,13—0,62	1,22—1,53
Ru	0,0—1,39	—
Fe	2,48—14,0	1,22—1,53
Cu	0,40—2,8	0,51—0,64
Ni	0,0—0,32	0,0—0,06
Au	0,0—3,74	—

* Вероятно, за счет механической примеси осмиевых и иридиевых фаз.

В месторождениях пироксенитового типа минералы платины и ее аналогов пользуются более ограниченным распространением. Они представлены: поликсом, купроплатиной, осмистым иридием, платинистым иридием (?), осмитом, ассоциирующимися (если судить по шлихам) с магнетитом, титаномagnetитом, хромшпинелидами, диопсидом, оливином и различными сульфидами. Сама платина характеризуется в них более высоким содержанием палладия и родия и гораздо более низким, но более выдержанным — осмистого иридия и иридия.

Произведенное И. К. Латышем (1959) изучение платиноносности связанных с пироксенитами титаномagnetитовых руд Гусевгорского месторождения (Урал) позволило установить, что платиновые минералы находятся в них в весьма малом количестве и в рассеянном состоянии. Изученные им образцы россыпной платины характеризовались низким и неизменным содержанием примеси

иридия, родия, меди и никеля и, что особенно характерно, высоким содержанием палладия (палладистая платина). При этом выявлена решетчатая и концентрически-зональная структура платинопалладиевых фаз.

Месторождения платины других провинций, сходных с уральскими. Хромитовые месторождения с акцессорными платиноидами или незначительной платиновой минерализацией, более или менее сходные с уральскими, известны в некоторых других складчатых областях нашей страны: в Саянах (Кузнецов, 1964); на Южном Тянь-Шане (Хамрабаев, 1962); в Армении (Магакьян, 1961) и по-видимому даже на платформах — в Якутии.

Детальнее других изучено проявление платины, связанное с ультраосновными породами Инаглинского массива Якутии (Рожков и др., 1962; Разин и др., 1965). Сходный с уральскими по характеру и составу платиновой минерализации Инаглинский массив ультраосновных (щелочных) пород приурочен к месту пересечения крупных глубинных разломов архейского фундамента Алданского щита. Сам массив представляет собой сложное концентрически-зональное трубообразное тело (5—6 км в поперечнике). Центральная его часть сложена дунитами, которые занимают не менее $\frac{2}{3}$ всей площади массива. Инаглинский массив сходен с уральским по составу оливина (магнезиального), структуре пород и степени их серпентинизации (Рожков и др., 1962). Дуниты Инаглинского массива окаймляются более молодыми по времени внедрения аподунитовыми породами, состав которых по мере удаления от дунитов меняется от оливин-клинопироксенового (аналогичный перидотитам и пироксенитам), через клинопироксен-биотит-калишпатовый (аналогичный шонкинитам) до клинопироксен-калишпатового (аналогичный меланократовым щелочным сиенитам). Образование Инаглинского массива, по-видимому, связано с дифференциацией ультраосновной-щелочной магмы, а не габброидной, как на Урале. Поэтому, как показал И. С. Рожков, наряду со сходством алданского и уральского платинового оруденения, между ними имеется и целый ряд различий. Сходство это заключается в рассеянно-вкрапленном характере платинового оруденения, в тесной ассоциации его с хромшпинелидами и в химическом составе платины, который по данным трех химических определений приведен в табл. 74.

Таблица 74
Химический состав платины, %

Элемент	Состав	Элемент	Состав
Pt	77,02—80,01	Fe	8,08—9,84
Ir	0,93—2,41	Ni	0,11—0,14
Rh	0,41—1,05	Cu	0,36—0,88
Pd	0,26	Au	0,0—0,03
Os, Ir	2,54—7,97		
Ru	0,1—0,2		

Отличие же состоит в том, что в Инаглинском массиве наряду с минералами платины, обычными для месторождений Уральского типа (поликсен, иридистая платина, платинистый иридий, купроплатина, невьянскит, сысертскит и др.), довольно широким распространением пользуются минералы, типичные для месторождений медно-никелевых руд (палладистая платина, сперриллит, куперит и др.). Кроме того, в них присутствуют такие минералы, как пентландит, пирротин, халькопирит, галенит, гессит, самородное серебро (табл. 75).

Таблица 75

Платиновые минералы Алданских платиновых рудопроявлений

Класс	Главные	Второстепенные и редкие	Очень редкие и недоказанные
Самородные и интерметаллические	Поликсен	Платинистый иридий, рутениевый невьянскит	Самородный иридий, иридистая платина, ферроплатина, палладистая ферроплатина, никелистая купроплатина, самородный палладий, сысертскит, осмий (?)
Сульфиды		Куперит	Сперриллит, лаурит

Платиновые минералы, по данным Л. В. Разина, распространены в Инаглинском массиве весьма неравномерно. Наибольшие содержания платиноидов приурочены к прожилково-шлировым густовкрапленным сегрегациям хромшпинелидов. Причем хромшпинелиды являются не только минералами-спутниками платины, но и содержат значительное количество изоморфной примеси ее. В аподунитовых породах платиновые минералы распространены также неравномерно, причем их содержание значительно ниже, чем в дунитах, а состав платиновых минералов остается таким же.

Месторождения зарубежных стран. Из месторождений других стран, также близких по типу к Уральским, являются платиновые месторождения Эфиопии. По мнению Е. В. Молли (Molly, 1959), эти месторождения, расположенные в районе Юбдо (Западная Эфиопия), были известны с 1924 г. как золоторудные. Платиносодержащие форстеритовые дуниты здесь по своему характеру аналогичны Уральским и отличаются от гортанолитовых месторождений Южной Африки (Бушвельд) низким содержанием железа. Породы не содержат никеля и титана. При отсутствии дунитов платина, как и на Урале, концентрируется в пироксенитах. Наибольшие концентрации платины в районе Юбдо приурочены к латеритовому элювию бирбиритов (латеритовые образования на поверхности дунитов), в которых наряду с платиной отмечается и золото. В 1963 г. в этом же районе (Юбдо, Неджо) были

обнаружены новые месторождения платины, которые позволят вести ежегодную добычу платины в Эфиопии до 180—240 кг (Андреев и др., 1966).

В Северной Африке крупные месторождения платины находятся также в Алжирской Сахаре в районе Ахаггар. Платина здесь заключена в серпентинитах и ассоциируется с хромшпинелидами. Содержание платины высокое. В рудах массива Тибеджид оно достигает 21 г/т (Brunet, 1958; Meindre, 1959).

Значительные концентрации платины известны и в ряде участков Южной Родезии. Все они приурочены к Великой дайке. Платина присутствует в них в виде очень мелких кристалликов сперритита и куперита. Содержание платины в рудах составляет 5 г/т (Вагнер, 1932).

Также, по-видимому, близки к Уральским и относятся А. Г. Бетехтиным к пегматитовому типу некоторые платиноносные месторождения Бушвельдского комплекса, связанные с гортонолитовыми и оливиновыми дунитами. Промышленные концентрации платины располагались в них в виде труб, приуроченных к крупнозернистым пегматитоподобным дунитам. Содержание платины колебалось от «не обн.» до 2050 г/т. Богатое платиновое оруденение (10 г/т и более) тяготело к ксенолитам, обогащенным хромитом. Месторождения этого района, так же как и Алданские, по характеру минерализации занимают промежуточное положение между Уральскими и медно-никелевыми. На это впервые указали П. А. Вагнер и В. А. Обручев (1935) для месторождения Дрейкопф.

Платиноносные руды этого месторождения представляют собой отдельные скопления, жилы и шилы оливинового дунита (гналосидерита) в нормальном форстеритовом дуните. Содержание платины в рудных участках составляет 2,5—92 г/т. Как показали недавние исследования Штумпфля (Stumpfl, Clark, 1965), произведенные с помощью рентгеновского микроанализатора, минеральный состав платиновых руд этого месторождения очень сложен. Наряду с самородной платиной и сперритом, которые пользуются в них наиболее широким распространением, а также второстепенными геверситом, бреггитом, куперитом, лауритом, стибиопалладинитом, осмистым иридием и иридиевым осмием, установлены различные арсениды, антимониды, интерметаллические соединения следующих составов: $Pt(Sb, Bi)$; $PtSb_2$; $(Pt, Ir)As_2$; $PdSb$; $Pt(Ir, Os)As_4$, а также $(Pt_{1,47}, Ir_{1,12}, Rh_{1,37}, Pd_{0,23})_{4,19}As_{5,93}S_{4,02}$ — холингвортит. Состав самородной платины из Дрейкопфа действительно оказался весьма сходным с Уральскими и, по данным 6 анализов на электронном зонде, изменяется в интервалах (в %): Pt от 85,5 до 86,8; Fe от 10,1 до 10,5; Cu от 0,6 до 0,8; Ni от 1,0 до 1,2; Rh от 0,2 до 0,5; Os от 0,3 до 0,7. Содержание железа, по данным Штумпфля, в различных зернах платины остается весьма постоянным.

Другое платиновое месторождение Онвервах, сходное с Дрейкопфом, также приурочено к трубообразному телу дунитов, залегающему в нижней части норитового горизонта Бушвельдского ком-

плекса. Наиболее богатая платиновая минерализация приурочена здесь к участкам гортонолитовых дунитов с обломками хромита. Она представлена самородной платиной, лауритом, куперитом, бреггитом, стибиопалладинитом, ирарситом, рутениевым холингвортитом и другими, еще не определенными минералами (Вагнер, 1932; Генкин и др., 1966). Кроме хромита, в ассоциации с платиновыми минералами находятся халькопирит и халькозин. Произведенное А. Д. Генкиным изучение штуфов руд показало, что платиновые минералы образовались позднее хромита.

Интересные данные были получены недавно Штумпфлем и Кларком (Stumpfl, Clark, 1965) по платиноносности золото-платиновых россыпных месторождений Риам Каньон Ривер (Юго-Восточный Борнео). В районе проявления этих месторождений широким распространением пользуются габбро-перидотиты, которые слагают протяженные горные цепи Бобарис и Мератус и образовались в период мезозойской складчатости (I_3 — C_1). Коренных месторождений платины в районе не известно, но россыпная платина несомненно связана с этим комплексом ультраосновных — основных пород. Главными платиновыми минералами являются самородная платина и осмиево-иридиевые сплавы, которые вместе составляют около 65% шлиха. Помимо них, встречаются лаурит и вновь обнаруженный рутениево-осмий-иридиевый сульфид. Состав платины, изученный с помощью рентгеновского микроанализатора, оказался близким к Уральской платине, а также к платине из месторождения Дрейкопф, и по данным шести анализов изменяется в пределах (%): Pt от 88,4 до 91,1; Fe от 5,2 до 7,7; Cu от 0,6 до 1,5; Rh от 0,9 до 1,4; Ir от 0,3 до 1,0; Os от 0,7 до 1,1. Осмий-иридиевые составы представлены несколькими фазами: самородным осмием, содержащим до 5% иридия; осмиридом, невьянским с содержанием иридия до 75%; иридосмином. На основании всего этого делается вывод о сходстве платиновой минерализации Борнео с Уральской и Южно-Африканской (Stumpfl, Clark, 1965).

К уральскому типу концентраций платины Н. К. Высоцкий и А. Г. Бетехтин относили также минерализацию в дунитах горы Оливин (Канада). Россыпные месторождения платины с примесью осмия и иридия, образовавшиеся за счет разрушения дунитов, известны в районе Чоко, в Колумбии (Wonittel, 1959).

Проявления осмистого иридия, сопровождающиеся платиной и золотом (Elliston, 1953), известны в серпентинизированных массивах ультраосновных пород Тасмании.

Небольшие россыпи, содержащие осмистый иридий и другие металлы платиновой группы, описаны на острове Хоккайдо (Япония). Как и в большинстве других мест, здесь они связаны с обширными массивами ультраосновных пород (Беляевский, 1961), протягивающимися вдоль главного водораздельного хребта Хоккайдо.

Имеются также сведения о наличии месторождений платины в ультраосновных породах хр. Наньшань провинции Геньсу в Северо-Западном Китае.

В Индии эксплуатируемые платиновые месторождения отсутствуют. Однако Кришна (Mugari Krishna, 1960) предполагает ее наличие в хромитах дунитовых массивов Кашмира. Проявления платины встречены и в ряде золотоносных россыпей районов Чай-бес (Бихар); Колар (Майсур).

Известны также случаи приуроченности платиновой минерализации к гипабиссальным штокам и дайкам базитов и гипербазитов, а также к их эффузивным аналогам.

Месторождения платиносодержащих медно-никелевых руд, связанные с габбро-норитовыми интрузиями устойчивых областей. Медно-никелевые месторождения, связанные с дифференцированными интрузиями ультраосновных — основных пород, в последнее время заняли первое место по количеству получаемых из них платиновых металлов. Эти месторождения довольно широко распространены в платформенных областях (Фенно-Скандинавский щит, Сибирская платформа, Канадская и Африканская платформы), а руды их характеризуются широким развитием таких минералов, как пирротин, халькопирит, пентландит, магнетит и связью с дифференцированными массивами основных — ультраосновных пород (нориты, пироксениты, перидотиты, габбро, габбро-диабазы и т. д.). Наряду с общим сходством медно-никелевые месторождения различных рудных провинций отличаются по целому ряду минералого-геохимических признаков. Это связано с изменчивостью геологических условий их образования. В медно-никелевых месторождениях выделяются следующие генетические типы руд: сингенетические — ликвационные, эпигенетические — инъекционные и гидротермальные. Наиболее широким распространением в большинстве месторождений пользуются сингенетические вкрапленные руды. К типу вкрапленных руд относятся «донные», «висячие» и пластовые залежи. Размеры залежей вкрапленных руд достигают нескольких квадратных километров по площади при мощности от 5—10 до 60 м. Руды сравнительно бедные (Ni 0,4% и Cu 0,2%).

Ко второму типу относятся массивные руды залежей Седбери, брекчиевидные руды месторождения Фруд (район Седбери), жилы и линзы массивных сульфидов в месторождениях СССР. Руды этого типа в среднем содержат 2—4% никеля и от 1—2 до 12% меди.

Платиноносность большинства медно-никелевых месторождений стала изучаться сравнительно недавно, но уже получены весьма интересные данные, которые значительно изменили прежние представления о минералогии и геохимии металлов платиновой группы (Годлевский, 1958, 1959; Генкин, 1959, 1962, 1963, 1966; Зонтов, 1959; Масленицкий, 1947, 1948; Роговер, 1959; Смирнов, 1966; Юшко-Захарова, 1964, 1966, 1967; Hawley, Berry, 1958; Kingston, 1966).

Переходя к описанию платиноносности наиболее типичных медно-никелевых месторождений, необходимо подчеркнуть, что они значительно отличаются друг от друга по величине концентрации металлов платиновой группы, золота, серебра и других элементов,

а также по формам их нахождения. Одними из наиболее богатых металлами платиновой группы являются руды Норильского месторождения, которые были детально изучены в отношении платиноидов А. Д. Генкиным, В. Л. Гинзбургом, М. Н. Годлевским, И. Н. Масленицким, Е. В. Искюль, Г. Б. Роговером, Е. Н. Сухановой, М. Ф. Смирновым и др.

Месторождения Сибирской платформы. Руды Норильского месторождения связаны с крупным дифференцированным интрузивом оливиновых габбро-диабазов, который прорывает песчано-сланцевые осадочно-вулканогенные породы тунгусской свиты. Интрузив перекрывается породами лавовой толщи. Главными рудообразующими минералами являются пирротин, халькопирит и пентландит, гораздо реже встречаются миллерит, кубанит и никельсодержащий пирит. На месторождении принято выделять следующие основные типы руд: 1) ликвационные вкрапленные руды в пикритовых и такситовых габбро-диабаз; 2) вкрапленные руды в подстилающих интрузив породах; 3) сульфидные жилы.

Норильская интрузия считается близповерхностным образованием и четко расслоена по вертикали на слои пород различного состава. Сверху вниз выделяются следующие горизонты, которые существенно отличаются по содержанию платиновых металлов: эруптивная брекчия, гибридная зона, габбро-диорит кварцсодержащий, габбро-диабаз со спорадическим оливином, оливиновый габбро-диабаз (10—25% оливина), пикритовый габбро-диабаз (>25% оливина), такситовый и контактовый габбро-диабаз, лабрадоритовый порфирит и биотитизированный диабаз (Годлевский, 1959).

Как вкрапленные, так и жильные руды тяготеют к приподожвенным (1—2 м от контакта) богатым оливином габбро-диабазам, и лабрадоритовым порфиритам. Жилы обладают четкими границами и имеют существенно пирротинный (пологие) или халькопиритовый (крутые) состав.

Оруденелыми являются также эруптивная брекчия, верхние такситовые габбро-диабазы и самая верхняя часть пироксеновых диабазов. Эта рудная зона приурочена к верхней части интрузива.

