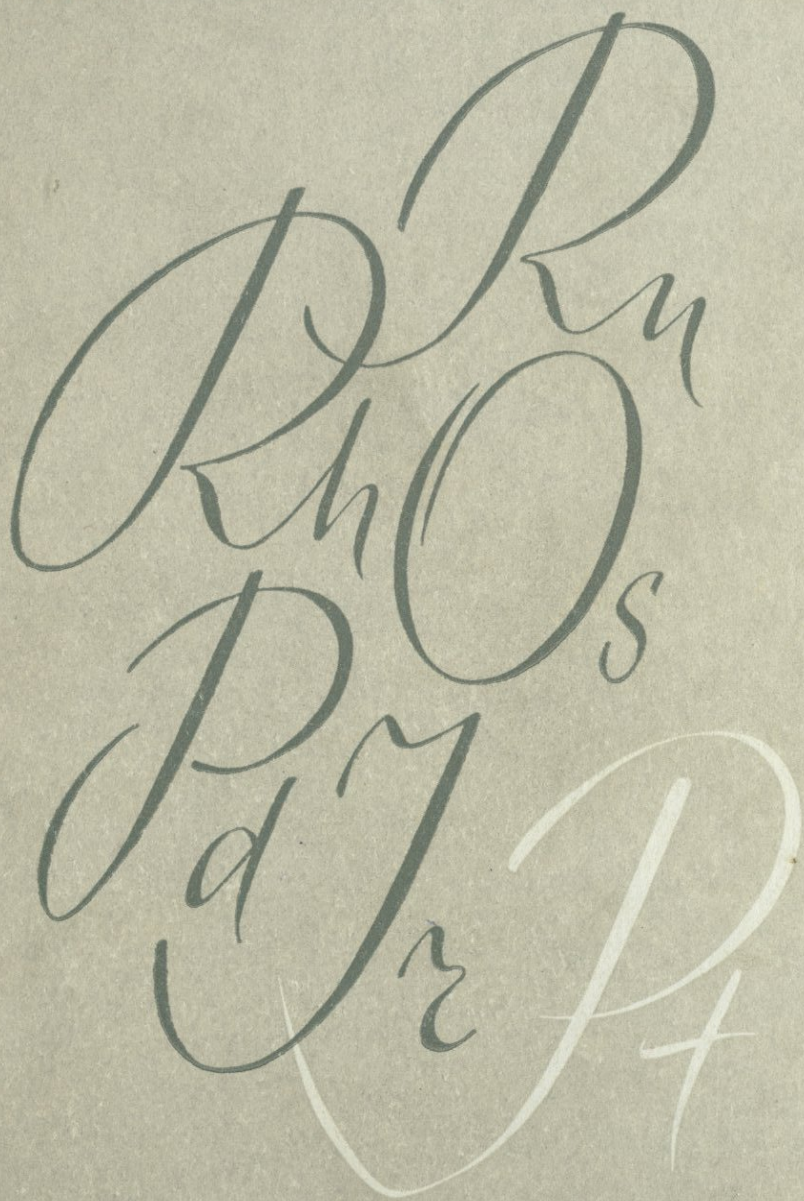


О.Е.ЮШКО-ЗАХАРОВА

**ПЛАТИНОНОСНОСТЬ  
РУДНЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**





**Юшко-Захарова О. Е.** Платиноносность рудных месторождений. М., «Недра», 1975. 248 с.

В работе отражено изучение распространения платины, палладия и отчасти других платиновых металлов в минералах главных генетических типов эндогенных месторождений и в магматических породах. Выявлены закономерности распределения и минеральные формы нахождения платиновых металлов в медно-никелевых месторождениях СССР. Показано, что в ходе процесса рудообразования степень распространенности различных элементов платиновой группы и их минералов, а также состав их минеральных фаз закономерно изменяется. Уточнено распределение платиновых металлов и изучены их минералы в хромитсодержащих и титаномагнетитовых рудах Урала, изучена платиноносность различных типов сульфидных медных, медно-молибденовых, свинцово-цинковых и других послемагматических и стратиформных месторождений СССР и НРБ. Произведено минералогическое и микрорентгеноспектральное изучение минералов и соответствующих им искусственных сплавов. Намечены границы изоморфной смесимости компонентов в минералах переменного состава; определено количество возможных минеральных фаз в системах Pd, Pt, Sn, Pb; Pd, Pb, Bi; Pd, Pt, Bi, Te и др. Установлены закономерные связи между физическими и химическими характеристиками различных минералов для этих систем в целом и для отдельных минералов переменного состава; составлены диагностические таблицы минералов платиновых металлов для микроскопического определения их микровключений. Показано, что поведение платиновых металлов в эндогенных процессах зависит от геологической обстановки и особенностей поведения главных породо- и рудообразующих компонентов, связано с электронным строением их атомов и подчиняется основным законам геохимии.

Работа предназначена для исследователей рудных месторождений — минералогов и геохимиков, а также для специалистов в области переработки и комплексного использования минерального сырья.

Табл. 87, ил. 50, список лит.— 294 назв.

## ВВЕДЕНИЕ

Шесть элементов — рутений, осмий, иридий, родий, платина, палладий — составляют группу платиновых металлов. Долгое время они использовались как драгоценные металлы только в ювелирном деле. При использовании в качестве наиболее стойких к внешним воздействиям веществ их называли благородными. В пятидесятые—шестидесятые годы металлы платиновой группы стали широко применяться в различных областях техники. Несмотря на то что они дороже золота, значительное количество их используется в химической промышленности при получении кислот, витаминов и антибиотиков; при переработке нефти в качестве катализаторов, а также в элетротехнике при производстве различных высокоточных приборов. В 1969 г. на эти отрасли промышленности приходилось соответственно 30, 25 и 20% от всего потребляемого в мире количества платиновых металлов (Афанасьева, 1971). Примерно с 1963 г. на мировом рынке ощущается дефицит платиновых металлов, с этого же времени потребление их ежегодно увеличивается на 20—40%. В 1968—1971 г. мировая ежегодная потребность в платиновых металлах оценивалась примерно в 80—100 т. Перспективы дальнейшего расширения сфер и масштабов промышленного применения платиновых металлов, учитывая их уникальные физико-химические свойства, весьма велики. В частности, потребление платины и палладия может значительно увеличиться за счет открытой недавно возможности весьма эффективного применения их в приборах для очистки атмосферы от вредных газов на нефтяном производстве, на автотранспорте и для других аналогичных целей. Не менее перспективно использование их для легирования металлов и сплавов, что, как показали работы ИФХ АН СССР, резко увеличивает их коррозионную стойкость. Уникальны также каталитические свойства платиновых металлов, в этой области им принадлежит большое будущее.

Оценка возможной потребности в платиновых металлах на 2000 г., по данным американских специалистов, составляет: максимальная 388 т, минимальная 231 т в год. Важно подчеркнуть, что максимальная оценка возможной потребности в платиновых металлах во много раз выше потребления в 1970 г.

Платиновые металлы являются строго фондируемым стратегическим сырьем.

По оценкам Всесоюзного геологического фонда, основанным на анализе многолетних данных, общие учтенные сырьевые ресурсы платиновых металлов в разведанных месторождениях за рубежом до недавнего времени составляли всего около 900 т (525 т платины, 272 т палладия, 109 т иридия, рутения, осмия, родия). Позже появились сообщения, что запасы платиновых металлов только в месторождениях Южно-Африканской Республики достигают 6200 т (Афанасьева, 1972).

Для значительного расширения отечественной сырьевой базы платиновых металлов необходимо резко увеличить исследовательские работы по всестороннему изучению геологии платиновых металлов. Поскольку предстоит выявить все возможные рудные концентрации каждого из платиновых металлов и определить технологию различных видов сырья, первостепенное значение приобретает знание геохимических особенностей этих элементов и умение быстро определять их минералы. Разработке этих вопросов и были посвящены исследования автора, результаты которых суммированы в этой работе.

История исследования геологии платиновых металлов тесно связана с их промышленным освоением. Интенсивное развитие платиновой промышленности конца XIX — начала XX вв. дало большой материал, который послужил основой для детальных исследований и крупных обобщений А. М. Зайцева, А. А. Иностранцева, В. И. Вернадского, Ф. Ю. Левинсон-Лессинга, Н. К. Высоцкого, Л. Дюпарка, А. П. Коржинского, А. Н. Заварицкого, А. Г. Бетехтина, О. Е. Звягинцева, А. А. Иванова, И. С. Рожкова и др. Большинство работ этих исследователей посвящено детальной характеристике уральских месторождений платиновых металлов. Работы О. Е. Звягинцева (1936, 1946) представляли собой первое обобщение по геохимии платины и палладия. Вопросы минералогии и геохимии элементов платиновой группы в норильских рудах освещены в работах И. Н. Масленицкого и Г. Б. Роговера. Большую роль в изучении химии, металлургии и сырьевой базы платиновых металлов сыграли исследования, проводимые под руководством Л. А. Чугаева, Н. С. Курнакова, И. И. Черняева и О. Е. Звягинцева, И. Н. Плаксина, А. Г. Бетехтина, И. С. Рожкова.

Новый подъем платиновой отрасли промышленности сказался и на масштабах геологических исследований. В работе А. Д. Генкина (1968) и в сводке Райта и Флейшера (Wright, Fleischer, 1965) отмечено, что многие вопросы минералогии и особенно геохимии этой группы элементов еще не ясны и требуют специального изучения. За последние несколько лет проведены широкие исследования по этой проблеме. В СССР этими исследованиями занимаются сотрудники ИГЕМ АН СССР —

А. Д. Генкин, Г. В. Басова, Л. Н. Вяльсов, В. В. Дистлер, Н. Н. Журавлев, Т. Л. Евстигнеева, В. А. Коваленкер, И. П. Лапутина, Н. В. Тронева, А. А. Филимонова, В. Г. Хитров; ЦНИГРИ МГ СССР — М. Н. Годлевский, Л. В. Разин, В. П. Хвостова, Г. А. Хоменко и др.; ВИМС МГ СССР — М. Ф. Смирнов, В. П. Быков, Л. С. Дубакина, А. С. Авдонин, К. В. Юркина; ИОНХ — Л. А. Черняев; МГУ — С. С. Боришанская; НИИГА — Д. А. Додин, И. Н. Горяинов, В. И. Ушаков, Р. С. Рубинович, А. И. Архипова, И. А. Наторхин, В. А. Шатков и др.; ГЕОХИ АН СССР — А. П. Виноградов, А. К. Лаврухина и др.; Института ядерной физики АН УзбССР — А. Г. Ганиев и др.; ГИПРОникель — Н. Н. Шишкин, Г. А. Митенков, В. А. Михайлова и др.; Норильского горно-обогатительного комбината им. Завенягина и Норильской комплексной геологоразведочной экспедиции — Е. Н. Суханова, Э. Н. Кулагов, В. Л. Гинзбург, А. А. Калмыков и др.; УФАН — В. Г. Фоминых, Ю. А. Волченко и др.; Уральского геологического управления — В. А. Решетько, А. А. Ефимов и др.; ИГН АН КазССР — С. К. Калинин, С. Л. Терехович, К. Е. Егизбаева, Э. Е. Файн; ИГН АН УзбССР — С. Т. Бадалов, Т. С. Тимофеева; ИГН АН АрмССР — И. Г. Магакян; А. С. Фарамазян и др.; Московского института электроники — В. В. Ершов, Г. Б. Попова, С. Х. Гитис; ВГФ МГ СССР — Л. И. Афанасьева; ИГН АН УССР — И. К. Латыш и др.

