



В.Г.ЛАЗАРЕНКОВ, А.Г.МАРЧЕНКО,
И.В.ТАЛОВИНА

ГЕОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

VIII		
<p>44 Ru $4d^7 5s^1$ 101,07 РУТЕНИЙ</p>	<p>45 Rh $4d^8 5s^1$ 102,9055 РОДИЙ</p>	<p>46 Pd $4d^{10} 5s^0$ 106,4 ПАЛЛАДИЙ</p>
<p>76 Os $5d^6 6s^2$ 190,2 ОСМИЙ</p>	<p>77 Ir $5d^7 6s^2$ 192,22 ИРИДИЙ</p>	<p>78 Pt $5d^9 6s^1$ 195,09 ПЛАТИНА</p>

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
1996

Министерство общего и профессионального образования РФ

Санкт-Петербургский государственный горный институт
имени Г.В.Плеханова (технический университет)

*В.Г.ЛАЗАРЕНКОВ, А.Г.МАРЧЕНКО,
И.В.ТАЛОВИНА*

**ГЕОХИМИЯ
ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Учебное пособие

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

1996

ГЕОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: Учебное пособие / *В.Г.Лазаренков, А.Г.Марченко, И.В.Таловина*; Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1996. 93 с. + вклейка. ISBN 5-230-19584-3.

Суммированы сведения об элементах платиновой группы: об атомных и ионных радиусах, физических и химических свойствах, изотопах. Рассмотрено их распределение в магматических, осадочных, метаморфических породах, а также в метеоритах, мантии и земной коре. Обсуждены вопросы происхождения элементов платиновой группы.

Как часть курса "Общая геохимия" учебное пособие будет полезным студентам специальностей 080100 "Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых" и 080300 "Геохимия, минералогия, петрография" при курсовом и дипломном проектировании.

Табл.10. Ил.17. Библиогр.: 29 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского горного института

Научный редактор проф. В.В.Гордиенко

В настоящее время многие отдельные элементы таблицы Менделеева удостоились индивидуального геохимического анализа. Для элементов платиновой группы в отечественной литературе это было сделано в 1936 г. О.Е.Звягинцевым [7], а за рубежом Л.Кабри и др. [29]. Большой интерес к месторождениям платиновой группы, возникший в нашей стране в последние годы в рамках различных программ "Платина России", и значительный объем новых аналитических данных позволяет рассмотреть вопросы геохимии элементов платиновой группы на современной и более широкой основе.

Целью этой работы является, с одной стороны, анализ распределения этих элементов в магматических, осадочных, метаморфических горных породах и их поведения в породообразующих процессах, с другой стороны, практическое использование этих данных для поисков элементов платиновой группы.

1. ЭЛЕМЕНТЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ТАБЛИЦЕ МЕНДЕЛЕЕВА

В таблице Менделеева элементы платиновой группы (ЭПГ) образуют две триады, расположенные одна под другой: Ru, Rh, Pd находятся в 5-м ряду, а Os, Ir, Pt - в 6-м ряду VIII группы. Для них характерно заполнение электронных орбиталей 4d и 5d при наличии одного или двух s-электронов

на более высоких электронных уровнях 5s и 6s. По ядерному строению металлы триады Ru, Rh, Pd отличаются от металлов триады платины Os, Ir, Pt примерно вдвое меньшим числом протонов и нейтронов в ядре атома, что говорит о возможности большей природной распространенности легких платиноидов по сравнению с тяжелыми.

Сходство конфигураций внешних электронных оболочек в атомах платиновых металлов и близость эффективных атомных радиусов обуславливает близость химических свойств элементов. Их разделение представляет значительные трудности. Наибольшие аналогии проявляются у элементов, стоящих в Периодической системе друг под другом: Ru и Os, Rh и Ir, Pd и Pt. У стоящих рядом по горизонтали элементов заметны различия в свойствах. Вследствие сходства структур последнего электронного уровня наблюдается сходство свойств некоторых однотипных соединений элементов, расположенных по диагонали: Ru и Ir, Rh и Pt.

В непосредственном соседстве с платиновыми металлами находятся, с одной стороны, серебро и золото, с другой, технеций и рений. Плотность платиновых металлов велика: Os, Ir и Pt принадлежат к веществам с наибольшей плотностью. Соответственно их атомные объемы являются наименьшими. На кривой атомных объемов (рис. 1) они лежат в глубоких минимумах. По В.М.Гольдшмидту, элементы, находящиеся на кривой около минимума атомных объемов, соответствуют сидерофильным элементам, свойственным металлическому ядру Земли, а расположенные в начале восходящих ветвей связаны с халькофильной тенденцией.

Степень окисления растет сверху вниз по вертикали (увеличивается расстояние внешних электронных оболочек от ядра) и убывает слева направо по горизонтали (*d*-орбитали постепенно заполняются электронами). Благодаря высоким зарядам, небольшим ионным радиусам и наличию

незаполненных *d*-орбиталей платиновые металлы представляют собой типичные комплексообразователи.

1.1. Атомные и ионные радиусы ЭПГ. Изоморфизм

О непосредственных размерах атомов и ионов ЭПГ, рассматриваемых изолированно, вне химических соединений, можно судить по их орбитальным радиусам, получаемым путем специальных квантово-механических расчетов [19].

Таблица 1

Величины ионных радиусов элементов платиновой группы, Å

Ион	В.М.Гольдшмидт, 1926	Н.В.Белов, Г.Б.Боккий, 1949	Л.Г.Аренс, 1952
Ru ⁴⁺	0,65	0,62	0,67
Rh ³⁺	0,69	0,75	0,68
Rh ⁴⁺	-	0,65	-
Pd ²⁺	-	-	0,80
Pd ⁴⁺	-	0,64	0,65
Os ⁴⁺	0,67	0,65	0,65
Os ⁶⁺	-	-	0,69
Ir ⁴⁺	0,66	0,65	0,68
Pt ²⁺	-	-	0,80
Pt ⁴⁺	-	0,64	0,65

Ионные радиусы ЭПГ обнаруживают значительное сходство (табл.1). Из-за "лантаноидного сжатия" ионные радиусы ЭПГ, следующих после редких земель: осмия, иридия, платины, - мало отличаются от своих более легких аналогов: рутения, родия, палладия. Поэтому еще В.И.Вернадский наметил два ряда изоморфных замещений: Pt, Fe, Pd, Ir, Rh, Cu и Os, Ru, Rh, Ir. В целом минералы платиновой группы: и самородные элементы в виде твердых растворов, и их соединения, - демонстрируют широкий ряд изоморфных взаимоотношений, по-видимому, в том числе и с

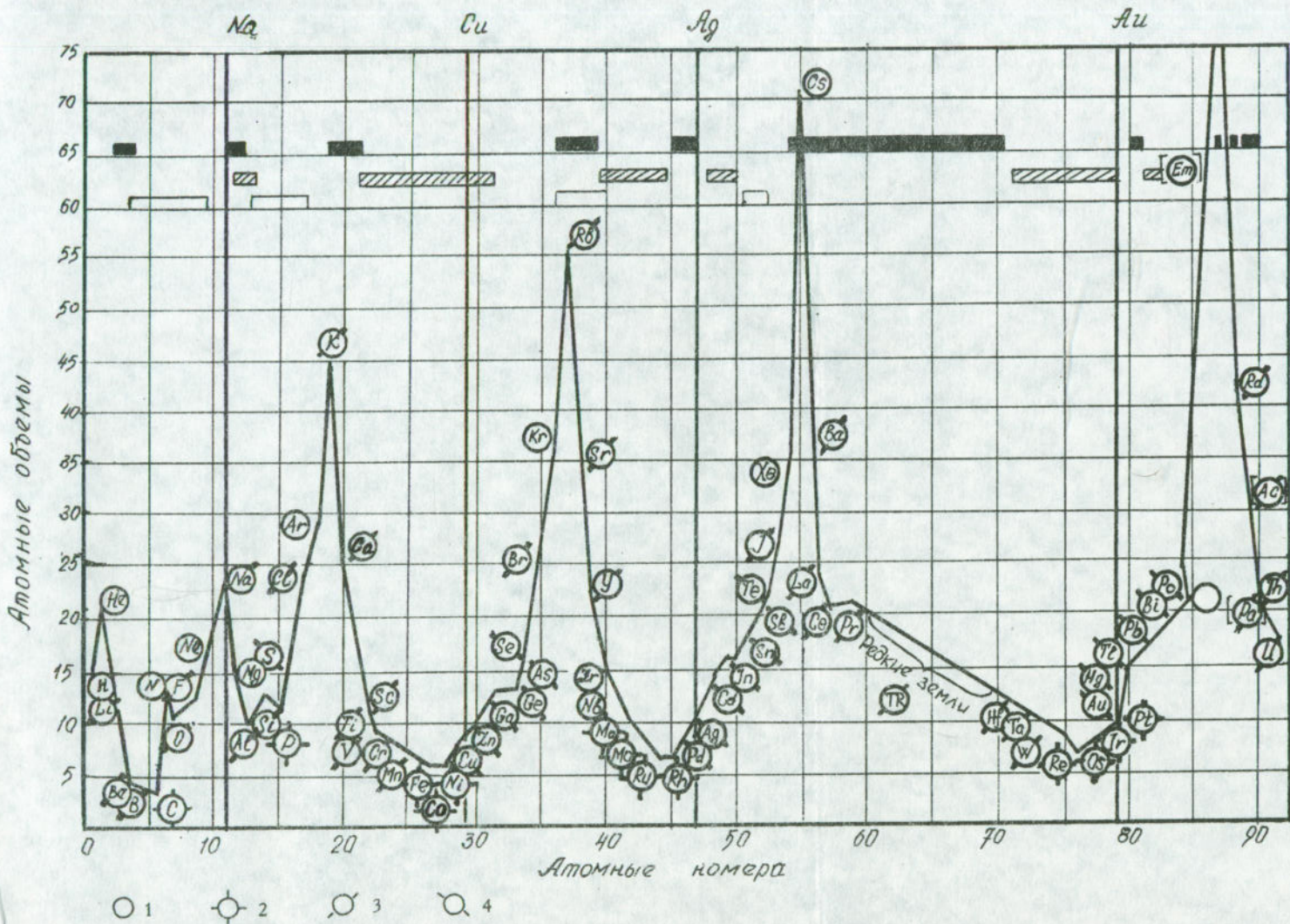


Рис.1. Кривая атомных объемов

1, 2, 3 и 4 - элементы атмофильные, сидерофильные, литофильные и халькофильные соответственно

редкими землями [10]. Почти непрерывный ряд изоморфных взаимоотношений наблюдается в системе Ir - Os - Ru, в сульфидах Pt и Pd (бреггит-куперит), Os и Ru (лаурит-эрлихманит). Структуры распада осмирида и других минералов платиновой группы в изоферроплатине из дунитов и хромититов Нижне-Тагильского массива на Урале свидетельствуют о том, что при высоких температурах изоморфная емкость изоферроплатины в отношении иридия, осмия и родия достаточно высока и достигает более 7% по массе. Постоянное наличие примеси платиноидов в железомедно-никелевых сульфидах: палладия и родия в пентландите, осмия, иридия и рутения в пирротине, - свидетельствует об изоморфном их вхождении в кристаллические решетки этих минералов. Твердые растворы палладия в пентландите свойственны всем медно-никелевым месторождениям. Максимальные концентрации этого элемента, по данным определения растворимости палладия с помощью электронно- и протонно-микропробного методов, в пентландите Бушвелдского массива достигают 2% по массе, а в пентландите JM-рифа Стиллиуотерского массива - 3,3%. Помимо собственно платиновых минералов и железомедно-никелевых сульфидов, возможно изоморфное вхождение платиноидов в хромит ($Me^{4+} \rightarrow Cr^{3+} + e$), в оливин, в пироксены и в титаномagnetит ($Pt^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Pd^{2+} \rightarrow Fe$, $Pt^{2+} \rightarrow Ni$, $Pd^{2+} \rightarrow Ni$, $Ru^{4+} + Os^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, $Rh^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Rh^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + e$ и т.д.).

1.2. Физические свойства ЭПГ

Физические свойства этих элементов представлены в табл.2. Платина, палладий, родий и иридий обладают кубической гранцентрированной кристаллической решеткой типа меди, а рутений и осмий - гексагональной решеткой с плотной упаковкой типа магния (рис.2). По плотности ЭПГ делятся на легкие (Pd, Rh и Ru) и тяжелые (Pt, Os и Ir). Самый

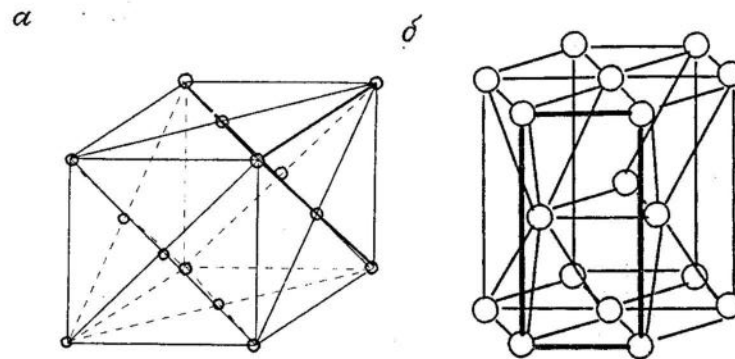


Рис.2. Кристаллические решетки платины (а) и осмия (б)

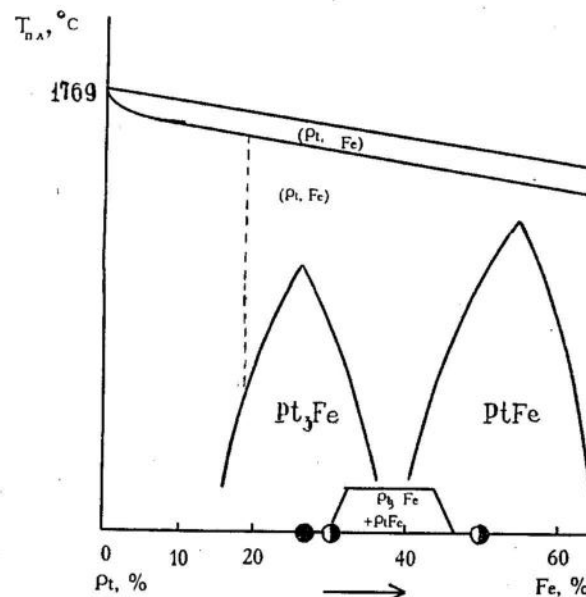


Рис.3. Система Pt-Fe

Физические свойства платиновых металлов*

ЭПГ	Плотность (при 20 °С), г/см ³	Цвет	Температура, °С		Кристаллическая решетка		Удельная теплоемкость, Дж/(м·К)	Теплопроводность (при 25 °С), Вт/(м·К)	Удельное электрическое сопротивление (при 0 °С), мкОм·см	Твердость по Бринеллю, МПа	Модуль упругости, ГПа
			плавления	кипения	структурный тип	Параметры, нм					
Ru	12,45	Матово-серый или серебристо-белый	2310	4900	Магния	a = 0,271, c/a = 1,582	24,0	117	6,71	2000-3000	485
Rh	12,41	Серовато-белый	1960	4500	Меди	a = 0,380	25,1	152	4,33	1000-1300	386
Pd	12,02	То же	1552	3980	- "	a = 0,389	26,0	75,2	9,93	380-460	124
Os	22,61	Синевато-серый	3050	5500	Магния	a = 0,273, c/a = 1,584	24,8	87	8,12	3000-4000	570
Ir	22,65	Серебристо-белый	2443	5300	Меди	a = 0,384	25,1	147	4,71	1700-2200	538
Pt	21,45	Серовато-белый, блестящий	1769	4590	- "	a = 0,392	25,9	74,1	9,85	390-420	173

* Металлургия благородных металлов / Под общ. ред. Л. В. Чугаева. М.: Металлургия, 1987.

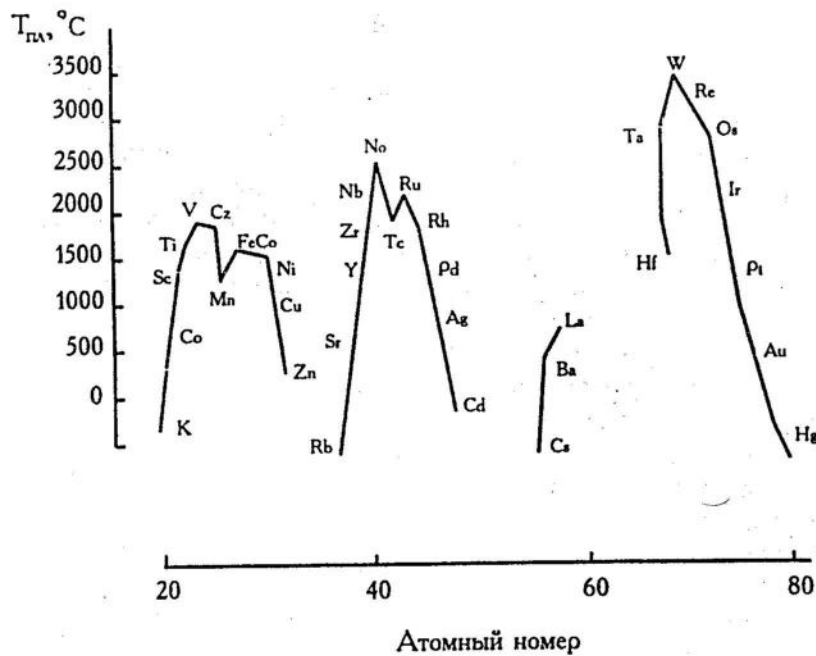


Рис.4. Кривые температур плавления элементов платиновой группы

легкий платиноид - палладий, самый тяжелый - иридий. Осмий, иридий и платина принадлежат к элементам с наибольшей плотностью. Цвет платиновых металлов - светло-серый различных оттенков. В таблице Менделеева температура кипения ЭПГ убывает слева направо и снизу вверх. Распределение температур плавления ЭПГ показано на рис.3 и 4. Наиболее тугоплавкие платиноиды - осмий и рутений. Платиновым металлам свойственны относительно высокая теплопроводность и низкое удельное электрическое сопротивление.

1.3. Химические свойства ЭПГ

Для платиновых металлов характерна высокая стойкость по отношению к химическим реагентам, поразному проявляющаяся в зависимости от степени дисперсности этих металлов. На многие свойства платиновых металлов, в частности на растворимость в стандартных условиях, влияет размер частиц, и ультрамикроскопические зерна в этом отношении не имеют сходства с относительно крупными. Платиновые металлы отличает высокая способность к абсорбции газов, главным образом H_2 и O_2 , и особенно в тонкодисперсном и коллоидном состоянии: 1 объем палладия при комнатной температуре может поглотить до 900 объемов H_2 . Платиновые металлы используют как катализаторы, ускоряющие многие химические процессы: разделение урана и экстракцию плутония, крекинг нефти и получение высокооктанового бензина, синтез витаминов и др.

Валентность, устойчивая в природных условиях, для элементов платиновой группы, кроме наиболее часто встречающейся нулевой, следующая (в скобках менее достоверные данные): Pd - II (III, IV), Ph - III (I, IV), Ir - III (IV), Os - IV, VI (III), Ru - IV, V (III), Pt - II (III, IV).

Платина при обычной температуре не взаимодействует с минеральными и органическими кислотами, но при нагревании медленно растворяется в H_2SO_4 и полностью в царской водке. При повышенной температуре взаимодействует с едкими щелочами, фтором и углеродом. С кислородом реагирует с трудом с образованием защитной пленки. В особых условиях образует оксиды: PtO , Pt_2O_3 и PtO_2 . Соединение PtS - порошок коричневого цвета, не растворимый в кислотах и царской водке. Достаточно широко распространены хлориды платины.

Палладий менее стоек, чем платина. Для него известны оксиды: PdO , Pd_2O и PdO_2 . Из соединений палладия с серой установлены PdS и PdS_2 , а с селеном и теллуrom - $PdSe_2$, $PdSe$,

$PdTe$, $PdTe_2$. Известны также хлориды, сульфаты и нитраты палладия. Сплав палладия и золота (1:5), известный под названием "белого золота", широко применяется в ювелирной промышленности.

Иридий (компактный) не взаимодействует ни с чем. Для него известны оксиды Ir_2O_3 и IrO_2 и хлориды $IrCl$, $IrCl_2$, $IrCl_3$.

Родий малоактивен в компактном виде. Для него известны оксиды Rh_2O_3 и RhO_2 , сульфид Rh_2S_3 , хлориды, в частности $RhCl_3$.

Рутений известен в виде соединений RuO_2 , RuO_4 , дисульфида RuS_2 , $RuSe_2$, $RuTe_2$, $Ru(OH)_3$, $RuCl_2$ и $RuCl_4$. При прокаливании на воздухе рутений постепенно улетучивается вследствие образования летучих тетраоксидов.

Осмий. Порошок осмия легко окисляется до летучего тетраоксида OsO_4 , установлены соединения OsO_2 , OsS_2 , а также $OsSe_2$, $OsTe_2$, $OsCl_4$ и $OsCl_3$.