Платиноносное медно-никелевое оруденение Норильска представлено несколькими разновозрастными ассоциациями (Годлевский, 1959). Помимо обычного магматического ликвационного и инъекционного парагенезиса (пирротин-халькопирит-пентландит и др.), довольно широким распространением пользуются поздние, образовавшиеся из гидротермальных растворов, пирротин-миллерит-халькопиритовые и в гораздо меньшей степени галенит-сфалеритовые парагенезисы.

Общее содержание платиноидов в породах Норильской интрузии в сотни раз превышает кларковое, тогда как никеля и меди лишь в десятки раз. Наибольшим распространением в норильских породах и рудах пользуется палладий, затем идет платина, а за

Таблица 76

Средние содержания элементов платиновой группы в интрузии Норильск I, г/т
(по М. Н. Годлевскому)

Объект исследования	Pd	Pt	Rh	Ru	Ir	Os
Интрузия	2,3	0,79	0,13	0,05	>0,02	—
Рудная толща	3,6	1,16	0,13	0,05	0,02	0,003(?)

ней родий, рутений, иридий и осмий. Содержание палладия примерно в 3 раза выше, чем платины (табл. 76).

Концентрация платиновых металлов в Норильске изменяется с севера на юг, содержание палладия и в несколько меньшей мере платины в этом направлении уменьшается. Между платиной и палладием имеется прямая корреляционная связь, которая выражается, по М. Н. Годлевскому, для северной части месторождения следующими значениями коэффициентов корреляции: $r_{Pd-Pt}=0,87-0,92$, а для южной $r_{Pd-Pt}=0,86$. Соответственно уравнения связи имеют следующий вид: для северной части $Pt=0,34 Pd$; для южной части $Pt=0,43Pd-0,07$ пикритовый; $Pt=0,405Pd-0,13$ такситовый габбро-диабаз.

Изучение связей суммы платиновых металлов с главными компонентами руд показало, что с никелем корреляция весьма слабая, а с медью более надежная. Это выражается прежде всего в том, что наиболее богаты платиной халькопиритовые жилы (Генкин, 1959; Зонтов, 1959). Иные данные приводятся М. Ф. Смирновым (1966). Он отмечает, что наиболее богатыми платиноидами являются богатые руды в пикритовых габбро-диабаз. В сходных же типах руд из такситовых габбро-диабазов содержания платиновых металлов в сумме в 1,4—1,7 раза меньше. При этом величины отношений $Pd:Pt$ и $Rh:Pt$ в последних увеличиваются (для пикритовых около 2,56 и 0,09, а для такситовых 3,25 и 0,12 соответственно). Еще более высоко отношение $Pd:Pt$ (3,42) в самом нижнем лабрадорском порфирите. Он же указывает, что корреляционная связь никель-платины (Σ платиноидов) является более тесной, чем медь-платина (Σ платиноидов). По данным М. Ф. Смирнова (1966), кроме того, в богатых контактных медистых эпигенетических рудах, залегающих в эффузивных траппах, содержание суммы платиновых металлов, а также золота, в два раза выше, чем в сульфидной массе такситового габбро-диабаз, а отношение $Pd:Pt$ в три раза выше и характеризуется для различных типов руд следующими значениями.

Типы руд	$Pd:Pt:Rh$
1. Пирротин-пентландит-халькопиритовый	8,4:1:0,1
2. Халькопирит-миллеритовый	10,6:1:0,09

Халькопирит-миллерит-пиритовые метасоматические руды, залегающие в осадочных породах, отличаются более низким отношением $Pd:Pt:Rh=2,27:1,0:0,026$. Такой характер имеет распределение платиноидов в нижней рудной зоне. Платиноносность верхней рудной зоны Норильска, по данным М. Ф. Смирнова, характеризуется иными закономерностями. Для них характерно наиболее высокое содержание платиновых металлов при наиболее низкой величине отношения $Pd:Pt$ (1,8). По этим параметрам эта зона приближается к оруденению Рифа Меренского.

Содержание платиноидов в различных типах руд Норильского месторождения, по данным М. Н. Годлевского, Е. Н. Сухановой и И. И. Филипенко, приведено в табл. 77. Этими исследователями отмечается, что наиболее высокие концентрации палладия во вкрапленных рудах приурочены к такситовым и контактовым диабазам, а в распределении платины какой-либо общей четкой закономерности не наблюдается.

Таблица 77

Содержание платиноидов в рудах Норильского месторождения, г/т

Вмещающие породы	Бедные руды			Богатые руды		
	Pd	Pt	Rh	Pd	Pt	Rh
Пиритовые и оливино-биотитовые габбро-диабазы	3,55	1,36	0,15	5,81	2,00	0,46
Такситовые и контактовые габбро-диабазы	4,11	1,27	0,18	5,84	1,64	0,60

В богатых массивных рудах жильного оруденения содержание платиноидов выше, чем во вкрапленниках, и, по нашим данным, колеблется: палладия от 1 до 150 г/т; платины от «не обн.» до 17 г/т. Следует подчеркнуть, что в жильном типе руд по сравнению с вкрапленными рудами отношение $Pd:Pt$ значительно увеличивается. Кроме того, важно отметить, что, по данным М. Н. Годлевского, Е. Н. Сухановой и других, в отличие от главных металлов платиновой группы (Pd, Pt) родий приурочен не к халькопиритовым, а к пирротиновым и пиритовым рудам.

Характернейшей особенностью норильских руд является крайне неравномерное распределение платиновых минералов (Генкин, 1959). В одних участках они не обнаруживаются даже под микроскопом, а в других видны невооруженным глазом. В таких случаях они представлены изометричными зернами или их скоплениями и просечками, приуроченными к халькопириту или к миллерит-халькопиритовым сростаниям. При этом халькопирит в этих участках обычно представлен кубической модификацией (Будько, Кулагов, 1963). Наиболее часто размер включений платиновых минералов составляет 0,001—0,01 мм.

К настоящему времени в норильских рудах установлено большое количество минералов платиновых металлов (табл. 78).

Таблица 78

Платиновые минералы норильских руд

Самородные металлы и сплавы	Сульфиды	Теллуриды, висмутиды, арсениды и др.
Ферроплатина, палладистая платина (?), никелистая платина, станноплатинит, станнопалладинит, Pd_3Pb ; (Pt, Pd, Sn); (Pd, Pt, Ir, Fe, Ni, Sn); $Pd(Bi, Pb)$	Куперит, бреггит, высокоцит, $PdNiS$	Звягинцевит, геверсит, сперриллит, холденгортит, ирарсит, стибиопалладинит

Как указывал А. Д. Генкин (1959), доказанными можно считать ферроплатину, палладистую платину, стибиопалладинит, сперриллит, звягинцевит, высокоцит, ирарсит и фазы состава (Pt, Pd, Sn), (Pd, Pt, Ir, Fe, Ni, Sn). Кроме того, авторами доказаны куперит и фазы (Pd_3Pb ; $PdNiS$), а Кабри (Cabri, Traill, 1966) Pd_3Pb и $Pd(Bi, Pb)$.

Как правило, все перечисленные минералы наблюдаются только под микроскопом лишь в приальбандовых частях некоторых жил. Вдоль их верхнего контакта нередко наблюдается цепочка зерен минералов платиноидов размером ~ 1 мм. Наиболее часто они встречались на контакте сульфидной жилы с пикритовым габбро-диабазом вблизи проходящей вдоль альбанда каемки магнетита (Генкин, 1964). Как впервые показал А. Д. Генкин (1959), платиновые минералы часто представлены метакристаллами. Они образуют тонкие короткие просечки, приуроченные к поверхностям спайности сульфидов, контактам их зерен и нередко подчиняются внутреннему строению сульфидных минералов. Это связано с более поздним образованием платиновых минералов по сравнению с основной массой сульфидов. Вероятно, именно поэтому платиновые минералы нередко ассоциируются с миллеритом, самородными золотом и серебром, сплавами этих двух металлов, галенитом, сфалеритом и, вероятно, графитом. В верхних частях месторождения платиновые минералы сопровождаются также поздним никельсодержащим пиритом.

Отличие состава платиновых минералов норильских руд (по сравнению с уральскими) выражается не только в присутствии различных, главным образом палладиевых фаз сложного состава, но и в химическом составе самородной платины, которая представлена железистыми и палладистыми разновидностями. Состав россыпной платины, по данным О. Е. Звягинцева (1943), изменяется в следующих пределах (%): Pt 57,89—74,15; Pd 1,95—14,07; Fe 12,87—28,12; Ni 0,0—8,93; Cu 1,22—9,89. Состав, обогащенный Fe, Ni, который является крайним в этом ряду, был назван норильским (Pt 35,5; Fe 25,3; Ni 25,6; Cu 9,3; Pd 3,57). Обращает на себя вни-

мание отсутствие в проанализированных образцах иридия, родия и осмия. В то же время в протоколках руд были отмечены незначительные количества этих элементов.

До недавнего времени считали, что большая часть палладия и незначительная часть платины входят изоморфно в главные сульфидные минералы (Звягинцев, 1943). Произведенный нами анализ мономинеральных фракций сульфидов (табл. 79) показывает, что наиболее выдержанные и высокие количества палладия и, по-видимому, платины приурочены к халькопириту и кубаниту, а самые высокие содержания палладия к пентландиту. Родий тяготеет к пирротиновым рудам и никелистому пириту (Годлевский, Суханова, 1963), а также к пентландиту. Интересно, что по мере уменьшения в руде количества меди содержание родия увеличивается, а родий и кобальт связаны прямой зависимостью (В. Л. Гинзбург, Г. Б. Роговер). Однако, по-видимому, основное количество платиновых металлов в рудах, характеризующихся повышенными их содержаниями, находится в перечисленных минералах в виде механических включений, уже установленных, и, вероятно, каких-то других еще не известных платиновых минералов. Об этом косвенно свидетельствует слабая корреляционная связь между платиной и палладием в сплошных богатых платиной рудах, резкое изменение отношения в халькопирите, пентландите, кубаните, а также данные по другим платиносодержащим медно-никелевым месторождениям.

Таблица 79

Содержание платиноидов (г/т) в минералах Норильского месторождения

Минерал	Pd	Pt	Rh
Халькопирит	30	1,1	Не обн.
То же	30	3,0	То же
"	10	Следы	0,5
"	45	3,5	0,1
Пирротин	3,4	2,5	Не обн.
То же	25	0,3	То же
"	Не обн.	Следы	1,0
Пентландит	50	Не обн.	1,0
Кубанит	50	Следы	0,5
То же	30	8,5	—

Не меньший интерес представляет платиноносность других рудосных интрузий Норильского района. Широким распространением платиновые минералы пользуются в рудах сходного с Норильском Талнахского месторождения (Юшко-Захарова, Черняев, 1966). Даже в результате изучения довольно ограниченного каменного материала при помощи рентгеновского микроанализатора в кубическом халькопирите из экзоконтактных талнахских руд установлены

многочисленные включения ферроплатины, а также минеральные фазы состава Pd_4Pb_3 ; Pd_3Pb_3Bi ; $Pd_3Ni_4As_3$; $Pd_6Cu_2(Su, Sb)$. Все эти минералы встречаются вместе в различных комбинациях и постоянно ассоциируются с золотосодержащим самородным серебром (кюстелитом). Платиновые минералы в рудах распределены чрезвычайно неравномерно, вследствие чего содержание платины и особенно палладия в них колеблется в широких пределах. Отношение $Pd:Pt$ изменяется от 5:1 до 1:1,5, составляя в среднем около 4:1—6:1. Коэффициент корреляции содержаний платины и палладия $r_{Pd-Pt}=0,751 > (r_{5\%}=0,497)$, что свидетельствует о надежной прямой зависимости между этими элементами. Он подсчитан по следующим анализам богатых медных руд из Талнахского месторождения, г/т:

Pd — 1,89; 6,73; 2,53; 1,33; 2,35; 13,0; 13,0; 10,50; 1,40; 0,63; 1,05; 10,50; 1,92; 2,36; 4,38; 1,42

Pt — 0,52; 2,29; 0,86; 1,47; 0,75; 3,36; 2,87; 2,38; 0,73; 1,15; 0,84; 2,55; 1,82; следы; 1,47; 2,27

Месторождения Фенно-Скандинавского щита. Платиноносность медно-никелевых месторождений Кольского полуострова изучена недостаточно полно (А. Е. Алешунина, А. Д. Генкин, Г. М. Шешукова, О. Е. Юшко-Захарова). Однако основные закономерности поведения платиноидов, выявленные на Норильском месторождении, характерны также для мончегорских и печенгских руд. Разница состоит лишь в величине концентрации платины, которая в месторождениях Кольского полуострова значительно ниже, чем в рудах Сибирской платформы.

Медно-никелевые месторождения Кольского полуострова приурочены к области карелид, к зоне глубокометаморфизованных эффузивных и интрузивных образований протерозоя. В этой зоне Е. К. Козлов и Г. И. Горбунов (1959, 1965) выделяют более древние (нижнепротерозойские) и сильнометаморфизованные складчатые (Печенгский район), а также более молодые, послескладчатые рудоносные интрузии (Мончегорский район). Месторождения Кольского полуострова образовались на большей глубине и в менее спокойных тектонических условиях (особенно Печенга), чем месторождения норильского типа. Отличаются они также по составу пород и руд. Расслоенные интрузии Кольского полуострова в лежачем боку сложены перидотитами и оливинитами, а в висечем — норитами (Монча) или габбро (Печенга). Отношение $Ni:Cu$ в рассматриваемых рудах значительно ниже, чем в норильских, если не считать весьма богатого медью глубинного медного оруденения Мончегорского месторождения. По характеру минерализации мончегорские и печенгские руды между собой довольно близки: и в тех и в других выделяются сингенетические мелкокрапленные руды, а также эпигенетические сульфидные жилы и брекчиевые руды. Первые преобладают в Мончегорске, а вторые в Печенге. В табл. 80

Таблица 80

Содержание платиноидов в различных типах руд Мончегорского месторождения, г/т

Тип руд	Pd	Pt	Rh
Инъекционное (глубинное медное) оруденение	7,0	2,0	—
То же	2,1	0,16	—
"	5,5	2,5	—
"	3	Не обн.	Следы
"	8	—	То же
"	0,5	—	Не обн.
"	8,3*	3,7*	Не обн.*
"	5	—	Следы
"	5	—	То же
Вкрапленное оруденение	0,3	0,06	—
То же	0,35	0,08	—
"	0,3	0,05	—

* Пробирные химические анализы.

приведены выполненные нами определения платиноидов в главных типах медно-никелевых руд Мончегорского месторождения.

В рудах Кольского полуострова, как и в Норильске, палладий преобладает над платиной. Однако здесь это отношение значительно ниже (2—4 вместо 6—9 в Норильском районе). Наибольшее количество платиноидов заключено в массивных рудах. Средние содержания палладия и платины в рудах глубинного медного инъекционного оруденения Мончегорского месторождения, наиболее богатого платиновыми металлами, подсчитанные по данным табл. 79, соответственно равны 6 и 1,5 г/т, а во вкрапленном — значительно ниже — около 0,3 и 0,06 г/т соответственно. Близкие значения получены при химическом анализе средних проб массивных инъекционных руд, выполненных в Ленинградском горном институте (7,3 и 0,89 г/т соответственно).

Содержание платиноидов в богатых медных рудах Мончегорска значительно выше, чем в пирротиновых (табл. 81).

Таблица 81

Анализы проб руд Мончегорского месторождения, г/т

Тип руд	Pd	Pt
Сплошная халькопиритовая руда	19,0	2,3
Сплошная пирротиновая руда	5,5	0,3

В богатых массивных, брекчиевых и вкрапленных рудах Печенгского месторождения содержание платины и палладия также на порядок выше, чем в бедных вкрапленных рудах (см. табл. 82). Однако величина концентрации платины и палладия в печенгских рудах значительно ниже, чем в мончегорских. При этом отношение Pd:Pt в мончегорских рудах несколько выше (2—10) и более выдержанно, чем в печенгских, где оно во всех типах руд в среднем близко к 2, значительно снижаясь лишь в оруденелых филлитах.

Таблица 82

Пределы содержаний и среднее содержание платины и палладия в различных типах руд Печенгского месторождения, г/т (по И. А. Яковлеву)

Тип руд	Количество анализов	Pd	Pt
Массивная и брекчиевая	5	$0,17 \pm 0,37$ ($0,28 \pm 0,09$) *	$0,10 \pm 0,23$ ($0,15 \pm 0,05$)
Богатая вкрапленная руда	6	$0,17 \pm 0,39$ ($0,24 \pm 0,07$)	$0,09 \pm 0,23$ ($0,15 \pm 0,04$)
Бедная вкрапленная руда	14	$0,04 \pm 0,08$ ($0,05 \pm 0,006$)	$0,02 \pm 0,05$ ($0,03 \pm 0,004$)
Оруденелые филлиты	7	$0,07 \pm 0,22$ ($0,09 \pm 0,02$)	$0,04 \pm 0,09$ ($0,07 \pm 0,01$)

* Среднее содержание.