По элементам группы платины в месторождениях за рубежом известны публикации следующих исследователей: Levi, Picot (1961); Stumpfl (1961); Hey (1963); Wright, Fleischer (1965); Stumpfl, Clark (1965); Kingston (1966); Cabri, Traill (1966); Rucklidge (1969); Mertie (1969); Leonard, Desborough (1969); Keays Reid, Crocket, James (1970); Snetsinger (1971); Desborough, Finney, Leonard (1973); Cabri (1972).

В 1962 г. К. А. Власов предложил включить платиновые металлы в число элементов, изучаемых ИМГРЭ. Он считал, что необходимо дать геохимическое обоснование перспектив развития их сырьевой базы. Платиновые металлы подходят под геохимические критерии редкости — по содержанию в земной коре ( $<0,001\%$ ) и по преимущественному стремлению к рассеянию в природных процессах (Щербина, 1970). В технологическом отношении они являются одними из слабо освоенных, а использование их в промышленности характеризуется интенсивно возрастающим уровнем, что также характерно для редких элементов (Власов, 1961; Тананаев, 1971; Савицкий, 1972). Спрос на платиновые металлы, как и другие редкие элементы, неоднократно неожиданно резко возрастал.

Тематика по минералогии и геохимии элементов группы платины поставлена в ИМГРЭ с 1962 г. Автором было проведено обобщение имевшихся литературных материалов и к 1964 г.

намечены основные вопросы, требующие изучения. Главные из них следующие.

1. Изучение распространенности платиновых металлов в главных типах месторождений и изверженных пород СССР с целью выявления условий, благоприятных для их концентрации.

2. Выявление форм нахождения платиновых металлов и закономерностей распределения их минералов в главных типах месторождений для выяснения качества руд.

3. Уточнение состава и свойств минералов платиновых металлов с целью определения платиновых минералов, диагностика которых весьма затруднительна.

4. Выявление геохимических сочетаний платиновых металлов между собой и с другими элементами в различных минералах, рудах и породах, для выяснения возможности обнаружения новых типов их природных концентраций.

Все эти вопросы рассмотрены в предлагаемой работе. Материалы, полученные до 1967 г., суммированы в книгах «Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины» (Юшко-Захарова, Иванов, Разина, Черняев, 1970) и «Диагностические свойства рудных минералов» (Юшко, Юшко-Захарова, Лебедева, Максимюк, 1969) и в настоящей работе приводятся в предельно сокращенном и обобщенном виде. Это касается физико-химических констант элементов платиновой группы, методов анализа, характеристики минералов и данных по распределению элементов в различных типах изверженных и осадочных пород, полученных автором и другими исследователями.

Минералого-геохимические исследования проведены на большом геологическом материале, собранном автором в различных районах: на медно-никелево-платиноносных месторождениях Мончегорского, Печенгского, Норильского и Талнахского районов, на массивах Уральской платиноносной полосы, на медно-свинцово-цинковых и свинцово-цинковых месторождениях Рудного Алтая, Южного Казахстана, Кольского полуострова. Кроме того были изучены многочисленные образцы и пробы, любезно предоставленные автору Л. Ф. Борисенко, Л. С. Бородиным, М. С. Воробьевой, Б. Ф. Зленко, В. В. Ивановым, С. М. Кравченко, Б. Л. Золотаревым, С. Ф. Соболевым, В. В. Ляховичем, А. В. Лапиным, Н. А. Солодовым, Э. А. Кулаговым, В. Н. Гусельниковым, М. П. Илупиным, Е. М. Крестинным, Е. Е. Захаровым, Е. Н. Кумпан, Д. П. Григорьевым, Е. П. Степановым, Т. А. Рубцовой, К. К. Ранкамой, А. А. Сецким, Е. Д. Осокиным, Е. Н. Сухановой, В. С. Нестеровским, В. Г. Фоминых, Ю. А. Волченко.

В полевых и камеральных исследованиях, кроме автора, в разное время принимали участие З. Н. Бурова, М. С. Воробьева, Л. С. Дубакина, В. В. Иванов, К. Г. Исаева, Н. З. Курба-

нова, С. И. Лебедева, И. Е. Максимюк, А. Ю. Малевский, П. И. Кузьменко, И. С. Разина. Основное количество анализов на металлы платиновой группы выполнено И. С. Разиной, а измерений твердости минералов — С. И. Лебедевой.

Статистическая обработка материала, при большом количестве информации, производилась на ЭВМ Наир-II в Отделе математических методов ИМГРЭ под руководством В. М. Бондаренко и П. Г. Челокяна. Часть подсчетов выполнена М. С. Воробьевой, Ю. А. Тарховым, В. М. Мелентьевым и Г. Г. Горчаковой. Синтез многочисленных искусственных платиносодержащих минеральных фаз заранее заданного состава был выполнен в ИМГРЭ А. Ю. Малевским и П. И. Кузьменко. Всем перечисленным товарищам, которые способствовали настоящему исследованию, автор глубоко признателен.

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Физико-химические особенности.** Распространенность в природе, характер поведения в геологических процессах и другие минералого-геохимические особенности элементов тесно связаны со строением атомов и могут быть объяснены, а в ряде случаев и предсказаны периодической системой Д. И. Менделеева. Сопоставим имеющиеся сведения о физико-химических особенностях атомов и попытаемся наметить основные пути геохимической миграции и условия, благоприятные для концентрации элементов платиновой группы.

Все металлы платиновой группы: рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt) в периодической системе элементов находятся в VIII группе, образуя две триады палладия (5 период) и платины (6 период). Ближайшее окружение платиновых металлов составляют железо, кобальт, никель, а также медь, серебро и золото (которые Д. И. Менделеев условно относил к VIII группе), сопутствующие в геологических процессах.

Основные физические константы металлов платиновой группы приведены в табл. 1.

Распространенность химических элементов в природе связывают с их ядерным строением. Элементы триады палладия от элементов триады платины резко отличаются по количеству протонов и нейтронов в ядре и энергиям их связей. Значительно большие энергии связи нуклонов в ядрах элементов триады палладия указывают на возможность их более широкого распространения на нашей планете по сравнению с элементами триады платины. В пределах триад элементы связаны изобарическими связями, что определяет наибольшее геохимическое сходство палладия с родием и рутением, а платины — с иридием и осмием.

Все элементы платиновой группы имеют весьма близкие величины атомных радиусов, атомных объемов и плотностей (рис. 1), что определяет их общее геохимическое сходство. Из

других элементов по величине атомных объемов к платиновым металлам наиболее близки широко распространенные железо и медь, а также теллур, рений, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, молибден, вольфрам, золото и серебро. На кривой атомных объемов (см. рис. 1) все элементы платиновой группы занимают сходное положение, располагаясь в минимумах, что характерно для элементов с четко выраженными сидерофильными свойствами. Вместе с тем палладий и платина

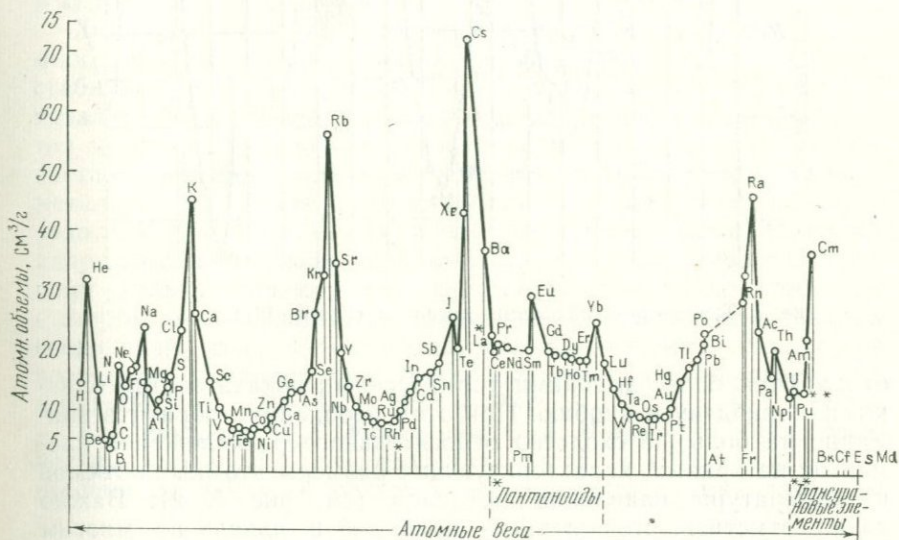


Рис. 1. Положение элементов на кривой атомных объемов

тяготеют к восходящим ветвям кривых, что указывает на халькофильные тенденции этих элементов.

Не менее существенное влияние на особенности геохимической миграции платиновых металлов оказывает их сродство к кислороду, что характеризуется следующими величинами теплоты образования окислов платиновых металлов и некоторых других элементов (ккал/моль): FeO 63,2; OsO<sub>2</sub> 62,0; NiO 58,0; CoO 57,0; RuO<sub>2</sub> 52,6; IrO<sub>2</sub> 44,0; Cu<sub>2</sub>O 39,8; PtO<sub>2</sub> 32,0; RhO 23,9; PdO 21,0. В этом отношении наиболее близки к платине палладий и родий. Величина теплоты образования платиновых металлов ниже, чем у железа — главного сходного с ними элемента магматических процессов. В связи с этим при магматической ликвации все они должны концентрироваться в сульфидном расплаве. Однако наименее всего это выражено у осмия, теплота образования окисла которого почти равна теплоте образования FeO, а также у рутения и в какой-то мере у иридия.