В целом химические свойства ЭПГ можно обобщить следующим образом:

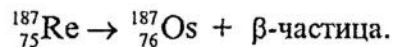
- 1) кислородные соединения образуются с трудом и в виде защитной пленки; спутники платины (кроме Ir) окисляются легче, чем сама платина;
- 2) галоидные соединения устойчивы при низких температурах, а при высоких они диссоциируют;
- 3) все галоидные, цианистые, азотистые и другие соединения платиновых металлов очень легко восстанавливаются органическими и минеральными восстановителями;
- 4) сернистые, мышьяковистые и сурьмяные соединения очень устойчивы в отношении химического воздействия и высоких температур (до $1000\text{ }^\circ\text{C}$);
- 5) сульфид платины PtS_2 растворим в царской водке и разлагается при температуре около $600\text{ }^\circ\text{C}$; PtS и PdS - соединения стойкие, а сульфид палладия PdS_2 при температуре около $600\text{ }^\circ\text{C}$ диссоциирует на PdS и S;

б) осмий, иридий, рутений, родий образуют подвижные карбонильные соединения.

1.4. Изотопы ЭПГ и их роль в геохронологии и петрогенезисе

Наиболее прост изотопный состав родия и иридия, тогда как рутений, осмий и платина имеют семь изотопов (табл.3).

Среди изотопов платиновых металлов в настоящее время наибольший интерес представляют изотопы осмия. Кроме стабильных изотопов в природе существует осмий радиогенного происхождения ^{187}Os . Он накапливается в Re-содержащих рудах в результате радиоактивного распада изотопа ^{187}Re . Сам рений состоит из двух изотопов: ^{185}Re и ^{187}Re . Изотоп ^{187}Re нестабилен и превращается в изотоп ^{187}Os по реакции



Средний период полураспада $1,6 \cdot 10^{10}$ лет.

Минералами, наиболее обогащенными Re и ^{187}Os , являются молибденит, гадолинит, джезказганит CuReS_4 , Re_2O_3 и др. Эти минералы особенно удобны для определения абсолютного возраста горных пород и руд рениево-осмиевым методом. Этот метод сейчас получает все большее распространение для определения возраста ультраосновных пород наряду с самарий-неодимовым и уран-свинцовым методами. Так, для ультрамафитов Стилуотерского массива Д.Ламбер с сотрудниками (1991) получили рениево-осмиевым методом изохрону (2734 млн.лет), которая мало отличима от самарий-неодимовой и уран-свинцовой изохрон (2701 млн.лет). К.Аллегр и Ж.Люк (1980) определили рений-осмиевым методом возраст минералов платиновой группы из россыпей

Изотопный состав ЭПГ

Атомный номер	Изотоп	Доля изотопа, %	Атомный номер	Изотоп	Доля изотопа, %
44	^{96}Ru	5,51	76	^{186}Os	1,59
	^{98}Ru	1,87		^{187}Os	1,64
	^{99}Ru	12,72		^{188}Os	13,3
	^{100}Ru	12,62		^{189}Os	16,1
	^{101}Ru	17,07		^{190}Os	26,4
	^{102}Ru	31,61		^{192}Os	41,0
	^{104}Ru	18,58	77	^{191}Ir	37,3
45	^{103}Rh	100		^{193}Ir	62,7
46	^{102}Pd	0,96	78	^{190}Pt	0,0127
	^{104}Pd	10,97		^{192}Pt	0,78
	^{105}Pd	22,23		^{193}Pt	0,001
	^{106}Pd	27,33		^{194}Pt	32,9
	^{108}Pd	26,71		^{195}Pt	33,8
	^{110}Pd	11,81		^{196}Pt	25,3
76	^{184}Os	0,018		^{198}Pt	7,21

Витватерсранда (2700 млн.лет), Тасмании (630 млн.лет), Урала (240 млн.лет), Колумбии (90 млн.лет) и др.

Кроме определения абсолютного возраста, в настоящее время отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ используют для оценки происхождения минералов и горных пород. Эта

величина резко отличается для мантийных и коровых пород, по-видимому, в связи с различными источниками мантийных и коровых ЭПГ. Если для пород мантийного происхождения $^{187}\text{Os} / ^{186}\text{Os}$ близко к единице, то для пород континентальной коры оно больше 10. Для морской воды и осадочных горных пород это отношение равно примерно восьми.

Не столь большие, но все-таки достаточно четкие различия величины $^{187}\text{Os} / ^{186}\text{Os}$ характеризуют породы мантийного происхождения, что позволяет ставить вопрос о специфике генезиса содержащихся в них ЭПГ и их самих. Если для платиновых минералов и ультрамафитов зональных массивов уральско-аляскинского типа, а также офиолитов $^{187}\text{Os} / ^{186}\text{Os} = 0,95 \div 1,10$ (чаще 1,00-1,06), то для соответствующих им образований расслоенных массивов и базальтов разброс значений $^{187}\text{Os} / ^{186}\text{Os}$ гораздо больше: Бушвелд - 0,939-1,509, Стиллуотер - 0,84-1,75, Фритаун - 1,08-2,05, для островных океанических базальтов Гавайских о-вов и Исландии - около 1,1 и 1,511. Причиной этих отклонений обычно считают добавку радиогенного осмия корового происхождения в ходе процесса ассимиляции. Интерес к генезису минералов платиновой группы при изучении платиновых россыпей становится вполне актуальным в тех случаях, когда для этих россыпей неизвестен или крайне дискуссионен состав первичной материнской формации. Довольно типичным примером в этом отношении являются россыпи родисгой платины Виллойской провинции, для которых разными исследователями в качестве первичных пород предполагаются траппы, черные сланцы, зональные массивы уральско-аляскинского типа и другие коренные источники. Опыт определения величины $^{187}\text{Os} / ^{186}\text{Os}$ для платиновых россыпей о-вов Борнео, Хоккайдо и Тасмании указывает на зональные массивы уральско-аляскинского типа и офиолиты. Большинство проанализированных образцов-самородков из этих россыпей представляют собой Ir-Ru-Os-минералы,

агрегаты минералов платиновой группы, а также Pt-Fe-соединения, содержащие включения Ir-Ru-Os-минералов и сульфидов. Осмиево-изотопные отношения похожи внутри всех этих фаз. И хотя некоторые из них обнаруживают зональное строение, никаких признаков обогащения ^{187}Os к краям зерен не наблюдается.

1.5. Минералы, содержащие ЭПГ

Эти минералы можно разделить на три группы: собственно платиновые минералы, или минералы платиновой группы (МПГ); сульфиды, нередко концентрирующие в себе повышенные содержания элементов платиновой группы; другие минералы (оксиды, силикаты и пр.), в первую очередь, минералы ультраосновных пород, с которыми связаны месторождения платиновых металлов [18, 22].

Среди 280 минералов благородных металлов на долю МПГ приходится несколько десятков минеральных видов. Из-за исключительно низкой количественной доли в горных породах МПГ относят к аксессуарным, точнее супер-аксессуарным фазам. Тем не менее, по количественному признаку, но уже внутри группы, их подразделяют на главные, второстепенные, аксессуарные, редкие и очень редкие. В генетическом отношении они могут быть продуктами кристаллизации расплава (например, сульфидного), кристаллизации флюидной фазы, распада сложной минеральной фазы или результатом химического взаимодействия ранее образованных минералов с флюидной фазой.

При анализе парагенетических ассоциаций и в поисковых целях МПГ удобно рассматривать в виде химически однородных классов: самородных элементов (рис.5), сульфидов, арсенидов, висмутидов, теллуридов, антимонидов, станидов, пломбитов, меркуридов, селенидов, - а также промежуточных соединений: сульфоарсенидов, станнопломбидов, сульфоселенидов и т.д.

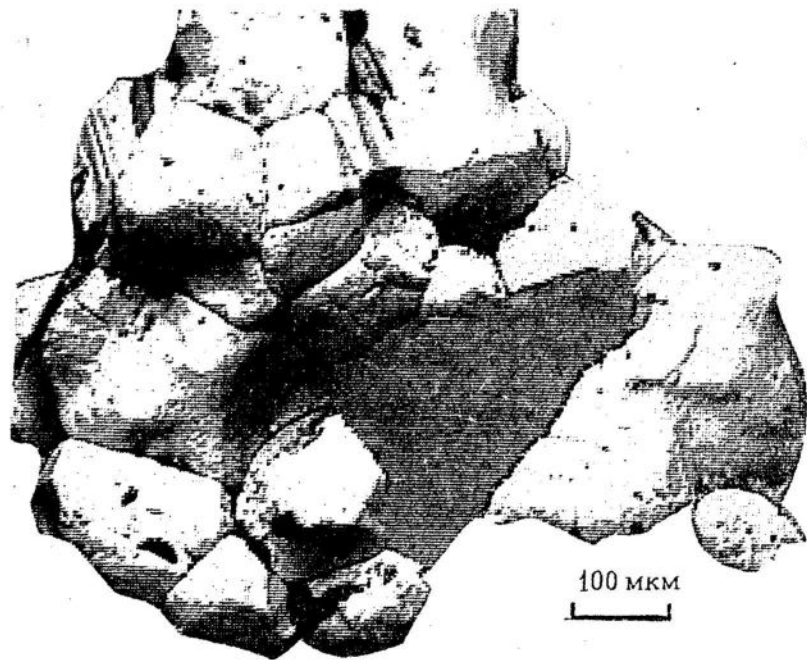


Рис.5. Самородок осмия. Сросток кристаллов самородного осмия (черное - феррихромит). Изображение во вторичных электронах на электронном микроскопе "Camscan", масштабная линейка 100 мкм (Е.А.Балмасова и др., 1992)

В целом список МПГ в первом приближении соответствует списку химических соединений платиновых металлов.

Опыт промышленной эксплуатации крупнейших платинометаллических месторождений мира (Норильского, Бушвелдского, Садбери) свидетельствует о том, что рудой на платиновые металлы в большей мере являются не сами МПГ, выделенные в чистом виде, а сульфидные руды и слагающие их сульфидные минералы (пирротин, пентландит, халько-

пирит, пирит и др.), в которых МПГ либо образуют мельчайшие включения размером от долей микрона до нескольких сотен микронов, либо присутствуют в виде изоморфной примеси. Особо следует подчеркнуть, что сульфидные минералы контролируют распределение ЭПГ не только в массивных и вкрапленных сульфидных рудах с высоким содержанием сульфидов, но и в так называемых малосульфидных рудах, в которых содержание сульфидов не превышает нескольких процентов по объему. Они контролируют распределение ЭПГ также в ультрамафитах и мафитах, в которых сульфиды слагают акцессорные и суперакцессорные фазы. Р.Митчел и Р.Кейс (1981) показали, что во включениях мантийных ультрамафитов 60-80 % ЭПГ заключено в межгранулярных сульфидах: пирротине, пентландите, халькопирите и магнетите, тогда как в главных породообразующих минералах содержится лишь 20-40 % этих элементов. В массивных рудах Норильска распределение ЭПГ определяется минеральным составом сульфидных руд (табл.4.).

Среди минералов ультрамафитов (оливина, серпентина, ортопироксена, клинопироксена, хромшпинелида, титаномагнетита и др.) наибольший интерес с точки зрения концентрации и распределения ЭПГ представляет хромшпинелид [6] (рис.6).

Формы вхождения палладия, платины и родия в хромит Стиллутерского массива Ф.Гримальди и М.Шнепф (1969) изучали на примере хромита из хромитового горизонта А месторождения Уэст Форк. В проанализированном ими хромите содержание палладия, платины и родия составило 13,4; 10 и 2,7 г/т соответственно. Было установлено также, что весь родий, минералы которого не были обнаружены, и 70 % платины входят в решетку хромита, а палладий и оставшаяся часть платины образуют в нем собственные минеральные фазы. Это распределение согласуется с близостью ионных радиусов Rh^{+3} и Cr^{+3} (0,68 и

Средние содержания ЭПГ в главных рудных минералах Норильска (Д.А.Дюдин и др., 1994) Таблица 4

Рудник	Минеральная равновидность руды	Минерал	Средние содержания, г/т					
			Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
Маяк	Пирротниновая	Пирротин (гексагональный)	9,0	6,4	1,62	-	0,07	0,5
Комсомольский			7,69	2,87	0,58	-	0,68	0,35
Маяк		Пирротин (моноклинный)	5,9	4,0	0,6	0,0	0,0	0,0
Октябрьский			0,3	2,4	1,5	-	-	-
Маяк	Пирротниновая	Пентландит	3,0	85,0	1,7	0,1	0,2	0,08
	Халькопиритовая		0,0	26,0	0,05	-	0,19	0,09
	Кубанитовая		0,0	59,0	0,95	0,07	0,11	0,03
Октябрьский	Пирротниновая		0,0	49,0	0,49	0,06	0,06	0,04
	Халькопиритовая		8,1	61,0	0,03	0,00	0,09	0,05
	Кубанитовая		71,0	265,0	1,3	0,2	1,3	0,04
Маяк	Пирротниновая	Халькопирит	1,7	4,1	0,11	0,0	0,15	0,06

Окончание табл. 4

Рудник	Минеральная равновидность руды	Минерал	Средние содержания, г/т					
			Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
Маяк	Халькопиритовая	Халькопирит	3,5	52,0	0,04	0,0	0,19	0,03
	Кубанитовая		0,35	8,8	0,12	0,0	0,0	-
Октябрьский	Пирротниновая	" - "	0,0	0,0	0,02	0,0	0,13	0,03
	Халькопиритовая		0,0	0,0	0,07	0,0	0,12	0,08
	Кубанитовая		0,0	0,0	0,01	0,0	-	-
Маяк	Халькопиритовая	Кубанит	0,0	0,0	0,03	-	-	-
	Кубанитовая		3,9	27,0	0,15	0,03	0,13	0,07
Октябрьский	Халькопиритовая		0,0	0,0	0,03	0,0	-	-
	Кубанитовая		0,0	0,0	0,04	0,0	-	-

Примечание. Прочерк означает, что содержание элемента не определено.

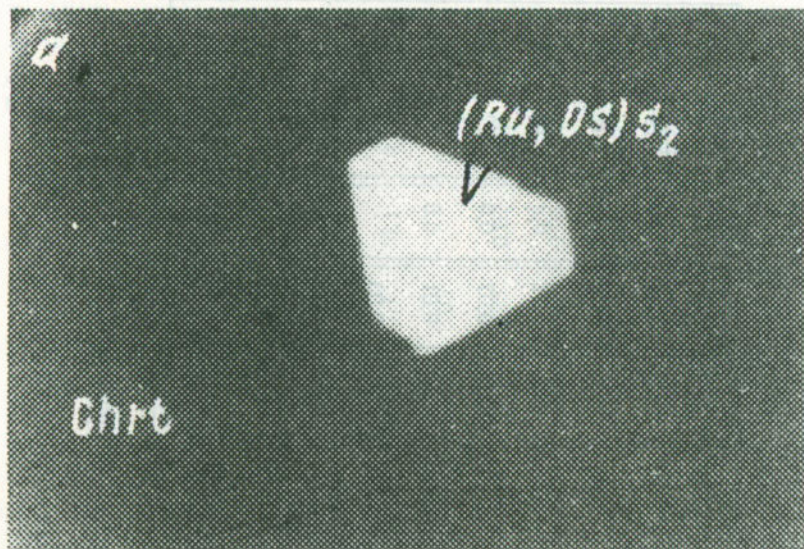


Рис.6. Включение лаурита в хромшпинелиде (массив Рай-Из, Полярный Урал). Увеличение в 4000 раз (Е.В.Аникина и др., 1994)

0,63 Å соответственно) и большими размерами ионных радиусов Pt^{+2} и Pd^{+2} (0,80 Å). С другой стороны, платина может существовать в природе и замещать хром в хромите в виде Pt^{+4} (0,65 Å).

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

В группе магматических горных пород платинометалльные месторождения наблюдаются, главным образом, в связи с четырьмя мафит-ультрамафитовыми ассоциациями: вулканической коматиитовой и интрузивными расслоенных массивов, зональных массивов уральско-аляскинского типа и

офиолитовой. В настоящее время наибольший промышленный интерес представляет ассоциация расслоенных массивов.

2.1. Коматииты. Месторождение Камбалда (Австралия)

С коматиитовыми вулканическими комплексами теснейшим образом связаны платиноидно-сульфидно-никелевые месторождения Западной Австралии, Канады и Зимбабве. Наибольшее число месторождений и наибольшие запасы никеля и платиноидов находится в Западной Австралии. По данным Д.Гроувса с соавторами (1981), в 1981 г. Западная Австралия являлась третьим по значению производителем сульфидного никеля после СССР и Канады.

В настоящее время неполные данные о распределении ЭПГ в коматиитах известны для трех разновозрастных петрографических провинций распространения этих пород: раннеархейского зеленокаменного пояса Абитиби в Канаде (район Манро Тауншип), позднеархейского зеленокаменного пояса Норсмен-Уилуна в Западной Австралии и поздне-мезозойского о.Горгона в Колумбии (рис.7).

Средние содержания ЭПГ в коматиитах довольно низки и в целом весьма близки к концентрациям этих элементов в мантийных перидотитах и в примитивной мантии (табл.5). С генетической точки зрения уже один этот факт подтверждает возможность выплавления коматиитов из мантийных перидотитов.

Прототипом месторождений платиноидной сульфидно-никелевой коматиитовой формации является крупное месторождение Камбалда в Западной Австралии. По Д.Хадсону (1985), средние содержания благородных металлов сульфидно-никелевых руд месторождения Камбалда (2,96 % Ni, 0,22 % Cu и 0,07 % Co) следующие, мг/т: палладий 425, платина 326, рутений 220, осмий 110, иридий 60, золото 339, серебро 1170. Полные данные по содержанию ЭПГ и золота

Средние содержания ЭПГ в ультрамафитах и мафитах, мг/т

Горная порода	Тип массива	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	ΣЭПГ
Гарцбургит ¹	Расслоенный	8,6	4,0	10,0	-	3,3	48,1	74,0
Дунит ¹	"-	7,0	2,9	-	-	0,7	30,4	41,0
Хромит ¹	"-	602	369	904	-	174	1475	3524
Дунит ¹	Зональный	1,4	2,4	13,2	0,7	1,3	36,7	55,7
Клинопироксенит ¹	"-	1,9	0,8	16,7	3,0	0,9	216	41,9
Хромитит ¹	"-	23	22	17	55	78	2442	2637
Гарцбургит ¹	Офиолитовый	8,2	2,6	6,0	3,2	4,8	8,7	33,5
Дунит ¹	"-	6,4	3,0	14,6	4,1	5,2	29,1	62,4
Хромитит ¹	"-	162	13	11	87	115	51	439

Окончание табл. 5

Горная порода	Тип массива	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	ΣЭПГ
Коматитит расчетный ²	-	5,9	-	8,3	3,9	3,3	7,3	28,7
Кимберлит средний ³	Трубка Премьер (Южная Африка)	1,9	0,61	2,5	0,76	0,66	3,4	9,83
Перидотит мантийный ⁴	-	6,0	2,0	4,4	4,2	4,4	9,2	30,2
Норильский базальт средний ⁵	-	-	0,17	3,8	-	0,09	5,2	9,26
Меймечит средний ⁶ Маймеча-Котуйской провинции	-	2,0	<2,0	98,0	13,0	<5,0	14,0	127,0

1 - по В.Г.Лазаренкову (1996); 2 - по Е.Ягоуцу и др. (1979); 3 - по Н.Мак-Дональду и др. (1995);
4 - по С.Сану и С.Барнс (1990); 5 - по Г.Брюгманну и др. (1994); 6 - по [12].

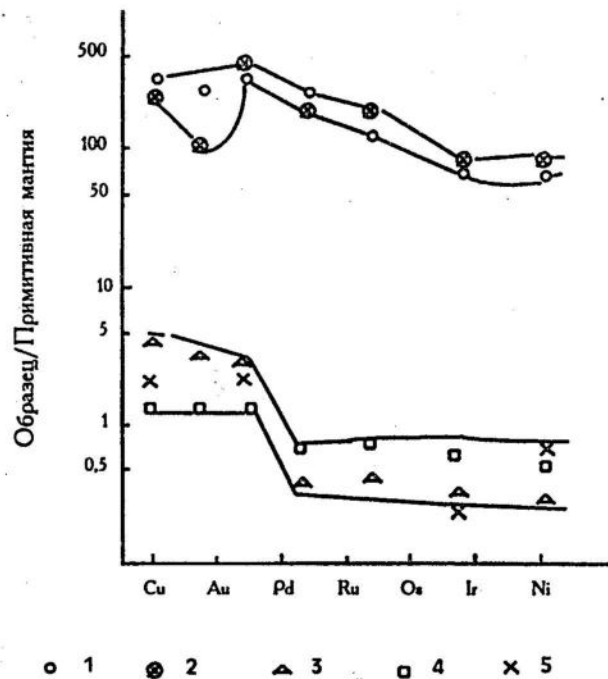


Рис.7. Содержание ЭПГ, золота, меди и никеля в образце коматитов Камбалды (Западная Австралия), Алексо (Канада) и о.Горгона (Колумбия), отнесенное к их содержанию в примитивной мантии, по Г.Брюгманну и др. (1987)

1 и 2 - сульфиды из месторождений Камбалда и Лангмюр соответственно; 3, 4 и 5 - коматиты из месторождений о.Горгона, Алексо и Камбалда соответственно

по всему спектру ЭПГ в рассматриваемой группе месторождений были опубликованы А.Кауденом с соавторами (1986). В соответствии с ними средние содержания ЭПГ в типичных камбалдинских рудах, пересчитанные на 100 %

сульфидов, таковы, мг/т: Pd 2050, Pt 1650, Ru 980, Os 420, Rh 320, Ir 230, Au 500. Распределение платиноидов характеризует ряд: Pd > Pt > Ru > (Os = Rh) > Ir.