Таблица 83

Корреляционные связи между элементами в различных типах руд Печенгского месторождения *

Тип руд	Четкая корреляция	Тенденция к связи
Массивная и брекчиевая руда	$r_{x-y} > r_{\beta}^*$ Не подтвердилась	$r_{x-y} < r_{\beta}$ + (Pt—Pd); + (Pd—Co)
Богатые вкрапленные руды	Pd—Au ($r = +0,971$) $r_{\beta} = 0,811$	+ (Pt—Pd); + (Pt—Co)
Бедные вкрапленные руды	Pt—Pd ($r = +0,667$) Pt—Te ($r = +0,926$) $r_{\beta} = 0,532$	+ (Pd—Ni)
Оруденелые филлиты	Pt—Ni ($r = 0,887$) Pd—Ni ($r = 0,794$) Pd—Co ($r = 0,761$) $r_{\beta} = 0,754$	+ (Pt—Au); + (Pd—Se) + (Pd—Te)

* r_{β} — доверительная 5%-ная граница выборочного коэффициента корреляции. Если вычисленное значение r_{x-y} превысит эту величину, то полученные данные можно считать зависимыми.

Воспользовавшись данными И. А. Яковлева по Печенге, мы изучили корреляционные связи между всеми возможными комбинациями таких элементов, как Pd, Pt, Ni, Co, Au, Se, Te для различных типов руд. Наиболее часто прямая корреляционная связь или тенденция к такой связи наблюдаются между платиной и палладием, платиной и теллуром, палладием и золотом и т. д. (табл. 83).

В различных типах руд корреляционные связи между элементами существенно изменяются, однако причины этой зависимости в настоящее время еще не ясны.

Для уточнения характера распределения платиноидов по различным типам руд нами были выполнены определения содержания платиноидов в главных рудообразующих минералах, которые приведены в табл. 84.

Эти исследования показали, что в основном жильном оруденении Мончегорского месторождения содержание платиноидов в халькопирите также значительно выше, чем в пирротине.

Для печенгских месторождений

	Pd	Pt
Халькопирит	$3,5 \pm 1,7$	$0,5 \pm 0,4$
Пирротин	1,8	0,06

Для печенгских месторождений эти данные отличаются:

	Pd	Pt
Халькопирит	0,1	0,05
Пирротин	0,4	0,003

Более высокие содержания палладия (1 г/т) и низкие платины (0,02 г/т) характерны для пентландита из месторождений печенгских руд. Как в мончегорских, так и в печенгских рудах повышенные концентрации родия четко приурочены к пирротину. Раздельное изучение минералов по различным типам руд печенгских месторождений не выявило каких-либо четких закономерностей. Халькопирит, пирротин и пентландит из массивных и брекчиевых руд, а также из оруденелых филлитов характеризуются весьма близкими концентрациями элементов платиновой группы (см. табл. 83). Можно лишь отметить некоторое увеличение содержаний палладия в халькопирите и пирротине наиболее поздних и низкотемпературных кварц-карбонатных прожилков.

Медно-никелевые руды Кольского полуострова, так же как и норильские, характеризуются весьма неравномерным распределением платиновых минералов. Как показали наши наблюдения, минералы платиновой группы начинают устанавливаться в шлифах при содержании в руде около 20 г/т платины и 10 г/т палладия. Об этом свидетельствуют непосредственные определения этих элементов в образцах, в которых под микроскопом наблюдались единичные включения платиновых минералов (табл. 85).

Таблица 84

Содержание платиноидов в минералах из месторождений
Кольского полуострова, г/т

Место- рождение	Минерал	Тип руд	Pd	Pt	Rh
Мончегорск	Халько- пирит	Основное жильное, ору- денение	10	Следы	0,5
		То же	Не обн.	То же	Не обн.
		"	То же	Не обн.	0,5
		"	5	Следы	Не обн.
		"	Не обн.	То же	То же
		"	1,1	0,15	—
		"	1,4	2,2	—
		"	3,4	0,3	—
		"	10	—	0,5
		"	1,5	0,4	—
	Пирротин	"	1,1	2,2	—
		"	0,5	Следы	1,0
		"	0,5	Следы	0,5
		"	5	То же	0,5
		"	Следы	—	Не обн.
		"	1,3	0,2	—
		"	2	0,06	—
Печенга	Халько- пирит	Массивная руда	0,07	0,1	—
		То же	Не обн.	Не обн.	0,5
		Брекчиевая	То же	То же	Не обн.
	Пирротин	Оруденелые филлиты	0,5	Следы	То же
		Кварц-карбонатные про- жилки	Не обн.	Не обн.	"
		Массивная руда	Не обн.	Следы	1
		То же	0,09	Не обн.	—
		"	Не обн.	Следы	0,5
		Брекчиевая	То же	То же	0,5
		То же	0,04	0,02	—
		"	Не обн.	Следы	0,5
		Оруденелые филлиты	1,1	Не обн.	0,5
		Кварц-карбонатные про- жилки	2	Следы	1
	Пентландит	Массивная руда	1	Не обн.	Не обн.
		То же	0,5	То же	—
		Брекчиевая	1	—	0,5
		То же	2	0,2	—
		"	1	Не обн.	0,5
		Оруденелые филлиты	1	То же	0,5
		То же	1,5	"	—
		Кварц-карбонатные про- жилки	1	"	Не обн.

Таблица 85

Содержание платиновых металлов в образцах (г/т)
с видимыми минералами

Руда с видимыми минералами, скв.	Pt	Pd
963	40	15
815	25	9

Минералогия платиновых включений в рудах Кольского полуострова по числу установленных видов более проста, чем в месторождениях Сибирской платформы (Генкин и др., 1963; Юшко-Захарова, 1963, 1964, 1966).

Руды Мончегорского месторождения содержат следующие платиновые минералы:

Самородные металлы и сплавы

Теллуриды, висмутиды, антимониды и др.

Платина, осмистый иридий, станно-
палладинит, нигглиит

Мончеит, котульскит, $PdBi_3$ майчене-
рит, $PdBiTe_2$

В Мончегорске довольно широким распространением пользуется самородная платина, размер включений которой не превышает 0,01—0,02 мм. Ее выделения сопровождаются мельчайшими включениями осмиево-иридиевой фазы, обогащенной осмием. Они содержатся в сингенетических пентландит-халькопирит-пирротинных рудах и, по-видимому, являются наиболее ранними среди минералов платиновых металлов. Гораздо реже встречаются сплавы платины и палладия с оловом (нигглиит), а также станнопалладинит. Они находятся совместно друг с другом, но положение их в процессе рудообразования неясно.

В 1959 г. А. Д. Генкиным, Н. Н. Журавлевой и Е. М. Смирновой в рудах Мончегорского месторождения впервые были установлены висмутидо-теллуриды платины и палладия (мончеит, котульскит, майченерит), которые, как показали дальнейшие наши исследования, довольно часто встречаются в инъекционных медных рудах. Наряду с этими минералами в глубинном медном оруденении нами наблюдался станнопалладинит, нигглиит, а также минералы, отличающиеся по диагностическим признакам от всех известных минералов (Юшко-Захарова, 1964). Изучение их с помощью рентгеновского микроанализатора показало, что они имеют состав $PdBi_3$ и $PdBiTe_2$. Все эти минералы содержатся в поздней минеральной ассоциации, которая характеризуется наиболее сложным и изменчивым минеральным составом. Эта платино-теллуридная минеральная ассоциация пользуется незначительным распространением. Проявления ее связаны с зонами смятия и дробления преимущественно в приподожвенной части массива. Главными

минералами этого парагенезиса являются халькопирит, кубанит и пентландит. В отличие от более ранних генераций они характеризуются мелкозернистым строением.

Нередко включения платиновых минералов этого парагенезиса приурочены к контакту нерудных минералов. В ассоциации с кубанитом, обладающим лапчатым внутренним строением, нередко встречается миллерит, который окаймляет выделения кубанита. Помимо этих минералов, присутствует пирротин, макеновит, а иногда встречаются никелин и галенит. Нерудные минералы представлены кварцем и карбонатами. Размер отдельных сростаний платиновых минералов не превышает 0,01—0,1 мм. Наиболее характерна ассоциация рассматриваемых платиноидов с различными теллурическими и висмутовыми минералами. На рис. 33 видно, как на контакте халькопирита и карбоната расположено включение висмутита палладия и майченерита. Они находятся в тесном сростании и окаймлены гесситом и червеобразными выделениями нигглиита. Нередки сростания майченерита с мончеитом и котульскитом. Из других минералов в ассоциации с платиноидами встречаются виоларит, силванит, калаверит, золото самородное и имгрэит. Об относительной последовательности образования различных платиновых и висмутовых минералов сказать что-либо определенное трудно. Если судить по взаимоотношениям майченерита и висмутита палладия с гесситом, то последний кажется более поздним, так как корродирует и замещает эти минералы.

В мончегорских рудах А. Д. Генкин (1963) наблюдал платиновые минералы в ином парагенезисе, образование которого, по его мнению, происходило в условиях, близких к только что охарактеризованным. Они встречены им в жилках, расположенных близ поверхности и сложенных главным образом матовым мелкозернистым магнетитом с рассекающими его просечками халькопирита. А. Д. Генкин считает, что платиносодержащие магнетитовые прожилки представляют собой верхние окончания пирротитовых жил, в которых пирротин был почти полностью замещен мелкозернистым магнетитом. Этот процесс и привел к перераспределению минералов. Халькопирит при этом был переотложен и образовал тонкие прожилковидные выделения, к которым и приурочены зерна мончеита, котульскита и майченерита. Частая ассоциация этих минералов с антофиллитом также свидетельствует о более позднем их происхождении.

Несмотря на сходные закономерности в поведении минералов платиновых металлов в месторождениях различных районов СССР величина концентрации платиноидов изменяется довольно существенно. Наибольшие их концентрации характерны для близповерхностных обогащенных медью богатых норильских и талнахских руд; с ними конкурируют сплошные обогащенные медью руды инъекционного глубинного медного оруденения Мончегорска. Самыми низкими содержаниями платиноидов отличаются руды наиболее сильно метаморфизированных печенгских месторождений.

Концентрации платиноидов в них в 3—8 раз ниже, чем в мончегорских рудах, и в 10—20 раз меньше, чем в норильских.

Месторождения зарубежных стран. Сведения по распространению платиноидов в зарубежных медно-никелевых месторождениях обычно весьма ограничены.

Месторождение Седбери по условиям образования представляет тип, который занимает промежуточное положение между норильским и мончегорским типами. Площадь рудоносного лополита достигает 1800 км², а мощность 3 км (Zurbrigg, 1957). Верхние части его сложены норитом, пегматоидным норитом и микропегматитом. Сульфидное оруденение приурочено в основном к донной части, сложенной различными измененными изверженными породами. При этом придонные краевые рудные залежи южного контакта обогащены никелем (рудники Крейтон, Гарсон, Левак и др.), а отжатые столбообразные и лентообразные инъекционные руды — медью (рудники Коппер — Клифф, Виктория, Фруд, Стоби). Наиболее богатые рудные тела приурочены к брекчированным участкам. Для Седбери характерна отчетливая вертикальная зональность оруденения. По данным Хоули (Hawley, 1966), выделяются следующие зоны (сверху вниз).

- | | |
|--|-----------|
| 1. Вкрапленных руд (500—2700 м от поверхности), отношение $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Ni}}$ | 0,43—0,50 |
| 2. Богатых сульфидных руд (2700—3300 м), обогащенных в нижней части кубанитом, отношение $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}+\text{Ni}}$ | 0,52—0,87 |
| 3. Силикатная с редкими минералами As, Bi и др. | 0,63—0,87 |

Наибольший интерес представляет самая нижняя зона, которая значительно обогащена платиновыми минералами, борнитом, кубанитом, арсенидами никеля, висмутитами свинца, самородным золотом и серебром, а также кварцем и карбонатами, залегающими в гидротермально измененных вмещающих породах. Причем арсениды и кубанит в основном сконцентрированы в северной части рудного поля, а наиболее богатое платиновое оруденение с борнитом, галенитом и олово-, теллурическими, висмутосодержащими минералами — в южной. Эта зона по сравнению с верхними обогащена платиновыми металлами (20 г/т вместо 5 г/т), обеднена железом (пирротин) и содержит гораздо большее число не только редких, но и обычных минералов (халькопирит, борнит, кубанит, пентландит, паркерит и др.).

В отличие от всех других медно-никелевых месторождений этого типа в Седбери медно-никелевое оруденение тесно ассоциируется с кварцевым диоритом, что значительно осложняет представления о его генезисе.

Сведения по платиноносности руд месторождения Седбери весьма скудны. Судя по отрывочным данным, можно предполагать, что палладий в них также преобладает над платиной, а остальные элементы платиновой группы находятся в подчиненных количествах. Так, например, в рудах месторождения Фруд (Седбери), крупнейшего в мире источника металлов платиновой группы, среднее содержание платиноидов составляет 1,5 г/т, а в обогащенных никелем рудах 0,8 г/т, причем $\frac{3}{4}$ этого количества приходится на палладий (Бэтман, 1949). Отношение Pd:Pt колеблется от 5:1 до 22:1 (Hawley и др., 1952). Выполненные нами несколько определений платины и палладия в образцах измененных пород и руд из месторождения Седбери дали весьма значительные колебания величины отношения Pd:Pt (табл. 86).

Таблица 86

Содержание платины и палладия в образцах из Седбери, г/т

Характеристика образца	Pd	Pt
Перидотит с вкрапленностью сульфидов	0,05	0,79
Кварцевое габбро-амфиболитизированное	0,15	0,87
Кварцевое габбро с редкой вкрапленностью сульфидов	0,045	0,75
Гранит с вкрапленностью сульфидов	0,18	1,65
Массивная халькопиритовая руда с пентландитом	0,06	0,67
Массивная пирротиновая руда с включениями кварцевого диорита	0,52	0,03
Массивная пирротиновая руда	0,12	Следы
Вкрапленная пирротиновая руда в кварцевом диорите	0,18	1,45

Если судить по технологическим данным последних лет, то количество палладия в рудах месторождения Седбери в целом лишь незначительно преобладает над платиной: 50—65% Pd, 35—48% Pt, остальное (1,2—2%) приходится на иридий, осмий, родий и рутений. Специальных работ по минералогии платиновых металлов Седбери в печати насчитывается немного. Известны неопубликованные данные Майченера, впервые обнаружившего в богатых медных рудах месторождения Фруд первый висмутид палладия, а также работы Хоули и Берри (Hawley, Berry, 1958), описавших фрудит и установивших еще несколько Pb—Bi фаз, точнее до настоящего времени не диагностированных. Помимо этих данных, в литературе имеются указания на наличие в рудах Седбери таких платиновых минералов, как стибнопалладинит, сперрилит и майченерит. Как показал Хоули (Hawley, 1966), образование минералов платиновых металлов произошло в самые поздние моменты рудообразования совместно с галенитом, паркеритом, тетрадимитом, гесситом, висмутинитом (?), шапбахитом (?), борнитом, сфалеритом, станнином, самородными золотом и серебром, с которыми они и ассоциированы

в пространстве. При этом платиновые минералы отложились из обычных гидротермальных растворов несколько раньше, чем висмутиты, теллуриды минералы и особенно золото и серебро.

Более мелкие платиносодержащие медно-никелевые месторождения известны в Канаде, в Манитобе (рудник Томпсон) и в Квебеке (Малартин, Беллетерс). Известно также, что около 2,5 г/т металлов платиновой группы содержится в медно-никелевых рудах Норвегии (Звягинцев, 1936) и 0,28 г/т в месторождениях Британской Колумбии (США) (Ано, 1956).

Еще более ограничены сведения по платиноносности большинства других медно-никелевых месторождений зарубежных стран. Известно только, что месторождение Инсизва (Африка), которое весьма сходно с Норильским, содержит в рудах 1—1,5 г/т платиноидов, причем палладий резко преобладает над платиной (Вагнер, 1932). В рудах этого месторождения Шольцем (Scholtz, 1936) впервые обнаружен нигглит.

Крупнейшие платиновые месторождения Южной Африки, связанные с Бушвельдским интрузивным комплексом, изучены довольно детально. По данным Дю Тойта (1957) и Г. Кинстона (Kinston, 1966), гипабиссальные породы Бушвельдского комплекса представлены габбро и норитами, в которых сверху вниз наблюдается увеличение содержания SiO₂. Платиносодержащая медно-никелевая минерализация приурочена к рифу Меренского — выдержанному горизонту полевошпатовых пироксенитов, приуроченному к нижней части интрузивного норита и окаймляющего норитовые породы на протяжении более чем 180 км. В нижней части толщи расположен хромитовый прослой, лежащий на пятнистом анортзитовом норите. Выше залегают крупнозернистые пегматоидные полевошпатовые пироксениты с вкрапленностью или скоплениями сульфидов (2—3%), перекрывающиеся верхним слоем хромитов (Риф). Выше него лежит слой Меренского, который представлен менее крупнозернистыми полевошпатовыми пироксенитами, постепенно переходящими в безрудные пятнистые анортзиты всячего бока. Мощность Рифа Меренского меняется от 30—60 см (Рустенбург) до 4,5—5,5 м (Юнион).