По весьма важным для понимания геохимии элементов термическим свойствам также наиболее близки между собой

платина, палладий и родий. В этом отношении они сходны с железом, кобальтом, никелем, титаном, ванадием, хромом и другими элементами (рис. 2, табл. 1). Рутений, осмий и иридий



Рис. 2. Температура плавления металлов (Кребс, 1971)

отличаются более высокими термическими показателями, близкими молибдену и ниобию. При этом необходимо обратить внимание на большое сходство относительного расположения элементов на кривых, характеризующих размеры атомных объемов и температуры плавления металлов (см. рис. 1, 2). Важно также отметить, что платина, палладий и никель по многим

#### Физические и химические постоянные

Элемент	Атомный вес (массовое число)	Атомный номер	Атомный объем, см <sup>3</sup> г-атом	Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20° С)	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Размеры атомов,			
							атомный радиус, Å (Лебедев, 1957)	металлический радиус (Лебедев, 1957)	ионный радиус, Å	
									Л. Аренс (1952 г.)	Г. В. Боккий (1954 г.)
Ru	101,1	44	8,4	12,2	2400	3900	1,24	1,32	0,67 (IV)	0,62 (IV)
Rh	102,91	45	8,3	12,4	1960	3900	1,25	1,34	0,68 (III)	0,65 (IV) 0,75 (III)
Pd	106,4	46	8,8	12,0	1552	3200	1,28	1,37	0,65 (IV)	0,64 (IV) 0,80 (II)
Os	190,20	76	8,5	22,4	2700	4600	1,26	1,33	0,69 (IV)	0,65 (IV)
Ir	192,2	77	8,6	22,4	2443	—	1,26	1,35	0,68 (IV)	0,65 (IV)
Pt	195,09	78	9,1	21,45	1769	3800	1,29	1,38	0,80 (II)	0,64 (IV)

свойствам наиболее близки металлам I группы — золоту, серебру и меди. В общем по величинам масс и плотностям атомов элементы группы платины подразделяются на тяжелые (Pt, Ir, Os) и легкие (Pd, Rh, Ru), а по размерам атомов и термическим характеристикам выделяются две группы: 1) палладий и платина, к которым примыкает родий, и 2) осмий, иридий, рутений. Это, по-видимому, и обуславливает наличие двух главных геохимических ассоциаций: 1) Pt — Os — Ir — Ru — Cr — Ti и 2) Pd — Pt — Rh — Ru — Cu — Ni — Co — Au — Ag.

Характер миграции элементов в природе, как известно, во многом зависит от возможных форм их переноса, а также от стабильности их различных комплексных соединений. Как показал В. В. Щербина (1962), в периодической системе элементов четко разграничиваются области преобладающей устойчивости фторидных и хлоридных комплексов. Для всех платиновых металлов (как и для железа, кобальта, никеля, меди, серебра, золота и некоторых других) наиболее устойчивыми являются хлоридные комплексы, а также комплексы с серой и другими халькогенидами, что характерно для всех элементов с *d*-орбитами, близкими к заполнению. Из теории комплексных соединений известно — стабильность ковалентных комплексов возрастает у элементов с более заполненными *d*-уровнями в ряду  $Ru^{4+} — Os^{4+} — Ir^{4+} — Pt^{4+} — Pd^{2+}$ .

Как показали В. Г. Моисеенко, С. А. Щека и др. («Геохимические особенности распределения золота...», 1971), платина по степени летучести относится к весьма малолетучим элементам

Таблица 1

металлов платиновой группы

ионов		Электроотрицательность		Потенциалы ионизации, эВ						
ионно-атомный радиус Вабер, Кромер		Файф, эВ	Поваренных, ккал г·атом	Электроны						
атомы	ионы			I	II	III	IV	V	VI	VII
1,410	0,598(III)	2,05	270 (IV) 235 (III)	7,36	16,60	30,3	(47)	(63)	(81)	(100)
1,364	0,570(III)	2,01	280 (IV) 210 (II)	7,46	15,92	32,8	(46)	(67)	(85)	(105)
1,567	0,553 (II)	2,0	280 (IV) 230 (II)	8,33	19,42	(33)	(49)	(66)	(90)	(111)
1,266	0,655 (IV)	2,1	220 (IV)	8,7	17	(25)	(40)	(54)	(68)	89
1,277	0,649 (IV)	2,1	270 (VI) 230 (III)	9,2	17	(27)	(39)	57	72	(88)
1,221	0,628 (IV)	2,1	240 (IV) 200 (II)	8,96	18,5	(29)	(41)	55	75	(92)

(как и титан, углерод, молибден и вольфрам). Она менее летуча, чем золото, поэтому диффузионные геохимические процессы для нее вряд ли могут считаться определяющими.

Все металлы платиновой группы обладают большим сходством в электронном строении и энергетических параметрах атомов, это во многом определяет общность их геохимического поведения в природных процессах. Все они имеют незаполненный дстраивающийся предпоследний ( $n - 1$ )  $d$ -уровень и относятся к так называемым переходным металлам. Палладий, отличающийся полностью заполненным  $d$ -уровнем, в ионизированном состоянии (как и медь) приобретает все свойства, характерные для переходных металлов: переменную валентность, связанную с участием в химических реакциях не только  $s$ , но и  $d$ -электронов, комплексный характер многих соединений, максимальную термическую устойчивость этих металлов, их ферромагнитные и другие специфические свойства.

Для всех платиновых металлов характерно наличие свободного электронного  $f$ -уровня, что сближает их с золотом и серебром и отличает от прочих переходных металлов. Для всех платиновых металлов высоки значения потенциалов ионизации (см. табл. 1), с чем связана их способность легко восстанавливаться до металлов и инертность к большинству реагентов. Вместе с тем реакционная способность платиновых металлов неодинакова, она увеличивается к крайним членам триад; наименее реакционноспособны родий и иридий.

Строением электронных оболочек обусловлено и значительное отличие платиновых металлов от никеля, кобальта и железа, которые легко образуют простые ионы, значительно более активны в химическом отношении и т. д. Сказанное является следствием проявления эффекта лантанидного сжатия, в связи с чем переходный элемент 5 периода имеет гораздо больше общего с расположенным под ним элементом 6 периода, чем 4 периода. Необходимо отметить, что сходство расположенных друг под другом элементов 5 и 6 периодов будет наибольшим у элементов, расположенных ближе к иттрию и лантану. В связи с этим сходство в паре Ru — Os более значительно, чем в паре Rh — Ir, а последних — больше чем в паре Pd — Pt. С эффектом лантанидного сжатия связано и диагональное сходство элементов. Оно весьма четко проявляется у молибдена и рения, и не исключено, что возможно и для платиновых металлов. Если это так, то палладий может проявлять больше сходства с золотом, родий с платиной, а рутений с иридием. Во всяком случае, элементы этих пар имеют наиболее близкие электронные структуры, более близкие, чем у пар платиновых металлов по вертикали и особенно по горизонтали.

У рутения, как и у иридия, на  $d$ -уровне имеется по три неспаренных электрона, а на  $s$ -уровне соответственно один и два спаренных. У осмия на  $s$ -уровне (как и у иридия) два спарен-

ных электрона, в этом отношении они аналогичны железу. У родия на  $d$ -уровне только два неспаренных электрона, он аналогичен кобальту, взятому в ионизированном состоянии. Таким же образом платина, имеющая два неспаренных электрона, по количеству спаренных электронов (4 пары в 5  $d$ ) аналогична ионизированному никелю. В соответствии с этим и величинами потенциалов ионизации (см. табл. 1) относительно устойчивое валентное состояние следующее: у соединений рутения 2; 3 и 4; у осмия 2; 4 и 6; у родия и иридия 3 и 4; у платины 2 и 4; у палладия 2 и 4. Действительно, у рутения наибольшая разница потенциалов наблюдается между 5 и 4 электронами (16,00 эВ), у родия между 4 и 3 (14,2 эВ), а у палладия между 3 и 2 электронами (13,58 эВ). Вместе с тем известно, что потенциалы ионизации 3; 4 и т. д.  $d$ -электронов у более тяжелых элементов ниже, чем у легких (Сиенко, Плейн, Хестер, 1968). Поэтому в отличие от железа, кобальта и меди платиновые металлы могут иметь степень окисления 6, а осмий и иридий даже 8; низшие степени окисления платиновых металлов нередко являются менее устойчивыми, чем более высокие.

В природных процессах платиновые металлы легко восстанавливаются до электронейтрального металлического состояния, и в этом отношении проявляют больше сходства, чем различия. В связи с этим величины ионных потенциалов, столь важные для понимания геохимии других элементов, для элементов группы платины не являются определяющими.

Наряду с металлическим состоянием и склонностью к образованию сплавов у платиновых элементов достаточно четко проявлена тенденция к образованию направленных ковалентных связей, что связано с относительно высокими значениями сродства к постороннему электрону и в то же время относительно прочной связью  $d$ -валентных электронов с атомом.

Близкое положение платиновых металлов в периодической системе Менделеева и сходное электронное строение определяет их взаимодействие в твердых фазах (Агеев, 1952).

Необходимо отметить, что химические особенности соединений платиновых и других тяжелых переходных  $d$ -металлов весьма своеобразны и значительно отличаются от более легких (Sc — Zn). Так, они образуют соединения в высших состояниях окисления, проявляют большую способность к образованию полимеров, большую склонность к спариванию электронов и комплексообразованию (Сиенко и др., 1968).

**Методы исследований.** Материалы для минералого-геохимических исследований отбирались на наиболее типичных объектах по геологическим разрезам с таким расчетом, чтобы охарактеризовать все известные типы руд и по возможности главные участки месторождений.

Данные отбора проб и образцов наносились на погоризонтные планы выработок, а в случае опробования скважин — на

геологические разрезы. При взятии образцов для минералого-геохимических исследований из рудных участков мы во всех доступных случаях старались отобрать на анализ соответствующие навески из дубликатов проб, оставшихся от рудного опробования на основные компоненты. Это давало возможность сопоставлять данные по интересующим нас элементам с имеющимися анализами на основные компоненты и делало их более представительными. Все пробы, подвергнутые анализу, изучались микроскопически для уточнения типа пород и руд и выяснения формы нахождения различных компонентов.

Выполнение намеченной программы минералого-геохимических исследований первоначально осложнялось тем, что у автора не было возможности определения низких содержаний платиновых металлов из небольших навесок пород и руд, а также отсутствием в ИМГРЭ аппаратуры для изучения состава и свойств мельчайших включений их минералов. В связи с этим много времени было уделено разработке таких методик.