2.2. Расслоенные массивы.

Норильское и Бушвелдское месторождения

Сведений о химизме даже для столь известных массивов, как Бушвелдский и Стиллиуотерский, мало, и совсем скудны данные по Великой Дайке и массиву Садбери. Поэтому наш анализ базируется, главным образом, на геохимических данных о породах Бушвелдского и, частично, Стиллиуотерского массивов. Уровень концентрации платиновых металлов в дунитах и гарцбургитах Бушвелдского массива в целом близок к их содержанию в расчетном составе мантийного перидотита (табл.5), за исключением платины, и, пожалуй, палладия, содержание которых в бушвелдских гарцбургитах соответственно в 7 и в 2 раза выше, чем в мантийных перидотитах.

С расслоенными массивами связаны самые крупные в мире коренные месторождения ЭПГ, в основном это месторождения платины и палладия. Среди них уникальными являются Норильское и Бушвелдское, на долю которых приходятся основные запасы этих элементов. К числу расслоенных платинометалльных массивов принадлежат Великая Дайка (Зимбабве), Стиллиуотер (США), Мунни-Мунни (Австралия), Мончегорский и Бураковско-Аганозерский (Россия) и многие другие. Высокая перспективность расслоенных массивов на платиноиды делает их самым привлекательным объектом для поисков месторождений ЭПГ.

Норильское платинометалльно-медно-никелевое месторождение образует вторую в мире после Бушвелда концентрацию металлов платиновой группы, в которой, в

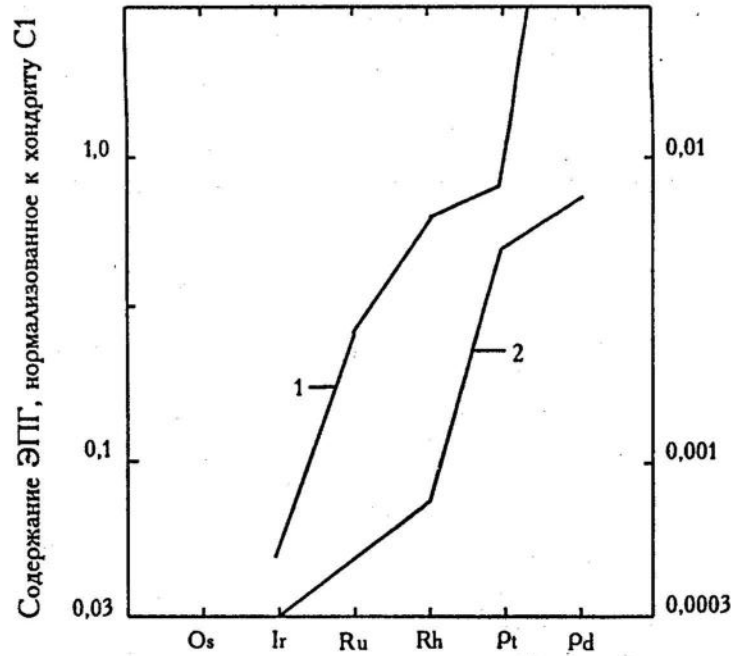


Рис.8. Хондрит-нормализованные отношения содержания ЭПГ в интрузии Норильск-1 (кривая 1, левая шкала) и в средних норильских базальтах (кривая 2, правая шкала)

отличие от Бушвелда, палладий преобладает над платиной, а редкие платиноиды, подобно Бушвелду, играют по отношению к палладию и платине подчиненную роль. По М.Н.Годлевскому (1957), среднее содержание благородных металлов в интрузии Норильск-1 следующее, мг/т: платина 790, палладий 3320, рутений и родий меньше 130, иридий 20, золото 100, серебро 2000 (рис.8). Содержание ЭПГ в норильских медно-никелевых рудах так высоко, что в России из них добывается более 98 % этих элементов: на Норильском

Запасы благородных металлов в месторождениях Бушвелдского массива, т [29]

ЭПГ	Риф Меренского	Горизонт UG-2	Плагриф
Pt	10320	13550	4960
Pd	4370	11320	5430
Rh	530	2570	370
Ru	1400	3880	470
Ir	190	740	90
Os	160	-	60
Au	560	220	400
Сумма	17520	32270	11780

Примечание. Запасы рассчитаны на глубину 1200 м

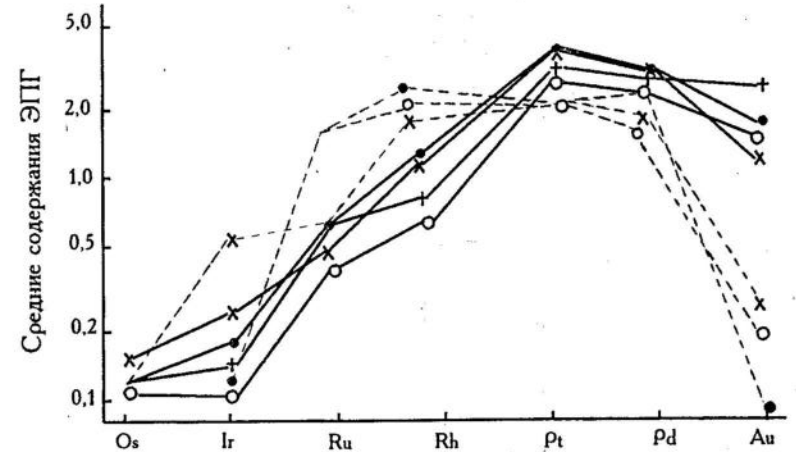


Рис.9. Средние содержания ЭПГ в разных рудниках рифа Меренского (сплошные линии) и горизонта UG-2 (штриховые линии), нормализованные к хондриту (Г. фон Грюнвальд и др., 1986)

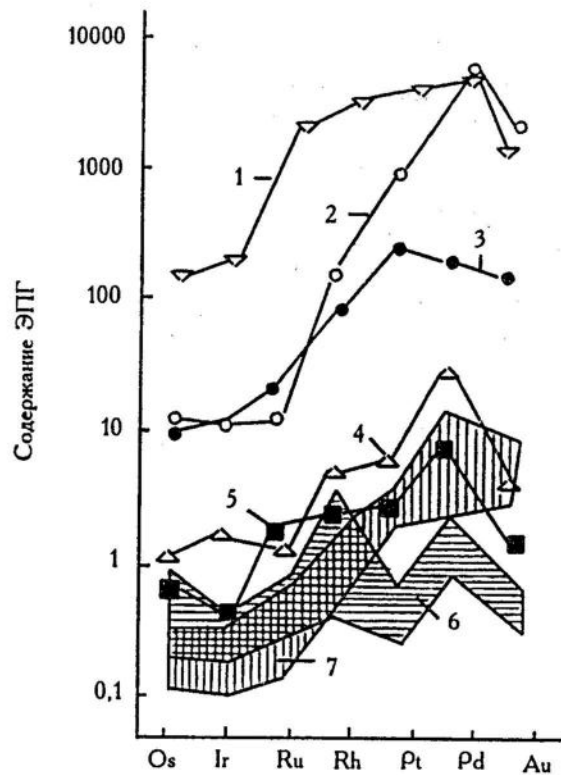


Рис.10. Содержание благородных металлов в сульфидной фракции горизонта UG-2 (1), Хаундленд-рифа (2), рифа Меренского (3), Норильска (4), Унгавы (5), в коматитах (6) и базальтах (7), нормализованное к хондриту [27]

комбинате производится около 31 т платиновых металлов в год (Д.А.Додин и др., 1994).

В массивных рудах Норильска концентрация ЭПГ зависит от минерального состава. Например, распространенные пирротиновые руды обладают относительно устойчивым составом платиновых металлов, г/т: палладий 7,0-9,0;

платина 1,5-2,0; родий 0,6-1,2; рутений 0,2-0,3; иридий 0,06-0,10; осмий 0,03-0,05.

Платинометалльные запасы Бушвелдского массива сосредоточены в эксплуатирующемся горизонте рифа Меренского, в хромититовом горизонте UG-2 и в Платриффе (табл.6). Большой геологический интерес представляют уникальные, но давно выработанные платиновые трубки гортонолитовых дунитов.

Среднее содержание платиноидов в рифе Меренского высокое и, по данным разных авторов, колеблется от 5,9 до 8,1 г/т. Средние содержания ЭПГ и золота, нормализованные к хондриту, для некоторых месторождений представлены на рис. 9 и 10. По Л.Кабри [29], концентрация платиновых металлов в горизонте UG-2 составляет 8,710 г/т; из них платины - 3,658, палладия - 3,049, родия - 0,697, рутения - 1,045, иридия и осмия - 0,200 г/т, золота - 0,061.

2.3. Зональные массивы

Зональное строение присуще дунит-клинопироксенитовым массивам Платиноносного пояса Урала: Нижне-Тагильскому [4, 11], Светлоборскому, Каменушинскому и др. Подобные массивы известны на Алданском щите (Кондерский, Инаглинский, Чадский, Сыбахский), в Полярной Сибири (Гулинский массив [15]), в Корякии (Гальмозанский, Эпильчикский и др.), на Шантарских о-вах (Феклистовский массив), в Канаде (Туламинский массив), на Аляске (массив Гудньюс Бей), в Колумбии (массив Альдо Кондото), в Австралии (массив Файфилд), в Новой Зеландии и других местах. Хотя общее число зональных массивов невелико, интерес к ним неуклонно растет.

Все уникальные и крупные платинометалльные россыпи в мире приурочены к зональным дунит-клинопироксенитовым массивам уральско-аляскинского типа. Самыми знаменитыми являются платиновые россыпи Урала [6], ныне

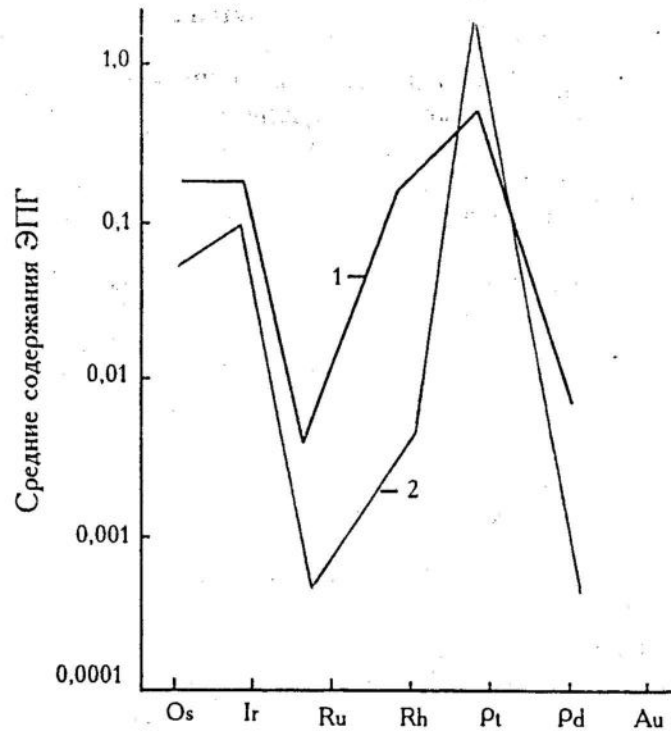


Рис.11. Средние содержания ЭПГ в дунитах (1) и в хромитах (2) Нижне-Тагильского массива, нормализованные к хондриту [14]

почти выработанные, эксплуатирующиеся россыпи массива Кондер (Алдан), Гудньюс Бей (Аляска), Туламин (Канада) и др. Совсем иную геохимическую и минералогическую специализацию имеют россыпи Гулинского массива в Полярной Сибири. Они содержат самородный осмий и иридомин (сысертскит). Минералы платиновой группы из россыпей зональных массивов обнаруживают прямую генетическую связь с хромититами, дунитами и клинопироксенитами этих массивов. Наиболее обогащены платиноидами хромиты, меньше дуниты, еще меньше

клинопироксениты (см. табл.5, рис.11). Однако ни в одной из этих коренных пород не обнаружено заметных промышленных концентраций платиновых минералов, за исключением небольших хромититовых проявлений в дунитах Нижне-Тагильского массива, откуда платина добывалась в небольшом количестве старателями.

2.4. Офиолитовые массивы

С офиолитовыми массивами пространственно и генетически связаны достаточно широко распространенные небольшие месторождения, главным образом иридомина и осмирида на Урале [3], в Витватерсранде, на северо-востоке России, Камчатке, на о.Хоккайдо, в Орегоне, в Папуа - Новой Гвинее и других местах, в частности в глобальном Циркум-Тихоокеанском платиноносном металлогеническом поясе.

В будущем значительный промышленный интерес вызовут коренные платинометалльные минерализации в месторождениях хромитовых руд подиформного типа, из которых элементы платиновой группы могут извлекаться как попутные компоненты. В этом отношении в России большой интерес представляют хромитовые руды Полярного Урала (массивы Войкаро-Сыннинский, Рай-Изский и др.) и руды Кемпирсайского месторождения. Кроме того, в пределах подиформных тел и вне связи с ними в тектонизированных мантийных перидотитах и на определенных стратиграфических уровнях полосчатого комплекса могут локализоваться повышенные концентрации ЭПГ в зонах сульфидной вкрапленности.

В настоящее время степень платинометалльной геохимической изученности двух нижних мафит-ультрамафитовых частей офиолитовых массивов невысока. Из трех главных типов преобладающих здесь пород: гарцбургитов, дунитов и полиформных хромититов, - наиболее представительные данные имеются по хромититам (см. табл.5).

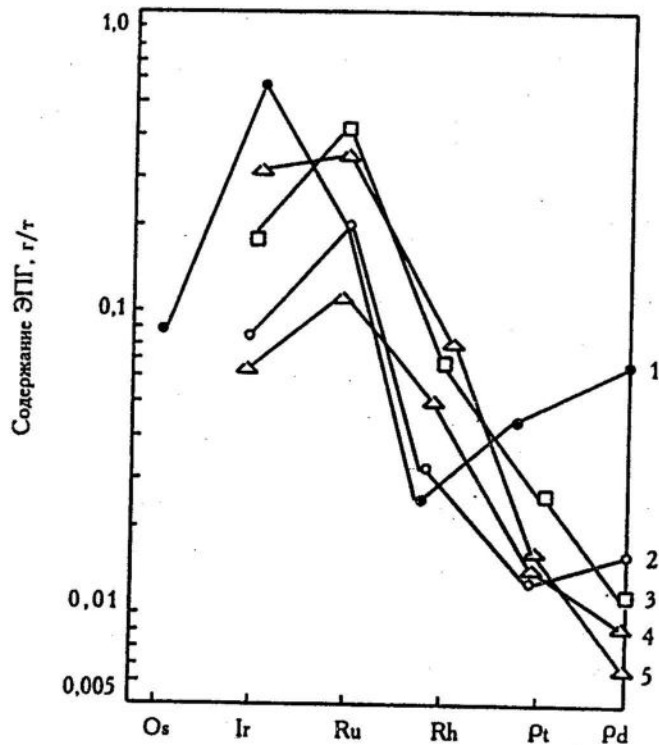


Рис.12. Средние содержания ЭПГ в хромитовых месторождениях офиолитового типа (Л.Кабри, А.Надретт, 1984)

1 - провинция Као-Тай в Китае; 2 - Оман;
3 - Северная Калифорния; 4 - Турция; 5 - Новая Каледония

В работах Н.Пейджа, Ю.А.Волченко, Г.Ажиоржитиса, Р.Вольфа и др. показано, что подформные хромититы лучше концентрируют элементы платиновой группы, чем гарцбургиты, дуниты, лерцолиты и пироксениты (рис.12).

Бесспорно, что платиновые металлы являются типоморфными элементами ультрамафитовых массивов и формаций. Наш опыт корреляции элементов платиновой группы с элементами-примесями в ультраосновных породах: с элементами группы железа, с элементами с большим радиусом и зарядом и с другими некогерентными элементами, - свидетельствует, что ЭПГ, как правило, не коррелируют с этими элементами, за исключением, пожалуй, хрома и тяжелых редкоземельных элементов. Другими словами, ЭПГ образуют в ультрамафитах довольно независимую группу инертных элементов, которую из-за их устойчивости удобнее, как мы полагаем, использовать для классификации ультрамафитов, формаций, метеоритов, типов мантии, чем, например, некогерентные элементы с их значительной подвижностью даже в мантийных условиях.

2.5. Распределение ЭПГ в основных, кислых и щелочных породах

Среди основных пород большой интерес для изучения распределения ЭПГ представляют базальты - самая распространенная группа магматических пород.

Среди базальтов наибольшей степенью изученности на сегодняшний день отличаются траппы Норильского района (см. табл.5). По данным Д.Вудена и Г.Брюгманна с сотрудниками (1994), норильские базальты обладают палладиево-платиновой специализацией и по содержанию палладия и иридия близки к траппам провинций Карру и Декана (по другим ЭПГ для этих провинций данных нет).

Среди кислых пород наибольший теоретический интерес представляет содержание ЭПГ в широко распространенных гранитоидах. Вопрос, однако, мало изучен, хотя некоторую информацию можно почерпнуть из старых данных В.М.Гольдшмидта [28] и А.П.Виноградова (1962).

Таблица 7

Содержание ЭПГ в субщелочных, щелочных и кислых магматических породах, мг/т

Породы	Ru	Pd	Rh	Os	Ir	Pt	ΣЭПГ
Маймеча-Котуйская провинция [8] Массив Кутда							
Оливиновый мельтейгит	0,61	-	-	0,20	0,25	5,70	6,76
Ийолит	0,40	-	-	0,10	0,06	10,0	10,56
Гулинский массив							
Окант	0,64	-	-	0,15	0,20	109,0	109,99
Малиньит	0,5	-	-	0,1	0,08	10,0	10,68
Эвдиалитсодержащий нефелиновый сиенит	0,77	-	-	0,18	0,20	11,40	12,55
Карбонатит	0,30	-	-	0,10	0,09	22,30	22,79
Доломитовый карбонатит	0,96	-	-	0,18	0,33	10,0	11,47
Кислые породы							
Гранит [28]	0,0	-	-	0,0	0,0	26,6	26,6
Граниты, гранодиориты (А.П.Виноградов)	-	10,0	-	6,3	-	-	16,3
Граниты Киргизии (Н.К.Давлетов, Ш.Джакшибаев, 1970)	-	-	-	-	-	1,7	1,7

Сведения о наличии ЭПГ в субщелочных и щелочных породах касаются, главным образом, щелочно-ультраосновных с карбонатитами комплексов (табл.7). Интерес исследователей именно к этой магматической ассоциации объясняется тем, что с рядом ее утрамафитовых членов связаны платинометалльные россыпи (массивы Восточно-Алданской и Маймеча-Котуйской провинций), а в поздних анкерит-доломитовых карбонатитах массива Палабора (ЮАР) содержится промышленная борнит-халькопиритовая минерализация. В последнее время появились данные о платиноносности сульфидов Ковдорского и других массивов известного щелочно-ультраосновного комплекса Карелии и Кольского полуострова (Н.Б.Филиппов, устное сообщение).

2.6. Роль магматических процессов в распределении ЭПГ

В генетических моделях, анализирующих образование высоких и повышенных концентраций платиновых металлов, в первую очередь в расслоенных массивах, чье магматическое происхождение не вызывает сомнений, большое внимание уделяется таким магматическим процессам, как ликвация, ассимиляция, кристаллизационная и гравитационная дифференциация, магматическая дистилляция. Рассмотрим эти механизмы, но не в порядке их действия в магматическом процессе, а по роли в гипотезах образования месторождений ЭПГ.

2.6.1. Ликвация

Тесная ассоциация ЭПГ с сульфидами, главным образом с пирротинном, пентландитом и халькопиритом, предполагает, что генетическая модель их формирования должна быть связана с моделью образования медно-никелевых руд. Для последних в настоящее время доминирует

та точка зрения, что, по крайней мере, определенная их часть возникает ликвационным путем с отделением сульфидного расплава от магмы основного или ультраосновного состава.