Платина в основном приурочена к слою Риф. Однако наиболее высокие и выдержанные ее концентрации характерны для верхнего и нижнего его контакта и пространственно тяготеют к хромитовым пропласткам. Содержание платиноидов в руде является выдержанным. Оно составляет, по данным Вагнера (1932), около 10 г/т. Наиболее широким распространением в рудах пользуется платина, затем идет палладий и далее рутений, родий, иридий и осмий. Платиновые металлы содержатся в руде в виде самородной платины, ферроплатины и различных сложных соединений, находящихся в тесной связи с халькопиритом, пентландитом, пирротинном и нередко с графитом. Интересно отметить, что на руднике Рустенбург преобладают различные платиновые соединения, а на Юнион — ферроплатина (табл. 87).

Минералы платиновых металлов Рифа Меренского (Kinston, 1966)

Распространенность в рудах месторождения	Минералы		
	обычные	второстепенные	редкие и очень редкие
Рустенбург	Куперит	Поликсен, ферроплатина, сперрилит	Палладиевое золото, лаурит, когульскит, меренскит, мончент, арсенопалладинит, $(Pd, Hg)_x(Te, Bi)_y$
Юнион	Поликсен, ферроплатина	Куперит, бреггит, палладиевый электрум, сперрилит, стибнопалладинит, арсенопалладинит, $(Pd, Hg)_x(Te, Bi)_y$	Палладиевое золото, мончент, когульскит, меренскит

Кроме установленных минералов, Г. Кинстон в рассматриваемых рудах предполагает наличие других, еще не обнаруженных иридиевых, осмиевых и рутениевых фаз. Этим же исследователем установлено место платиноидов в процессе образования медно-никелевых руд, которые, по его мнению, являются магматическими. Сульфиды кристаллизовались из отфракционировавшего расплава, позднее пироксенов и полевых шпатом, с образованием по последним роговой обманки, биотита и графита. Наиболее ранним платиновым минералом является ферроплатина, которая бывает обычно заключена в пирротине в виде мелких графических прорастаний эвтектического типа или в виде эвгедральных зерен. Куперит и бреггит также тесно ассоциируются с магматическими сульфидами, и особенно, пентландитом, но являются более поздними по сравнению с ферроплатиной. Последними кристаллизовались палладиевые висмута-теллуриды, арсениды и антимониды. Они находятся в тесном парагенезисе с халькопиритом, образуя в нем отдельные включения, просечки или группы зерен. Нередко они приурочены к контакту халькопирита с силикатами или образуют тончайшие прожилки вдоль отдельности измененных ранних силикатов.

Как уже отмечалось, кроме пластовых платиносодержащих руд, с Бушвельдским интрузивом связаны трубообразные тела, секущие по отношению к напластованию Рифа Меренского (Вагнер, 1932; Schwelmess, 1935). Они содержат вкрапленность и скопления сульфидов ($Ni=2-7\%$, $Cu=$ следы -2%) и платиновые металлы.

Проявления металлов платиновой группы, связанные с собственно гидротермальными и метаморфогенными месторождениями, а также рудами неясного генезиса. Прежде всего необходимо кратко остановиться на собственно платиновых месторождениях гидротер-

мального генезиса, которые хотя и являются весьма редкими, но представляют большой генетический интерес.

По данным П. А. Вагнера (1932), уникальные месторождения платины известны в Центральном Трансваале (Африка). Они представлены брекчиевидными кварцевыми жилами, заполняющими сбросовые трещины в фельзитах и их туфах, принадлежащих к Бушвельдскому комплексу. Главная жила прослежена на 4 км при мощности ее от 2 до 18 м. Основными минералами жил являются гребенчатый кварц и халцедон. Распределение платины в жилах чрезвычайно неравномерное, гнездовое. Установлено две генерации платины. Одна, более ранняя, обладает неправильной формой выделений и также образует круглые колломорфной структуры зерна размером до 0,6 мм. Обычно она ассоциируется со спекуляритом. Платина второй генерации образует очень мелкие зерна, заключенные в гематите. Образцы платины содержат от 7 до 45% палладия. Иридий и другие платиновые металлы присутствуют в виде следов. Содержание золота достигает 3%.

По данным Е. Штумпфля (Stumpfl, 1966), самородная платина пользуется широким распространением в троктолитовых габбро Сьерра Леоне (Африка). Она обнаружена совместно с магнетитом, борнитом, халькопиритом, миллеритом, халькозином, самородным золотом и тесно ассоциируется с сульфидами, которые замещают магнетит и несомненно образовались из гидротермальных растворов. Платина локализована в халькопирите и борните в виде мелких зерен (0,03 мм). В сульфидах, кроме того, установлено до 500 г/т палладия и небольшие количества рутения и родия.

Сульфидные гидротермальные месторождения СССР были впервые обследованы на платиноносность в 30-х годах О. Е. Звягинцевым. Им было установлено, что в медно-колчеданных рудах Урала содержание платиноидов является достаточно ощутимым. В медных рудах им установлено следующее количество суммы платиновых металлов (г/т).

Месторождения	Σ Pt металлов
Карабашское	0,05
Первомайское	0,09
Карпушинское	0,1

В таких месторождениях, как Калатинское и Белогородское, платиновые металлы им не обнаружены.

Выполненные нами единичные определения платины и палладия в халькопирите из некоторых медно-колчеданных месторождений (табл. 88) подтверждают данные О. Е. Звягинцева.

Наиболее устойчивы содержания родия в халькопирите, которые изменяются незначительно и в среднем составляют 0,03 г/т, затем идет палладий, среднее содержание которого также равно 0,03 г/т. Платина, наоборот, в одном случае присутствует в повышенных количествах, в 3—9 раз превышающих содержание палладия

Таблица 88

Содержание платиновых металлов в халькопирите некоторых колчеданных месторождений, г/т

Месторождение	Количество образцов	Pt	Pd	Rh	ΣPt металлов
Им. Шмидта	2	0,098—0,182 (0,14)	0,026—0,029 (0,027)	0,029—0,031 (0,031)	0,15—0,24
Блявинское	2	Не обн. —0,084 (0,042)	0,039—0,049 (0,044)	0,029—0,035 (0,032)	0,06—0,16
Карабашское	1	Не обн.	0,02	—	0,02

(месторождение им. Шмидта), в другом же ее содержание близко к палладию или она вообще не обнаруживается (Блявинское, Карабашское месторождения). При этом собственных минералов платиновых металлов в колчеданных месторождениях не отмечалось. В борните (месторождение им. III Интернационала) палладий и родий преобладали над платиной, г/т: Pt (0,021); Pd (0,033); Rh (0,030).

Кроме этих данных, можно упомянуть о наличии палладия и иридия в медно-колчеданных рудах Японского месторождения Оуки (Matsuishi Hideyuki, 1961), а также вспомнить более ранние анализы пирита из Сулетельмы, показавшие 0,3 г/т Pt и 0,5 г/т Pd (Noddak, 1935).

По условиям образования к медно-колчеданным месторождениям довольно близко стоят медно-порфировые руды. Повышенные содержания палладия и платины установлены спектрографически С. Л. Терехович в медно-молибденовых рудах Казахстана. В медных концентратах из этих руд отношение Pt:Pd колеблется от 1:10 до 1:22; а палладия от 0,05 до 0,4 г/т. Содержание платины составило 0,02 г/т. В молибденовых концентратах распределение платиновых металлов существенно иное: отношение Pt:Pd колеблется от 2:1 до 1:3, содержание Pd варьирует от 0,4 до 3,0 г/т, Pt от 0,2 до 1,0 г/т, Rh от не обн. до 0,005 г/т. В пиритах обнаружен только палладий (0,002—0,026 г/т). В месторождении Бошекуль недавно были обнаружены повышенные количества платины и палладия (Калинин, Митряева, Юнусова, 1963). Эти элементы установлены в медных концентратах, причем содержания палладия колеблются в очень широких пределах (от 0,3 до 100 г/т), что, по мнению этих исследователей, свидетельствует о наличии собственных минералов этого элемента. Отношение Pd:Pt близко к 24:1. Кроме Бошекуля, элементы платиновой группы обнаружены этими исследователями в рудах Коунрадского и Саякского месторождений, но их содержания здесь являются более низкими (табл. 89).

Таблица 89

Содержание платиновых металлов в халькопиритах и молибденитах из медно-молибденовых порфировых руд, г/т

Минерал	Месторождение	Количество образцов	Pt	Pd	Rh	ΣPt металлов
Халькопирит	Коунрад (СССР)	2	Не обн. —0,15 (0,07)	0,031—0,35 (0,019)	0,030—0,33 (0,03)	0,06—0,53
	Каджаран (СССР)	1	Следы	0,042	0,056	0,098
Молибденит	Медет (НРБ)	1	0,216	0,095	0,024	0,37
	Коунрад (СССР)	2	Не обн. —0,043* (0,021)	0,5*—0,9 (0,7)	0,04* (0,04)	0,58—0,94

* Соответствующие концентраты.

По нашим данным, содержание платины, палладия и родия в халькопиритах и молибденитах из месторождения Коунрад в среднем характеризуется следующими цифрами (табл. 90).

Таблица 90

Содержание платины, палладия и родия в минералах месторождения Коунрад, г/т

Минерал	Pt	Pd	Rh
Халькопирит	0,07	0,19	0,03
Молибденит	0,02	0,7	0,04

Наименее выдержанное содержание в рудах Коунрада наблюдается для платины: от «не обн.» до 0,15 г/т. Причем ее содержания ниже, чем палладия. Особенно высоко отношение Pd:Pt в молибденитах, содержание палладия в которых значительно выше, чем в халькопирите. В халькопирите медно-молибденового месторождения Каджаран, как и в Коунраде, палладий преобладает над платиной, тогда как в обогащенном золотом сходном с ним месторождении Медет содержание платины в халькопирите несколько выше, чем палладия. Минералов платиновых металлов в медно-молибденовых рудах, так же как и в медно-колчеданных, не установлено.

С. Т. Бадаловым и С. Л. Терехович (1966) проведено изучение халькопирита и пирита из медно-молибденового месторождения Кальмакыр (Узбекистан). При этом ими установлено соответственно 0,21 и 0,014 г/т палладия. Платина установлена только в халькопирите, причем отношение Pd:Pt равнялось 10. В молиб-

дените из этого же месторождения ими обнаружено 2 г/т осмия, которому приписывается радиогенное происхождение. В другом, сходном с Кальмакыром месторождении Узбекистана платина в халькопирите и пиритах не обнаружена, а содержание палладия оказалось более низким и соответственно равнялось 0,004 и 0,003 г/т.

Представляет интерес и поведение платиновых металлов в медных месторождениях, связанных со скарнами. Абсолютные количества платиновых металлов в этом типе месторождений не уступают двум предыдущим, а в распределении каждого из них имеются свои особенности. Во многих случаях в халькопиритах этих месторождений палладий, а также родий преобладают над платиной. В табл. 91 приведены содержания платиновых металлов в халькопиритах некоторых скарново-медных месторождений.

Таблица 91

Содержание платиновых металлов в халькопиритах медных скарновых месторождений, г/т

Месторождение	Количество образцов	Pt	Pd	Rh	ΣPt металлов
Южно-Янгиканское (СССР)	2	0,02—0,023 (0,021)*	0,016—0,03 (0,025)*	—	0,036—0,057
Бозымчак (СССР)	2	Не обн. —0,021	0,021—0,030	—	0,03—0,042
Малко-Тырново (НРБ)	4	Не обн. —0,11 (0,03)	0,038—0,47 (0,15)	0,027—0,037 (0,03)	0,065—0,199 (0,1)

* Медный концентрат (31% Cu).

В халькопирите из Малко-Тырново только в одном случае из четырех платина концентрируется в количествах, превышающих палладий. Поэтому среднее содержание последнего в несколько раз выше и соответственно равно 0,15 и 0,03 г/т. В медно-скарновых месторождениях Узбекистана, по данным Б. Ф. Зленко и Н. В. Нечелюстова, в халькопиритах содержание палладия либо выше, либо близко к содержанию платины, и отношение Pd:Pt меняется от очень высокого до 1:1. В молибдените и пирротине из этих месторождений палладий также преобладает над платиной (табл. 92).

Обычно в платиновых металлах рассматриваемых руд минералы не устанавливаются. Однако в одном случае А. С. Уклонским (1965) в халькопиритовых рудах, заключенных в пироксеновых скарнах, в ассоциации с молибденитом, золотом и теллуридовисмутитом установлены мелкие включения (2×0,2 мм) поликсена и дендриты порпецита.

Некоторые сведения имеются также по содержанию платиновых металлов в колчеданно-полиметаллических месторождениях. По

Таблица 92

Содержание платины и палладия в минералах, г/т

Минерал	Pd	Pt
Молибденит	0,03	Следы
Пирротин	0,02	„

данным О. Е. Звягинцева (1936), платина содержится в повышенных количествах в рудах некоторых колчеданно-полиметаллических месторождений Кавказа.

Нами проведены определения палладия в рудных концентратах из некоторых Рудно-Алтайских колчеданно-полиметаллических месторождений. Наиболее высокие его содержания, которые, однако, значительно ниже приводимых О. Е. Звягинцевым заключены в медном концентрате (0,026 г/т). Содержания платины в медном концентрате примерно в два раза выше, чем палладия (0,045 г/т). В цинковом и свинцовом концентрате содержание палладия оказалось на порядок ниже и изменялось соответственно от 0,0004—0,002 до 0,002—0,009 г/т.

В колчеданно-полиметаллических месторождениях Армении (Маднеули, Ахтала) содержание платины и палладия в халькопирите в среднем составляет соответственно 0,055 и 0,035 г/т. Количество платины при этом подвержено значительному колебанию от «не обн.» до 0,14 г/т и отношение Pd:Pt меняется от очень высокого до 0,2. Количество родия, который, как и палладий, распределен в халькопирите равномерно, для изученных месторождений составило 0,025 г/т (табл. 93).

Таблица 93

Содержание платиновых металлов в халькопирите из колчеданно-полиметаллических месторождений Кавказа, г/т

Месторождение	Количество образцов	Pt	Pd	Rh	ΣPt металлов
Маднеули	2	Не обн. —0,08 (0,04)	0,03—0,05 (0,04)	0,02—0,03 (0,025)	0,08—0,13 (0,1)
Ахтала	2	0,017—0,14 (0,07)	0,03 (0,03)	(0,02—0,03) (0,02)	0,08—0,2 (0,14)
Худес	1	0,22	0,09	0,03	0,34
Айгедзор	1	0,5	0,17	0,03	0,71

По данным Ю. В. Михайлова (1966), в колчеданно-полиметаллических рудопрооявлениях Южного Узбекистана платина и палладий установлены только в пирите (Кульдара), а палладий — в пирите и галените.

Из других сведений по платиноносности свинцово-цинковых месторождений отметим данные О. Е. Звягинцева (1936) о наличии

0,9 г/т суммы платиноидов в руде Мелентьевского месторождения (Урал) и 0,08 г/т в свинцовом концентрате из скарнового месторождения Тетюхе. Более низкие содержания палладия при отсутствии платины установлены С. Т. Бадаловым и др. (1966) в галените (0,032 г/т) и сфалерите (0,003 г/т) из сходного месторождения Кургашикан. Около 0,5 г/т платиноидов установлено также в рудах карбонато-полиметаллического Верхнеаршинского месторождения Урала (Осетров, 1959).

Следует подчеркнуть, что полиметаллические руды, обогащенные золотом, нередко содержат повышенные количества платиновых металлов. Так, например, в халькопирите изученного авторами Айгедзорского месторождения Армении количество платиновых металлов в сумме составило около 0,7 г/т при отношении Pd:Pt, близком 0,3.

Интересные данные о наличии платины и палладия в золотосодержащем колчеданно-полиметаллическом Майкаинском месторождении получил М. М. Бакенов (1962). Максимальные содержания платины и палладия отмечались им в серноколчеданном типе руд.

Имеется большое число данных, указывающих на весьма частое присутствие незначительных количеств платины, а иногда иридия и палладия в золоторудных месторождениях, например Березовское золото-сульфидное месторождение, а также в россыпях Алтая, Салаира, Кузнецкого Алатау, Алдана, Бирюсы и многих других районов. К этому же типу, вероятно, относятся Бразильские месторождения палладистого золота.

Известно также, что значительная часть мировой добычи осмистого иридия приходится на золото-урановые конгломераты Витватерсранда (Иванов, 1944; Безгубов и др. 1963). Минералогический состав этого месторождения очень сложен. Здесь довольно часто встречаются хромит, ильменит и различные минералы кобальта и никеля. Платиноиды образуют собственные минералы. Наиболее широко распространен осмистый иридий, гораздо реже встречаются платина и лаурит. Содержание осмистого иридия как примеси к золоту составляет около 20 г/т.