**Аналитические методы.** Подавляющая часть определений платины, палладия и родия выполнялась спектрохимическим и хроматографическим методами в ИМГРЭ И. С. Разиной при участии М. Е. Викторовой и Н. З. Курбановой. Наиболее широко использовался спектрохимический метод определения низких содержаний платины, палладия, родия и золота. Этот метод разработан Р. С. Рубиновичем (1963). Чувствительность метода 0,02—0,01 г/т. Средняя квадратичная ошибка определения составляет  $\pm 15$ —20%.

Хроматографический распределительный метод определения применялся в случаях более высоких содержаний платиновых металлов из малых навесок главным образом при изучении мономинеральных фракций. Этот метод разработан И. С. Разиной и М. Е. Викторовой (1969). Он основан на разделении хлор-комплексов и хлоридно-нитратных комплексов платиновых металлов в смеси амилового и этилового спиртов с соляной, серной и фтористоводородной кислотами на хроматографической бумаге. Групповыми реагентами на платиновые металлы являлись двуххлористое олово, паранитрозолиметиланин и тиомочевина. При работе со спектрофотометром СФ-4а в ультрафиолетовой области спектра чувствительность определения платины, палладия, родия и золота составляет 3—5·10<sup>-5</sup>%, а для осмия и рутения 1—2·10<sup>-5</sup>%. Ошибка определения платины, родия, золота, осмия и рутения в зоне не превышает  $\pm 15$ %, а для палладия составляет  $\pm 6$ %. Иридий после хроматографического разделения определялся нейтронно-активационным методом в радиоактивационной лаборатории ИМГРЭ Л. Н. Кузнецовой.

Для определения остальных элементов-спутников платинового оруденения использовались наиболее высокочувствительные из экспрессных методов. Кобальт, серебро, селен, теллур,

висмут, сурьма и рений определялись химическими методами, а свинец, цинк, олово, галлий, германий, таллий, скандий, титан, ванадий, хром, стронций, барий и др. — спектрографическими методами повышенной чувствительности, разработанными в лабораториях ИМГРЭ (зав. лабораторией Л. Г. Логина и зав. лабораторией А. А. Гусельников).

Большая помощь в апробации методик и в производстве контрольных анализов была оказана нам чл.-корр. АН КазССР, проф. С. К. Калинин (ИГН им. Сатпаева АН КазССР) и Р. С. Рубиновичем (НИИГА МГ СССР). Часть использованных в работе анализов на платиновые металлы и золото была выполнена в центральной химической лаборатории Норильского ордена Ленина горно-металлургического комбината пробирно-спектральным методом из навесок 100 г.

**Минералогические методы.** Минералогическим исследованиям также предшествовали методические работы. До 1964 г. проводились единичные определения состава минеральных микровключений на рентгеновских микроанализаторах. Позднее микрозондовые исследования состава микровключений платиновых минералов носили систематический характер и проводились автором в 1965—1968 гг. совместно с Л. А. Черняевым в ИОНХ АН СССР, а в 1969—1971 гг. с В. П. Быковым, А. С. Авдониным, Л. С. Дубакиной и К. В. Юркиной в лаборатории ВИМС.

Все приводимые далее результаты были получены при работе на японских установках модели JXA-3A по методике, разработанной вначале автором совместно с Л. А. Черняевым (Черняев, Юшко-Захарова, 1968), а в дальнейшем совместно с В. П. Быковым, Л. С. Дубакиной и др. Минимальный достоверно анализируемый участок равен  $10 \text{ мкм}^2$ , глубина проникновения электронов в образец  $0,1\text{--}0,5 \text{ мкм}$ . Относительная чувствительность прибора составляет  $0,1\text{--}1\%$ . При изучении микровключений минералов платиновой группы применялись качественный и количественный анализы. Качественным анализом устанавливалось присутствие в исследуемом объекте того или иного элемента. Методические особенности применительно к платиновым металлам рассмотрены ранее (Геохимия, минералогия. . . , 1970). Количественный состав определялся методом «гипотетического состава». Поправки вводились на атомный номер и на поглощение. Расчетам этих поправок посвящены многие работы (Castaing, 1961; Биркс, 1966 и др.). Нами поправки рассчитывались по методу В. И. Рыдника и И. Б. Боровского (1967). В качестве эталонов использовались чистые металлы, либо сплавы соответствующего состава.

При выполнении количественного анализа для каждого химического элемента проводилось по пять измерений интенсивности его характеристического рентгеновского излучения (по возможности в разных участках микровключения), по три

измерения интенсивности эталона излучаемого элемента и, кроме того, по два измерения интенсивности фона на эталоне и на образце.

Точность количественного микрорентгеноспектрального анализа зависит от степени полировки образцов и эталонов (выступы микрорельефа могут по-разному экранировать рентгеновское излучение); состава образцов и эталонов; порядкового номера и атомного веса определяемого химического элемента; условий эксперимента. Ошибка количественного микрорентгеноспектрального анализа после введения всех поправок может колебаться от  $\pm 1$  до  $\pm 10\%$  определяемой величины. В данной работе ошибка количественного анализа составляла в среднем  $\pm 3\%$  от истинной концентрации.

В табл. 2 приводятся величины длин волн наиболее интенсивных характеристических рентгеновских излучений платиноидов и соответствующие им по закону Вульфа—Брэгга ( $n\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$ ) углы на различных анализирующих кристаллах.

Таблица 2

Длины волн и брэгговские углы для характеристических рентгеновских излучений платиноидов

Элемент	Излучение	Длина волны излучения, КХЕ	Брэгговские углы ( $2\theta$ ) на различных анализирующих кристаллах		
			Фтористый литий	Кварц	Слюда
Рутений	$L_{\alpha_1}^1$	4,83575			28° 06'
	$L_{\beta_1}^1$	4,61110			26° 46'
Родий	$L_{\alpha_1}^1$	4,5880			26° 38'
	$L_{\beta_1}^1$	4,36510			25° 18'
Палладий	$L_{\alpha_1}^1$	4,35880			25° 16'
	$L_{\beta_1}^1$	4,13760		76° 22'	
	$L_{\beta_2}^1$	3,9008		71° 18'	
	$L_{\gamma_1}^1$	3,7169		67° 28'	
Осмий	$L_{\alpha_1}^1$	1,38859	40° 24'	23° 56'	
	$L_{\beta_1}^1$	1,9490	34° 36'		
	$M_{\alpha_1}^1$	6,477			37° 56'
Иридий	$L_{\alpha_1}^1$	1,34847	39° 12'	23° 14'	
	$M_{\alpha_1}^1$	6,249			36° 34'
Платина	$L_{\alpha_1}^1$	1,31033	38° 02'	22° 34'	
	$M_{\alpha_1}^1$	6,043			35° 20'

По этим излучениям проводилось количественное определение платиноидов.

В приборе ЖХА-ЗА имеется также электронный сканирующий аппарат, позволяющий наблюдать одновременно четыре изображения поверхности образца, каждое из которых может быть сфотографировано: в лучах поглощенных электронов; в лучах отраженных электронов и два изображения — в рентгеновских лучах. Полученное изображение позволяет судить о распределении химического элемента по поверхности образца.

Измерения проводились нами при ускоряющем напряжении в 20 и 30 кВ, токе нагрузки 80—100 мкА, токе через образец 0,2—0,4 мкА, диаметре электронного пучка 2 мкм. В качестве эталонов использовались полированные химически чистые элементы.

Для проверки достоверности результатов, получаемых на приборе ЖХА-ЗА, параллельно микрорентгеноспектральному неоднократно проводился химический анализ тех же образцов. Во всех случаях наблюдалось совпадение данных, полученных тем и другим методами.

**Определение отражения, твердости и других физических характеристик минералов.** Отражение платиновых и других минералов определялось на приборах ФМЭ-1, ПООС-1, ПИОН. Первые определения показателей отражения (1963—1966 гг.) были выполнены на установке ФМЭ-1, не позволяющей исследовать микровключения размером  $< 0,02$  мм и дающей не очень стабильные результаты измерений. Установка ПООС-1 (разработана во ВСЕГЕИ в 1966 г.) позволяет измерять зерна размером 0,002 мм и более стабильно и удобно в работе. В 1972 г. в ИМГРЭ Л. В. Вяльсовым была смонтирована более совершенная полуавтоматическая установка ПИОН, позволяющая производить исследование показателей отражения в видимой части спектра с длиной волн от 440 до 700 нм для самых мелких микровключений, с ошибкой при стабильном режиме работы, не превышающей 2%.

Обработка полученных экспериментальных значений отражения проводилась обычными методами путем графического построения кривых дисперсии отражения. После разработки в ИГЕМ АН СССР Л. Н. Вяльсовым (1973) приемов получения дополнительных констант отражения, эти данные также были использованы. Все изученные минералы платиновых металлов охарактеризованы следующими оптическими показателями:  $R_{580}$  — отражение минерала в желтом освещении микроскопа:  $\Delta R = R_{680} - R_{480}$ ;  $\Delta R_{\lambda} = \Delta R' + \Delta R''$ , где:  $\Delta R' = R_{580} - R_{480}$ ;  $\Delta R'' = R_{680} - R_{580}$  — эти величины характеризуют цветовой оттенок минерала и могут иметь положительное и отрицательное значение. При  $\Delta R_{\lambda} < 1$  минералы имеют зеленоватый, голубоватый или фиолетовый оттенки, а при  $\Delta R_{\lambda} > 9-10$  — розовый оттенок.

Необходимо отметить, что большая помощь при изучении оптических констант минералов была оказана нам Л. В. Вяльсовым (ИГЕМ), А. Д. Ракчевым (МГУ), Л. А. Логинновой и И. Е. Максимюк (ИМГРЭ).

Твердость минералов определялась методом микровдав­ления на установке ПМТ-3 в основном С. И. Лебедевой (1963) по разработанной ею методике. Чрезвычайно мелкий размер минеральных включений не позволил получить все параметры, характеризующие твердость. Несмотря на это для большинства минералов платиновых металлов получены оценки средних значений твердости  $H_{\text{ср}}$  (кгс/мм<sup>2</sup>), величины разброса крайних значений  $H$  для одного зерна, коэффициент анизотропии для одного зерна  $K_1 = \frac{H_{\text{max}}}{H_{\text{min}}}$  и коэффициент  $K_H$ , характеризующий степень различия  $H_{\text{ср}}$  различных зерен минерала.