Роль этого процесса в образовании сульфидных медно-никелевых руд, генетически связанных с основными-ультраосновными массивами ранее, рассматривалась в трудах Х.Фогта, Д.П.Григорьева, Я.И.Ольшанского, М.Н.Годлевского, а в настоящее время в работах Д.Каллеруда, А.Надретта, С.Барнс, А.А.Маракушева и др. Согласно классическим представлениям Х.Фогта (1917), в силикатной магме происходило выделение сульфидов в жидкой фазе и отделение их от силикатного расплава аналогично разделению шлака и штейна в цветной металлургии. Геологическими фактами, подтверждающими возможность подобного процесса в природных условиях, является присутствие в пикритовых габбро-долеритах Норильска, а также массива Инсизва (Южная Африка) мелких (до 2 мм) интерстиционных вкрапленников и более крупных (2-10 мм) овоидов или "капель", часто расслоенных изнутри с халькопиритом сверху и пирротином и пентландитом внизу. Сходным образом главная масса сульфидных минералов рифа Меренского в Бушвелдском массиве состоит из сульфидных глобул, имеющих однородное или зональное строение.

Все это позволило А.Надретту и Д.Каллеруду (1967) предположить, что ряд горизонтов месторождения Садбери сформировался при внедрении норитовой магмы со значительным количеством несмешиваемой пирротин-пентландитовой жидкости в виде капельной суспензии. Экспериментальные исследования с системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Ni} - \text{S}$ показали, что из сульфидной магмы при температуре 1000-1100 °С кристаллизуются пирротиновый твердый раствор (моносulfид) и магнетит. Весь никель содержится в твердом растворе.

Поведение меди при этих температурах неясно: она может входить в моносulfид в виде твердого раствора, но может кристаллизоваться как халькопирит из богатого медью

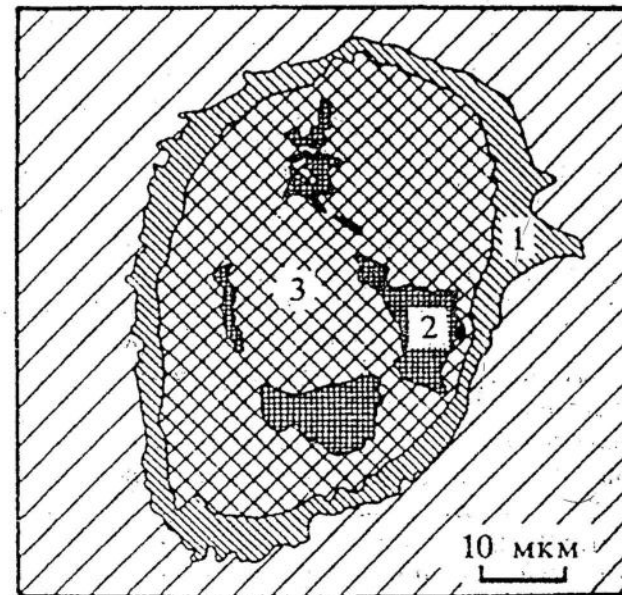


Рис.13. Капельвидное выделение никель-железо-сульфидной фазы в ультраосновном расплаве (температура 1200 °С, давление 100 МПа) [21]

1 - железо; 2 - металлическая фаза с переменным содержанием никеля; 3 - сульфидная фаза

сульфидного расплава. Пирит в этом случае кристаллизуется при температуре ниже 700 °С, халькопирит и пентландит соответственно при температурах, меньших 550 и 300 °С.

Как подчеркивалось выше, каждый из этих минералов - носителей ЭПГ - характеризует собственный уровень концентрации этих элементов.

По А.Вильсону и М.Треду (1990), обогащение сульфидов ЭПГ в промышленной Циклической единице I Великой Дайки было связано с появлением в клинопироксенитовой

магме капелек сульфидной жидкости, т.е. с процессом ликвации. Вследствие высоких коэффициентов растворимости ЭПГ в сульфидной жидкости процесс ликвации сопровождался высокой экстракцией ЭПГ в эти капельки, что резко понижало уровень содержания ЭПГ в клинопироксенитовой магме. Высокое содержание ЭПГ в сульфидах интерпретируется также как следствие концентрирования силикатной магмы из очень больших объемов (А.Налдрегт, Д.Дюк, 1980). Сульфидные глобулы в ультраосновном расплаве (рис.13) были экспериментально воспроизведены А.А.Маракушевым [21].

О том, что ликвационный процесс является эффективным механизмом экстракции ЭПГ и Au из силикатного расплава в сульфидную жидкость, свидетельствуют экспериментальные данные. Они показывают, что, во-первых, коэффициенты распределения ЭПГ и Au между сульфидной жидкостью и силикатным расплавом не только очень велики по абсолютным значениям, но они еще и разные для разных ЭПГ, что является причиной их фракционирования в процессе ликвации. Во-вторых, величины коэффициентов распределения зависят от условий процесса: от концентрации ЭПГ в расплаве и величины фугитивности кислорода f_{O_2} и серы f_{S_2} . По данным В.Стоуна и др. (1990), железоникелевый моносульфид и базальтовое стекло при 1200 °С, $f_{O_2} = 10^{-9,2}$, $f_{S_2} = 10^{-0,9}$ содержат соответственно по 50 г/т и 0,5 мг/т Pd и Ir, 100 г/т и 10 мг/т Pt, 0,7 г/т и 0,8 мг/т Au, что соответствует следующим значениям коэффициента распределения: $D_{Pd} = (9 \pm 7) \cdot 10^4$, $D_{Pt} = (9 \pm 6) \cdot 10^3$, $D_{Ir} = (1 \pm 0,7) \cdot 10^5$, $D_{Au} = (1 \pm 0,9) \cdot 10^3$. По М.Флетту и др. (1991), при фиксированном значении f_{O_2} и низкой концентрации ЭПГ в базальтовом расплаве $D_{Pt, Pd} \cong 2 \cdot 10^3$, $D_{Ir} \cong 3 \cdot 10^3$, а при высокой концентрации ЭПГ $D_{Pt, Pd} \cong 2 \cdot 10^4$, а $D_{Ir} \cong 3 \cdot 10^4$, т.е. на порядок выше. Н.И.Безменом и др. (1991) для пары сульфидная жидкость - базальтовый расплав были получены

следующие величины коэффициентов распределения ЭПГ: $D_{Pt} = 10 \cdot 10^6$, $D_{Ir} = 3,01 \cdot 10^5$, $D_{Rh} = 2,1 \cdot 10^5$, $D_{Pd} = 5,1 \cdot 10^4$, $D_{Ru} = 2,05 \cdot 10^3$, $D_{Os} = 2,23 \cdot 10^2$, $D_{Au} = 1,59 \cdot 10^4$.

Резко повышенные концентрации ЭПГ наблюдаются и в хромититах. Вопрос о происхождении хромититов самого крупного месторождения ЭПГ - горизонта UG-2 - является частью общего вопроса об образовании хромититов Бушвелдского массива в целом, так как горизонт UG-2, по существу, венчает серию из 37 хромититовых слоев этого массива. Генезис бушвелдских хромититов объясняют две гипотезы: кумулятивная и инъекционная. Первая является традиционной, но даже такие ее апологеты, как Л.Уэйджер и Г.Браун (1970), допускают, что в Бушвелдском массиве возможно внедрение хромититового расплава в анортозитовые слои. Инъекционный генезис хромититов горизонта UG-2 был проанализи-

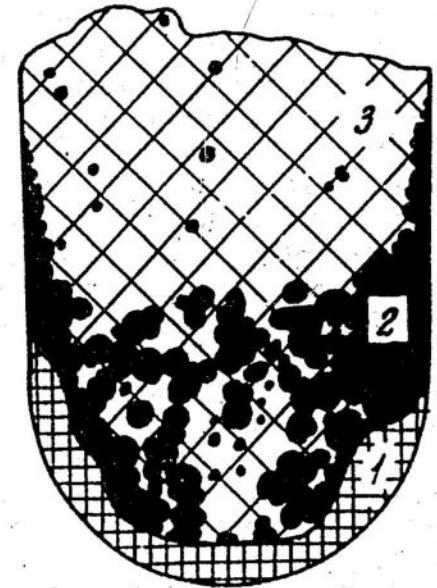


Рис.14. Схематическая зарисовка по фотографии отделения рудных хромитовых капелек от пикритового расплава под водно-водородным давлением (давление 200 МПа, температура 1300 °С, мольная доля H_2 0,2)
1 - высокохромистый слой (9 % Cr_2O_3); 2 - капли (0,6-0,9 % Cr_2O_3); 3 - матрица (0,1-0,2 % Cr_2O_3)

рован Х.Йельсом и И.Рейнольдсом (1986). Не только резкие контакты хромититов с боковыми породами и переход тонкозернистых краевых фаций во внутренние среднезернистые, но и повторяемость трендов скрытой кристаллизации в отдельных слоях, наличие ксенокристаллов, а также относительное постоянство различных платиноидных отношений - все это, по мнению ученых, оставляет мало надежд для гипотезы хромитового осаждения под действием градиентного поля, градиента плотности или аккумулятивного роста и делает реальным существование хромититовой магмы, из которой, по данным Х.Йельса и И.Рейнольдса, хромититы кристаллизовались при температуре 1100-1300 °С. Старая идея И.Семсона (1932) о возникновении хромититового расплава в процессе ликвации, а также сходные представления А.Г.Бетехтина и П.М.Татарина (1946), с нашей точки зрения, сохраняют свою актуальность. Тот факт, что температура ликвации хромититового расплава в системе $Cr_2O_3 - SiO_2$ (1700 °С) слишком высока для природных систем, не может считаться аргументом против геологической возможности подобного процесса. Очень вероятно, что присутствие летучих компонентов существенно снижает температуру ликвации и способствует отделению хромититового расплава от ультраосновного. Экспериментальная возможность подобного процесса была проиллюстрирована А.А.Маракушевым и Н.И.Безменом [19, 20]. На рис.14 видно обособление в ультраосновном расплаве хромистого слоя (на дне ампулы) и пироксенитовых капель, обогащенных хромитом, формирующих второй рудный слой [20].

2.6.2. Ассимиляция

В современных взглядах на образование платиноносных рифов, являющихся крупнейшими месторождениями платины: рифа Меренского в Бушвелдском массиве, JM-рифа

в Стиллиутере, Платрифа и верхних малосульфидных рифов в норильских лополитах, - важную роль играют ассимиляционные представления. По мнению сторонников ликвационной модели образования рифа Меренского, каждая новая инъекция, входящая в камеру, была плотнее, чем начавшая дифференцироваться с образованием кумулатов предыдущая, и, следовательно, ее магма опускалась книзу и смешивалась с магмой-хозяйном, образуя гибридный расплав. Таким образом, механизму смесимости магм в ликвационной модели придается особое значение. В качестве признаков этого процесса рассматривается высокое Mg-число в бронзититах рифа Меренского, частичная ресорбция плагиоклазовых включений, вариации состава плагиоклаза (А.Надретт и др., 1986). Предполагается, что магматическое смешение является процессом, который может вызвать ликвацию сульфидов.

Д.Ламбер и Е.Симмонс (1988), изучившие распределение редких земель в плагиоклазе в зоне OBSI Стиллиутерского массива, пришли к выводу, что магматическая смесимость имеет фундаментальное значение для порообразования этой зоны. Согласно их данным новая магма, которая добавлялась в камеру, помимо высокого содержания алюминия, характеризовалась иными значениями отношений Ce/Yb , Nd/Sm и Dy/Yb , чем ультрамафитовая, и образовалась благодаря частичному плавлению толеитового источника в верхней мантии или в нижней коре. По С.Мартину (1989), рассмотревшему изотопные отношения Re/Os в породах JM-рифа из района Миннеаполисской штольни, обогащение их радиоактивным изотопом ^{187}Os также указывает на процесс смешения, но, скорее, магматического, нежели гидротермального.

Для Норильских месторождений в качестве наиболее вероятной причины обогащения сульфидной серы тяжелым изотопом $\delta^{34}S = 8-9\text{‰}$ при большом разбросе значений (до 15 ‰) предполагается ассимиляция базальтовой магмой

ангидрита из подстилающей Норильский район мощной венд-карбоновой толщи карбонатных и сульфатных пород (Л.Н.Гриненко, В.А.Гриненко, 1968).

2.6.3. Кристаллизационная и гравитационная дифференциация

На роль кристаллизационной дифференциации при образовании Циклической единицы I Великой Дайки указывают А.Вильсон и М.Треду (1990). Они полагают, что в ходе кристаллизационной дифференциации магма, давшая начало Циклической единице I, обогащалась несовместимыми элементами, включая элементы платиновой группы, золотом и серой. Накопления ЭПГ и серы в остаточном расплаве в процессе кристаллизационной дифференциации клинопироксенитовой магмы Великой Дайки происходило вследствие низкой растворимости ЭПГ в выделяющемся клинопироксене.

О содержаниях ЭПГ в силикатных расплавах (ультраосновном и основном) и о содержаниях ЭПГ в сосуществующих с ними главных минеральных фазах (оливине, ортопироксене, клинопироксене, хромшпинелиде, титаномагнетите) экспериментальных данных пока мало.

Растворимость платины и иридия в базальтовом расплаве с увеличением f_{O_2} снижается от примерно 1000 и 250 мг/т соответственно до нескольких десятков миллиграммов на тонну (рис.15, а), тогда как с увеличением f_{S_2} растворимость платины превышает 600 мг/т, а насыщение расплава серой ведет к осаждению сульфидов платиной (рис.15, б). По А.Борисову и др. (1994), при 1350 °С концентрация палладия в основном расплаве, соответствующем анортит-диопсидовой эвтектике, изменяется от 428 до 1,2 г/т с понижением содержания палладия при уменьшении фугитивности кислорода. Как видим, растворимость в базальтовом расплаве палладия значительно выше, чем платины и иридия,

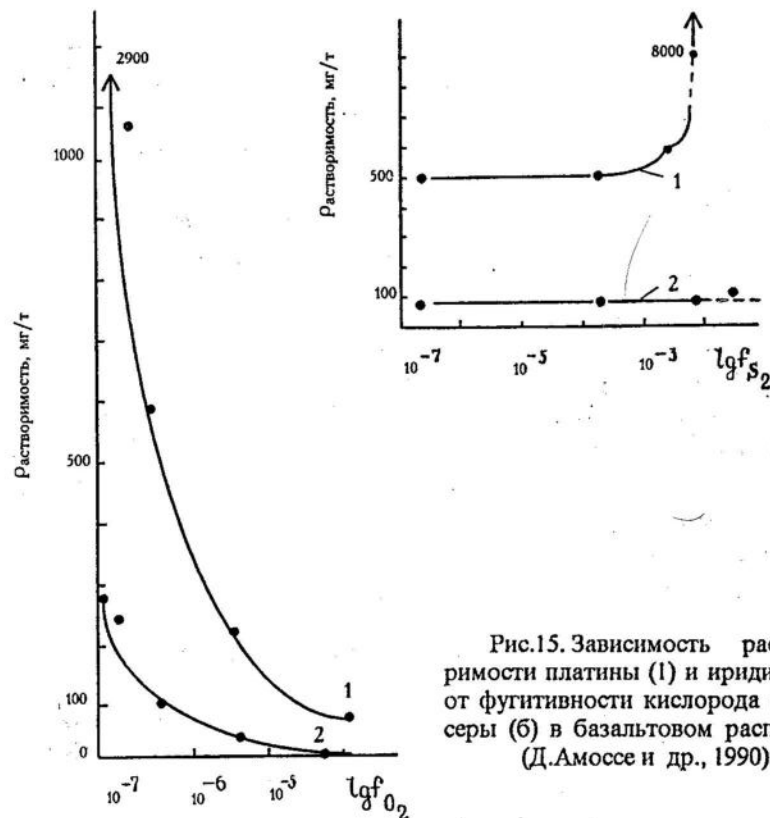


Рис.15. Зависимость растворимости платины (1) и иридия (2) от фугитивности кислорода (а) и серы (б) в базальтовом расплаве (Д.Амоссе и др., 1990)

а с повышением фугитивности кислорода растворимость палладия не падает, а растет. Обращает также на себя внимание, что содержание ЭПГ в природных базальтах (см. табл.5) очень низки по сравнению с потенциальными возможностями растворения ЭПГ (Pd, Pt, Ir) в базальтовых расплавах. Причина этого явления кроется, скорее всего, в низкой концентрации ЭПГ в мантийных ультраосновных породах, из которых выплавлялись базальты, т.е. в низком содержании ЭПГ в первичном источнике базальтов.

Коэффициенты распределения ЭПГ между ультрамафитовыми и мафитовыми минералами в равновесии с их

расплавами пока определены только для шпинели в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (К.Капобянко, М.Дрейк, 1990): $D_{\text{Rh}} = 20$, $D_{\text{Ru}} = 90$, $D_{\text{Pd}} < 0,02$ при давлении 1 атм и 1300-1450 °С. Обращает на себя внимание, что в паре шпинель - расплав рутений и родий ведут себя как высокосовместимые, а палладий как высоконесовместимый элемент. Концентрация рутения в хромшпинелиде в минералах ряда лаурит - эрлихманит хорошо известна по геологическим данным.

В качестве замечательного примера роли гравитационной дифференциации рассмотрим особенности строения Главного хромитового горизонта Бураковско-Аганозерского расслоенного массива в Прионежье [24]. Этот горизонт представляет собой инъекционный силл мощностью около 4 м с пегматоидным (в центре) и дифференцированным внутренним строением. Содержание хромита и оливина в нем изменяется от подошвы к кровле: содержание хромита постепенно уменьшается снизу вверх от 60 до 20 %, а оливина - увеличивается от 10 до 80 %. Платиноиды из группы лаурита-эрлихманита концентрируются преимущественно в нижней зоне силла. Пойкилитовая структура хромититов с типичными реакционными, по Н.Боуэну, магматическими каймами ромбического и моноклинного пироксена вокруг оливина позволяет предложить четкую схему последовательности их кристаллизации и установить место хромита и платиноидов в ней. Из этой схемы отчетливо видно, что хромит выделяется после оливина и раннего бронзита на среднем и позднем этапах кристаллизации, постепенно обогащая собой остаточный расплав, образующий интеркумулусную жидкость, способную к новой самостоятельной инъекции. Пегматоидное строение центральной части хромититового тела свидетельствует о повышенной концентрации летучих компонентов и о том, что хромититовый расплав, по-видимому, обладал очень низкой вязкостью. Это позволяло тяжелым кристаллам хромита (плотность 4,8 г/см³) и

платиноидов (6,2 г/см³) оседать на дно, а более легким зернам оливина (3,4 г/см³) всплывать вверх.

2.6.4. Магматическая дистилляция

Под этим процессом, как известно, понимают отделение флюидной фазы от магматического расплава. По В.А.Николаеву и В.В.Доливо-Добровольскому (1961), процесс магматической дистилляции теоретически начинается раньше процесса ликвации, а затем протекает параллельно с ним и в связи как с силикатно-ультраосновным, так и с отделившимся от него сульфидным расплавом. Признаком магматической дистилляции является неэквивалентность химического состава интрузивных и эффузивных пород, на что указывал еще В.И.Вернадский. В нашем конкретном случае речь идет о неэквивалентности содержания ЭПГ в интрузивных породах центральных частей расслоенных массивов и в краевых закаленных фациях этих массивов. Считается, что в быстро закристаллизованных краевых фациях, как и в эффузивных породах, как бы "законсервировалась" та часть летучих компонентов и растворенных в ней соединений (здесь ЭПГ), которая из медленно кристаллизовавшихся интрузивных пород удалялась в процессе магматической дистилляции и при благоприятных геологических условиях могла образовать месторождение ЭПГ. По разнице содержаний химических элементов (в данном случае ЭПГ) в быстро и медленно закристаллизованных породах можно судить о способности, а по коэффициенту отделения и о степени и количестве элементов, уходящих из магмы во флюидную фазу, т.е. о степени металлогенической специализации данного интрузивного массива на ЭПГ. По М.Шарпу (1982), в зоне закалки Бушвелдского массива наблюдаются повышенные, по сравнению со средними бушвелдскими норитами, концентрации платиновых металлов в закаленных норитах практически по всему спектру ЭПГ. Так возникает принципиальная возмож-

ность оценки платинометальной рудоносности ультраосновных и основных магм. Способность ЭПГ переходить из расплава в газовой-жидкую фазу можно оценить с помощью коэффициента отделения $K_{от} = (C_3 - C_n) / C_3$ (здесь C_3 и C_n - концентрации химических элементов в зоне закладки и в горной породе). Расчет для ЭПГ бушвелдских норитов дал следующие результаты: платина - 0,5; палладий - 0,3; родий - 0,7; иридий - 0,3. Высокие значения $K_{от}$ платиноидов в норитовом расплаве свидетельствуют о больших потенциальных возможностях платиноидного рудообразования в ходе магматической дистилляции. Неодинаковые $K_{от}$ для платиноидов свидетельствуют о дифференцированной способности этих элементов переходить из расплава во флюидную фазу.

Выводы

1. Среди разных групп магматических пород самые высокие концентрации ЭПГ наблюдаются в ультрамафитах, более низкие - в мафитах, минимальные - в щелочных и особенно кислых породах.

2. Среди мафитов-ультрамафитов по уровню концентрации ЭПГ отчетливо различаются формации с низким содержанием этих элементов: коматиитовая, кимберлитовая, базальтовая, а также мантийные включения. Повышенные содержания ЭПГ характеризуют формации расслоенных массивов, зональных массивов уральско-аляскинского типа, метаморфических перидотитов и полосчатого комплекса офиолитов.