Помимо месторождения Витватерсранда, металлы платиновой группы известны в золотоносных конгломератах Черного Рифа (Трансвааль). Сведения о наличии платиноидов в золото-урановых конгломератах других районов (Канада, Австралия) полностью отсутствуют. Однако общая близость их минералогии к африканским конгломератам, вплоть до наличия минералов хрома, никеля и кобальта, позволяет предполагать наличие платиноидов.

Из гидротермальных месторождений других металлов платиноиды, по-видимому, довольно типичны для кобальтовых и никелевых месторождений, представленных арсенидами никеля и кобальта. Специальных исследований платиноносности этих руд не производилось, однако имеются анализы арсенидов никеля и кобальта, выполненные В. М. Гольдшмидтом, К. Петерсом, а также И. и

В. Ноддаками. Большинство их содержат повышенные концентрации платины (от 0,1 до 0,5 г/т), а иногда и палладия.

В оловорудных месторождениях платиновые металлы обычно не устанавливаются. Однако в некоторых обогащенных сульфидами месторождениях, в которых наряду с оловом широким распространением пользуется медь, они присутствуют в заметных количествах. В качестве примера можно привести изученное авторами Фестивальное касситерито-сульфидное месторождение, в халькопирите которого обнаружены повышенные количества платиновых металлов, г/т: Pt (0,11); Pd (0,03); Rh (0,03). Повышенные содержания палладия отмечались в никель- и кобальтсодержащих селеновых рудах месторождения Пакахака (Боливия).

Большой интерес представляет наличие платиноидов и, в частности, осмия, установленное недавно в медистых песчаниках Джезказгана (Джаминнов и др., 1961; Сатпаева и др., 1960). Осмий установлен в богатых борнитовых и борнит-халькопиритовых рудах. Концентрация его увеличивается с ростом содержания рения, в результате чего ему приписывается радиогенное происхождение.

Содержание других элементов платиновой группы в Джезказганских рудах низкое: всего 0,003—0,008 г/т палладия установлено в медных концентратах (Сатпаева и др., 1959).

Данные по платиноносности других аналогичных медных месторождений отсутствуют. Имеются лишь сведения, что платина и палладий являются постоянной примесью крупнейших медно-кобальтовых телетермальных месторождений Африки (Sales, 1960). Содержание платиновых металлов в них достигает 13 г/т.

Произведенное Сарма и др. (1966) изучение платиноносности халькопиритовых концентратов медного гидротермального месторождения Мозамбик, Бихар (Индия) показало невысокое содержание платины (от 0,025 до 0,07 г/т, в среднем 0,05 г/т).

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Платина является одним из наиболее распространенных платиновых металлов. Оценки ее средних содержаний в различных природных образованиях по предварительным данным авторов выражаются следующими цифрами.

Породы	Средние содержания, г/т
Ультраосновные	0,051±0,045
Основные	0,02±0,009
Кислые	0,007
Щелочные	Следы

Количества анализов, характеризующих закономерности распределения платины в различных типах пород, еще недостаточно. Предварительные данные свидетельствуют о том, что содержания ее в ультраосновных породах стабильных и складчатых зон сходны между собой, а также с величиной среднего, полученного для всех разновидностей ультраосновных пород. В то же время содержание платины в различных типах ультраосновных пород неодинаково. Наиболее велико оно в дунитах, затем идут пироксениты и перидотиты. По содержанию платины ультраосновные — щелочные комплексы пород, сопровождаемые карбонатитами, приближаются к обычным ультрабазитам.

Среди минералов платины, число которых с разновидностями в настоящее время составляет двадцать, наиболее широким распространением пользуются ее сплавы с железом (самородная платина). Сульфиды и сходные с ними природные соединения платины (арсениды, теллуриды) встречаются более редко. При этом самородная платина является основным рудным минералом платиновых руд, связанных с гипербазитами габбро-пироксенит-дунитовой формации складчатых зон, а сульфиды и другие соединения платины с халькофильными элементами широко распространены в медно-никелевых рудах, залегающих в дифференцированных габбро-норитовых интрузиях платформенных областей. Характерно, что в этих рудах самородная платина и интерметаллические ее соединения во многих случаях по времени образуются гораздо раньше, чем ее халькогениды. Наряду с отмеченными крайними типами платиновых руд известны переходные, в которых количество самородной платины и ее халькогенидов хотя и неустойчиво, но довольно близко друг к другу. Они связаны либо с ультраосновными — щелочными породами, либо с дунитами платформенных областей.

Состав самородной платины меняется в зависимости от генезиса заключающих ее пород. Так, в дифференцированных платформенных массивах ультраосновных — основных пород платина обогащена железом, палладием и родием, а в габбро-перидотит-дунитовых породах складчатых областей — иридием и осмием, наибольшее количество которых отмечается в составе самородной платины, связанной с пироксенитами.

Носителями рассеянной формы платины являются хромшпинелиды, оливин, халькопирит (среднее 0,15 г/т), пирротин (0,05 г/т), пентландит (0,02 г/т) и ряд других более редких минералов.

Наиболее широким распространением в природе пользуется изоморфизм платины с железом, а также с палладием и родием.

Распределение платины в эндогенных рудах весьма неравномерное, и ее содержание в них изменяется в больших пределах, чем в неоруденелых изверженных породах. Наиболее высокие концентрации платины при значительной роли ее минеральной формы характерны для хромит-платиновых руд, а среди гидротер-

мальных — для медноколчеданных и некоторых колчеданно-полиметаллических месторождений. При этом форма нахождения платины в медноколчеданных и сходных с ними рудах не ясна.

Палладий — второй наиболее широко распространенный элемент группы платины. Оценки содержания в различных типах изверженных пород выражаются для него следующими предварительными цифрами.

Породы	Содержание, г/т
Ультраосновные	0,025 ± 0,022
Основные	0,01 ± 0,003
Кислые	0,00

Среди ультраосновных пород повышенными содержаниями палладия отличаются пироксениты. В сериях ультраосновных — щелочных пород содержания палладия в целом более низкие. Вместе с тем для этих серий пород намечается обогащенность щелочных эффузивных пород палладием по сравнению с платиной. Основные изверженные породы также содержат несколько повышенные количества палладия. Причем в щелочных оливин-базальтовых породах океанических областей отмечается более высокое содержание палладия, чем в платобазальтах. Среди минералов палладия наиболее широким распространением пользуются халькогениды и интерметаллические соединения. Самородный же палладий в отличие от самородной платины встречается чрезвычайно редко.

В рассеянной форме палладий установлен в довольно большом числе минералов. Однако наибольшие его концентрации характерны для некоторых сульфидов, таких как халькопирит (среднее 1,0 г/т), пентландит (1,0 г/т), пирротин (0,09 г/т), миллерит, кубанит и некоторые другие, а также для теллуридов, содержания палладия в которых могут достигать десятых долей процента. По предварительным геологическим данным в природных соединениях палладий наиболее часто изоморфен с платиной, свинцом, никелем и медью.

В распределении палладия в рудных месторождениях установлены некоторые закономерности. Наиболее высокие его концентрации в рудах, связанных с ультрабазитами, четко приурочены к платформенным областям. Причем содержание минералов палладия в медно-никелевых месторождениях в поздних гидротермальных ассоциациях значительно выше, чем в ранних. В ранних минеральных ассоциациях количество сульфидов и интерметаллических соединений палладия примерно такое же, как висмутидов и арсенидов, а в поздних минеральных ассоциациях количество последних значительно преобладает.

Иридий. Надежные оценки кларка иридия в земной коре отсутствуют, однако, если судить по цифрам его мирового производства, он является наиболее широко распространенным среди четырех редких платиновых металлов. Распределения иридия в изверженных породах земной коры почти полностью отсутствуют. Лишь для одного Инаглинского массива ультраосновных — щелочных пород

имеется несколько определений этого элемента (Разин и др., 1965). По этим данным, повышенные концентрации иридия (до 0,4—0,9 г/т) характерны для шпировидных и гнездообразных скоплений хромшпинелидов в дунитах внешней части штока, в которой он иногда преобладает над всеми остальными платиновыми металлами. По характеру распределения в этом массиве с иридием наиболее сходен родий; между ними установлена весьма надежная положительная, корреляционная зависимость.

Непосредственные определения иридия в ультраосновных породах других формаций отсутствуют. Основываясь на изучении руд, обогащенных платиноидами, предыдущие исследователи сделали вывод, что наиболее широким распространением иридий пользуется в рудах, связанных с перидотитами, затем с дунитами, а наименьшим в связи с пироксенитами.

Наиболее широким распространением среди минералов пользуются сплавы иридия и осмия, гораздо реже сплавы иридия и платины. Сплавы иридия чаще встречаются в связи с гипербазитами складчатых областей, а халькогениды, наоборот, стабильных платформенных областей и связаны с пегматоидными и послемагматическими платиноносными рудами в горнолитовых дунитах и габбро-перидотитах.

Сведения по распространению иридия в других типах месторождений отсутствуют. Если же судить по данным анализов (непривязанных образцов) И. и В. Ноддаков, то можно сказать, что иридий содержится в таких минералах, как пирротин, пентландит, молибденит, хромит, в некоторых редкометаллических минералах (тортвейтит, колумбит), и особенно в высоких концентрациях в теллуридах (гессит, клаусталит).

Родий. Сведения по геохимии родия также ограничены, и возможно поэтому создается впечатление, что в его распространении в природе много общего с иридием. Родиём часто обогащены те же образцы самородной платины из Уральской провинции, что и иридием. Аналогичная картина имеет место в Инаглинском массиве (Разин, 1965), в котором коэффициент корреляции между этими элементами по нашим данным почти равен единице ($r_{Ir-Rh} = +0,917$).

Количество известных собственных минералов родия ограничено: родит $AuRh$; родистая платина $PtRh$; холингвортит $(Rh, Pt, Pd)AsS$; ирарсит $(Ir, Ru, Rh, Pt)AsS$. Все они относятся к чрезвычайно редким представителям минерального царства, причем два последних установлены в своеобразных пегматоидных платиносодержащих телах некоторых месторождений, связанных с горнолитовыми дунитами нижней части Бушвельдского массива. В этих условиях родиевые минералы наиболее тесно ассоциируются с соединениями палладия. Немногочисленные определения родия в главных породах и рудообразующих минералах свидетельствуют о его присутствии в некоторых из них. Причем, по данным И. и В. Ноддаков, его содержание в сульфидах выше, чем иридия. Наиболее высокие

содержания родия среди распространенных рудных минералов установлены в сульфидах железа (пирротине и пирите).

В сульфидных медно-никелевых рудах платформенных областей содержание родия по сравнению с платиносодержащими хромшпинелидами складчатых зон значительно повышается. В этом типе месторождений родий в общем проявляет большое сходство с палладием, концентрируясь в ряде случаев в одних и тех же типах руд и участках месторождений. Однако в отличие от палладия он более равномерно распределен между халькопиритовыми и пирротиновыми рудами.

Если судить по ограниченному числу анализов, то содержание родия в сульфидных рудах гидротермальных месторождений лишь немного ниже, чем в медно-никелевых. Так, например, его количество в халькопирите различных типов месторождений выражается следующими цифрами.

Руды	Содержание, г/т
медно-никелевые	$0,16 \pm 0,08$
медные скарны	$0,015 \pm 0,01$
медноколчеданные	$0,031 \pm 0,003$
медномолибденовые	$0,036 \pm 0,01$
колчеданно-полиметаллические	$0,025 \pm 0,003$

Широкое его распространение в медных и полиметаллических рудах свидетельствует о способности родия (по сравнению с другими платиновыми металлами) накапливаться в поздних сульфидных производных природных процессов.

Осмий — это один из наиболее редких и в то же время дефицитных металлов платиновой группы. Геохимически он почти не изучен. Если судить по данным анализов образцов самородной платины из Уральских и некоторых других сходных с ними месторождений, то осмий в своем распространении неразрывно связан с иридием, по сравнению с которым он, правда, обычно менее распространен. Однако в некоторых случаях осмия в рудах накапливается относительно больше, чем иридия.

Как показало изучение распределения осмия в Инаглинском массиве ультраосновных-щелочных пород, его содержание в десять или более раз ниже, чем иридия и родия, а закономерности поведения наиболее близки к рутению.

Минералы, содержащие значительные количества осмия, немногочисленны. Они представляют собой изоморфные соединения с иридием: осмий Os ; иридий-осмий (сысертскит) $OsIr$; осмистый иридий (невьянскит) $IrOs$; осмирид $IrOs$; ауросмирид $IrOsAu$; $(Ru, Os, Ir)S_2$; $Pt(Ir, Os)As_4$.

Распределение осмия в главных породо- и рудообразующих минералах почти не изучено, а единичные анализы И. и В. Ноддаков свидетельствуют о наличии небольших его количеств в оливине, хромите, пентландите, пирротине и некоторых более редких минералах.

Рутений — это наиболее слабоизученный элемент группы платины; сколько-нибудь значительные концентрации которого в природе не известны. Существует три чрезвычайно редко встречаемых рутениевых минерала: лаурит RuS_2 ; $(\text{Ru}, \text{Os}, \text{Ir})\text{S}_2$; ирарсит, $(\text{Ir}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pt})\text{AsS}$. Кроме того, высокие содержания рутения обнаружены в осмиево-иридиевых сплавах неизвестного происхождения.

Закономерности поведения рутения в платиносодержащих рудах не выяснены. Можно лишь предполагать, что им должны быть обогащены медно-никелевые руды по сравнению с хромитовыми, а среди медно-никелевых руд поздние гидротермальные сульфидные парагенезисы по сравнению с ранними магматическими. Причем наличие геохимических связей рутения с осмием, намечающихся в платиносодержащих хромитовых рудах, маловероятно.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

Большое сходство атомных свойств платиновых металлов между собой и с элементами группы железа приводит к тому, что все они ассоциируются в природных процессах. Это определяет их общую геохимическую специфику, четкую связь с производными наиболее глубоких участков Земли.

Установлено, что элементы группы платины генетически связаны с магматическими породами, которые образовались в результате плавления материала верхней мантии (Виноградов, 1962). Платиносодержащие гипербазиты и базиты приурочены к наиболее глубинным зонам разломов, о чем свидетельствует их огромная протяженность по простиранию, достигающая многих сотен, а возможно и тысяч километров. В свое время это позволило А. Н. Трошину (1932) даже объединить большинство месторождений платины в три платиносодержащих пояса: Урало-Африканский, Азиатско-Австралийский и Кордильерский.

А. П. Виноградов (1962) считает, что пояса дунитов образовались за счет изначального хондритового вещества. Производя зонную плавку вещества метеорита (хондрита), принятого за вещество мантии, он установил, что платина сопутствует дунитовой ветви. Это подтверждается нашими данными, а также многочисленными анализами железных и силикатных метеоритов. Относительно других элементов платиновой группы данных не приводится, однако можно предположить, что степень их миграции в базальтовый выплав будет увеличиваться по мере уменьшения степени их относительной сидорофильности. Вероятно также, что не последнюю роль должно играть отсутствие лантаноидного сжатия у элементов триады рутения. В связи с этим они, по-видимому, должны гораздо легче ионизироваться и переходить в базальтовый выплав. При этом наименее ясно поведение рутения, а также осмия. Судя по сосуществующим фазам метеоритов, оба они накапливаются не в железной, а в сульфидной фазе, что свидетельствует о преобладании у них халькофильных свойств.

Легкие платиновые металлы — триады рутения и тяжелые триады осмия отличаются по атомным свойствам, что обуславливает некоторое различие путей геохимической миграции элементов каждой из триад. Особенно наглядно это различие видно по отношению содержаний $\text{Pd}:\text{Pt}$ в различных природных образованиях. По имеющимся данным, отношение $\text{Pd}:\text{Pt}$ в ультрабазитах в среднем довольно близко к этому отношению в метеоритах и, вероятно, говорит о тесной связи тех и других. При этом отношение $\text{Pd}:\text{Pt}$, а возможно и $\text{Ir}:\text{Rh}$ в пироксенитах гораздо выше, чем в дунитах. В дифференцированных габбро-норитовых интрузиях платформенных областей $\text{Pd}:\text{Pt}$ отношение увеличивается до 1—1,5, а в ультраосновных — щелочных комплексах с карбонатитами иногда поднимается до 2 и более (в щелочных эффузивных породах). Интересно, что в эффузивных разновидностях ультраосновных — щелочных пород абсолютное содержание платиновых металлов и величина $\text{Pd}:\text{Pt}$ отношения резко увеличиваются по сравнению с глубинными. В базальтах отношение $\text{Pd}:\text{Pt}$ также высокое (около 2), причем в океанических оно как будто бы ниже, чем в платформенных. В гранитоидах отношение $\text{Pd}:\text{Pt}$ вероятно близко к единице. Таким образом, для пород наиболее устойчивых зон земной коры характерна повышенная величина $\text{Pd}:\text{Pt}$ отношения.