**Пиросинтез искусственных минеральных фаз.** Приготовление искусственных сплавов заранее заданного состава было проведено А. Ю. Малевским и П. И. Кузьменко (ИМГРЭ). Материалом для синтеза служили металлические платина, палладий, олово, медь, свинец, висмут, теллур и рутений, количество примесей в которых не превышало 0,2—0,05%. В единичных случаях использовалась платина с примесью до 3% родия. Сплавление проводилось в эвакуированных кварцевых ампулах объемом 0,5—1,5 см<sup>3</sup> при температуре 1200—1400°С. Сплавы отжигались при 700, 400 или 200°С в течение 20—100 ч (в зависимости от температуры) и закаливались в воде или быстро охлаждались после извлечения из печи на воздухе. Поскольку сплавы готовили из смеси металлов в количестве 0,1 г (реже 0,5 г), при взятии навесок отдельных компонентов могла быть допущена существенная ошибка. Поэтому составы всех фаз не только гетерогенных, но и гомогенных сплавов определяли на микроанализаторе.

Рентгенографические исследования выполнены в лаборатории кристаллохимии ИМГРЭ (зав. лабораторией Ю. А. Пятенко) методом порошка. Съемка проводилась в камере РКД-57 на медном и железном излучении.

Статистическая обработка геохимической информации для больших выборок проводилась в отделе математических методов ИМГРЭ. Для разграничения геохимических данных, их сопоставления, корреляции и получения наиболее вероятных оценок использовались статистические методы.

# МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ И ИХ ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ

## 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Начало изучения минералогии платиновых элементов относится к прошлому столетию. Одно из первых исследований химического состава и физических свойств природной платины произвел И. Мухин (1843 г.). П. В. Ефремов (1880 г.) впервые установил кристаллографические формы платины. В 1895 г. А. А. Иностранцев изучил морфологию самородной платины в первом открытом тогда у нас коренном месторождении платины. Большая работа в области минералогии и классификации платины была проведена В. И. Вернадским (1908—1916 гг.). Капитальные труды, касающиеся и вопросов минералогии уральских месторождений, выполнены Н. К. Высоцким (1923—1933 гг.) и Л. Дюпарком. Детальное изучение минералов платины на Урале производилось А. Н. Заварицким (1928) и А. Г. Бетехтиным (1935). Последним впервые изучены минералогически коренные платиновые руды и дана наиболее подробная сводка по минералогии платины. О. Е. Звягинцевым (1936) исследовались минералы ряда  $\text{Ir} - \text{Os}$  и т. д.

В результате столетнего (1850—1950 гг.) периода изучения минералогии платиновых металлов были установлены разновидности самородной платины, многих осмиево-иридиевых фаз, а также некоторые сульфиды, антимониды и арсениды (куперит, брэггит, лаурит, стибиопалладинит, сперрилит). Обобщение материалов по минералогии платиновых металлов позволило А. Г. Бетехтину (1935) сделать вывод о том, что крайние пары триад платиновых металлов  $\text{Ru} - \text{Os}$  и  $\text{Pd} - \text{Pt}$  не встречаются совместно в одних и тех же минералах, тогда как  $\text{Rh}$  и  $\text{Ir}$  встречаются как с первыми, так и со вторыми. Количество сульфидов, антимонидов, арсенидов и других сложных соединений платиновых металлов в природе невелико, и главная их масса находится в самородном состоянии.

Работы последних лет с применением специальных методов показали, что эти выводы, вошедшие во все учебные пособия, требуют значительного уточнения. В результате исследований И. Б. Боровского и др. (1959), А. Д. Генкина и др. (1959—1972 гг.), Леви и Пико (Levy, Picot, 1961), Штумпфля (Stumpf, 1961; Stumpf, Clark, 1965), Хея (Hey, 1963), Кингстона (Kingston, 1966), Л. В. Разина и др. (1966—1972 гг.), Кабри и Трайла (Cabri, Traill, 1966), Кабри (Cabri, 1972), Раклиджа (Rucklidge, 1969), Снетсингера (Snetsinger, 1971), Десбора, Финнея и Леонарда (Desborough, Finney, Leonard, 1973) и др., а также автора (1964—1973 гг.) было показано, что количество сульфидов, антимонидов, арсенидов, висмутидов и других сложных соединений платиновых металлов весьма велико, а платина и палладий образуют большое число совместных природных составов, количество которых все увеличивается.

Наиболее подробная сводка данных по минералогии, полученных до 1960 г., приведена в справочнике «Минералы» (1960). Более поздние данные опубликованы в работах А. Д. Генкина (1968), автора (Диагностические свойства..., 1969; Геохимия, минералогия..., 1970) и Кабри (Cabri, 1972).

Сведения о известных минералах и минеральных разновидностях платиновых металлов приведены в табл. 3. В ней помещены только те минералы, наличие которых подтверждено химическим составом и которые имеют характеристику физических свойств.

Необходимо подчеркнуть, что единой систематики и номенклатуры отмеченных в литературе минералов платиновых металлов не существует. Мы выделяем два класса: 1) самородные платиновые металлы и их соединения с металлами I, II, IV и VIII групп периодической системы и 2) соединения платиновых металлов с неметаллами V и VI групп. В пределах классов в табл. 3 вначале идут минеральные разновидности богатые платиновыми металлами (структурная формула А), затем менее обогащенные ( $A_3B$ ,  $A_2B$  и т. д.).

Из данных табл. 3 видно, что минералогия платиновых металлов весьма разнообразна. За последние годы количество новых минералов платиновой группы значительно возросло, что далеко не всегда можно считать оправданным. При описании нового минерала исследователи часто имеют в наличии весьма ограниченное число его микровключений и соответственно производят небольшое количество точных определений состава и свойств.

Степень изменчивости отдельных минеральных фаз часто не может быть установлена. Это создает возможность не вполне обоснованного отнесения несколько отличающихся по свойствам и составу минеральных фаз к различным минеральным видам. Например, это показали А. Д. Генкин, Н. Н. Журавлев и Е. М. Смирнова (1963) для теллуридов висмутидов платино-

## Минералы и минеральные разновидности платиновых металлов

Структурная формула	Состав и название	Исследователь *
А	<p>Pd палладий самородный</p> <p>Ir иридий самородный</p> <p>Os осмий самородный</p> <p>(Os, Ir)** осмирид</p> <p>(Ir, Os) невьянскит</p> <p>(Os, Ir) сысертскит</p> <p>(Ir, Os, Pt) платинистый невьянскит</p> <p>(Pt, Fe) поликсен</p> <p>(Pt, Fe) ферроплатина</p>	<p>Wagner (1929)</p> <p>Звягинцев и др. (1935); Рамдор (1962); Разин (1966); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970)</p> <p>Levy, Picot (1961); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970)</p> <p>Звягинцев и др. (1932); Levy, Picot (1961)</p> <p>Звягинцев (1932); Levy, Picot (1961); Ней (1963); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970)</p> <p>То же</p> <p>Westland e. a. (1958); Фоминных, Юшко-Захарова (1974)</p> <p>Жемчужный (1920); Бетехтин (1935); Stumpf, Clark (1965); Разин (1966, 1970); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970)</p> <p>Михеев и др. (1961); Генкин, Басова (1965); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970); Разин (1970)</p>
А <sub>3В</sub>	<p>Pd<sub>3</sub>Pb; (Pd, Pt)<sub>3</sub> (Pb, Sn) — ряд звягинцевита</p> <p>(Pd, Pt, Cu)<sub>3</sub> (Sn, Cu) (тетр. фаза)</p> <p>(Pt, Pd)<sub>3</sub>Sn масленицковит</p>	<p>Cabri, Traill (1966); Генкин и др. (1966, 1968); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972; Систематика и свойства..., 1973)</p> <p>Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972; Систематика и свойства..., 1973)</p> <p>То же; Разин, Быков, (1971)</p>

\* Учтены в основном работы, в которых изучение химического состава проводилось для заведомо однофазных участков, с контролем гомогенности в шлифах.

\*\* Известные в литературе минералы — твердые растворы на основе осмия, иридия, платины и других элементов платиновой группы, для которых отсутствуют микронзондовые определения состава, — не приведены.

Структурная формула	Состав и название	Исследователь *
$A_2B$	$Pd_2Sn$	Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972)
$A_3B_2$	$Pd_3Sn_2$ станнопалладинит	Масляницкий (1948); Генкин (1968); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970)
$A_3B_2$	$Pd_3Pb_2$ плюмбопалладинит	Юшко-Захарова, Черняев (1967); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970); Генкин и др. (Плюмбопалладинит..., 1970)
$AB$	$Pd (Pb, Bi); Pd (Bi, Pb)$ полярит	Cabri, Traill (1966); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970); Юшко-Захарова, Черняев (1967); Генкин и др. (Полярит..., 1969)
	$PtSn$ нигглиит	Рамдор (1962); Юшко-Захарова, Черняев (1966); Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972); Cabri, Harris (1973)
$A_4X$	$(Pd, Ag)_4Te; (Pd, Ag)_3(Pd, Ag)(Te, Se)$	Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972)
$A_3X$	$Pd_3(As, Te)$	То же
	$(Pd, Pb)_3As$ арсенопалладинит	Генкин (1968)
$A_2X$	$Pd_3Sb$ стибнопалладинит	Adam (1927); Генкин (1968)
	$(Pd, Ni)_2As$	Юшко-Захарова, Черняев (1967)
	$Pd_2Bi?$	Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972)
$A_2X$	$(Pd, Cu)_5(Sb, As)_2$ мертиит	Desborough, Finney, Leonard (1973)
	$(Pd, Cu)_7Se_5$ остербошит	Johan e. a. (1970)
$AX$	$Pt, Sb$	Stumpfl (1961)
	$Pt(Sb, Bi)$	То же
	$Pd(Sb, Bi)$	"
	$Pd(Te, Bi)$ котульскит	Генкин, Журавлев и др. (1963); Генкин (1968); Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972)