3. В ультрамафитах с низким содержанием ЭПГ они распределены относительно равномерно по всему спектру. В ультрамафитах с высоким содержанием ЭПГ, напротив, наблюдается значительное фракционирование ЭПГ и по количеству, и по характеру распределения. Наиболее впечатляющим примером в этом отношении являются хромититы, уровень концентрации ЭПГ в которых максимален.

Так, подиформные хромититы зональных массивов уральско-аляскинского типа обычно имеют существенно платиновую геохимическую специализацию, а хромититы офиолитовой формации - рутениево-осмиево-иридиевую. Платинометальная специализация стратиформных хромититов расслоенных массивов достаточно разнообразна: она может быть платиновой, палладиевой, рутениево-осмиево-иридиевой и др.

4. Накопление ЭПГ в породах мафит-ультрамафитовых массивов в магматическую стадию их становления происходит под действием процессов магматической дистилляции, ликвации, кристаллизационной и фракционной дифференциации, ассимиляции. Значительная экстракция ЭПГ в сульфидный и хромититовый расплавы контролируется ликвационным отделением этих расплавов от ультрамафитовых и мафитовых магм.

5. Все платинометальные минерализации существенно магматического генезиса связаны с расслоенными массивами, зональными массивами уральско-аляскинского типа, метаморфическими перидотитами и полосчатым комплексом офиолитов и коматиитами.

6. Важнейшее экономическое значение имеет группа месторождений расслоенных массивов. В платинометальных рудах расслоенных массивов Бушвелда и Норильска заключено более 95% разведанных мировых запасов ЭПГ. Платиновые минералы этой группы генетически связаны с железомедно-никелевыми сульфидами. По своему генезису это ликвационно-метасоматические образования, в которых геохимическая история минералов платиновой группы довольно тесно связана с судьбой железомедно-никелевых сульфидов.

7. Вторая важная группа платиновых месторождений - россыпи, образующиеся при разрушении зональных дунит-клинопироксенитовых массивов уральско-аляскинского типа. А.Г.Мочалов (1994) по геохимическому признаку делит их

на платиновые (Гудныйос Бей), иридиево-платиновые (Платиноносный пояс Урала), рутениридосминовые, платосмиридовые (Гулинский массив, Полярная Сибирь). С офиолитовыми массивами ассоциируют мелкие осмиево-иридиевые и иридиево-осмиевые россыпи Урала и Сибири. Определенное значение в эксплуатирующихся высокосортных хромитовых рудах офиолитовых массивов могут иметь рутений, осмий и иридий. Технология извлечения этих металлов из хромитовых руд в настоящее время не разработана.

8. Все месторождения ЭПГ ассоциированы с теми мафит-ультрамафитовыми формациями, которые геохимически обогащены этими элементами, другими словами, для них металлогеническая специализация хорошо совпадает с геохимической.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Хотя сведений о распределении ЭПГ в осадочных породах меньше, чем о распределении ЭПГ в магматических породах, уже можно выделить несколько групп осадочных пород с более высокими содержаниями ЭПГ. Это платиновые россыпи и платиносодержащие конгломераты, довольно разнообразные углеродистые породы ("черные" сланцы, битуминозные известняки и др.), никелевые руды кор выветривания, медистые песчаники, содержащие радиоактивный осмий-87, каменные и бурые угли, лигниты, нефть, возможно, фосфориты, марганцевые и другие осадочные породы. Промышленное значение имеют россыпи и в значительной степени никелевые коровые руды.

Россыпи. Среди осадочных и других горных пород наиболее обогащены ЭПГ и МПГ платинометалльные россыпи. По химическому составу они были класси-

фицированы А.Г.Мочаловым (1994). В первом приближении все платинометалльные россыпи являются платиновыми. В них в качестве главных минералов следует выделить изоферроплатину и минералы из системы Ru - Ir - Os. Собственно платиновые россыпи, в свою очередь, делят на иридисто-платиновые (нижне-тагильского, кондерского типа), осмисто-платиновые (сейнавского типа), родисто-платиновые (виллойского типа) и платиновые. В них изоферроплатина имеет реликтовое или остаточное происхождение, и возможно, лишь в платиновом типе, где платина представлена поликсеном, она имеет осадочное химическое происхождение. Среди иридосминовых россыпей различают собственно иридосминовые (гулинского типа), рутен-иридосминовые (корякского типа), платосмиридовые, осмиридовые, рутенплатосмиридовые и др.

Коры выветривания. В нашей стране интерес к платиноносности никеленосных кор выветривания возник в связи с аналитическими данными по содержанию ЭПГ в силикатных никелевых рудах коры выветривания офиолитового массива Шкляры (Польша) (М.Саханбинский и др., 1994). Палсогоновая (?) кора выветривания, развитая здесь по серпентинитам, относится к остаточному и инфильтрационному типам, ее средняя мощность 20-30 м, но местами достигает 85 м. Пробы были отобраны из хромититов, серпентинитов и собственно никелевых руд месторождения, сосредоточенных, главным образом, в зоне выщелоченных и карбонатизированных серпентинитов. Результаты анализов показали, что в породах этой зоны корового профиля происходит значительное концентрирование ЭПГ: до 0,54 г/т Pt и до 2,89 г/т Pd - с палладиевой специализацией оруденения: Pd > Pt > Rh > Ru > Ir > Os.

Возможность промышленного извлечения благородных металлов из руд силикатного никеля и потенциальная промышленная значимость платинометалльного оруденения в никелевых корах подтверждается технологическими

разработками Т.Н.Грейвер и др. (1994), изучавших пути концентрации и методы извлечения благородных металлов в процессе шахтной плавки сырья металлургического комбината "Южуралникель" (г.Орск). Исследования конвейерных проб товарной руды комбината показали, что содержания ЭПГ в них соответствуют кларковым, однако и в этом случае принципиально возможно попутно получать из этих руд в год около 100 кг Au, 50-100 кг Pt, 80-100 кг Pd, 70 кг Ru и 20 кг Ir.

Углеродистые породы. Эти горные породы, в первую очередь черные сланцы, в настоящее время рассматриваются в качестве нового перспективного и нетрадиционного источника платинометалльного сырья [25], так как в черных сланцах польского цехштейна Верхней Силезии (Г.Куха, 1993) были обнаружены сверхвысокие концентрации ЭПГ, в первую очередь палладия, достигающие до 1600 г/т. Кроме того, оказалось, что в хорошо изученных ураноносных толщах углеродистых пород, особенно в черных сланцах, с нередко повышенным и высоким содержанием золота и цветных металлов, наблюдаются и повышенные концентрации платиноидов. Типичным в этом отношении является Падминское месторождение в Карелии, в котором платиноиды, в основном палладий, наряду с ураном, никелем, молибденом, медью и другими металлами сопровождают богатое ванадиевое оруденение. В настоящее время большое внимание уделяется определению концентрации платиноидов в крупных и богатых золотом черносланцевых месторождениях (Сухой Лог, Наталкинское и др.). Вместе с тем, как справедливо отмечает А.А.Маракушев [21], степень их изученности пока фрагментарна.

Многолетние данные лаборатории Л.П.Колосовой (Ин-т Механообр) по определению содержания ЭПГ в большом количестве проб черных сланцев из разных регионов СНГ показывают, что в большинстве этих проб концентрации ниже предела чувствительности (несколько единиц и несколько десятых долей миллиграмма на тонну).

Черные сланцы вмещают широкий спектр уникальных и крупных стратиформных урановых полиметаллических и благородно-металльных месторождений, располагающихся как на кратонах, так и в подвижных областях. Л.И.Гурская (1991) и В.Д.Конкин и др. (1994) выделили три геохимических типа с повышенными концентрациями ЭПГ: молибден-медно-уран-ванадиевый с ЭПГ и золотом (онежский тип), сульфидно-золото кварцевый с ЭПГ и серебром (сухоложский тип) и цинк-молибден-никелевый с ЭПГ и золотом (китайский тип).

Каменные угли. Первые определения содержания благородных металлов в золе каменных углей произведены в 1933 г. В.Гольдшмидтом и К.Петерсом [7, 28] с целью утилизации отходов этого основного топлива германской экономики в те годы.

Современных данных по этому вопросу, к сожалению, очень мало, хотя объем продуктов сжигания этого полезного ископаемого исключительно велик. Тем не менее, Д.Петерсон (1994) обобщила полученные за последние годы фрагментарные результаты. Р.Рач с сотрудниками (1979) проанализировали 18 углей США: во всех этих образцах содержание Pt было ниже предела чувствительности (5 мг/т), а содержание Pd меньше 3 мг/т, за исключением одного образца (47 мг/т). Р.Финкельман и П.Арускавейдж (1981) обнаружили концентрацию Pt, меньшую 2 мг/т, в шести из восьми образцов углей США; другие два образца углей содержали 6 мг/т Pt, а Pd и Rh соответственно 1,0 и 0,5 мг/т, что ниже предела чувствительности. Л.Чи (1982) проанализировал на платину 65 образцов золы из угля залежи № 9 бассейна в западной части штата Кентукки, но только в 25 из них содержание Pt превышало предел чувствительности метода определения (около 1 мг/т): в среднем 16 мг/т. Л.Чи заключил, что Pt обогащала уголь с коэффициентом концентрации, равным 18 по сравнению с распространенностью этого элемента в коре (2 мг/т).

В.Флиер-Келлер (1990) суммировала результаты анализов на все ЭПГ 97 образцов углей из семи меловых и третичных угольных месторождений Канады. В большинстве из них концентрации ЭПГ были ниже предела чувствительности: менее или равно 5 мг/т.

Общий вывод, таким образом, состоит в том, что фоновые концентрации ЭПГ в каменных углях, по-видимому, весьма низки и составляют 1-5 или $n \cdot 0,1$ мг/т.

Нефть. По экономическим причинам нефть является исключительно привлекательным объектом для изучения концентраций и распределения в ней ЭПГ. Хорошо известна роль этих элементов в крекинге нефти. В геологической литературе какие-либо данные о содержании ЭПГ в нефтях на сегодняшний день отсутствуют совершенно. Для восполнения этого пробела нами в лаборатории "Механобр-Аналит" были проанализированы три образца ближневосточной нефти: один - из месторождения Джбисса, два других - из месторождения Омар района Дейр-эз-Зор, расположенного на востоке Сирии (табл.8).

Таблица 8

Распределение ЭПГ и золота в нефтях месторождений Джбисса и Омар, мг/т

Проба	Ru	Rh	Pd	Pt	Au	ΣЭПГ	Pt/Pd
Джбисса-2	<1	<0,7	70	90	12	160	1,3
Омар-111	<1	<0,7	50	<10	<10	50	<0,2
Омар-137	<1	<0,7	30	30	30	60	1,0
Среднее	<1	<0,7	50	40	14	90	0,8

Бокситы. Первые сведения о распределении ЭПГ в бокситах приведены В.А.Теняковым с соавторами (1992). Ими были исследованы бокситы, образовавшиеся из основных пород (месторождение Аркалык), глинистых

сланцев (Баксонские месторождения) и нефелиновых сиенитов (массив Лос, Гвинея). Оказалось, что состав первичных пород не влияет существенно на распределение платиноидов, которые накапливаются в бокситах со значительными коэффициентами накопления: 6,4 для платины и 5,2 для палладия. Бокситы в целом содержат 32 мг/т платины и 52 мг/т палладия.

Иридиевая аномалия. В истории образования слоистых толщ могут быть выделены временные интервалы глобального их насыщения отдельными химическими элементами. Таков, в частности, устойчиво проявленный на больших территориях слой иридиевого обогащения на границе мела и палеогена, возникший 67 млн. лет тому назад. В мировой литературе этот слой известен под названием иридиевой аномалии (Л.Альварес и др., 1980).

Иридиевая аномалия [50 мг/т] была установлена в так называемой "рыбной глине" на границе мел-палеоген в Дании (содержание органических веществ около 6%). В выделенном из породы концентрате керогена (примерно 80%) содержание Ir оказалось на порядок выше (590 мг/т). Аналогичное накопление Ir было установлено в 56-процентном концентрате керогена из пограничных слоев мел-палеоген в Карвако (Испания). При исходном содержании Ir в 33 мг/т его концентрация в керогене составила 1500 мг/т (Б.Шмиц и др., 1988).

Сообщение Л.Альвареса и др. (1980) об обогащении иридием и другими благородными металлами тонкого слоя пограничных между мелом и палеогеном глин на разрезе Губбио в Северной Италии, а также их попытка связать иридиевую аномалию с импактной гипотезой как причиной массового вымирания организмов в конце мела вызвали небывалый интерес специалистов во всем мире. В результате поисков иридиевых аномалий на границе мел-палеоген они были обнаружены по всему земному шару как на континентах, так в океанах (Л.Альварес и др., 1984). Глобальная

иридиевая аномалия на границе мезозой-кайнозой оказалась не единственной. Внимание исследователей привлекли также другие стратиграфические границы эратем и систем, а также отделов и ярусов.

По мнению одних авторов, природа геохимической аномалии объясняется резким замедлением темпов осадконакопления в условиях фонового поступления космической пыли, т.е. космическим фактором. Другая большая группа исследователей, в том числе П.Ренн и А.Бассу (1991), В.Эллиот и др. (1992), в качестве ведущего фактора возникновения иридиевой аномалии рассматривают вулканические извержения, сопровождающиеся мощными выбросами в стратосферу обогащенных иридием вулканических газов и вулканической пыли и пепла, распространившихся по всему земному шару. В обогащенных Ir осадочных слоях нередко обнаруживаются базальтовые частицы (В.Эллиот и др., 1992); иридием обогащены (7,5 мг/т) тонкие прослои вулканической пыли в голубых льдах Антарктиды (С.Коулберл, 1989); к границе перми и триаса приурочены мощные и быстрые излияния норильских траппов (П.Ренн и А.Бассу, 1991).

Вулканические выбросы. Еще В.М.Гольдшмидт [28] отмечал, что повышенные концентрации ЭПГ в красных глубоководных глинах океанов были зафиксированы как результат осаждения вулканической пыли в связи с получившим широкую известность грандиозным извержением вулкана Кракатау в августе 1883 г., когда в атмосферу было выброшено 18 км³ пород. Иридиевые эмиссии в стратосферу наблюдались в процессе базальтовых извержений вулкана Килауэза на Гавайских о-вах. Степень обогащения иридием проб вулканических газов из вулканов на Гавайях составила 10⁴-10⁵ по сравнению со стандартными пробами воздуха (Д.Финнеган и др., 1988). В двух пробах содержание иридия достигало 0,5 и 6 мг/м³ с фактором обогащения равным 35000 и 420000 (И.Ольмец, Д.Финнеган, 1986). Концентрация

иридия при этом коррелировалась с концентрацией индия и селена. Еще большие количества иридия (около 70 т), по устному сообщению Ф.Ш.Кутыева, были выброшены в атмосферу в процессе действия мощной газовой струи на ранней стадии извержения вулкана Толбачек в 1976 г. Этот вулкан принадлежит к Ключевской группе вулканов на Камчатке. Обогащение иридием вулканических пеплов Камчатки (С.Б.Фелицын, П.А.Ваганов, 1988) и вулканической пыли из голубых льдов Антарктиды (С.Коберл, 1989), по-видимому, также является следствием газовой эмиссии ЭПГ в ходе вулканических извержений. Не вызывает сомнений, что эти процессы могли способствовать образованию в осадочных породах отдельных стратиграфических горизонтов, обогащенных ЭПГ и названных иридиевыми аномалиями (Л.Альварес, 1980).

Морская вода и современные осадки. Согласно сведениям о концентрации ЭПГ в морской воде (В.Ходж с соавторами, 1985), воды Тихого океана содержат 70-320 пг/л платины и 22-60 пг/л палладия, что значительно выше содержания золота в ней. Отношение Pt / Pd в среднем равно 4,5. С глубиной, по мере понижения температуры и солёности морской воды, а также повышения растворимости углекислоты, содержание платины и палладия в ней увеличивается. Концентрация платины и палладия в современном карбонатном и кремнистом илах, по данным В.Ходжа с соавторами, примерно соответствует содержанию этих элементов в морской воде.

Современные и древние конкреции. По-видимому, первыми обратили внимание на повышенные концентрации ЭПГ в конкрециях В.М.Гольдшмидт и К.Петерс [7, 28]. Согласно их данным, в марганцевой стеклянной голове (Челленджер Стейшн) содержалось 0,5 г/т платины и по 0,2 г/т палладия и родия. Г.Н.Батулин с соавторами (1985), изучавшие распределение ЭПГ в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) в современных морских осадках, также пришли к

выводу, что ЖМК являются хорошими накопителями ЭПГ, мг/т: Ru 8, Rh 13, Pd 6, Ir 7, Pt 160, Σ ЭПГ 194. Соответственно высоки коэффициенты концентрации: Ru - 40, Pt и Rh - 32, Ir - 23, Pd - 2. Эти результаты согласуются со сведениями по ЖМК В.Ходжа и др. (1985) и М.Койда и др. (1991). Высокие содержания осмия в ЖМК (в среднем 10,5 г/т для пяти образцов) были получены Т.Ф.Бойко и др. (1987). На очень высокие концентрации ЭПГ и золота в древних диагенетических пиритовых конкрециях из юрских сланцев южного склона Центрального Кавказа обратили внимание А.Г.Жабин и др. (1992). Аналогичная ситуация наблюдается в пирит-марказитовых и других типах конкреций в черных сланцах. С точки зрения распределения ЭПГ определенный интерес представляют и фосфоритовые конкреции. По-видимому, основное правило конкреций - накапливать некоторые химические элементы из сред, в которых они присутствуют в незначительных количествах, - распространяется и на ЭПГ, хотя степень накопления элементов этой группы, как показали Г.Н.Батурин с соавторами (1985), существенно различна.

Выводы

1. По предварительным данным, общий уровень концентрации ЭПГ во всех группах осадочных пород, в первую очередь глинистых, ниже нескольких миллиграммов на тонну. Это справедливо и для тех групп осадочных пород, в которых ЭПГ местами обнаруживают высокие концентрации, достигающие нескольких десятков и более граммов на тонну.

2. К осадочным породам, имеющим высокие геохимические кульминации ЭПГ, принадлежат платиновые россыпи, некоторые разновидности высокоуглеродистых пород, особенно черных сланцев, латеритных никелевых кор, медистых песчаников и сланцев, каменных углей, возможно, нефтей и фосфоритов.

3. Кроме платиновых россыпей среди осадочных пород некоторое промышленное значение имеют никелевые латеритные руды.

Платинометалльные минерализации в осадочных породах ассоциированы также с черными сланцами и другими углеродистыми породами. В настоящее время элементы платиновой группы из них не извлекают. Их платинометалльная специализация изучена еще недостаточно, но в некоторых месторождениях (Цехштейн в Польше, Падминское в Прионежье) доминирующим платиноидом является палладий.

4. Как показывает пример иридиевых аномалий, ЭПГ можно широко использовать в целях стратиграфической корреляции.

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Данных о распределении ЭПГ в этих породах явно недостаточно. С точки зрения содержания ЭПГ не охарактеризованы даже главнейшие разновидности метаморфических пород: гнейсы, мраморы, амфиболиты, кристаллические сланцы. Наибольший интерес среди метаморфических пород представляют метасоматиты и гидротермалиты, особенно гортонолитовые метасоматиты знаменитых бушвелдских трубок, а также серпентиниты и другие метасоматиты по ультрамафитам, медно-колчеданные руды, связанные с основными породами, медно-порфиновые, полиметаллические руды и скарны, ассоциированные с гранитами, железистые кварциты и другие метаморфические породы.

Гортонолитовые метасоматиты бушвелдских трубок. Знаменитые платиноносные бушвелдские трубки являются замечательным примером образования гортонолитовых (железисто-оливиновых) метасоматитов по ортопироксенитам и другим породам Критической зоны Бушвелдского массива.

Эти трубки являются сложными телами, которые примерно под прямым углом рассекают расслоенность Критической зоны. Они, как правило, представляют собой большие цилиндрические тела магнезиальных дунитов с оливином (Fe_{80}), которые включают в себя узкие, выклинивающиеся книзу трубки, сложенные богатым железом гортонолитовым дунитом ("трубки в трубках").

Общий характер распределения элементов платиновой группы в платиноносных трубках отличается от такого в других месторождениях Бушвелдского массива в двух отношениях. Во-первых, он сильно смещен в сторону платины (отношение $Pt/Pd = 23$), во-вторых, другие платиноиды распространены здесь крайне незначительно. В трубках Дрикоп и Онвервахт содержание платиноидов и золота следующее, % отн.: Pt 92; Pd 4; Rh 1,2; Ir 1,6; Os 1,6; Au 1,2 (К.Каузинс, К.Вермак, 1976).

П.Вагнер, Б.Ломбард и Б.Хекруд полагали, что платиноносные трубки образовались магматическим путем в результате инъекции дунитовой магмы. Однако уже наблюдения П.Вагнера, показавшего, что в трубке Онвервахт хромитовый Стилпоортский горизонт прослеживается ("просвечивает") в магнезиальных и в гортонолитовых дунитах на том же уровне, что и во вмещающих бронзититах, позволили Ю.Камерону и Д.Десборо (1964) предположить, что трубка Онвервахт образовалась в процессе инфильтрационного метасоматоза.