Приуроченность рудных концентраций платиновых металлов к определенным типам изверженных пород, вероятно, связана не только с их первичной обогащенностью этими элементами. Известно, что наилучшим восстановителем платиновых металлов является хлористый хром и в гораздо меньшей степени ванадий и титан (Пшеницын, 1948). Причем восстановительная способность их должна снижаться в более щелочных породах. По-видимому, поэтому крупные концентрации платиновых металлов тесно связаны с хром-шпинелидами. Тем более, что элементы с близкими к заполнению d -орбитами, каковыми являются платиновые металлы, образуют самые устойчивые комплексы с хлором, серой и другими халькогенидами.

Однако вопросы генезиса платиновых руд еще остаются спорными. Их выяснению было посвящено большое число работ. Н. К. Высоцкий, С. Ф. Жемчужный и А. Н. Заварицкий придерживались магматической теории, по которой платиновые металлы концентрировались в дунитовом дифференциате и кристаллизовались вместе с хромитом еще до полного застывания магмы. А. П. Карпинский и В. И. Вернадский защищали теорию образования платины из газоводных систем, т. е. в условиях, приближающихся к гидротермальным. О. Е. Звягинцев вслед за Вагнером считал, что генезис платины этого типа месторождений довольно сложный (имеет место как магматическое, так и пневматолито-гидротермальное ее происхождение). В настоящее время все большее количество исследователей склоняется к тому, что в переносе платины главную роль играли летучие и комплексные ее соеди-

нения, которые распадались уже после формирования гипербазитов и кристаллизации основной массы хромита. Остается неясным причина того, что большинство хромитовых гипербазитовых массивов не несут платиновой минерализации.

В платиносодержащих рудах, непосредственно связанных с массивами ультраосновных — основных пород, изменение отношения $Pd:Pt$ выступает еще более контрастно. В платиноносных хромитосодержащих дунитах складчатых областей платина резко преобладает над палладием. Наоборот, в платиносодержащих медно-никелевых рудах, связанных с платформенными интрузиями ультраосновных — основных пород, содержание палладия в несколько раз выше, чем платины. Причем, как показывает опыт изучения месторождений СССР, чем в более спокойной тектонической обстановке происходило формирование сингенетических руд, тем в общем выше в них величины отношения $Pd:Pt$.

Закономерности распределения и формы нахождения платиновых металлов в медно-никелевых месторождениях резко отличаются от платиновых месторождений, связанных с габбро-пироксенит-дунитовой формацией. Во всех случаях в медно-никелевых рудах палладий преобладает над платиной. Величина отношения $Pd:Pt$ в среднем для всех месторождений довольно постоянно и равна 2—3. Для различных типов руд она несколько меняется. При этом между платиной и палладием наблюдается прямая корреляционная связь: $г_{Pd:Pt}$ от 0,667 (Мончегорск) до 0,87 (Норильск). Закономерно меняется и общая величина концентрации платиновых металлов. Наиболее высокие суммарные содержания платиновых металлов характерны для наиболее близповерхностных, образовавшихся в относительно спокойной тектонической обстановке и богатых медью месторождениях Сибирской платформы. Затем следуют обогащенные медью инъекционные руды Мончегорского района. Самыми низкими содержаниями платиноидов характеризуются относительно обедненные медью, образовавшиеся в наиболее неспокойной тектонической обстановке и сильно метаморфизованные печенгские руды. Концентрация платиновых металлов в них в 3—8 раз ниже, чем в мончегорских, и в 10—20 раз меньше, чем в норильских. Таким образом, руды, обогащенные медью, как показано авторами для Мончегорского месторождения и А. Д. Генкиным (1959) для Норильска, характеризуются повышенной платиноносностью. Однако проверка корреляционных зависимостей показывает, что значимый коэффициент корреляции чаще наблюдается не для платиновых металлов и меди, а для палладия (или платины) и никеля ($г_{Pd, Pt-Ni}$ = 0,79—0,88).

Платиновые металлы содержатся в медно-никелевых рудах в виде собственных минералов и изоморфной примеси.

К сказанному необходимо добавить, что медно-никелевые месторождения отличаются от Уральских не только по характеру ассоциаций и количественному соотношению минералов платиновых металлов, но и составом самородной платины и, в частности, мень-

шим содержанием в ней иридия и осмия, и более высоким железа, палладия и родия.

Кроме этих двух крайних типов концентраций платиновых металлов (уральского-геосинклинального и норильского-мончегорского платформенного) известны образования, характеризующиеся как бы промежуточным характером платиновой минерализации. Они связаны с ультрабазитовыми — щелочными комплексами пород платформенного типа (Алданский, Африканский щит). Как показали И. С. Рожков и др. (1962) и Л. С. Разин и др. (1965, 1966) для Якутии и Вагнер (1932) и Штумпфель (Stumpfl, 1961, 1965) для Трансвааля, платиновая минерализация приурочена к сходным с уральскими дунитам и ассоциируется с хромшпинелидами. Наряду с поликсомом и иногда с различными осмиево-иридиевыми сплавами в них широким распространением пользуется большое число соединений платиновых металлов, типичных для медно-никелевых руд. При этом и содержание примесей в самородной платине из этих природных месторождений гораздо ближе к платине из медно-никелевых руд.

Как следует из работ советских исследователей по медно-никелевым месторождениям СССР, а также работ Е. Штумпфеля (Stumpfl, 1962), Сармы (Sarma, Chowdhury, 1966) по месторождениям зарубежных стран в сульфидных рудах платина и палладий ассоциируются с As, Sb, Te, Se, Bi, Pb, Sn и Au — элементами, типичными для гидротерм. На это же указывает и Л. В. Разин (1963), показавший, что образцы из Норильского месторождения образовались при более низких температурах, чем из Уральских месторождений. По данным А. Д. Генкина (1959), перенос платиновых металлов в медно-никелевых рудах происходил в виде комплексных соединений. Учитывая частую ассоциацию платиноидов с графитом (Норильск, Бушвельд), он предполагает, что это были карбонильные комплексы.

Поскольку образование платиносодержащих медно-никелевых сульфидных руд связано с ликвидацией магмы на силикатный и сульфидный расплав, можно предсказать элементы, которые будут легче концентрироваться в сульфидном расплаве или в силикатном. Для этого воспользуемся данными по свободным энергиям образования окислов ($-\Delta F^\circ$) (табл. 94), поскольку характер фазы, в которой должен концентрироваться элемент, зависит от его родства с кислородом и, следовательно, от величины $-\Delta F^\circ$.

Все перечисленные в табл. 94 элементы имеют величину свободной энергии образования окислов ниже, чем железа, а известно, что элементы, окислы которых характеризуются меньшей свободной

Таблица 94
Теплоты образования окислов платиноидов и некоторых других элементов

Окисел	Ккал/моль	Окисел	Ккал/моль
FeO	63,2	IrO ₂	44,0
OsO ₂	62,0	Cu ₂ O	39,8
NiO	58,0	PtO ₂	32,0
CoO	57,0	RhO	23,9
RuO ₂	52,6	PdO	21,0

энергией по сравнению с FeO, в ликвационных условиях должны концентрироваться в сульфидном расплаве. Элементы платиновой группы обладают резко различными теплотами образования окислов, но все они ниже, чем эта величина для железа. Наиболее близки к последнему — ΔF° у OsO₂ (почти равен) и RuO₂. В связи с этим оба они среди платиноидов должны наименее легко разделяться между сульфидным и силикатным расплавами. Наиболее полный захват сульфидным расплавом, исходя из этих же соображений, должен происходить для палладия. Платина и иридий должны вести себя подобно меди — частично входить в сульфидный, а частично в силикатный расплавы.

Для получения представления о степени накопления интересующих нас элементов в различных типах месторождений были вычислены генеральные оценки средних содержаний палладия, платины и родия в халькопирите, по нашим данным с учетом всех типов месторождений (табл. 95).

Таблица 95

Элемент	Число образцов	Среднее содержание
Pd	35	$1,0 \pm 0,2$
Pt	34	$0,15 \pm 0,02$
Rh	25	$0,05 \pm 0,002$

Сравнение с этими цифрами содержаний платиновых металлов в халькопирите из различных послемагматических месторождений показывает, что для всех их типов коэффициент концентрации ниже единицы. Содержание палладия и особенно платины в халькопиритах подвержено значитель-

ным колебаниям и отношение Pd : Pt изменяется в широких пределах. Однако минералов платиновых металлов ни в одном из изученных типов послемагматических месторождений не установлено.

Из сказанного видно, что в гидротермальных рудах, образовавшихся в поздние этапы формирования геологических структур, палладий преобладает над платиной. Родий подобно палладию распространен в них также довольно широко. Сведения по рутению и остальным элементам платиновой группы отсутствуют. Несмотря на это (учитывая большое геохимическое сходство платиновых металлов в пределах их триад) можно предполагать, что рутений способен к накоплению в гидротермальных рудах, а осмий и иридий не должны характеризоваться такой тенденцией.

Необходимо подчеркнуть, что от окисно-силикатных руд, связанных с габбро-пироксенит-дунитовыми массивами складчатых зон, к сульфидным магматическим месторождениям, приуроченным к габбро-норитовым интрузиям платформ, и к гидротермальным сульфидным рудам величина отношения Pd : Pt, а также, вероятнее всего, Ir : Rh и Os : Ru увеличивается.

В заключение отметим, что наибольшие успехи достигнуты в изучении форм нахождения платиновых металлов в рудах. Положение о том, что главное значение в природе для них имеет самородное состояние и что концентрация элементов начала триад

(Ru, Os) не встречается совместно с элементами конца триад (Pd, Pt), в какой-то мере справедливо только для платиновых месторождений Уральского типа. Для всех же других типов месторождений основными носителями платины являются различные ковалентные соединения платиновых металлов с серой, мышьяком, сурьмой, висмутом, теллуrom, а также сложные многокомпонентные металлические сплавы со свинцом, медью, оловом и другими элементами. Это вполне согласуется с относительно высокими значениями сродства платиновых металлов к постороннему электрону и одновременно с довольно непрочной связью их валентных электронов с атомом. Именно поэтому устойчивыми для них должны быть соединения с электроотрицательными атомами (Te, Bi, As).

Химический состав и количественное отношение минералов платиновых элементов изменяется не только от одного типа месторождений к другому, но и для различных месторождений одного и того же типа и даже в пределах одного месторождения. Это связано с конкретными физико-химическими условиями рудообразования и проявляется тем контрастнее, чем большим развитием пользуются в рудах эпигенетические и послемагматические парагенезисы.

Большинство природных соединений платиновых металлов имеют многокомпонентный химический состав. Это, вероятно, связано с большей энергетической выгодой их образования, так как многокомпонентные соединения являются более экзотермическими по сравнению с простыми. Для сплавов платиновых металлов наиболее широко распространены твердые растворы платины — железа, иридия — осмия, платины — палладия, платины (палладия) — олова и палладия — свинца. Для сульфидов и сходных с ними ковалентных соединений платиновых металлов типичен изоморфизм палладия — платины, к которым изредка присоединяется родий. Так же установлен изоморфизм рутений — осмий, в комбинации с которыми может находиться иридий. Среди природных химических соединений платиновых металлов наиболее широко распространены висмутиды и теллуридо-висмутиды.

Изоморфизм платиновых металлов в поро- и рудообразующих минералах не изучен. Однако можно предполагать, что наиболее благоприятны для их вхождения структуры, характеризующиеся наиболее ковалентной связью. Такими являются прежде всего различные халькогениды, а среди силикатов — соединения островной и цепочечной структур.

Мы кратко проследили геохимические пути платины, палладия, отчасти родия и насколько это возможно остальных элементов платиновой группы в главных производных глубинных эндогенных процессов и показали, что изучение геохимии всех элементов платиновой группы и особенно рутения, осмия, родия и иридия находится в стадии накопления фактического материала.

ЛИТЕРАТУРА

Андреев П. А. и др. Обзор минеральных ресурсов стран капиталистического мира (Африка, Австралия, Океания). Всес. геол. фонд., 1966.

Бадалов С. Т., Терехович С. П. К геохимии элементов платиновой группы в Алмалыкском рудном районе (Уз. ССР). ДАН СССР, т. 163, № 6, 1966.

Бакенов М. М. Платина и палладий в Майкаинском золото-барито-полиметаллическом месторождении. Вестник АН КазССР, 1962, № 9.

Белов Н. В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы. В сб.: «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Изд-во АН СССР, 1959.

Бетехтин А. Г. Платина и другие минералы платиновой группы. Изд-во АН СССР, 1935.

Бетехтин А. Г. Платиновые руды. В кн.: «Структурно-текстуальные особенности эндогенных руд». Изд-во «Недра», 1964.

Бетехтин А. Г. Коренные месторождения платины на Урале. В кн.: «Минералогия Урала». Т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.

Бетехтин А. Г. О генетической связи гидротермальных образований с интрузивами. Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1955.

Бетман А. М. Промышленные минеральные месторождения. Изд-во иностр. лит., 1949.

Биркс Л. С. Микроанализ с помощью электронного зонда. Металлургия, 1966.

Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, 1954.

Борисенко Л. Ф. Редкие и малые элементы в гипербазитах Урала. М. Изд-во «Наука», 1966.

Боровский И. Б. и др. Применение метода локального рентгеноспектрального анализа к исследованию минералов платиновой группы. «Геол. рудных м-ний», 1959, № 6.

Будько И. А., Кулагов Э. А. Природный кубический халькопирит, ДАН СССР, т. 152, № 2, 1963.

Бусев А. И., Акимов В. К. Гравиметрическое определение осмия и иридия с помощью некоторых производных антипирина. Вестник МГУ, «Химия», 1963, № 1.

Бюллетень научно-технической информации МГ и АН СССР, № 8. Новые месторождения платины в Канаде, 1962.

Вагнер П. А. Месторождения платины и рудники Южной Африки. Цветметиздат, 1932.

Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», 1956, № 1.

Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. Сообщение № 1. «Геохимия», 1961, № 1.

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.

Виноградов А. П. Атомные распространенности химических элементов солнца и каменных метеоритов. «Геохимия», 1962, № 4.

Власов К. А. Периодический закон, изоморфизм и парагенезис элементов. ДАН СССР, т. 155, № 5, 1964.

Воробьева О. А., Самойлов Н. В., Свешникова Е. В. Габбро-пироксенит-дунитовый пояс Среднего Урала. М. Изд-во Акад. наук СССР, 1962.

Высоцкий Н. К. Месторождения платины Верхнеисетского и Нижне-Тайгильского районов на Урале. Тр. Геолкомитета, нов. серия, вып. 62, 1913.

Высоцкий Н. К. Платина и районы ее добычи, ч. II и III, вып. 11. Петроград, 1923.

Ганнев А. и др. Определение платины, палладия и золота в порошке рутения методом нейтронной активации. Сб. «Ядерная физика», Ташкент, ФАН, 1966.

Генкин А. Д. Условия нахождения и особенности минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения. «Геология рудных месторождений», 1959, № 6.

Генкин А. Д. Природные формы нахождения металлов платиновой группы. Тр. ЦНИГРИ, вып. 57, 1963.

Генкин А. Д. Медно-никелевые руды. В кн.: «Структурно-текстуальные особенности эндогенных руд». Изд-во «Недра», 1964.

Генкин А. Д., Звягинцев О. Е. Высоцит — новый сульфид палладия и никеля. Зап. ВМО, ч. ХСІ, вып. 6, 1962.

Генкин А. Д., Королев Н. Б. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. «Геол. рудных м-ний», 1961, № 5.

Генкин А. Д. и др. Мончит и котульскит — новые минералы и состав майкченерита. Зап. ВМО, 2 серия, ч. 92, вып. 1, 1963.

Генкин А. Д. и др. Звягинцевит — природное интерметаллическое соединения палладия, платины, свинца и олова. «Геол. рудных м-ний», 1966, № 3.

Генкин А. Д., Басова Г. В. О тригональной ферроплатине из Норильского месторождения. Тр. минералогич. музея им. Ферсмана АН СССР, вып. 16, 1965.

Генкин А. Д. и др. Ирсарит — новый сульфидарсенид иридия, родия, рутения и платины. Зап. ВМО, ч. ХСV, вып. 6, 1966.

Геология и минеральные месторождения Японии. Под редакцией Н. В. Беляевского. Изд-во иностр. лит., 1961.

Гинзбург В. Л. Спектральный анализ горных пород и руд на платиновые металлы и его перспективы. Тр. ЦНИГРИ, вып. 57, 1963.

Гинзбург В. Л. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. Изд-во «Наука», 1965.

Гольдшмидт В. М., Петерс К. К. К геохимии благородных металлов. Сб. Статей по геохимии редких элементов, М.—Л., 1938.

Годлевский М. Н. К геохимии благородных металлов в месторождениях Норильск-1. Бюлл. техн. инф. Норильского комбината, 1958, № 2, 3.

Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. Госгеолтехиздат, 1959.

Годлевский М. Н. Металлогенетические провинции медно-никелевого оруденения. «Сов. геол.», 1961, № 3.

Горбунов Г. И. О закономерностях размещения сульфидных медноникелевых месторождений в Печенгском районе (Кольский полуостров) «Геол. рудных месторождений», 1959, № 1.