Структурная формула	Состав и название	Исследователь *
AX	PdBi	Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972)
	Pd (Bi, Te, Pb)	То же
	(Pd, Pt)(Bi Te) типа котульскита	Юшко-Захарова и др. (Новые данные..., 1972)
	(Rh, Pt) AsS холлингвортит	Stumpfl, Clark (1965)
	(Rh, Pt, Ir, Ru) AsS рутениевый холлингвортит	Генкин (1968)
	RhAsS	Rucklidge (1969)
	(Ir, Pt, Ru, Rh) AsS ирарсит	Генкин и др. (Ирарсит..., 1966)
	(Pt, Rh, Ir, Pd) AsS	Stumpfl, Clark (1965); Генкин (1968)
	(Ir, Pt, Rh, Pd, Os) AsS	Rucklidge (1969)
	(Os, Ru, Ir, Pd, Pt, Rh) AsS осарсит	Snetsinger (1972)
(Pt, Pd, Ni) S брэггит	Bannister, Hey (1932); Генкин (1968)	
(Pd, Ni) S высокоцит	Генкин, Звягинцев (1962); Юшко-Захарова и др. (Новые данные..., 1972)	
PtS куперит	Генкин (1968); Юшко-Захарова и др. (Новые данные..., 1972)	
AX <sub>2</sub>	PtAs <sub>2</sub> сперрилит	Генкин (1968); Юшко-Захарова и др. (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972)
	(Pt, Rh, Ir) As <sub>2</sub> типа сперрилита	Stumpfl (1961)
	Pt(Ir, Os) <sub>2</sub> As <sub>4</sub>	То же
	PtBi <sub>2</sub> инсизвант	Cabri (1972); Cabri, Harris (1973)
	PdBi <sub>2</sub> фрудит	Hawley, Berry (1958); Cabri (1972); Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972)
	(Pb, Pt)(Bi, Te) <sub>2</sub> майченерит	Генкин, Журавлев и др. (1963); Черняев, Юшко-Захарова (1968)
	Pd (Bi, Te) <sub>2</sub> типа майченерита	Генкин и др. (О мончите..., 1972); Юшко-Захарова и др. (Новые данные..., 1972)
	PtSb <sub>2</sub> геверсит	Stumpfl (1961); Генкин (1968)

Структурная формула	Состав и название	Исследователь *
AX <sub>2</sub>	(Pd, Pt)(Bi, Te) <sub>2</sub> меренскит	Kingston (1966); Генкин (1968)
	(Pd, Ni)(Bi, Te) <sub>2</sub> никелевый меренскит	Rucklidge (1969)
	(Pt, Pb)(Te, Bi) <sub>2</sub> монцент	Генкин, Журавлев и др. (1963)
	Pt(Bi, Te) <sub>2</sub> типа монченита	Юшко-Захарова и др. (Новые данные... , 1972); Генкин и др. (О мончените... , 1972)
	(Ru, Ir, Os)S <sub>2</sub> лаурит OsS <sub>2</sub> эрлихманит	Leonard e. a. (1969) Snetsinger (1971)

вых металлов; Раклидж (Rucklidge, 1969) для сульфоарсенидов платины, автор (Изоморфизм платиновых металлов, 1970; Систематика... , 1973) для интерметаллических соединений палладия и платины со свинцом и оловом и для висмутидов палладия. В общем можно сказать, что характерен довольно широкий диапазон изменчивости состава и свойств почти каждого из минералов перечисленных минеральных групп платиновых металлов. По-видимому, названия новым минералам платиновых металлов можно давать только после того, как будет изучено значительное количество сходных минеральных включений и установлена степень изменчивости состава и свойств открытой минеральной фазы (Rucklidge, 1969; Систематика... , 1973).

Автор в своих исследованиях придерживался принципов, сформулированных Г. Б. Бокием (1964), в связи с чем для каждого вновь обнаруженного минерального вида стремился получить количественную характеристику как можно большего числа его микровключений и сравнивал природные фазы с искусственными.

В геохимии и минералогии при рассмотрении близких элементов гомологических рядов принято различать «селективные» и «комплексные» составы природных фаз. Особенно продуктивным такой подход оказался при изучении редкоземельных элементов (Семенов, 1958; Бородин, Минеев, 1965). С этой точки зрения интересно рассмотреть и минералы платиновых металлов.

Несмотря на значительное сходство физико-химических особенностей платиновых металлов, оно не всегда приводит к их ассоциации в платиновых минералах. Палладий и платина часто представлены селективными составами (табл. 4). Наибольшим разнообразием и количеством селективных минералов характеризуется палладий. Трудно сказать, что определяет эту

его особенность. Возможно, она связана с некоторым отличием величины атомного орбитального радиуса палладия от остальных платиновых металлов, а также с несколько специфическим его электронным строением. В большинстве случаев палладий в селективных минеральных фазах сочетается со свинцом, который совершенно не характерен для минералов всех остальных платиновых металлов, а также с оловом, никелем, сурьмой, висмутом, серебром, мышьяком, теллуром, селеном, серой в различных соотношениях (см. табл. 4).

Платина также образует селективные минеральные фазы, хотя количество их меньше, чем у палладия. Наиболее характерными спутниками платины в ее селективных минералах являются железо, мышьяк, нередко олово, сурьма, висмут, теллур.

Довольно часто встречаются палладиевые минералы, в которых присутствует платина. В платиновых минералах палладий также иногда присутствует. Значительная распространенность комплексных палладий-платиновых минеральных фаз обусловлена наибольшим сходством этих двух элементов по размерам атомов и термическим характеристикам, а также по взаимодействию с различными элементами. Платина и палладий образуют наибольшее количество собственных минеральных фаз, что, вероятно, объясняется следующим: общая реакционная способность элементов увеличивается к крайним членам триад.

Иридий, осмий, рутений и родий имеют на сегодняшний день по одному—два селективных минерала. Чаще они встречаются в различных сочетаниях в комплексных минералах (см. табл. 4). Среди них довольно широко распространены только комплексные минералы осмия и иридия, элементов с весьма значительным физико-химическим сходством. В лаурите иридий и осмий сочетаются с рутением. Иногда в редко встречающихся минералах типа холлингвортита, ирарсита и некоторых других (см. табл. 4) содержится наибольший набор платиновых металлов.

Из других элементов с платиновыми металлами в их природных минеральных фазах сочетаются следующие: Fe, Ni (VIII группа); S, Te, иногда Se (VI группа); As, Sb, Bi (V группа); Sn, Pb (IV группа); Hg (II группа) и Cu, Au, Ag (I группа). Таким образом, кроме переходных *d*-металлов, характеризующихся общей близостью к платиновым металлам, в минералах группы платины часто встречаются другие элементы (As, Sb, Bi, Sn, Pb и др.). Это прежде всего элементы VI, V и IV групп, значительно отличающиеся от платиновых металлов электронным строением, образующие *sp*-валентные связи, но имеющие близкие к ним размеры атомов и величины сродства к постороннему электрону.

Кристаллохимические особенности даже многих бинарных твердых фаз платиновых металлов не исследованы (Бокий, 1964; Кребс, 1971), особенно это относится к минералам

## Селективные и комплексные минералы и минераль

Pd	Pt
Pd Pd <sub>3</sub> Pb звягинцевит	(Pt, Fe) поликсен (Pt, Fe) ферроплатина
Pd <sub>3</sub> (Sn, Pb) звягинцевит Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> станнопалладинит	PtSn нигглиит PtS куперит
Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> плумбопалладинит Pd (Bi, Pb) полярит Pd (Pb, Bi) полярит (Pd, Pb) <sub>3</sub> As арсенопалладинит (Pd, Ni) <sub>2</sub> As Pd <sub>2</sub> Sn паоловит	PtAs <sub>2</sub> сперрилит Pt (Bi, Te) <sub>2</sub> типа мончеита  PtSb <sub>2</sub> геверсит PtBi <sub>2</sub> инсизваит
	(Pd, Ag) <sub>4</sub> Te Pd <sub>3</sub> Sb — стибиопалладинит Pd <sub>2</sub> Bi (Pd, Cu) <sub>7</sub> (Sb, As) <sub>2</sub> мертиит (Pd, Cu) <sub>7</sub> Se <sub>5</sub> остербашит PdBi; Pd (Bi, Te); Pd (Bi, Te, Pb) Pd (Te, Bi) котульскит (Pd, Ni) S высокоцит (Pd, Ni) (Bi, Te) никелевый меренскит  Pd, Bi <sub>2</sub> фрудит
	(Pd, Pt, Ni) S брэггит (Pd, Pt) <sub>3</sub> (Pb, Sn) звягинцевит (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu) (Pd, Pt) <sub>3</sub> Sn масленицковит (Pd, Pt) (Bi, Te) <sub>2</sub> майченерит (Pd, Pt) (Bi, Te) типа котульскита (Pd, Pt) (Bi, Te) <sub>2</sub> меренскит (Pt, Pd) (Te, Bi) <sub>2</sub> мончеит
	(Pt, Rh, Ir) As <sub>2</sub> типа
	(Ru, Pt) AsS рутениевый холлингвортит
	(Ir, Pt, Ru, Rh) AsS
	(Pt, Rh, Ir, Pd) AsS холлингвортит (Ir, Pt, Rh, Pd) AsS ирарсит
	(Os, Ru, Ir, Pd, Pt, Rh, Ni) AsS

Примечание. Полужирным даны преобладающие элементы

## ные разновидности платиновых металлов

Ir	Os	Ru	Rh
Ir иридий самородный	Os осмий самородный OsS <sub>2</sub> эрлихманит	RuS <sub>2</sub> лаурит	RhAsS холлингвортит
(Ir, Os) невьянскит (Os, Ir) осмирид (Os, Ir) сысертскит			
(Ru, Ir, Os) S <sub>2</sub> лаурит			
(Ir, Os, Pt) платиновый невьянскит Pt (Ir, Os) <sub>2</sub> As <sub>4</sub>			
сперрилита			(Pt, Rh, Ir) As <sub>2</sub>
		(Ru, Pt) AsS рутениевый холлингвортит	
иридий рутениевый холлингвортит			
тит			
осарсит			

Степень распространенности различных минералов платиновых металлов  
в главных типах платиноносных месторождений  
(по данным различных исследователей)

Структурная формула	Минерал	Тип платиноносных месторождений		
		хромитсодержащие дуниты складчатых зон	хромит- и сульфидсодержащие дуниты и пироксениты активизированных щитов	сульфидные медно-никелевые расслоенные интрузии платформ
A	Pd палладий		+	
	Ir иридий	+	+	
	Os осмий	++	++	+
	(Ir, Os) невьянскит	++	++	
	(Os, Ir) осмирид	+	+	
	(Os, Ir) сысертскит	++	++	
	(Pt, Fe) поликсен; ферроплатина	+++	+++	+++
A <sub>3</sub> B	(Pd, Pt) <sub>3</sub> (Pb, Sn) звягинцевит			+++
	(Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu) (тетраг. фаза)			+++
	(Pt, Pd) <sub>3</sub> Sn масленицковит			+++
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> плюмбопалладинит			+++
	Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> станнопалладинит			+
AB	PtSn нигглиит			+
	Pd (Pb, Bi) полярит			+++
A <sub>4</sub> X	(Pd, Ag) <sub>4</sub> Te			++
A <sub>3</sub> X	(Pd, Ag) <sub>3</sub> (Pd, Ag)(Te, Se)			+
	Pd <sub>3</sub> (As, Te)			+
	(Pd, Pb) <sub>3</sub> As арсенопалладинит		+	+
	Pd <sub>3</sub> Sb стибиопалладинит		++	+
A <sub>2</sub> X	(Pd, Ni) <sub>2</sub> As			++
	(Pd, Cu) <sub>5</sub> (Sb, As) <sub>2</sub> мертнит			+
	(Pd, Cu) <sub>7</sub> Se <sub>5</sub> остербашит			+
AX	PdBi			+
	Pd (Te, Bi) котульскит			++
	PtSb			
	(Rh, Pt, Ir, Ru) AsS холингвортит		++	+