Все современные исследователи трубок Дрикоп, Онвервахт и Мойхук считают их метасоматическими образованиями в части образования не только гортонолитовых, но и магнезиальных дунитов. Платиноидная минерализация рассматривается как конечный результат общего метасоматического процесса. Обращает на себя внимание, что среди большого числа трубок, известных в Бушвелдском массиве, только три оказались промышленно платиноносными.

В геохимическом плане платиноносные трубки отличаются исключительно высоким содержанием платины, очень высоким платино-палладиевым отношением и весьма низким содержанием редких платиноидов: родия, иридия, осмия, рутения. Распределение ЭПГ в объеме трубок магнезиальных (Дрикоп) и гортонолитовых дунитов (Онвервахт, Мойхук) неравномерно в плане (обычно растет от центра трубки к ее периферии) и прерывисто по глубине.

Серпентиниты. По данным Д.Мерти, А.Г.Мочалова, Г.Г.Дмитренко, ряд россыпных месторождений островов Тасмания и Хоккайдо, северо-востока России пространственно и генетически сопряжены с серпентинитами офиолитовой ассоциации. На юго-западе о.Тасмания, в округе Адамсфильд, в серпентинитах локализована рудная залежь иридоосмина протяженностью 210 м, которая дает начало речной россыпи. Иридоосмин присутствует в жилах мощностью до 50 см. Аналогичная геологическая ситуация наблюдается на Хоккайдо (Д.Мерти, 1969).

Изучение влияния процесса серпентинизации на распределение ЭПГ в дунитах Гулинского массива показывает, что этот процесс ведет к почти полному выносу этих элементов из зон интенсивной серпентинизации: при содержании серпентина, превышающем 30 %, общая сумма ЭПГ падает почти в 2 раза, а содержание рутения и иридия в 4,8 и 3,5 раза соответственно. Относительно наиболее устойчив к выносу осмий, присутствующий в дунитах Гулинского массива в виде самостоятельных кристаллов самородного осмия (Е.А.Балмасова и др., 1992).

Большой генетический интерес представляют находки идиоморфных, кристаллически ограненных зерен рутениридоосмина, изоферроплатины и других минералов платиновой группы в октаэдрических псевдоморфозах серпентина по хромиту (рис.16) из хромититов Красногорского массива Корякского нагорья (Г.Г.Дмитренко, А.Г.Мочалов, 1986; Г.Г.Дмитренко, 1994). А.Г.Бетехтин [1] считал, что в процессе

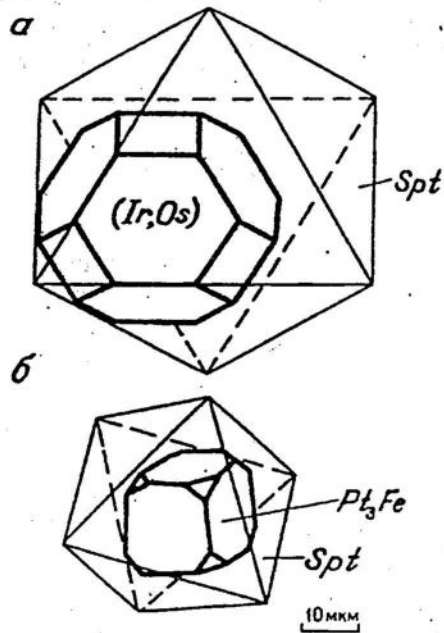


Рис.16. Включения кристаллов кубоктаэдров иридоосмина (а) и изоферроплатины (б) в негативных октаэдрах серпентина Spt из серпентинизированных хромититов Красногорского массива Коряжского нагорья [5]

преобладает над палладием, а содержание родия в случае низких концентраций ЭПГ сопоставимо с содержанием платины и палладия. Для гайских колчеданов Т.Н.Грейвер и др. (1994) приводят следующие данные, мг/т: Ru 20, Rh 6, Pd 50, Os 18, Ir 16, Pt 20, Au 1000, Ag 5000. По данным М.Г.Добровольски и др. (1994), концентрация ЭПГ в рудах сибайского типа следующая, мг/т: Pt 2-15, Pd 2-120, Rh менее 7. Получены данные о содержании ЭПГ в богатых медных

серпентинизации изоферроплатины Pt₃Fe Нижне-Тагильского массива замещается туламинитом Pt₂FeCu, тетраферроплатиной PtFe и другими минералами платиновой группы.

Медно-колчеданные руды. Эти руды в генетическом отношении весьма похожи на никелевые сульфидные руды, ассоциированные с коматитами. Первые исследования медных колчеданов Урала производилось О.Е.Звягинцевым [7], который обнаружил, что содержание платины в них варьирует от 0 до 0,100 мг/т. Более позднее изучение этих руд (О.Е. Юшко-Захарова, 1975) показало, что содержание ЭПГ в них незначительно, платина

рудах (особенно борнитовых) Александринского золотоколчеданного месторождения (г.Магнитогорск), мг/т: Pd - 2 (максимальное до 10), Pt менее 1 (до 12), Au 3000-10000 и выше, Ag более 100000 (Н.В.Викентьев, 1994). Несмотря на низкие концентрации ЭПГ в медно-колчеданных рудах Урала, Т.Н.Грейвер с соавторами (1994) полагают, что их можно извлекать из этих руд в металлургическом процессе.

Медно-порфировые руды и медные скарны. В странах СНГ примером руд данного типа могут служить месторождения Коунрад, Бошекуль (Казахстан), месторождение Алмалык (Узбекистан), Каджаран, Агарак и другие (Армения). По данным О.Е.Юшко-Захаровой [26], общий уровень содержания ЭПГ в рудах рассматриваемого типа невысок, причем в большинстве месторождений наблюдается палладиевый тип платинометальной специализации. Так, для месторождения Алмалык отношение Pd / Pt близко к 10, а для Коунрада, Бошекуля и Саяка достигает 20 и более. Обращают на себя внимание чуть повышенные концентрации родия.

Для среднесирийских медно-порфировых месторождений (Коунрад, Бошекуль, Алмалык, Джекказган) исключительно важной провинциальной геохимической особенностью является присутствие радиогенного ¹⁸⁷Os - продукта распада рения (иногда до 3,7 г/т). Для древнейшего месторождения Бошекуль величина Os / Re = 0,00588, а для молодого альпийского месторождения Агарак Os / Re = 0,00045.

В месторождении Алмалык главным концентратором палладия является халькопирит. В молибденовых концентратах Алавердского комбината (Армения) платина преобладает над палладием, в медных - наоборот, а в молибденовых концентратах Центрального Казахстана палладий доминирует над платиной.

Главным концентратором радиоактивного осмия ¹⁸⁷Os в медно-порфировых месторождениях является молибденит (табл.9).

Таблица 9

Содержание рения, осмия и радиогенного осмия ^{187}Os
в молибдените (В.Герр, Е.Мерц, 1958)

Страна	Месторождение	Re, % по массе	Os, г/т	^{187}Os , %
Норвегия	Дален	0,0517	2,5	98,7
	Хозас	0,0344	1,7	96,5
	Лофотен	0,0509	7,75	97,0
	Ставангер	0,3360	19,3	98,6
	Отерстранд	0,0157	0,67	99,3
	Твейт	0,0133	0,82	99,0
	Ватерфиорд	0,0272	4,34	99,9
	Тобери	0,0075	3,24	99,4
Чили	Сан-Антонио	0,0519	< 0,06	-
Канада	Прейсак	0,0055	0,36	99,0

В халькопирите месторождения Медет (Болгария) выявлены следующие содержания ЭПГ, мг/т: Pt 216, Pd 95, Rh 24. В халькопирите из скарновой медной минерализации Малко Тырново содержится по 30 мг/т Pt и Rh и 150 г/т Pd (Т.А.Тодоров, 1994). По тем же данным, в медно-порфировых рудах месторождения Елаците установлены меренскит, палладоарсенид и более редкие палладиевые фазы.

Платинометальная минерализация в золотомедно-порфировых рудах месторождения Санто-Томас II на о.Луссон (Филиппины) были изучена М.Таркьяном (1994). В борнит-халькопирит-магнетитовых рудах обнаружено высокое содержание золота (среднее 1,8 г/т), концентрации Pd и Pt соответственно 160 и 39 мг/т, другие ЭПГ не зафиксированы. Самые высокие концентрации Pd были отмечены в наиболее богатых золотом и медью рудах. Минералы платиновой группы присутствуют исключительно в виде включений в халькопирите и борните. Они представлены меренскитом (главный), котульскитом и мончеитом. Возможные содержания Pd и Pt в сульфидных концентратах оцениваются в 1,5 и 0,4 г/т соответственно.

Распределение ЭПГ в медно-порфировых рудах, ассоциированных со щелочными и субщелочными породами Северо-Американских Кордильер, проанализировано в работе Ф.Мутчлера и др. (1985).

Полиметаллические руды. Впервые содержания платины в этих рудах было изучено О.Е.Звягинцевым [7] на примере месторождений Рудного Алтая, Кавказа и Дальнего Востока. Он показал, что платина в полиметаллических рудах всех этих регионов распределена крайне неравномерно с колебаниями от 0 до 100 мг/т (алтайские руды) и 0-0500 мг/т (кавказские). По данным валовых проб, в месторождении Шамлуг (Армения) содержится 0-80 мг/т платины. Среди главных минералов месторождения Шамлуг: галенита, сфалерита, пирита, халькопирита, - самые высокие концентрации платины установлены в галените (1-2 г/т), халькопирите (0-1 г/т) и сфалерите (0-0,4 г/т). Накопление платины в галените кавказского месторождения Шамлуг можно соотнести с ее накоплением в свинцовом концентрате Лениногорского месторождения (Алтай). По данным С.Л.Терехович (1970), проанализировавшей большое количество проб концентратов полиметаллических месторождений Рудного Алтая, платина наблюдалась только в медных концентратах (1 мг/т), а палладий в медных (8 мг/т), свинцовых (3 мг/т) и цинковых (3 мг/т). Сходные низкие содержания ЭПГ в алтайских рудах были определены О.Е.Юшко-Захаровой [26]. Тем не менее, на Усть-Каменогорском комбинате из алтайских руд ежегодно извлекается 75 кг платиноидов с отношением Pd : Pt : Rh = 2,4 : 1,0 : 0,7 [23].

Золотоурановые месторождения в несогласиях. Наличие ЭПГ фиксировалось в районах Клаф Лейк и Биверлодж (штат Саскачеван в Канаде) и в Коронейшн Хилл и Ябилука (Австралия). В районе Биверлодж ЭПГ найдены в зоне Никольсон длиной 50 м и шириной 5-10 см. Среднее содержание благородных металлов в ней следующее, г/т: Au 136,

Pd 17,3, Pt 13,8 и Rh 0,4. Отмечены и высокие концентрации Bi.

Месторождение Коронейшн Хилл в районе Саус Аллигатор Ривер в Австралии содержит 187 мг/т Pt и 845 мг/т Pd, с запасами около 2,5 т Pt и 5,3 т Pd. На месторождении Ябилука среднее содержание Pt и Pd составляет 6 и 682 мг/т соответственно, отмечено и некоторое количество золота.

Железистые кварциты. Первым указанием на платиноносность железистых кварцитов явилось случайное обнаружение в них оксида палладия PdO, названного палладинитом, в месторождениях Итабира и Порпез (штат Минас Жераис в Бразилии) и в месторождениях Руве и Шинколобве (район Шаба в Заире). По Д.Джадвабу и др. (1993), палладинит замещает палладсит и изомертиит в месторождении Итабира и остербошит в месторождении Руве, т.е. в типичной ассоциации палладиевых минералов. Наличие платиноидов в железистых кварцитах Кривого Рога и Оленегорского месторождения зафиксировано О.Е.Юшко-Захаровой [26], а в щелочно-метасоматических фациях этих пород - Н.К. и С.Н.Ширинбековыми (1994). Они полагают, что в породах Среднеприднепровского блока сумма платины, палладия и золота может достигать 8-16 г/т при содержании золота 0,2-0,8 г/т и отношении Pd/Pt от 6/1 до 10/1. Другими словами, украинские железистые кварциты, подобно бразильским и заирским, обнаруживают палладиевую платинометаллическую специализацию в своих щелочно-метасоматических разновидностях. Учитывая крупные промышленные размеры месторождений железистых кварцитов, дальнейшее изучение минерализации ЭПГ в них представляется вполне перспективным.

Выводы

1. Сведения о распределении ЭПГ в наиболее распространенных разновидностях метаморфических пород отсутствуют, но, опираясь на данные о содержании этих элементов в глинистых, карбонатных и основных эффузивных породах, можно предположить, что содержания эти в главных разновидностях метаморфических пород малы и не превышают нескольких миллиграммов или долей миллиграмма на тонну. Определенный интерес представляет поведение ЭПГ в процессах регионального метаморфизма и ультраметаморфизма.

2. На общем низком фоне содержаний ЭПГ в метаморфических породах отчетливо выделяется группа метасоматитов и руд, некоторые разновидности которых несут иногда повышенные и очень высокие концентрации ЭПГ. Таковы ультрамафитовые гортонолитовые пегматиты бушвелдских трубок, серпентиниты, щелочные метасоматиты в железистых кварцитах, низкотемпературные метасоматиты в черных сланцах, медно-порфировые, медно-колчеданные и полиметаллические руды и другие горные породы.

3. Очевидно, что накопление ЭПГ в вышеперечисленных породах связано с метасоматозом частично платинометаллической направленности и чаще с палладиевой, чем с платиновой специализацией. Обращает на себя внимание, что платиноиды сопутствуют медным и молибденовым рудам, связанным с гранитоидами.

4. Большой генетический интерес представляет история образования гранитоидов Центрального Казахстана, обогащенных не только медью и молибденом, но и рением и, как следствие, радиоактивным изотопом ^{187}Os .

5. Среди метаморфических пород промышленное значение имели знаменитые бушвелдские трубки, в которых содержание платины достигало 2000 г/т, т.е. рекордного для всех групп горных пород вообще; серпентиниты с ирид-

осмином и осмиридом, также играющие некоторую россыпеобразующую роль, а также медно-порфировые и полиметаллические руды, из которых ЭПГ извлекают как попутное сырье в ходе металлургического передела этих руд.

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В МЕТЕОРИТАХ, ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЕ

Наш интерес к этому вопросу связан, в первую очередь, с тем, что данные о распределении ЭПГ в метеоритах, мантии и коре широко используют в качестве эталонов для разного рода сопоставлений. Во-вторых, сравнение этих данных может иметь определенный генетический смысл и пролить свет на происхождение элементов платиновой группы не только в этих обширных средах, но в ультрамафитах и в ассоциациях других горных пород.

В различных типах метеоритов содержания ЭПГ существенно разные и везде относительно большие. Но особенно высоки концентрации этих элементов в железных метеоритах (табл.10).

По Е.Пернику и Д.Вессону (1987), максимальные концентрации платины (38,3 г/т) и рутения (26,1 г/т) были установлены в железном метеорите Беннет Каунти, осмия (86 г/т) в железном метеорите Негриллос, а золота (2,87 г/т) в железном метеорите Клатат Фоллис. По В.Гольдшмидту [28], силикатные минералы железных метеоритов не содержат ЭПГ. Они концентрируются, главным образом, в металлической фазе - в никелистом железе, в сульфидах - троилите, систематически присутствующем в железных метеоритах, по-видимому, в пентландите. Судя по большим количествам ЭПГ в этих образованиях, здесь возможно проявление самостоятельных минеральных фаз платиновых минералов.

Таблица 10

Содержание ЭПГ в метеоритах, верхней мантии и континентальной коре, мг/т

Минералы	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	ΣЭПГ
Средний метеорит [28]	2230	800	1540	1920	650	3240	10380
Средний каменный хондрит (А.П.Виноградов, 1962)	1000	190	1000	500	480	2000	5170
Средний углистый хондрит С1 [27]	690	200	545	514	540	1020	3509
Средний железный метеорит (Д.Кроке, 1972)	7320	-	4500	5360	3960	9420	30560
Средний железный метеорит (Е.Перника, Д.Вессон, 1987)	7060	-	-	8010	6210	9800	31080
Расчетная мантия (С.Сан, С.Барнс, 1990)	6,0	2,0	4,4	4,2	4,4	9,2	30,2
Средний лунный грунт, базальт(?)*	100,0	150,0	380,0	30,0	1,2	50,0	711,2
Средний норильский базальт (Г.Брюгманн и др., 1994)	-	0,17	3,8	-	0,09	5,2	9,26
Континентальная кора (К.Ведегель, 1995)	0,1	0,06	0,4	0,05	0,05	0,4	1,06

* Справочник по геохимии / Под ред. Г.В.Войткевича. М: Недра, 1990.

Среди метеоритов наибольшее внимание к себе привлекает углистый хондрит C1, который из-за близости его состава к составу вещества Солнечной системы используется в качестве геохимического эталона. По последним данным [27], углистый хондрит C1 содержит около 3,4 г/т ЭПГ с распределением $Pt \gg (Ru > Pd > Ir > Os) > Rh$, которое можно рассматривать как хондритовое.

Средний состав мантии и содержание в ней ЭПГ, в частности, определяется по составу ультрамафитовых включений в кимберлитах и в щелочных эффузивных породах (см. табл. 5, 7).

Мантия содержит в себе на два порядка меньше ЭПГ, чем метеориты, но распределение ЭПГ и в мантии хондритовое: $Pt > Ru > (Pd = Ir) > Os > Rh$ (см. табл.10).

В земной коре (кларки) содержится еще меньше ЭПГ, чем в мантии, характер распределения ЭПГ в ней также близок к хондритовому, но в земной коре обращает на себя внимание относительно повышенное содержание палладия: $(Pt = Pd) > Ru > (Rh = Ir = Os)$.

6. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Как и другие элементы таблицы Менделеева, по своему первичному происхождению ЭПГ являются продуктами ядерного синтеза, протекающего в недрах планет. Тот факт, что в этой таблице они занимают срединное (Ru, Rh, Pd) и нижнее (Os, Ir, Pt) положение, свидетельствует, что ЭПГ представляют собой продукты достаточно длительной эволюции этого синтеза, имевшего место в крупных звездах типа сверхновой при весьма высоких энергетических параметрах. Примером реакции ядерного синтеза, протекающего сейчас в земных условиях в медистых сланцах и песчаниках, а также в медно-порфировых рудах, является реакция $^{187}\text{Re}_{75} \rightarrow ^{187}\text{Os}_{76} + \beta$.

В соответствии с гипотезой аккреции Земли, ЭПГ возникли даже вне пределов Солнечной системы, а по гипотезе образования Земли из солнечной материи, они появились в ходе ее эволюции уже в рамках этой системы. Но в составе Солнца ЭПГ пока точно не идентифицированы.

Среди известных горных пород, наиболее обогащенных ЭПГ, выделяются метеориты. Содержание ЭПГ во всех метеоритах значительно (на два-три порядка) выше, чем в наиболее богатых ЭПГ ультраосновных породах. Особенно высока концентрация ЭПГ в железных метеоритах, где она превосходит кондиции на руду в богатых ЭПГ рудах Норильска и Бушвелда. В каменных метеоритах содержание ЭПГ несколько ниже. Как в железных, так и в каменных метеоритах ЭПГ концентрируются в никелистом железе, немного в троилите, обнаруживая свое природное сродство с элементами группы железа, или сидерофильные свойства. Содержание ЭПГ в углистом хондрите C1, принимаемом за эталон вещества в Солнечной системе, следующее, мг/г: Ru 690, Rh 200, Pd 545, Os 514, Ir 540, Pt 1020, Σ ЭПГ 3509 [27]. Подобный характер распределения ЭПГ считается хондритовым, а любой другой - ахондритовым.