Горбунов Г. И. Минералогическо-геохимические особенности сульфидных медно-никелевых руд Печенги. Сб. «Материалы по минералогии Кольского полуострова». Изд-во «Наука», 1965.

Джаминев К. Д. и др. Редкие и рассеянные элементы в рудах Джезказганского месторождения. Сб. «Большой Джезказган» Геология и металлогения. Алма-Ата, АН КазССР, 1965.

Душин И. М. и др. Аффинаж платиновых металлов. 1937.

Дю Тойт. Геология Южной Африки. Изд-во иностр. лит., 1957.

Ершов В. В. Минералогическо-генетические типы руд Талнаха. Тр. ЦНИГРИ, вып. 62, 1964.

Жемчужный С. Ф. Получение чистой платины и ее свойства. 1916.

Заварицкий А. Н. Коренные месторождения платины на Урале. Геолком. Мат-лы по общей и прикл. геол., вып. 108, 1928.

Замяткина В. Н., Чикишева Л. А. Количественное определение суммы редких земель, рутения, родия и платины в металлическом бериллии активационным методом. «Радиохимия», 1963, № 3.

Звягинцев О. Е. Геохимия платины. ОНТИ-Химтеорет. Л., 1936.

Звягинцев О. Е. Новые минеральные виды группы платины. Докл. АН СССР, 1940, № 8.

Звягинцев О. Е. Твердые растворы в самородных минералах группы платины. Изв. сектора физ.-химич. анализа, ИОНХ АН СССР, вып. 1, 1943.

Звягинцев О. Е. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. Изд-во АН СССР.

Звягинцев О. Е. К геохимии палладия. В кн.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.

Звягинцев О. Е. К геохимии рутения. Сб. «Изв. сектора платины и других благородных металлов», вып. 25, 1950.

Звягинцев О. Е. История Уральской платины. Тр. ин-та истории естествознания и техники, вып. 6, 1955.

Звягинцев О. Е., Брукровский Б. К. Об осмистом иридии. Ст. 2. Изв. ин-та по изуч. платины и других благородных металлов, вып. 9, 1932.

Зонтов Н. С. Геологическая структура жильного медно-никелевого месторождения Северного мыса горы Рудной (Норильский район). «Геол. рудн. м-ний», 1959, № 5.

Иванов А. А., Лизунов Н. В. Платиноиды в ультраосновных породах Урала. Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 5.

Иванов А. А. Месторождения осмистого иридия. Тр. горно-геол. ин-та УФАИ СССР, вып. 6, Свердловск, 1944.

Иванова А. А. и др. Геологическое строение Полярного Урала и Пай-Хоя. Тр. Ин-та Арктики, вып. 81, 1957.

Иванов В. В. О геохимической группировке эпигенетических рудных месторождений. ДАН СССР, т. 176, № 5, 1967.

Калинин С. К. и др. О содержании палладия и платины в рудах Божекуля. Вестн. АН КазССР, № 3 (216), Алма-Ата, 1963.

Калинин С. К., Терехович С. Л. и др. Спектрографическое определение малых количеств элементов платиновой группы в рудах, минералах и технологических продуктах. Ин-т геол. наук им. К. И. Сатпаева АН КазССР. Алма-Ата, 1966.

Калмыков А. А. Поведение платиноидов при обогащении Норильских руд и пути повышения извлечения. Бюлл. техн. информ., № 2—3, Норильск, 1958.

Кашин С. А. Коренная платина уральских дунитов. Тр. НИГРИ — золото, вып. 21, 1956.

Клаус К. К. Избранные труды по химии платиновых металлов. Изд-во иностр. лит., 1954.

Козлов Е. К. Закономерности размещения сульфидных медно-никелевых месторождений на территории Кольского полуострова. В кн. «Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон». Изд-во АН УССР, Киев, ч. 1, 1960.

Кравченко С. М., Власова Е. В. Щелочные породы Центрального Алдана. М. Изд-во АН СССР, 1962.

Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.

Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз. 1962.

Корнилов И. И. и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. Изд-во «Наука», 1966.

Латыш И. К. Формы нахождения платины в рудах качканарского типа на Урале. Тр. Горно-геол. ин-та УФАИ СССР, вып. 42, 1959.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.

Лебедев В. И. Об использовании орбитальных радиусов химических элементов. Симпозиум по проблеме изоморфизма. Изд-во ЛГУ, 1966.

Лебедева С. И. и др. Способ извлечения микропробы минерала из аншлифа. Минеральные микровключения. Изд-во «Наука», 1965.

Лобанов И. Ф. Платина в коренных породах бассейна р. Виллой. «Сов. геол.», 1961, № 5.

Лобанов Е. М., Хуснутдинов Р. И. Определение иридия в медных никелевых шламах и платиновых концентратах методом нейтронно-активационного анализа с помощью спектрометрии совпадений. Изв. АН УзССР, Серия физ.-мат. наук, 1965.

Ломкина Л. Н., Алимарин И. П. Спектрометрическое изучение соединений палладия, платины, родия и иридия с 2-меркантобензимидазолом. Определение родия в присутствии иридия. Вест. МГУ, «Химия», 1966, № 1.

Лившиц Д. М. Методы спектрального определения платиновых металлов в рудах и горных породах. Мат.-лы IX сов. работников лабораторий геологических организаций, вып. 3, 1965.

Магакьян И. Г. Рудные месторождения. Изд-во АН Армянской ССР, Ереван, 1961.

Масленицкий И. Н. Новые платиновые минералы в сульфидных медно-никелевых рудах. Зап. Ленинград. горн. ин-та, т. 22, ч. 2, 1948.

Масленицкий И. Н., Фалеев П. В., Искьяль Е. В. Оловосодержащие минералы в сульфидных медно-никелевых рудах. Докл. АН СССР, нов. сер., т. LVIII, № 6, 1947.

Медведева З. С. и др. Диаграмма состояния системы палладий—теллур. «Неорганическая химия», т. 6, вып. 7, 1961.

Межраупс Г. П. и др. Фотометрическое определение платины и палладия титоксимом. Изв. АН Латв. ССР, «Химия», 1963, № 3.

Менделеев Д. И. Основы химии. Изд. 1, СПб, 1869—1871. Изд. 8, СПб, 1906 (Основы химии, т. I и II. Изд. 13. М.—Л., Госхимиздат, 1947).

Минералы. Справочник, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.

Надеждина Л. С., Гринзайд Е. Л. Спектральное определение малых количеств платиноидов методом вдвухвания порошковых проб с предварительным ионообменным обогащением. Сб. «Передовые методы химии технологии и контроля производств». Изд-во Ростовского ун-та, 1964.

Обручев В. А. Рудные месторождения. ОНТИ НКТП СССР, 1935.

Осетров О. А. О некоторых элементах-примесях в рудах Верхнеаршинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Южном Урале. В кн. «Сборник материалов по геологии цветных, редких и благородных металлов», вып. 4, 1959.

Перельман А. И. Принципы геохимической систематики гипергенных процессов. Бюлл. науч.-техн. информ. № 1, вып. 85. Госгеолтехиздат, 1962.

Перельман А. И. Особенности гипергенной минерализации химических элементов в различных ландшафто-геохимических условиях. 1965.

Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их применении в минералогии. Зап. ВМО, ч. 84, № 4, 1955.

Поваренных А. С. К вопросу о валентном состоянии атомов в минералах с металлической связью. Минералогический сборник Львовского геолог. об-ва, № 15, 1961.

Полферов Д. В., Сулова С. И. Геохимические критерии никелепосности основных и ультраосновных массивов. «Геохимия», 1966, № 6.

Пшеницын Н. К. О развитии методов анализа платиновых металлов за 25 лет. Изв. сектора платины и других благородных металлов, вып. 22, 1948.

Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Изучение гидролиза комплексных хлоридов платиновых металлов и pH начала выделения их гидроокисей. Изв. сектора платины, АН СССР, вып. 2, 1949.

Разин Л. В. Типоморфные особенности термоэлектродвижущих сил поликсенов некоторых месторождений платины. Тр. ин-та ЦНИГРИ, вып. 53, 1963.

Разин Л. В., Хвостова В. П. О содержании и закономерностях распределения металлов группы платины в ультраосновных и щелочных горных породах. ДАН СССР, т. 162, № 4, 1965.

Разин Л. В., Хвостова В. П., Новиков В. А. Металлы группы платины в породообразующих и акцессорных минералах ультраосновных пород. «Геохимия», 1965, № 2.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. Изд-во иностр. лит., 1962.

Роговер Г. Б. Месторождение Норильск-1. Госгеолтехиздат, 1959.

Рожков И. С., Кицул В. И. Месторождения платины на Алданском щите. «Геология рудных м-ний», 1960, № 4.

Рожков И. С. и др. Платина Алданского щита. Изд-во АН СССР, 1962.

Родионов Д. А., Иванов В. В. Статистические оценки кларков по совокупности наблюдений разной представительности. «Геохимия», 1967, № 1.

Рубинович Р. С. Спектрохимическое определение платины, палладия и золота в горных породах. «Аналитическая химия», 1963, № 2.

Рудницкий А. А. Промышленное применение благородных металлов в СССР. Тр. ИМЕТ АН СССР, № 4, т. 94—116, 1960.

Сатпаева Т. А. и др. Спектрографическое изучение медных руд Джезгазгана на редкие и рассеянные элементы. Изв. АН КазССР, вып. 2, 1959.

Сатпаева Т. А. и др. О содержании осмия в рудах Джезгазганского месторождения. Вест. АН КазССР, № 8, 1960.

Середа И. П., Маслей Н. Н. Спектрофотометрическое определение четырехвалентного рутения с помощью бромистоводородной кислоты. «Кер. хим. Ж», 32, № 7, 1966.

Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. Изд-во АН СССР, 1959.

Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.

Смирнов М. Ф. Строение Норильских никеленосных интрузий и их сульфидные руды. Изд-во «Недра», 1966.

Смирнов Н. В., Дунин-Барковский. Краткий курс математической статистики для технических приложений. Физматгиз, 1959.

Степина Н. И., Агасян П. К. Определение Ir^{4+} электрогенерированной медью. «Аналитическая химия», вып. 21, № 10, 1966.

Суханова Е. Н. О некоторых факторах, определяющих рудоносность интрузивов норильского типа, имеющих значение при поисках медно-никелевых руд. «Геология рудных месторождений», т. 5, вып. 1, 1963.

Сухоручкина А. С., Усатенко Ю. И. Амперометрическое титрование палладия 2, 4-дигидроксибутиратом. Тр. Днепротр. хим.-техн. ин-та, вып. 16, 1963.

Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, 1946.

Терентьев В. А. и др. Спектрофотометрическое определение хлоридов палладия и меди в присутствии хлористой меди. Сб. «Методы контроля химического состава неорганических и органических соединений». Куйбышев, 1966.

Трошин А. Н. Платиновые пояса на земной поверхности. Приложение к № 11 ж. «Цветные металлы». Гос. Тех. изд-во, М., 1932.

Уклонский А. С. и др. Докл. АН УзССР, 1965, № 11.

Усатенко Ю. И., Заморская Т. В. Амперометрическое титрование раствором тионалида. Определение палладия в шламе и в ваннах палладирования. Сб. «Новые методы анализа на металлургических металлообрабатывающих заводах», М., изд-во «Металлургия», 1964.

Усатенко Ю. И., Супрунович В. И. Дифференциальное амперометрическое титрование иридия, палладия, железа и меди раствором 8-меркантохинолина. ДАН СССР, 1953, № 3.

Ферсман А. Е. К геохимии платиновых месторождений Урала. Тр. Уральского ФАН СССР, вып. 1, 1933.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 4, НКХП СССР, Л., 1939.

Хамрабаев И. Х. и др. О хромовой минерализации в гипербазитах Тамдынского массива. Узб. геол. ж., № 4, 1962.

Хамрабаев И. Х. К проблеме связи палеозойских сооружений Южного Тянь-Шаня с Южным Уралом и их рудных перспективах. ДАН № 1, т. 168, 1966.

Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Металлургиздат, 1962.

Чугасев Л. А. О назначении и задачах института по изучению платины и других благородных металлов. Изв. ин-та по изучению платины и других бла-

городн. металлов, т. 1, вып. 1, 1920.

Шленская Б. И. и др. Спектрофотометрическое изучение реакций четырехвалентного рутения с родан-ионов и ее аналитическое использование. Вест. МГУ, серия 2, «Химия», 1964, № 4.

Шлейдерхен Г. Рудные месторождения. Изд-во иностр. лит., 1958.

Шоу Д. М. Геохимия индия. В кн. «Геохимия редких элементов», Изд-во иностр. лит., 1959.

Штрунц Х. Минералогические таблицы. Изд-во лит. по горному делу, 1962.

Щербина В. В. Способы выяснения форм переносов химических элементов в геохимических процессах. «Геохимия», 1962, № 11.

Шукарев С. А. О периодичности свойств электронных оболочек. Вестн. ЛГУ, № 11, 1954.

Юшко-Захарова О. Е. Геохимия и минералогия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях. Изд-во «Недра», 1964.

Юшко-Захарова О. Е., Черняев Л. А. О составе и свойствах нигглинта из медно-никелевых руд Мончегорского месторождения. ДАН СССР, т. 170, № 5, 1966.

Юшко-Захарова О. Е., Черняев Л. А. Висмутид палладия из Мончегорских руд. ДАН СССР, т. 170, № 1, 1966а.

Юшко-Захарова О. Е. и др. К геохимии элементов группы платины. «Геохимия», 1967, № 11.

Юшко-Захарова О. Е. О форме вхождения палладия в состав медно-никелевых руд Талнаха. ВМО серия 2, ч. 96, вып. 4, 1967.

Aho A. E. Geology and genesis of ultrabasic nickel-copper-pyrrhotite deposits at the Pacific nickel property, South Western British Columbia. Econ. Geol., vol. 51, N 5, 1956.

Aller L. H. The abundance of the elements, No. 4, 1961.

Arden J. W., Hunter G. J., Perkins M. The determination of ruthenium. "Res. Group. U. K. Atomic Energy Author", N° AERE—AM, 68, 1963.

Baedecker P. A. Platinum, gold and mercury in meteorites and natural materials by neutron activation analysis. M. S. thesis University of Kentucky, Lexington, 1964.

Baedecker P. A., Ehmann W. D. The distribution of some noble metals in meteorites and natural materials. Geochim. et Cosm. Acta, vol. 29, 1965.

Bannister F. A., Hey M. H. Min Mag, 1932. 25. N 138, 198.

Bate L., Huizenge J. Abundances of ruthenium, osmium and uranium in some cosmic and terrestrial sources. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 27, N 4, 1963.

Barret Ch. S. Structure of metals. London, 1953.

Beamish F. E. A critical evaluation of the gravimetric methods for the determination of the platinum metals. "Talanta", 1, N 1—2, 1958.

Beamish F. E. A critical review of the volumetric methods for the platinum metals. "Analyt. Chim. Acta", 20, N 2, 1959.

Beamish F. E., McBryde W. A. E. A critical evaluation of colorimetric methods for the determination of platinum metals. "Analyt. Chim. Acta", 18, N 6, 1958.

Beamish F. E. A critical review of methods of isolating and separating the six platinum metals. "Talanta", 5, N 1, 1960.

Beamish F. E. The analytical chemistry of the noble metals. Pergamon Press, New York, 1966.

Begermann K. Zur Spurenanalyse der Edelmetalle. Teil I. Amperometrische Bestimmung von Nanogramm und Mikrogrammengen der Edelmetalle. "Z. analyt. Chem.", 200, N 3, 1964.

Bera B. C., Chakrabarty M. M. Amperometric determination of palladium, silver and copper with 2-mercaptobenzoxazole. "Analyt. Chim. Acta", 33, N 5, 1965.

Beran P., Burian J., Dolezal J. Pouziti oscilograficke polarografie v kvantitativni analyse. XVI. Stanoveni ruthenia a osmia. "Chem. Zvestu", 17, N 5, 1963.

Bowie S. H., Taylor K. A. System ore mineral identification II Atom. Energ. Confes. Geneva A. Cong. 15 p., 42, 1958.

Brunet C. La deconverte on Hoggar d'un filon de platine margue une des reussites du Bureau des recherches minières d'Algerie "Algerie Industr. et com-merc", N 5, N 47, 1958.

Burr S. V., Peacock M. A. A preliminary study of the alloys of palla-dium and bismuth. University of Toronto studies, Geol. series, 47, 19—20, 1942.

Cabri L. J., Traill R. J. New palladium minerals from Norilsk. Western Siberia. The Canadian Mineralogist, vol. 8, p. 5, 1967.

Cameron A. G. A revised table of abundances of the elements. Astrophys J. 129, 1959.

Castaing R. Agv. X-ray Analysis, 4, 351, 1961.

Cheng K. L., Goydich B. L. 4,4'-bis (dimenthylamino)—thiobenzophenon as a sensitive reagent for mercury and palladium. "Microchem. J.", 10, No. 1—4, 1966.