Структурная формула	Минерал	Тип платиноносных месторождений		
		хромитсодержащие дуниты складчатых зон	хромит- и сульфидсодержащие дуниты и пироксениты активизированных шитов	сульфидные медно-никелевые расслоенные интрузии платформ
AX	(Ir, Pt, Ru, Rh) AsS ирарсит		++	
	(Os, Ru, Ni, Ir, Pd, Pt, Rh) AsS осарсит		++	
	PtS куперит	+	++	+
	(Pt, Pd, Ni) S брэггит	+	++	
	(Pd, Ni) S высокоцит			+
AX <sub>2</sub>	PtAs <sub>2</sub> сперрилит		+++	++
	PtBi <sub>2</sub> инсизваит			+
	PdBi <sub>2</sub> фрудит			+
	(Pd, Pt) (Bi, Te) <sub>2</sub> майченерит			++
	(Pd, Pt) (Bi, Te) <sub>2</sub> меренскит			++
	PtSb <sub>2</sub> геверсит		++	+
	(Pt, Pd) (Te, Bi) <sub>2</sub> мончент			++
	(Ru, Ir, Os) S <sub>2</sub> лаурит	+	++	
OsS <sub>2</sub> эрлихманит		+		

+++ — основной минерал; ++ — второстепенный; + — редкий.

платиновых металлов многокомпонентного состава. Для объединения минералов по структурным формулам условимся все платиновые металлы обозначать буквой *A*, металлы I—VIII групп периодической системы буквой *B*, а элементы V—VII групп (As, Sb, Bi, S, Se, Te) — буквой *X*, как это делает Г. Б. Бокий (1964). Сгруппировав минералы платины и палладия по этому принципу, увидим, что все соединения структурных формул *A* и *AB* характеризуются высоким отношением платиновый металл (*A*): связеобразующий металл (*B*). Известные природные металлические сплавы по этому отношению относятся к структурным формулам: *A*, *A<sub>3</sub>B*, *A<sub>2</sub>B*, *A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>*, *AB* и только соединения платиновых металлов с неметаллами (S, As, Sb, Bi, Te) имеют более низкие содержания платиновых металлов *AX*, *AX<sub>2</sub>*. (см. табл. 3). Подобная группировка минералов платиновых металлов по структурным формулам важна не только для кристаллохимических целей, она может быть применена и при сопоставлении вещественного состава руд платиновых металлов в месторождениях. В частности, в платиноносных рудах,

связанных с хромитсодержащими дунитами, основная роль принадлежит минералам платиновых металлов структурных формул от  $A$  до  $AB$ . В сульфидных медно-никелевых рудах наряду с ними распространены и минералы всех остальных типов ( $A_3X$ ,  $A_2X$ ,  $AX$ ,  $AX_2$ ). Причем различные месторождения и минеральные парагенезисы (как будет показано в гл. III «Платиноносность различных типов рудных месторождений») отличаются по частоте встречаемости различных минералов. Общее представление о степени распространенности различных минералов в главных типах платиносодержащих месторождений дано в табл. 5.

Заканчивая общую характеристику минеральных разновидностей платиновых металлов, отметим, что для них характерен чрезвычайно мелкий размер включений в рудах (обычно тысячные — первые сотые доли миллиметра), а также наиболее частое нахождение в виде сростков зерен и их агрегатов (Генкин, 1968; Геохимия, минералогия. . ., 1970). В связи с быстрым увеличением числа минералов металлов платиновой группы важное значение приобретает вопрос: какие природные фазы могут считаться самостоятельными минеральными видами, а какие являются разновидностями уже известных минералов? Это будет показано в следующем разделе.

## 2. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СОСТАВУ И СВОЙСТВАМ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ

Описанию искусственных двойных твердых фаз платиновых металлов посвящено несколько сводных работ (Хансен, Андерко, 1962; Эллиот, 1970; Агеев, 1952; Металлохимические свойства. . ., 1966). Наибольшее распространение имеют различные твердые растворы, полученные при высоких температурах. Платиновые металлы образуют двойные сплавы, обладающие полной смесимостью с металлами VIII и соседних VII и I групп периодической системы. Все они имеют сходное близкое электронное строение и значения потенциалов ионизации и электроотрицательности. Это Pd—Pt, Ir, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au; Pt—Pd, Ir, Rh, Fe, Co, Ni, Cu; Rh—Ir, Pd, Pt, Fe, Co, Ni; Ir—Rh, Pd, Pt, Fe, Co; Ru—Os, Mn, Tc, Re, Co; Os—Ru, Tc, Re, Co.

Наибольшее число непрерывных твердых растворов дают наиболее близкие друг другу по свойствам палладий и платина, промежуточное — родий и иридий, а наименьшее — рутений и осмий. В структурном отношении наиболее сходны платина, палладий, родий и иридий, обладающие кубической гранцентрированной решеткой, а с другой стороны рутений и осмий, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии. Этим обусловлена ограниченность высокотемпературных твердых растворов между первой и второй группами платиновых металлов.

Платина и палладий наиболее близки между собой и по способности образовывать с различными элементами искусственные ограниченные твердые растворы и соединения (Металлохимические свойства..., 1966). По этим характеристикам ближе всего к ним стоит родий.

По сравнению с количеством искусственных твердых фаз число известных на сегодняшний день природных соединений платиновых металлов невелико (см. табл. 3). Рассмотрим основные из них, в химической группировке, в пределах систем Pt, Fe; Os, Ir; Pd, Pt, Sn, Pb; Pd, Pb, Bi; Pd, Pt, Bi, Te.

### Минералы состава Pt, Fe

Соединения, представляющие собой сплавы платины с железом, являются главными промышленными минералами платиновых руд практически всех типов (см. табл. 5). Искусственные высокотемпературные сплавы в системе Pt, Fe характеризуются наличием непрерывных твердых растворов и трех упорядоченных фаз — Pt<sub>3</sub>Fe, PtFe, PtFe<sub>3</sub>. Твердые растворы, содержащие примерно до 13—15% Fe, имеют кубическую гранецентрированную решетку, а более железистые — тетрагональную (Хансен, Андерко, 1962). В литературе известно довольно большое число разновидностей так называемой самородной платины с различным содержанием железа, меди, никеля, а также элементов платиновой группы (Бетехтин, 1940; Генкин и др., 1965; Минералы, 1960; Разин, 1970; Юшко-Захарова и др. — О составе и свойствах минералов..., 1970; Stumpf, Clark, 1965; Kingston, 1966).

Кристаллохимические особенности фаз Pt, Fe изучены В. И. Михеевым и др. (1961), А. Д. Генкиным и Г. В. Басовой (1965) и Л. В. Разиным (1970). Большинство изученных образцов из высокоплатинистой области имеют гранецентрированную кубическую решетку ( $a=3,854-3,898$ ), параметры которой увеличиваются по мере увеличения содержания платины и, вероятно, меди. Отмечалась тетрагонализация кубической ячейки, связанная, как предполагали Куссман (Kussmann, Rittberg, 1950), В. И. Михеев и др. (1961), с упорядочиванием расположения атомов. Максимально этот эффект характерен для малоплатинистых фаз, среди которых В. И. Михеев и др. (1961) и А. Д. Генкин и Г. В. Басова (1965) выделяют тетрагональную ферроплатину.

Локальный микронзондовый анализ однофазных природных микровключений интересующих нас составов Pt, Fe показал наличие в них незначительной примеси других элементов (Stumpf, Clark, 1965; Юшко-Захарова и др. — Диагностические составы..., 1969; Геохимия, минералогия..., 1970; Волченко, 1970). Все анализы лежат в пределах примерно от 95 до 61%

## Микрорентгеноспектральный анализ минералов состава Pt, Fe

Номер образца	Содержание, %								
	Pt	Fe	Ni	Cu	Sn, Pb, Bi	Os	Pd	Rh	Ir
<b>Ферроплатина</b>									
21	82,0	13,0	3,0	3,5	Sn 1,0; Pb 0,1	—	—	—	—
24	77,5	13,3	2,8	3,0	Bi 3,0	—	—	—	—
26	70,0	22,0	5,0	3,5	—	—	—	—	—
22	79,5	15,0	3,7	1,8	—	—	—	—	—
23	79,0	16,4	2,7	2,7	—	—	—	—	—
25	75,5	14,8	8,0	2,1	—	—	—	—	—
27	69,0	22,0	5,0	4,0	—	—	—	—	—
28	66,0	24,0	5,5	3,7	—	—	—	—	—
<b>Поликсен</b>									
1	94,3	9,2	—	0,2	—	—	—	—	—
2	93,8	6,6	—	0,3	—	—	—	—	—
3	93,5	8,1	—	0,3	—	—	—	—	—
4	92,3	8,0	—	0,7	—	—	—	—	—
5	91,5	9,5	—	0,2	—	—	1,4	—	—
6	91,4	8,9	—	1,2	—	—	—	0,6	—
7	91,0	8,0	—	1,0	—	—	—	—	—
8	91,0	9,0	—	0,8	—	—	—	—	—
9	90,0	10,0	—	0,4	—	—	—	—	—
10	89,2	8,5	—	0,8	—	—	—	—	—
11	87,6	10,2	—	0,7	—	—	—	—	—
12	87,5	10,3	—	0,6	—	—	—	—	—
13	87,1	11,0	—	0,8	—	—	—	—	—
1ф	87,0	9,0	—	—	—	0,4	0,5	1,9	0,3
2ф	86,0	8,6	—	—	—	0,4	0,5	1,9	0,3
3ф	90,0	7,0	—	—	—	1,5	—	1,2	—
4ф	92,0	6,0	—	—	—	—	—	—	—
5ф	91,0	7,6	—	—	—	—	—	0,1	0,2
6ф	90,1	9,2	—	—	—	—	—	0,5	—

Обр. 21, 24, 26 — Норильское м-ние; обр. 22, 23, 25, 27, 28 — Талнахское м-ние; обр. 1—13 — р. Косьва; обр. 1ф—6ф — Гусевогорское м-ние.