Вопрос о происхождении метеоритов, как известно, еще не решен. Наиболее убедительной в настоящее время представляется гипотеза астероидного происхождения метеоритов. Раньше считалось, что все метеориты являются обломками распавшейся древней планеты Фазтон, ядро которой слагали железные, а мантию - каменные метеориты (Р.Дэли). По современным представлениям, ядро Земли имеет никелево-железный состав и, возможно, также обогащено ЭПГ. В пользу последнего предположения говорят такие геологические факты. Исследуя платинометальную провинцию Южной Африки, П.Вагнер [2] обратил внимание на то, что, в отличие от других геологических областей, повышенная платиноносность этой провинции фиксируется в широкой гамме платиноносных пород, включая граниты и ким-

берлиты, и, что особенно важно, в большом возрастном диапазоне от "древних гранитов" (3,4-3,3 млрд. лет) до меловых кимберлитов, включающем ультраосновные породы системы Свазиленд (3,49-2,42 млрд. лет), месторождение Витватерсранд (3,06-2,71 млрд. лет), Великую Дайку (2,416 млрд. лет), Бушвелдский массив (2,05 млрд. лет) и месторождение Инсизва (карбон-триас). П.А.Вагнер полагал, что необычайное богатство платиновых металлов в изверженных породах Южной Африки легко может быть объяснено предположением, что расположенная под Южным материком *sim*-зона аномально обогащена платиной [2]. Эта идея П.А.Вагнера весьма актуальна и для наших дней. Магматические и диапировые системы, производящие ультраосновные и основные горные породы, по современным представлениям, дренируют верхнемантийные зоны в широком диапазоне глубин. Вынос ими на протяжении всей геологической истории Капваальского кратона повышенных количеств платиноидов свидетельствует о том, что либо мантийные породы под Южно-Африканским или Капваальским кратоном изначально содержали повышенные концентрации этих элементов, заложенные в ходе становления данного сегмента верхней мантии в догеологический период, либо это обогащение было достигнуто в ходе геологической истории, например, в результате подтока флюидов из нижней мантии или ядра. В настоящее время, согласно геофизическим данным, главным источником тепломассопереноса в коре и мантии Земли считается область внешнего ядра Земли, поэтому долговременный процесс обогащения провинции Южной Африки платиноидами, может быть, также следует связывать с внешним ядром Земли. Возможно, что уникальные флюидные прорывы, давшие начало гортонолитовым пегматитам известных трубок Бушвелдского расслоенного массива, очень богатым ЭПГ, в первую очередь платиной, представляют собой самые проявленные результаты того процесса железомagneсового

метасоматоза, объяснение которому следует искать во внешнем ядре.

Пока мы еще мало знаем о процессе формирования верхней мантии, но, по данным мантийных включений в кимберлитах и щелочных эффузивах, довольно уверенно предполагаем ее ультраосновной состав: дерцолитовый, гарцбургитовый, дунитовый, пироксенитовый, эклогитовый и т.д. Как с позиций аккреционной, так и с позиций небулярной гипотез на определенной стадии догеологического периода внешняя оболочка Земли толщиной в сотни километров была расплавлена и представляла собой магматический океан, подобный предполагаемому сейчас на Венере. Состав этого океана, скорее всего, был ультраосновным. Продуктом дифференциации и кристаллизации его, по-видимому, и стала современная верхняя мантия. О содержании и характере распределения ЭПГ в верхней мантии можно судить по данным мантийных включений [16, 17]. Этот уровень очень низок, а распределение ЭПГ довольно равномерное и, в некотором смысле, ахондритовое (см. табл. 10).

Мантийные включения не являются единственными породами с подобным уровнем содержания и распределения ЭПГ. Почти те же параметры имеют эффузивные эквиваленты ультрамафитов: коматититы и кимберлиты, являющиеся, по мнению многих исследователей, довольно полными выплавками мантийного субстрата. Сразу же обращает на себя внимание, что содержания ЭПГ в мантии и метеоритах резко контрастируют и в этом состоит принципиальное различие ксенолитовой и хондритовой моделей состава верхней мантии. Очень важно также, что если в мантийных ксенолитах ЭПГ заключены в сульфидах (пирротине, пентландите, халькопирите), т.е. носят халькофильный характер, то метеориты отличает сидерофильный характер ЭПГ. Естественно, возникает вопрос о причинах подобных различий между ультрамафитами мантии и метеоритов. В качестве возможных причин можно предложить следующие:

1. В соответствии с аккреционной гипотезой, процесс расплавления твердой внешней оболочки Земли с образованием магматического океана сопровождался уходом ЭПГ вместе с железом и никелем в ядро Земли или в сульфидную оболочку.

2. С позиций небулярной гипотезы, процесс конденсации солнечной материи с последующим расслаиванием на силикатную оболочку и никель-железное ядро давал сходные результаты [19-21].

3. Солнечная материя, из которой образовалась Земля, исходно была обеднена ЭПГ.

4. Дифференциация магматического океана привела к формированию на его низких уровнях (более низких, чем уровни самого глубокого кимберлитообразования) богатых ЭПГ ультрамафитов, скорее всего дунитов, а на его высоких уровнях обедненных ЭПГ ультрамафитов.

5. ЭПГ были вынесены из верхней мантии в процессе дифференциации при образовании земной коры.

Формирование нижней "базальтовой" или "гранулит-эклогитовой" коры Земли в догеологический "лунный" период происходило в процессе обширного выплавления базальтов из верхней мантии и, по-видимому, сопровождалось выносом из нее ЭПГ. Сейчас мы не располагаем данными о содержании ЭПГ в земных базальтах этого периода, так как не имеем находок самих этих базальтов. Лунные же базальты, доставленные на Землю, обнаруживают широкий интервал ЭПГ от низких, мг/т: Pd 6, Ir 0,07, Os 0,03, (среднее, Аполлон-II), - до весьма высоких, мг/т: Ru 100, Rh 150, Pd 380, Os 30, Ir 1,2, Pt 50 (среднее, Луна-16). Последние близки к содержаниям ЭПГ в метеоритах и, возможно, указывают на примесь метеоритного материала, добавленного, например, в ходе метеоритной бомбардировки поверхности Луны. Похожий процесс очень вероятен и при образовании мантии и базальтового слоя Земли, так как мощные следы этой бомбардировки достаточно хорошо

видны на других планетах земной группы. Определенный интерес для изучения сходного развития планет земной группы, кроме базальтов Луны, могли бы представлять данные о содержании ЭПГ в венерианских базальтах.

В геологический период истории Земли мощный базальтовый магматизм проявлялся на континентах во все геологические эпохи в разных тектонических обстановках в подвижных и стабильных участках на платформах в виде областей траппового магматизма. С траппами генетически тесно связаны расслоенные массивы. Еще В.Кеннеди (1938) рассматривал эти массивы, в частности Бушвелдский, как глубинные эквиваленты траппов. Для геохимической истории ЭПГ расслоенные массивы наиболее важны, ведь в Бушвелдском и в Норильских расслоенных массивах заключено около 95 % мировых запасов ЭПГ.

Наиболее полные представления о содержании ЭПГ в самих траппах можно составить по результатам недавних специальных исследований траппов Норильского района. Данные об ЭПГ в норильских траппах можно рассматривать как наиболее представительные и эталонные для континентальных базальтов в целом. Общий уровень содержания ЭПГ в норильских базальтах (см. табл.5) по платине и палладию соответствует мантийному, а по иридию и родию - коровому, возможно, отвечая уровню ЭПГ в нижней коре. Сравнение содержания ЭПГ в норильских базальтах с таковыми из других регионов [27], в частности с африканскими траппами и океаническими базальтами, свидетельствует о сходном и низком уровне концентраций ЭПГ в базальтах.

Месторождения ЭПГ связаны, главным образом, с формациями ультрамафитов и мафитов. По генетическому признаку эти формации можно подразделить на магматические (коматиитов, расслоенных массивов) и формации сложного происхождения (зональных и офиолитовых массивов). К первой группе относят породы и массивы, чей магматический генезис не вызывает сомнений, ко второй

массивы, чье сложное происхождение дискуссионно. Породы и массивы этих групп заметно различаются тектоническими и геодинамическими условиями формирования: первые образуются в рифтогенных и спрединговых обстановках, вторые преимущественно в субдукционных.

Классическим примером роли рифтогенных структур в формировании расслоенных массивов является Великая Дайка. Западно-африканский расслоенный массив Калум маркирует собой интраконтинентальную рифтовую зону северо-восточного простирания, длиной более 1000 км по линии Конакри - Бомако. По-видимому, протяженные интракратонные рифтогенные зоны ломаной конфигурации фиксируют собой расслоенные массивы на Балтийском щите, массив Маскок в Канаде, массив Джимберлана в Австралии и др. На платформах образование расслоенных массивов шло в условиях тектонического растяжения расходящихся литосферных плит или в условиях спрединга.

Гравиметрическое изучение полосовидного в плане массива Калум шириной 5-8 км (Г.Н.Шаблинский, В.Г.Лазаренков, 1974) показало, что он прослеживается на глубину 6 км и имеет в поперечном разрезе форму суживающегося книзу клина. Оказалось, что подобное же лополитообразное или канозвидное глубинное строение, согласно геофизическим данным, имеет Великая Дайка, массивы Джимберлана, Бушвелд, Маскок и др. Наряду с лополитообразной и канозвидной формой расслоенные массивы иногда принимают форму силлов (Ротгенстоун, Канада), даек (Тугтуок, Гренландия), блюдцеобразных (Киглапейт, п-ов Лабрадор) и воронкообразных (Моски, штаты Мэн и Мунни-Мунни, Австралия) тел.

Внутреннее строение расслоенных массивов является многофазным, многократным и ритмичным. Образование каждой новой и обычно менее основной магмы происходило на глубине, а ее внедрение имело место сверху уже сформиро-

ванных магматических слоев, что соответствует в принципе известным схемам Ричи и Шаткова (1994).

Канозвидная (клин, суживающийся книзу) форма наиболее выдающихся расслоенных массивов означает, что более верхние и более молодые магматические наслоения этих массивов имеют большую ширину, чем ранее образованные нижние. А это позволяет предполагать, что формирование расслоенных массивов происходило в условиях ритмично приоткрывающегося или постепенно расширяющегося рифта, напоминающего в микромасштабе механизм образования полосовых аномалий, например, Атлантического океана. Ритмичный характер строения расслоенных массивов отражает ритмичный характер раздвига литосферных плит. И если это было действительно так, то, зная ширину расслоенного массива и продолжительность его формирования, можно определить скорость перемещения литосферных пластин. Например, для Бушвелда, ширина которого достигает 260 км, а интервал внедрения ультрамафитов и мафитов - 10 млн. лет (Г.Грюнвальд и др., 1985), скорость горизонтального перемещения расходящихся пластин составляла 2,6 см/год. Эта скорость вполне соизмерима со скоростью движения современных литосферных плит (1-10 см/год). Возможно, дайкообразная и канозвидная форма расслоенных массивов свидетельствует о более низких скоростях расхождения этих плит, а лополитообразная - о более высоких. Большой интерес представляет эволюция коматиитов и расслоенных массивов во времени.

Для коматиитов фиксируют два пика магматической активности: раннеархейский (около 3,5 млрд. лет) и позднеархейский (2,9-2,6 млрд. лет). Оба они докембрийские и относятся к нуклеарной стадии развития Земли. С точки зрения платинометальной минерализации, более продуктивным был позднеархейский период, с которым ассоциируют главные платинометальные сульфидно-никелевые месторождения, в частности Западной Австралии (Камбалда).

Среди крупнейших расслоенных массивов самыми древними, по-видимому, являются массивы блока Йилгарн в Западной Австралии (3,2 млрд. лет), массивы архейского кратона Карганака на юге Индии (более 3,0 млрд. лет), массив Мунни-Мунни в Австралии (2,85 млрд. лет) и Стиллуотерский массив (2,75 млрд. лет), также имеющий архейский возраст. Великая Дайка (2,416 млрд. лет), массивы торнио-наранкаваарского комплекса, включая Бураковско-Аганозерский (2,4 млрд. лет), Мончегорский (2,1 млрд. лет), Бушвелдский (2,05 млрд. лет) массивы, а также Садбери (1,85 млрд. лет) и Дулут (1,1 млрд. лет) имеют раннепротерозойский возраст. Западно-африканский массив Калум относится к молодым (150 млн. лет) мезозойским интрузиям, близкий возраст имеет массив Фритаун (192-176 млн. лет). Наряду со Скергаардским массивом (52 млн. лет) молоды и многочисленные расслоенные массивы Британо-Арктической трети провинции. Вместе с тем вслед за Ф.Тернером и Дж.Фехугеном (1961) можно констатировать, что большинство крупнейших расслоенных массивов имеют древний докембрийский возраст, уподобляясь интрузиям анортозитовой формации и гранитам рапакиви, и этот факт требует своего генетического объяснения.

Интервал архейской магматической активности образования расслоенных массивов по времени частично совпадает с коматитовым, хотя пик этой и платинометальной активности (Великая Дайка и Бушвелд) приходился на ранний протерозой (2,5-2,0 млрд. лет), который можно считать "платиновым", если иметь в виду существенно платиновую специализацию месторождений этих крупных расслоенных массивов.

Возраст Норильского расслоенного массива и Норильских месторождений, образующих крупнейшую, вторую после Бушвелда, концентрацию ЭПГ, - пермо-триасовый, значительно более молодой и вовсе не докембрийский.

Для коматитов и расслоенных массивов характерна определенная специфика в платинометальной и другой геохимической специализации. С ними ассоциируют существенно платинопалладиевые месторождения, в которых платина и палладий обнаруживают общность геохимической истории, с одной стороны, с никелем и медью, с другой - с серой, а также с мышьяком, сурьмой и другими ультрамафильными элементами, т.е. проявляют свою халькофильную природу, подобно ЭПГ в мантийных включениях.

С точки зрения месторождений платиновых металлов, на втором месте после формации расслоенных массивов по своему экономическому значению стоит формация зональных дунит-клинопироксенитовых массивов уральско-алаянского типа, играющая выдающуюся роль в образовании платиновых россыпей Урала, Аляски, Австралии, Канады, Колумбии и некоторых других районов. Почти во всех этих местах зональные массивы слагают пояса или цепочки длиной около 500 км. Их возраст - фанерозойский.

Геохимически зональные массивы являются существенно платиновыми. Платина присутствует в них в виде изоферроплатины и других соединений с железом, т.е. демонстрирует свой сидерофильный характер [9]. В геохимической истории платина тесно связана с хромом - одним из элементов группы железа, т.е. и здесь она проявляет свою сидерофильную природу, подобно ее поведению в железных метеоритах. Возможно, все это является косвенным свидетельством ее глубинного - нижнемантийного или даже ядерного генезиса в зональных массивах [13]. Заметим также, что во всех платиновых россыпях зональных массивов известны находки алмазов, а россыпи о.Калимантан в Индонезии являются алмазно-платиновыми.

Временной диапазон образования офиолитовых комплексов в геологической истории Земли весьма широк. Содержание ЭПГ в метаморфических ультрамафитах и породах полосчатого комплекса офиолитов относительно

стабильное в разных массивах земного шара. Их россыпеобразующая роль, скорее всего, связана с размерами попадающих в зону выветривания нижних членов офиолитовых массивов. По Ю.А.Волченко (1990), в ультрамафитах офиолитовых массивов отмечены оба типа распределения ЭПГ: хондритовый и ахондритовый. Ахондритовый тип с преобладанием редких платиноидов (рутения, осмия, иридия над платиной и палладием) особенно характерен для подиформных хромитов многих офиолитовых массивов в мире, в частности замечательного Кемпирсайского массива и месторождения. В них редкие платиноиды в ассоциации с хромом, с одной стороны, подобно платине в зональных массивах, имеют сидерофильную природу, с другой, как и в расслоенных массивах, они присутствуют, главным образом, в виде сульфидов ряда лаурит-эрлихманит, т.е. проявляют халькофильный характер. Другими словами, в подиформных хромититах наблюдается двойственный, сидерофильно-халькофильный характер распределения их ЭПГ. Причина сепарации редких ЭПГ в подиформных хромититах не особенно ясна, тем не менее можно сказать, что многие стратиформные хромититы расслоенных массивов: Главный хромитовый горизонт Бураковского массива, горизонты LG и MG Бушвелдского массива, некоторые горизонты Стиллиуотерского массива, - также обогащены редкими платиноидами лаурита-эрлихманита и тоже в сульфидной форме. Наиболее вероятным механизмом этого процесса был процесс ликвации. А если это так, то возможно, что и подиформные хромититы были когда-то ликвационными магматическими образованиями древних расслоенных массивов, позднее испытавших процесс мантийного динамометаморфизма. В соответствии с такой гипотезой, определение возраста ликвации подиформных хромититов могло бы пролить дополнительный свет на эволюцию ЭПГ в ходе развития комплекса метаморфических ультрамафитов офиолитовых массивов.

В целом геохимия ЭПГ и история самих офиолитовых образований сейчас еще недостаточно изучена. Дальнейшие исследования распределения ЭПГ в породах метаморфического и полосчатого комплексов, а также в базальтах комплекса параллельных даек и верхнего комплекса дак новую и интересную информацию об эволюции ЭПГ в процессе становления мантии Земли.

В осадочных породах повышенные концентрации ЭПГ отчетливо связаны с мафит-ультрамафитовыми массивами. Не только платиновые россыпи, но даже угольные месторождения с платинометалльными аномалиями, например Канады, тяготеют к таким массивам. Анализируя характер распространения толщ углеродистых пород с повышенным содержанием ЭПГ, нельзя не сказать, что во всех платинометалльных провинциях России пространственно и по времени они ассоциируют с массивами основных-ультраосновных пород. Однако тот факт, что из всей совокупности метаморфических пород геохимические кульминации ЭПГ наблюдаются только в метасоматитах, начиная от высокотемпературных ультрамафических и кончая низкотемпературными в черных сланцах, свидетельствует о важной роли флюидной фазы в миграции ЭПГ не только в малоглубинных, но и в мантийных метасоматических процессах.

7. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПЛАТИНОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Геохимические поиски платинометалльных месторождений опираются на два взаимодополняющих подхода.

Первый заключается в поисках по элементам-спутникам, указывающим на наличие потенциально платиновых геологических образований. Главными геохимическими индикаторами массивов мафитов-ультрамафитов, которые могут вмещать платинометалльную минерализацию и в благоприятных геоморфологических условиях продуци-

ровать россыпную платиноносность, являются аномалии хрома, никеля и кобальта. По мере детализации работ на перспективных площадях растет роль признаков минерализации потенциально платиноносных типов: пентландит-пирротин-халькопиритовой (Ni, Cu, Zn, Co), хромитовой (Cr), ильменит-титаномagnetит-магнетитовой и медно-титаномagnetитовой (Ti, V, Cu, Zn). С учетом возможности концентрирования платиноидов в сульфидных месторождениях иных типов заслуживают внимания комплексные геохимические аномалии, которым свойственно одновременное накопление ряда элементов из широкого набора возможных индикаторов (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, As, Ag, Au, S, Se, Te, Bi, Sb, Hg и др.). Дальнейшее изучение выявленных аномалий требует прямого определения ЭПГ.

Второй подход предусматривает прямые поиски с определением содержания ЭПГ в геохимических пробах, что требует высокочувствительных и точных методов анализа с пределом обнаружения не хуже $n \cdot 1$ мг/т (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, другие специальные химико-инструментальные методы). Так выявляют платиноносные объекты как привычных, так и нетрадиционных генетических типов, которые в XXI в. могут приобрести промышленное значение.

Прогнозно-поисковые геохимические работы состоят в последовательном выявлении платинометалльных районов, узлов, рудных полей и месторождений ЭПГ по мере детализации исследований. Выделяемые для дальнейшего опоскования перспективные участки в общем случае характеризуются зонально-упорядоченными полиэлементными аномальными геохимическими полями, внутри которых наблюдаются повышенные концентрации и дисперсии содержаний ЭПГ. Учитывая сложность проблемы поисков платинометалльных месторождений, геохимические исследования следует рассматривать как составную часть более широкого комплекса геологических и геофизических работ.

Литохимические методы подразделяют на литохимические поиски по потокам рассеяния, по вторичным ореолам рассеяния и по первичным ореолам. Первые целесообразны на ранних этапах работ для быстрого опоскования больших территорий (от съемок масштаба 1:200000 и мельче до поисков в масштабе 1:50000), вторые используют для опоскования выделенных перспективных участков в масштабах 1:50000 - 1:5000, а третьи - на этапах детальных поисков и поиско-оценочных работ.

При литохимических поисках по потокам рассеяния опробуют донные осадки современной гидросети. При недостаточно густой сети постоянных водотоков в процесс опробования включают ложбины временного стока, берега озер и края болот.

Россыпеобразующие свойства минералов платиновой группы обуславливают формирование протяженных (до 5-30 км) механических потоков рассеяния с максимальным содержанием шлиховой платины в классе +0,25 -0,5 мм. Доля платиновых минералов в более мелких классах тоже велика и растет с удалением от коренного источника (А.Л.Разин, Л.В.Разин, 1995). Это позволяет заключить, что для анализа проб донных осадков на ЭПГ целесообразно использовать фракции -0,5; -0,15 или -0,06 мм. При выявлении потоков рассеяния, обусловленных сульфидной платиносодержащей минерализацией, наиболее контрастные аномалии обычно фиксируются в самой тонкой фракции.

При литохимических поисках по вторичным ореолам рассеяния обычно опробуют приповерхностные рыхлые отложения. При наличии мощного четвертичного покрова сложного или аллохтонного генезиса необходимо глубинное опробование рыхлых отложений или подстилающих их кор выветривания. Гранулометрические фракции для анализа выбирают так же, как и при поисках по потокам рассеяния.

Помимо традиционных вариантов опробования и анализа рыхлых отложений могут быть использованы

усовершенствованные методики, предназначенные для усиления полезного сигнала за счет селективного анализа отдельных форм нахождения химических элементов.

Шлихогеохимический метод (ШГХМ) нацелен на выделение и анализ фракций проб, представленных тяжелыми терригенными минералами, в том числе рудными: оксидами железа, хрома и титана, сульфидами, золотом, минералами группы платины и др. Полученный шлихованием минеральный концентрат истирают и анализируют на содержание ЭПГ и других элементов. За счет избирательного анализа минеральных форм нахождения рудных элементов повышается эффективность выявления механических ореолов и потоков рассеяния, включая россыпные залежи. В свою очередь, преимущественно механические ореолы и потоки рассеяния чаще бывают связаны с теми коренными месторождениями платиноидов, которые представлены платиноидно-хромитовой и платиноидно-магнетитовой минерализацией.