Cissarz A. Allopalladium und Clausthalit von Tilkerode im Harz und das Verhältnis von Allopalladium zu Potarit. Zs. Krist., 74, H. 5—6, 501, 1930.

Cooper R. A. A new platinum mineral in the Rustenburg notires. J. Chem. Met. Min. Soc. South Africa, 28, 283, 1928.

Crocket J. H. and Skippen G. B. Radioactivation determination of pal-ladium in basaltic and ultrabasic rocks. Geochim. et Cosm. Acta, vol. 30, 1966.

Cousins C. A. The buschveld igneores complex. The geology of South Africa's platinum resources. Platinum Metals Rev., 3, N 3, 1959.

Das Sarma B., Sen B. N., Chowdnury A. N. Studies on geochemistry of platinum. Econom. Geol., 61, N 3, 1966.

Davey W. P. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten Verbreiterer Metalle. Zs. Krist., 63, H. 3—4, 316, 1926.

Drier R. W., Walker H. Z. An X-ray Investigation of the Gold-Rhodium and Silver-Rhodium Alloys. Phil. Mag., 16, 1933.

Douglas W. H., Magee R. J. The determination of rhodium and palladium using oscillographic polarography. "J. Electroanal. Chem.", 5, N 3, 1963.

Ehmann W. D. Some heavy element meteoritic abundance by use of acti-vation analysis. XVIII межд. конгр. чистой и прикл. химии. Монреаль, 1961 (при-водится по А. П. Виноградову, Геохимия, № 4, 1962).

Ehmann W. D., Amiruddin A., Rushbrook P. R., Hurst M. E. Some trace element abundances in the Bruderheim meteorite. "J. Geophys. Res.", 66, 1961.

Elliston J. "Platonoides in Tasmania". Publs. 5th Mining and Metallurg. Congr. Australia and N. Z., 1, 1953.

Erinc G., Magee R. J. The determination of palladium by atomic absorp-tion spectrography. "Analyt. Chim. Acta", 31, N 3, 1964.

Feye G. H., Irman W. R. New fire assay method for rhodium in ores and concentrates. Analyt. Chem., 34, N 8, 1962.

Fischer K. W. Zur Geochemie der Edelmetalle Spectraanalytische. Unter-suchungen an Thüringer gesteinen und Mineralien. Wiss. Z. Hoch. Shule Archit. und Bauwesen Weimar, 6, N 2, 1958—59.

Gijbels R., Hoste J. Neutron activation analysis of iridium in osmium and experimental study of the second-order reaction. "Proc. Internat. Conf. Mod. Trends. Activat. Analysis. College Station, Texas", College Station, Texas, s. a. 1965.

Gijbels R., Hoste J. The simultaneous determination of ruthenium and iridium in osmium sponge by neutron activation analysis. "Analyt. Chim. Acta", 32, N 1, 1965.

Goldberg E. and Brown H. Neutron pile as a tool in quantitative anal-ysis. Science, 109, 1949.

Goldberg E., Uchiyama A. and Brown H. The distribution of nickel, cobalt, gallium, palladium and gold in iron meteorites. Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 1951.

Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford University Press, London, 1958.

Goldschmidt V. und Peters H. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Mat. Phys. Kl. 4, 38, 1933.

Goldsmith A., Waterman T. E., Hirschhorn H. J. Handbook of thermophysical properties of solid materials. V. 1, N.-Y.—Oxford—London—Paris, 1961.

Green I. "Geochemical table of the Elements", Bull. of the Geological Soc. of America, 70, N 9, 1127, 1959.

Gronvold F., Haraldsen U., Kjekshus A. On the sulfides, selenides and tellurides of platinum. Acta Chem. Scand., vol. 14, N 9, 1960.

Hahn-Weinheimer P. Akzessorische Mineralien und Elemente in Serpen-tinit von Leupoldgrün. Geochim. et Cosmochim. Acta, 21, N 3—4, 165, 1961.

Handbook of chemistry and physics. A ready reference of chemical and phy-sical data. Pt. 1—2. 37th ed. Cleveland, 1955—1956.

Hansen M., Anderko K. Constitution of Binary alloys. New York, To-ronto, London, 1958.

Hara T., Sandell E. B. Meteoritic abundance of ruthenium. Geochim. et Cosmochim. Acta, N 1—1, 21, 1960.

Hawley J. E. Upside-down zoning at Frood, Sudbury, Ontario, Econ. Geol., vol. 60, 1965.

Hawley J. E., Berry L. G. Michenerite and froodite palladium bismuthide minerals. The Canadian mineralogist, 6, part 2, 1958.

Hawley J. E., Lewis C. L., Wark W. J. Spectrographic study of platinum and palladium in common sulfides and arsenides of the Sudbury district Ontario "Economic Geology", N 2, 1951.

Herak M. J., Morris D. F. C. Neutron activation analysis of traces of palladium, gold and iridium in supernames from the refining of precious metals. "Croat. chem. Acta", 36, N 2, 1964.

Herr W., Hoffmeister W., Langhoff. Die Bestimmung von Rhenium und Osmium in Eisenmeteoriten durch Neutronenaktivierung. Z. Naturforsch. B., 15a, 99, 1960.

Holland W. Y., Gerard J. Gravimetric determination of palladium with di-2-thienylketoxime. "Analyt. Chem.", 38, N 7, 1966.

James H. C. Radioactivation determination of palladium in basaltic and ultrabasic rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 30, N 1, 1966.

Janota H. F., Ayres G. H. Simultaneous spectrophotometric determination of palladium and platinum with 2,3-quinoxalinedithiol. "Analyt. Chem.", 36, N 1, 1964.

Income from platinum. Mining J., vol. 266, N 6819, 1966.

Julve E. New gravimetric methods for the determination of the palladium content of palladium plating baths. "Electroplat. and Metal Finish", 16, N 2, 1963.

Khattak M. A., Magee R. J. Spectrophotometric determination of plati-num after extraction of the stannouschloro complex by high molecular weight amines. "Talanta", 12, N 8, 1965.

Kingston G. A. The occurrence of platinoid bismuthotellurides platinum mine in the western Bushveld. Min. Mag., vol. 35, June, 1966.

Krenkel E. Geologie und Bodenschätze Afrikas. Leipzig, 8, 1957.

Leutwein F. Über das vorkommen einiger seltener Elemente in metamorphen Gesteinen des Schwarzwaldes, Vorläufige Mitteilung Zentr. Mineral. Geol. A, 1939.

Lewis, Clyde L. Spectrochemical determination of precious metals in ores and minerals. "Canad. Spectosc.", 9, N 5, 1964.

Levy C., Picot P. Nouvelles donees sur les composes iridium-osmium. Existence de l'osmium natif. Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr., 84, 1961.

Litomisky J. Spectrografické stanovení drahých kovů v rudních rudach a mineralech. "Sb. Geol. ved", TG, 3, 1964.

Lunde G., Vorkommen V. It in Morveg. Gesteinen, Z. anorg Chem. 173, 167, 1928.

Majon B. The enstatite chondrites. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 30, N 1, 1966.

Mathur N. K., Narang C. K. Bisbiacetylmonoxime-ethylenediimine and bisbiacetylmonoxime-o-phenylendi-imine as new gravimetric reagents for nickel and palladium. "Talanta", 11, March, 1964.

Matsuishi Hideyuki. Distribution of minor elements in the Kieslager copper-pyrite deposits of the Okuki mine, Ehime Prefecture. Japan Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., D 11, N 1, 1961.

Maxia V., Meloni S., Rollier M. A., Spadaccino E. Macrodeterminazione non distruttiva dell'iridio nell'osmio per radioattivazione neutronica a basso flusso. "Ricerca Scient.", Parte 2, 1, N 1, 1961.

Meindre M. Principales mineralizations du Hagggar (Sahara algerien). Chronique mines outre-mer, 27, N 271, 1959.

Molly E. W. Platinum deposits of Ephiopia. Econ. Geol., 54, N 3, 1959.

Morgan J. W. The simultaneous determination of rhenium and osmium in rocks by neutron activation analysis. "Analyt. chim. acta", 32, N 1, 1965.

Morris D. F. C., Hill N., Smith B. The determination of traces of palladium and platinum in sulphide minerals by neutron activation analysis. "Microchim. Acta", N 5—6, 1963.

Morris D. F. C., Slater D. N., Killick R. A. The determination of traces of iridium in samples of rhodium by neutron activation and gamma-ray spectrometry. "Talanta", 8, N 6, 1961.

Munshi K. N., Dey A. K. Absorptimetric study of ammonium aurintricarboxylate as a reagent for palladium. "Talanta", 11, N 8, 1964.

Murari Krishna. Geochemical and economic study of platinum group metals. J. Mines, Metals and Fuels, 8, N 9, 1960.

Nath Shubkar, Agarwal R. P. Dosage colorimetrique des metaux du groupe du platine au moyen du sel nitroso-R. "Chim. Analyt.", 47, N 5, 1965.

Negoiu D., Vasilescu C., Ulariu A. Determinarea colorimetrica a osmiului cu o-dianizidina. "Studia Univ. Babes-Bolyai. Ser. chem", 8, N 1, 1963.

Nichiparuk W., Brown Hallison. Platinum and iridium abundances in meteorites. "Phys. Rev. Letters", 9, N 6, 1962.

Noddak I. u. W. Naturwiss 18, 757, 1930.

Noddak I. u. W. Zur Geochemie des Rheniums. Z. phys. Chem., 154, 1931.

Nowothy H., Schubert K., Dettinger U. Zur Kenntnis des Aufbaus und Kristallchemie einiger Edelsysteme. Metallforschung, 4/5, S. 137, 1946.

Nye F. Tasmania Dept. of Mines, Geol. Surv. Bull., N 39, 245, 1929.

Philibert. Metaux. 39, 157—176, 216—241, 325—343 (1964).

Platinum Mining in the Transvaal. Mining and Industr. Rev., 101, N 2, 20—22, 1957.

Platinum (Republ. S. Africa) Mineral Trade Notes, 60, N 5, 39, 1965.

Platinum (Canada) Mineral Trade Notes, N 6, 63, 1966.

Platinum (Republ. S. Africa) Mineral Trade Notes, 63, N 6, 1966.

Poddar Sailendra Nath. O-hydroxyacetophenoneoxime as an analytical reagent. Part III. Determination and separation of palladium. "Analyt. Chim. Acta", 28, 1963.

Powell A. R. The platinum metals. Nature, 172, N 4381, 1953.

Purohit D. H. Preparation and study of hydroxytriazenes as analytical reagents. Part IV. 3-hydroxy-1,3, p-ditolytriazene as a reagent for palladium and copper. "J. Indian Chem. Soc.", 43, N 11, 1966.

Rangnekar Asha V., Khopkar S. M. The rapid solvent extraction and simultaneous spectrophotometric determination of palladium with TTA—methylpropyl ketone. "Bull. Chem. Soc. Japan", 38, N 10, 1965.

Rangnekar Asha V., Khopkar S. M. The simultaneous extraction and spectrophotometric determination of rhodium (III) with 2-thenoyltrifluoroacetone. "Bull. Chem. Soc. Japan", 39, N 10, 1966.

Ruf H., Baeckmann A. Aktivierungsanalytische Bestimmung sehr kleiner Iridiumgehalte in Uranoxid. "Z. Analyt. Chem.", 215, N 3, 1966.

Rushbrook P. R., Ehmann W. D. Iridium in stone meteorites by neutron activation analysis. "Geochim. et Cosmochim. Acta", 26, 649—657, June, 1962.

Sales R. H. Critical remarks on the genesis of ores as applied to future mineral exploration. Econ. Geol., vol. 55, 1960.

Sarma B., Sen B. N., Chowdhury A. N. Studies on geochemistry of platinum. Econ. Geol., vol. 61, 1966.

Sen Gupta, Beamish F. The determination of platinum metals in siderite meteorites. The Amer. Mineralogist., vol. 48, N 3—4, 1963.

Sen Gupta J. G. Platinum metals in meteorites. See Geol. Soc. Can., Paper 65—2, 1965, p. 42.

Senise P., L. Franco. Solvent extraction of addition compounds of metals halides and triphenylphosphine, arsine and -stibine. Part II. Spectrophotometric determination of palladium. "Analyt. Chem. Acta", 30, N 6, 1964.

Schindewolf U., Wahlgren M. Geochim. et Cosmochim. Acta. 19, 134, 1960.

Schneiderhöhn H. Erzmikroskopische Untersuchung von Cooperit. Pt. (AsS)₂ Stibiopalladinit Pd₃Sb und einen neuen Nickeleisenerzen aus den Bushvelds Transvaal. Zbl. Min. A. 193, 1929; Chem. d. Erde, 4, 268, 1929.

Schubert K., Pfisterer H. Zeit. Metallkunde, 40, 405—411, 1949.

Spencer L. Polarite, a new mineral discovered the late Sir John Harrison in British Guiana. Min. Mag., 21, 397, 1928.

Srivastava S. G., Good Mary L. Spectrophotometric determination of palladium (II) with 2-diethylaminoethanethiol hydrochloride and the simultaneous determination of rhodium and palladium. "Analyt. Chim. Acta", 32, N 4, 1965.

Stokeley J. R., Jacobs W. D. A spectrophotometric study of p-nitrosodiphenylamine as a reagent for rhodium. "Talanta", 10, Jan. 1963.

Strasheim A., Wossels G. J. The atomic absorption determination of some noble metals. "Appl. Spectroscopy", 17, N 3, 1963.

Stumpfl E. F. Some aspects of the genesis of platinum deposits. Econ. Geol. 57, N 4, 619—623, 1962. The structure and composition of the Merensky Reef and associated rocks on the Rustenburg platinum mine. S. African Mining J., part II, 63, 935 1953.

Stumpfl E. F. Some new platinoid-rich minerals, identified with electron microanalyses. Mineral Mag. 32, N 254, 1961.

Stumpfl E. F., Clark A. M. Electron-probe microanalyses of gold-platinoid concentrates from South-East Borneo. Trans. Inst. Mining Metall., 74, 1965.

Stumpfl E. F., Clark A. M. Hollingworthite, a new rhodium mineral, identified by electron probe analysis "Amer. Mineralogist", 50, N 78, 1965a.

Taylor S. R. The chemical composition of australites. Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 685—722, 1962.

Urey H. C. A review of atomic abundances in chondrites and the origin of meteorites. Rev. Geophys. 2, 1964.

Urey H. C. & Craig H. The composition of the stony meteorites and the origin of the meteorites. Geochim. et Cosmochim. Acta 4, 1953.

Vincent E. A. & Crockett J. H. Studies in geochemistry of gold. Geochim. et Cosmochim. Acta 18, 1960.

Vincent E. A. & Smales A. A. The determination of palladium and gold in igneous rocks by radio activation analysis. Geochim. et Cosmochim. Acta 9, N 3, 1956.

Waber J. T., Kromer D. T. J. Chem. Phys., 42, N 12, 1965.

Westland A. D., Beamish F. E. Chemical analysis of iridosmines and other platinum-metal minerals. Amer. Min., 43, N 5—6, 503, 1958.

Westland A. D., Beamish F. E. Shorter communications. Native palladium from Colombia. "Canad. Mineral.", 6, N 5, 1961.

Williams K. L. The preparation of small powder samples from thin and polished sections. Amer. Min., vol. 47, 1962.

Wöhler F. Über ein neues Mineral von Borneo. Zustus Liebig's Annen. Chem., 139, 1866.

Wright T. L., Fleischer M. Geochemistry of the platinum metals. Geological survey bulletin 1214—A, 1965.

Young B. B., Millman A. P. Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. Bull. Inst. Min. Metall., N 689, 1964.

Zurbrigg H. F. Frood stobie mine. In Structural Geol. of Canadian ore deposits. vol. 11, 1957.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
Атомное строение и физико-химические свойства элементов	8
Методы определения платиновых элементов и минералов	22
Минералы платиновых металлов	42
Минералы-носители незначительной примеси платиновых металлов	103
Распространение платиновых металлов в метеоритах	109
Распространение элементов платиновой группы в породах земной коры	121
Распространение платиновых металлов в различных типах месторождений	145
Некоторые геохимические особенности распределения отдельных элементов платиновой группы	179
Геохимический цикл элементов группы платины	184
Литература	190

Юшко-Захарова Оксана Евгеньевна

Иванов Владимир Васильевич

Разина Ираида Сергеевна, Черняев Лев Александрович

Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины

Отв. редактор *Л. С. Бородин*

Редактор издательства *Л. Г. Китаенко*

Техн. редактор *Л. Г. Лаврентьева*

Корректор *Л. В. Сметанина*

Сдано в набор 11/II 1969 г. Подписано в печать 2/XII 1969 г. Т-16553. Формат 60×90¹/₁₆.
 Печ. л. 12,5. Уч.-изд. л. 13,24. Бумага № 1. Индекс 1-4-1. Заказ 538/2575-2.
 Тираж 1700 экз. Цена 1 р. 50 к.

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.

Ленинградская типография № 8 Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете Министров СССР

Ленинград. Прачечный пер., д. 6.