Еще большее усилие избирательности метода возможно с помощью сепарации тяжелого минерального концентрата по магнитным свойствам. Наибольший практический интерес при поисках платиноидов, по-видимому, представляет анализ содержания ЭПГ в магнитной фракции, которая включает, главным образом, магнетит и титаномагнетит. Определение содержания платиноидов в магнетите из россыпи, связанной с Кондерским массивом, показало, что в среднем в нем находится около 200 мг/т ЭПГ при геохимической специализации типа $Pt > Pd > Rh > Ir > (Os, Ru)$. Кроме того, установлено, что в процессе переноса шлиховой платины изначально немагнитные железоплатиновые зерна намагничиваются (А.Л.Разин, Л.В.Разин, 1995). Поэтому анализ тяжелой магнитной фракции на содержание ЭПГ можно считать весьма перспективным.

С помощью терромагнитного геохимического метода (ТМГМ) выделяют гидроксиды железа с последующим

определением содержания в них интересующих рудных элементов. Во вторичных ореолах и потоках рассеяния значительная часть гидроксидов железа является продуктом изменения первичных железосодержащих рудных минералов, поэтому в них заключены остаточные концентрации рудных элементов, в том числе платиноидов. Кроме того, многие элементы, мигрирующие в водно-растворимой форме, сорбируются гидроксидами железа и марганца. Поэтому селективный анализ железистых образований усиливает контрастность не только остаточных, но и наложенных ореолов и потоков рассеяния. ТМГМ использует технологию, основанную на специфических магнитных свойствах железистых минералов (Н.А.Ворошилов и др., 1978). В процессе нагревания до температуры 800-850 °С в условиях ограниченного доступа кислорода слабомагнитные и немагнитные гидроксиды железа (гетит и лимонит) переходят в магнитную разность - маггемит, который легко извлекают из пробы с помощью магнитной сепарации. Начато широкое применение ТМГМ при поисках платинометалльных месторождений на Кольском полуострове (С.С.Зубковский и др., 1995).

Для повышения глубинности поисков перспективные методы, основанные на изучении далекомигрирующих подвижных форм нахождения элементов: метод диффузионного извлечения (МДИ), частичного извлечения металлов (ЧИМ), поисков по металлоорганическим формам (МПФ), которые позволяют фиксировать наложенные ореолы восходящей миграции (Cu, Zn, Pb, Ni, Co и др.) от сульфидных залежей, перекрытых мощным чехлом аллохтонных отложений (Ю.С.Рысс, И.С.Гольдберг, С.Г.Алексеев и др., 1987).

Методика литохимических поисков рудных месторождений по первичным ореолам с опробованием коренных пород разработана достаточно хорошо, однако первичные ореолы собственно платинометалльных залежей изучены недостаточно. Распределение ЭПГ в эндогенных геологичес-

ких образованиях контролируется совокупностью факторов: петрографическим составом пород, типом наложенной минерализации и др., и прямые связи платиноидов с другими элементами наблюдаются далеко не всегда. Поэтому при поисках платинометалльных месторождений по их первичным ореолам, как правило, необходимы прямые определения содержаний ЭПГ. Перспективны также подходы, основанные на изучении мономинеральных фракций (хромита, магнетита, сульфидов никеля, меди и железа) и термобарогеохимических ореолов.

Долгое время считалось, что благородные металлы почти не подвержены миграции в растворах и не склонны к биогенному накоплению. Однако ошибочность этой точки зрения доказана, и поэтому возможны прямые гидрохимические и биогеохимические поиски месторождений ЭПГ.

Гидрохимические методы основаны на способности платиноидов к растворению в подземных и почвенных водах с последующей миграцией, вероятно, в виде хлоридных и металлоорганических комплексов. Между тем фоновые содержания ЭПГ в водах гипергенеза крайне низки. Так, в 58 водных пробах, отобранных из ручьев и рек Южной Карелии, средние содержания платины и палладия составляют около 0,001 и 0,005 мкг/л соответственно. В гидрохимических ореолах и потоках рассеяния платиноносных объектов содержания ЭПГ превышают фон в несколько раз и более. Как показывает опыт работ в Сибири и на Дальнем Востоке, можно фиксировать поликомпонентные гидрохимические аномалии, обусловленные платинометалльной минерализацией (С.А.Козлов и др., 1994; С.М.Судариков, В.Ю.Абрамов, 1989), но нельзя забывать о ряде осложняющих факторов, связанных с флуктуациями рН-Eh опробуемых вод, их макросоставом, общей минерализацией и т.д. Гидрохимические поиски месторождений ЭПГ в целом более эффективны при поисках

объектов, относящихся к платиноидно-сульфидным формациям.

Растворимость платиноидов в грунтовых водах, питающих растения, свидетельствует о возможности прямых биогеохимических поисков месторождений ЭПГ. Работы опытно-методического характера, выполненные в Канаде на участке небольшого платиноидно-медно-никелевого месторождения Ротгенстоун-Лейк (К.Данн, 1986, 1987), выявили высокие концентрации ЭПГ в золе ели и ольхи, произрастающих над телом оруденелых ультрамафитов, мг/г: Pt до 910, Pd до 1350, Os до 28, Ir до 24, Ru до 37, Rh до 49). Наиболее контрастные биогеохимические ореолы создает палладий (рис.17). Биогеохимические поиски помогают обнаружить не только коренные месторождения, перекрытые рыхлыми отложениями мощностью до 5-15 м, но и погребенные россыпи. Способность ЭПГ к биологическому поглощению позволяет предположить, что на заболоченных территориях, свойственных российскому северу, эффективными могут оказаться торфометрические съемки.

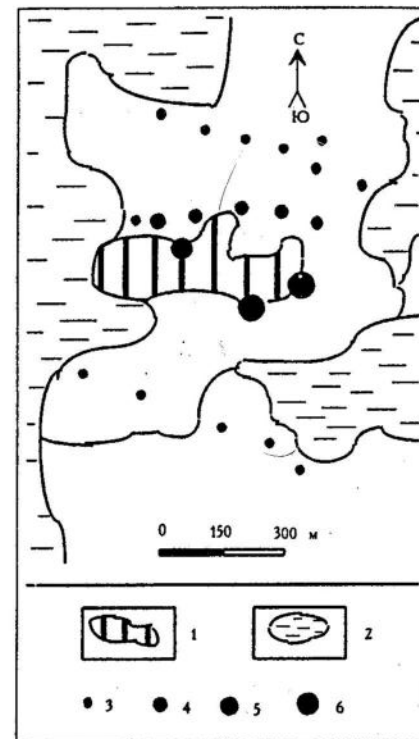


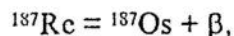
Рис. 17. Содержания палладия в ветвях ели на участке месторождения Ротгенстоун-Лейк (К.Данн, 1986)

1 - рудное тело; 2 - озера; 3-6 - концентрации палладия, мг/г золь: меньше 20 (3), 20-100 (4), 100-1000 (5) и более 1000 (6)

Внедрение в практику современных аналитических методов определения ЭПГ, наряду с формированием и быстрым пополнением компьютерных баз данных по содержаниям платиноидов в различных геологических образованиях, позволяет прогнозировать скорый прогресс в области геохимических поисков платиномегальных месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По своему первичному происхождению ЭПГ являются продуктами достаточно длительного ядерного синтеза. Его пример - реакция



протекающая в минералах медистых сланцев и песчаников. Среди известных горных пород наиболее обогащены ЭПГ железные метеориты, что свидетельствует о сидерофильном характере ЭПГ. Несколько меньше ЭПГ в каменных метеоритах. Главная масса ЭПГ метеоритов сконцентрирована в никелистом железе, немного их присутствует в троилите и пенгландите. Содержание ЭПГ в верхней мантии на два-три порядка ниже, чем в метеоритах. ЭПГ в мантийных породах преимущественно находятся в виде межзерновых и внутри-силикатных сульфидных выделений (несколько десятых, сотых долей процента от общего объема). Таким образом, по количеству и поведению ЭПГ хондритовая модель мантии существенно отличается от перидотитовой, пиrolитовой и др. Судя по содержанию ЭПГ в лунных базальтах, их формирование могло происходить с добавлением ЭПГ из метеоритов в процессе метеоритной бомбардировки (4,4-3,8 млрд. лет?). Сходный процесс мог происходить на Земле в догеологический период при образовании мантии и "базальтового" слоя. Метеоритная бомбардировка могла быть одной из причин латеральной и вертикальной геохимической неоднородности мантии по содержаниям ЭПГ. Еще одной причиной

подобной неоднородности могла стать кристаллизационная дифференциация магматического оксана, если этот процесс имел место при образовании мантии.

Среди магматических горных пород самые высокие концентрации ЭПГ наблюдаются в ультрамафитах, более низкие - в мафитах, минимальные - в щелочных и особенно кислых породах. Геохимические кульминации и промышленные накопления ЭПГ ассоциируют с ультрамафитами и мафитами. Обращает на себя внимание, что пик формирования расслоенных массивов и образования крупнейших концентраций ЭПГ приходится на докембрийский период, который как бы завершает историю формирования мафитовой нижней коры. Среди ультрамафитов высокие концентрации ЭПГ отмечаются в хромититах и в дунитах, более низкие - в других разновидностях этих пород. Элементами платиновой группы обогащены стратиформные хромититы расслоенных массивов и подиформные хромититы низов офиолитовой формации и зональных массивов уральско-аляскинского типа. Обращает на себя внимание, что Ru - Ir - Os - специализация, наличие мелких кристаллов лаурита-эрлихманита во включениях в хромшпинелидах и экспериментальные данные о высоких значениях величин коэффициентов распределения Ru и Ir в системе шпинель-силикатный расплав - все это свидетельствует о сходстве генезиса подиформных и стратиформных хромититов, причем для последних в качестве наиболее вероятного механизма образования предполагается процесс ликвации. Очевидно, что если этот процесс контролировал образование подиформных хромититов, то он протекал в дометаморфический период их существования, а дисковидные, карандашевидные и другие причудливые формы залегания подиформных хромититов возникли в ходе их динамометаморфической мантийной прокатки из первично слоистых форм, подобных стратиформным хромититам. Ясно также, что офиолитовые "метаморфические перидотиты", преиму-

существенно гарцбургиты-лерцолиты-дуниты в тот период, когда от них отделялись хромититовые расплавы будущих "подиформных" хромититов, также находились в жидком магматическом состоянии. А это уже является конкретным петрологическим свидетельством существования на Земле магматического океана, из которого могли формироваться древние расслоенные массивы со стратиформными хромититами и повышенными концентрациями ЭПГ.

Формирование нижней "базальтовой" или "гранулит-эклогитовой" коры в ходе выплавления базальтов из мантии могло сопровождаться выносом из мантии некогерентных ЭПГ (палладия) и накоплением когерентных элементов (рутения, иридия). Причиной понижения уровня концентрации ЭПГ в "базальтовом" слое мог быть также выброс ЭПГ в атмосферу, подобный тому, который наблюдался при извержениях вулканов Кракатау, гавайских, Толбачика и других. Результаты выбросов могли фиксироваться в виде сульфидных медно-никелевых и никелевых месторождений, связанных с расслоенными массивами и коматиитами. Очевидно, что в догеологический период образование подобных месторождений носило более массовый характер, чем в геологический период.

Формирование верхней "гранитной" или "гранито-гнейсовой" коры происходило с резким понижением фона ЭПГ. По-видимому, процесс общей "гранитизации" базальтовой коры сопровождался значительным выбросом ЭПГ в атмосферу и лишь некоторой их фиксацией в черных сланцах, иридиевых аномалиях и в разного сорта метасоматитах и рудах, в том числе медных, связанных с гранитоидами. Продолжающийся процесс выплавления базальтов из мантии - процесс "базификации" гранитной коры, по-прежнему приводит к формированию сульфидных медно-никелевых месторождений, ассоциированных с расслоенными массивами, и сульфидно-никелевых, ассоциированных с коматиитами. Обращает на себя внимание, что

продуктивный пик образования последних связан с позднеархейским периодом.

Общий механизм осадочной дифференциации способствовал рассеянию ЭПГ в породах осадочной оболочки Земли, лишь местами создавая повышенный геохимический фон ЭПГ в разных осадках или небольшие россыпные концентрации ЭПГ преимущественно около мафит-ультрамафитовых зональных и офиолитовых массивов.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бетехтин А.Г.* Платина и другие минералы платиновой группы. М.: Изд-во АН СССР, 1935. 148 с.
2. *Вагнер П.А.* Месторождения платины и рудники Южной Африки. М.: Цветметиздат, 1932. 279 с.
3. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы ее добычи. Петроград, 1923-1925. 692 с.
4. Геология, петрография и рудоносность Кондерского массива ультраосновных-щелочных пород / В.Г.Гурович, Е.П.Емельяненко, В.Н.Землянухин и др. М.: Наука, 1992. 215 с.
5. *Дмитренко Г.Г.* Минералы платиновой группы альпинотипных ультрамафитов / СВКНИИ. Магадан, 1994. 134 с.
6. *Заварицкий А.Н.* Коренные месторождения платины на Урале // Материалы по общей и прикладной геологии / Геолком. 1928. Вып.108. 56 с.
7. *Звягинцев О.Е.* Геохимия платины. Л.: ОНТИ, 1936. 96 с.
8. *Козарко Л.Н., Уханов А.В., Никольская Н.Е.* Новые данные о содержании элементов группы платины в горных породах ийолит-карбонатитовой формации (массивы Гули, Кудга, Маймечя-Котуйская провинция, Полярная Сибирь) // Геохимия. 1994. № 11. С. 1568-1577.
9. *Лазаренков В.Г., Малич К.Н.* Содержание элементов платиновой группы в силикатно-оксидно-железных сферулах как критерий их земного происхождения // ДАН СССР. 1990. Т.311. № 2. С.446-468.
10. *Лазаренков В.Г., Балмасова Е.А., Малич К.Н.* Взаимосвязь содержания элементов платиновой группы и редкоземельных элементов как критерий локального прогноза платиноидной минерализации в ультраосновных породах // Зап. ЛГИ. 1990. Т.121. С.111-119.
11. *Лазаренков В.Г., Малич К.Н.* Геохимия ультрабазитов платиноносного Кондерского массива // Геохимия. 1991. № 10. С.1406-1418.
12. *Лазаренков В.Г., Малич К.Н.* Распределение элементов платиновой группы в маймечитах Маймечя-Котуйской провинции // ДАН СССР. 1992. Т.322. № 6. С.1141-1144.
13. *Лазаренков В.Г., Ланда Э.А.* Признаки твердофазной природы внедрения Кондерского массива и проблемы мантийного диапиризма // Изв. РАН. Сер. геол. 1992. № 6. С.102-113.
14. *Лазаренков В.Г., Малич К.Н., Сахьянов Л.О.* Платинометалльная минерализация зональных ультраосновных и коматинитовых массивов. Л.: Недра, 1992. 217 с.
15. *Лазаренков В.Г., Малич К.Н., Лопатин Г.Г.* Геохимия ультрамафитов платиноносного Гулинского массива Маймечя-Котуйской провинции // Геохимия. 1993. № 11. С.1523-1531.

16. *Лазаренков В.Г., Лутков В.С.* Распределение элементов платиновой группы в "зеленых" и "черных" клинопироксенитах из мантийных включений в щелочнобазальтоидных трубках Южного Тянь-Шаня // ДАН(Р). 1993. Т.331. № 5. С.608-612.
17. *Лазаренков В.Г., Лутков В.С.* Распределение благородных металлов в шпинелевых лерцолитах из мантийных включений в щелочнобазальтоидных трубках Южного Тянь Шаня // ДАН(Р). 1994. Т.338. № 2. С.211-214.
18. *Лазаренков В.Г., Мочалов А.Г., Неупокоев А.В.* Типоморфизм минералов платиновой группы / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 1994. 171 с.
19. *Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Эволюция метеоритного вещества, планет и магматических серий. М.: Наука, 1992. 185 с.
20. *Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Минералого-петрологические критерии рудоносности изверженных пород. М.: Недра, 1992. 317 с.
21. *Маракушев А.А.* Происхождение месторождений платиновых металлов и их экспериментальное моделирование // Платина России. М.: Геоинформмарк, 1995. Т.2. Кн.1. С.49-63.
22. Минералы благородных металлов / О.Е.Юшко-Захарова, В.В.Иванов, Л.Н.Соболева и др. М.: Недра, 1986. 270 с.
23. Платинометалльные малосульфидные месторождения в ритмично расслоенных комплексах / Д.А.Додин, Н.М.Чернышов, Д.В.Полферов, Л.Л.Тарновецкий // Платинометалльные месторождения мира. М.: Геоинформмарк, 1994. 279 с.
24. Распределение элементов платиновой группы в хромититах Бураковского-Аганозерского расслоенного массива (Прионежье) / В.Г.Лазаренков, Е.А.Балмасова, А.И.Глазов, Н.М.Онищина // Изв. АН СССР. 1991. № 9. С.57-65.
25. *Чернышов Н.М.* Формационно-генетическая типизация платинометалльного оруденения докембрия Центральной России для целей прогноза // Платина России. М.: Геоинформмарк, 1995. Т.2. Кн.1. С.126-130.
26. *Юшко-Захарова О.Е.* Платиноносность рудных месторождений. М.: Недра, 1975. 247 с.
27. *Barnes S-J., Naldrett A.J., Gorton M.P.* The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas // Chem. geol. 1985. V.53. N 3/4. P.303-323.
28. *Goldschmidt V.M.* Geochemistry. Oxford, 1954. 730 p.
29. Platinum-group elements: Mineralogy, Geology, Recovery / Ed. by L.S.Cabri, CIM. Special volume. 1981. 206 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Типичные единицы измерения элементов-примесей в горных породах и водах

Массовые доли

$1 \cdot 10^{-4}$ % по массе = 1 г/г = 1 ppm

$1 \cdot 10^{-7}$ % по массе = 1 мг/г = 1 ppb

$1 \cdot 10^{-10}$ % по массе = 1 мкг/г = 1 ppt

$1 \cdot 10^{-13}$ % по массе = 1 нг/г = 1 ppq

Объемные доли

$1 \cdot 10^{-4}$ % по массе = 1 мг/л = $1 \cdot 10^{-3}$ г/л

$1 \cdot 10^{-7}$ % по массе = 1 мкг/л = $1 \cdot 10^{-6}$ г/л

$1 \cdot 10^{-10}$ % по массе = 1 нг/л = $1 \cdot 10^{-9}$ г/л

$1 \cdot 10^{-13}$ % по массе = 1 пг/л = $1 \cdot 10^{-12}$ г/л

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Элементы платиновой группы в таблице Менделеева	3
1.1. Атомные и ионные радиусы ЭПГ. Изоморфизм	5
1.2. Физические свойства ЭПГ	6
1.3. Химические свойства ЭПГ	10
1.4. Изотопы ЭПГ и их роль в геохронологии и петроге- незисе	12
1.5. Минералы, содержащие ЭПГ	15
2. Распределение элементов платиновой группы в магматических горных породах и связанных с ними месторождениях	20
2.1. Коматиниты. Месторождение Камбалда (Австралия)	21
2.2. Расслоенные массивы. Норильское и Бушвелдское месторождения	25
2.3. Зональные массивы	29
2.4. Офиолитовые массивы	31
2.5. Распределение ЭПГ в основных, кислых и щелочных породах	33
2.6. Роль магматических процессов в распределении ЭПГ	35
2.6.1. Ликвация	35
2.6.2. Ассимиляция	40
2.6.3. Кристаллизационная и гравитационная диф- ференциация	42
2.6.4. Магматическая дистилляция	45
3. Распределение элементов платиновой группы в осадочных породах и связанных с ними месторождениях	48
4. Распределение элементов платиновой группы в метаморфи- ческих породах	57
5. Распределение элементов платиновой группы в метеоритах, верхней мантии и континентальной коре	66
6. Происхождение и геохимическая история элементов платино- вой группы	68
7. Геохимические методы поисков платинометаллических место- рождений	79
Заключение	86
Рекомендательный библиографический список	90
Приложение. Типичные единицы измерения элементов-примесей в горных породах и водах	92

Вадим Григорьевич Лазаренков
Алексей Григорьевич Марченко
Ирина Владимировна Таловина

ГЕОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Учебное пособие

Редактор Л.А.Левина
Технический редактор Р.И.Кравцова
Корректор И.В.Неверова

Лицензия ЛР № 020355 от 27.12.91

Сдано в набор 04.06.96. Подписано к печати 20.12.96. Формат 60x84/16.
Бумага для множительной техники. Печать офсетная. Усл. печ.л. 5,46.
Усл. кр.-отт. 5,46. Уч.-изд. л. 5. Тираж 250 экз. Заказ 570. С 101.

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В.Плеханова
Ротапринт Санкт-Петербургского государственного горного института
Адрес института и ротапринта: 199026 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2