Pt и от 5 до 28% Fe (рис. 3). Среди платино-железных природных фаз в литературе принято выделять два минеральных вида: поликсен и ферроплатину, а А. Д. Генкин и Г. В. Басова (1965) выделяют еще и тетрагональную ферроплатину.

Рассмотрим закономерности изменения химического состава и свойств изученных нами природных платино-железных сплавов. Прежде всего отметим, что на графике (см. рис. 3) отношения различных фаз довольно кучно лежат на одной прямой. В высокоплатинистой области (94,3—87% Pt) точки составов занимают весь отрезок прямой и их принято относить к полик-

сенам. Они характеризуются следующими предельными значениями примесей других компонентов (табл. 6).

Составы с содержанием Pt 66—82% отвечают ферроплатине. Кроме платины и железа в ферроплатине устанавливаются примеси никеля, меди, палладия и др. (см. табл. 6). Экспериментального изучения влияния примеси никеля, меди и других компонентов на структурные особенности состава Pt, Fe не проводилось, поэтому судить о границе кубических и тетрагональных минеральных фаз преждевременно. По данным Хансена и др. (1962), она лежит где-то около 35 ат.% Fe.

Физические свойства минералов состава Pt, Fe также меняются постепенно (табл. 7). При этом устанавливается определенная зависимость их изменения от состава. Все минеральные фазы состава до 12—13% (~32—33 ат.% Fe) в шлифах имеют белый цвет и являются изотропными, а фазы более богатые железом имеют нередко розоватый оттенок и слабый эффект анизотропии. Отражение платино-железистых фаз обычно высокое, оно меняется в довольно широких пределах. Измерение одних и тех же образцов на различных приборах дали близкие результаты и показали, что крайние значения оценок отражения для желтого света ( $\lambda=580$  нм) различных фаз близкого состава меняются на 5—6%.

Наиболее высокие значения отражения характерны для мало-железистых фаз (поликсенов),  $R_{580}$  которых меняется примерно от 62 до 72% (рис. 4). Отражение высокожелезистых образцов (ферроплатины) находится в пределах 54—63% и подчиняется той же общей закономерности (см. рис. 4). Зная эту зависимость и воспользовавшись графиком (рис. 5), можно без проведения анализов приблизительно определить содержание платины по измененным значениям отражения.

На рис. 6 показан характер дисперсии отражения различных поликсенов и ферроплатины, измеренной на ФМЭ-1 (эталон кремний). Все образцы поликсенов имеют весьма близкую

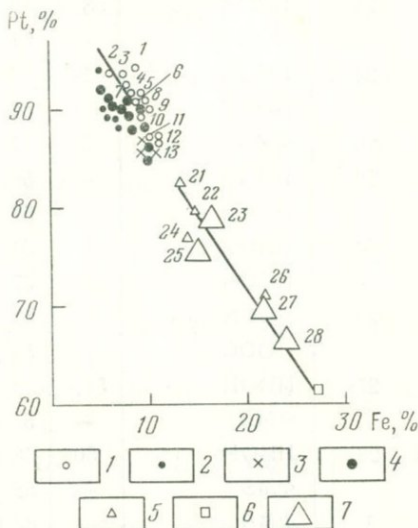


Рис. 3. Соотношение платины и железа в образцах самородной платины из месторождений различных типов и районов

1 — дуниты, Урал; 2 — россыпи, Калимантан (Борнео) (Stumpfl, Clark, 1965); 3 — дуниты, Дрейкопф (Stumpfl, Clark, 1965); 4 — пироксениты, Урал; 5 — медно-никелевые руды; Норильское м-ние; 6 — «тетрагональная» платина (Генкин, 1968), Норильское м-ние; 7 — Талихское м-ние. Цифры на графике соответствуют номерам образцов табл. 6

Дисперсия отражения и твердость

Номер образца	Установка	Отраже							
		при длине							
		440	460	480	500	520	540	560	580
21	ПИОН	53,5	53	55	57	58	59,5	59,5	60
	ПООС	—	51	—	—	—	—	62	62
24	ПИОН	54	53	55	56	57	58,5	58	58
	ПООС	—	51	—	—	—	—	61	62
26	ФМЭ	—	51	—	—	—	—	60	60,5
22	ПИОН	—	58,5	60,5	62	62	63	62	62,5
	ПООС	—	57	—	—	—	—	58	58
23	ПИОН	—	54	56	58	59	60	60	60
	ПООС	—	57	—	—	—	—	58	58
25	ПИОН	—	57	59,6	60,5	60,5	61,5	61,5	61,5
	ПООС	—	54	—	—	—	—	58	58
27	ПИОН	58,5	59	61	62,5	63	62,5	63,5	63,5
	ФМЭ	—	54	—	—	—	—	61	62
28	ПИОН	50	53	53,5	54	55	57	57	56,5
	ФМЭ	—	53	—	—	—	—	54	55
1	ФМЭ	—	63,0	—	—	—	—	70,5	71,5
2	То же	—	58,5	—	—	—	—	65,5	66,0
3	"	60,0	62,0	—	67,5	69,0	—	69,0	69,0
4	"	—	58,0	—	—	—	—	63,0	63,0
5	"	—	60,0	—	—	—	—	66,5	67,0
6	"	—	60,0	—	—	—	—	65,5	65,0
7, 8, 9	"	59,0	63,5	—	67,5	68,5	—	68,5	68,5
10	"	—	60,5	—	—	—	—	67,0	67,0
11	"	51,0	53,0	—	59,0	61,0	—	62,0	62,0
12	"	—	57,0	—	—	—	—	64,0	64,0
13	"	—	60,5	—	—	—	—	66,0	66,5
1ф	ПИОН	52,0	55,0	56,5	57,5	59,0	60,0	60,0	61,0
2ф	То же	56,0	59,5	59,5	61,0	62,5	64,0	64,0	64,5
3ф	"	59,0	63,0	65,5	57,0	67,0	68,5	68,5	69,0
4ф	"	55,0	60,0	62,0	64,0	66,0	67,5	68,0	68,5
5ф	"	54,5	57,0	57,5	59,5	61,5	63,0	63,0	63,5
6ф	"	59,0	59,5	61,0	62,5	65,0	66,0	66,0	66,5

минералов состава Pt, Fe

Таблица 7

нне, %						Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>		Нагрузка, г
волн, нм						от — до	средняя	
600	620	640	660	680	700			
60,5	62	61,5	61	62	62	311—346	300	50
—	—	—	—	63	—			
59,5	60	59,5	59	59	59	333—372	351	50
—	—	—	—	63	—			
—	—	—	—	60,5	—	258		40
62	64	64,5	63,5	64,5	63,5	312—319	315	30
—	—	—	60	—	—			
60	60	60,5	60,5	61	63	301—334	321	30
—	—	—	60	—	—			
62	62	62	62,5	63	63,5	214—230	222	30
—	—	—	60	—	—			
63,5	63	65	65	65	66	257—311	286	40—50
—	—	—	63	—	—			
56	56,5	56,5	57	57,5	59	187—265	231	40
—	—	—	57	—	—			
—	—	—	72,5	—	—	382—451	415	30
—	—	—	67,0	—	—	436		
—	69,0	—	69,0	69,0	—	356—418	393	30
—	—	—	63,0	—	—	321—418	379	40
—	—	—	67,0	—	—	429—501	470	30
—	—	—	65,0	—	—	378—389	382	40
—	68,5	—	69,0	69,0	—	382—460	410	40
—	—	—	67,0	—	—	414—473	456	30
—	—	62,5	62,5	62,5	—	321—358	340	30
—	—	—	65,0	—	—	354—412	384	30
—	—	—	66,5	—	—	397—407	402	30
61,0	61,0	62,0	62,0	62,0	62,0			
65,0	66,0	66,0	66,0	66,0	67,5			
69,0	70,0	71,0	71,0	71,0	71,0	357		30—50
69,0	69,5	70,0	69,5	69,5	69,5	362—430		30—50
64,5	65,0	66,0	66,0	66,0	67,0	252—310		30—50
67,0	68,0	68,5	68,0	68,0	68,0	269—277		30—50

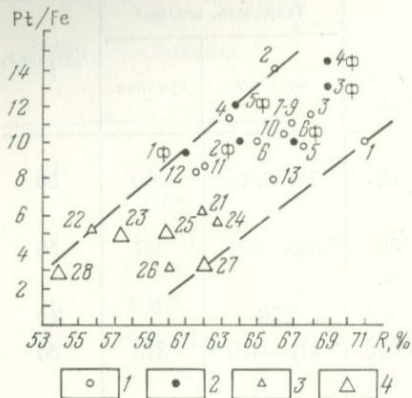


Рис. 4. Изменение отражения самородной платины (при длине волны 580 нм) в зависимости от величины отношения Pt/Fe

1 — дуниты, Урал; 2 — пироксениты, Урал; медно-никелевые руды: 3 — Норильское м-ние, 4 — Талнахское м-ние. Цифры на графике соответствуют номерам образцов табл. 7

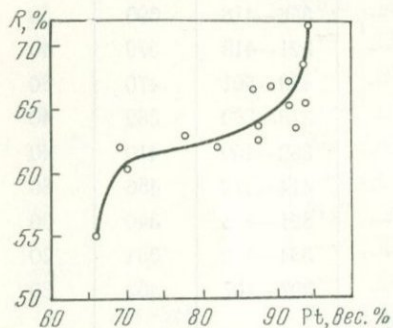


Рис. 5. Зависимость отражения самородной платины (при длине волны 586 нм) от содержания платины

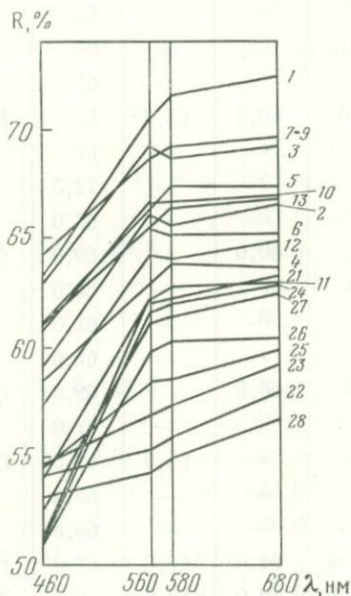


Рис. 6. Дисперсия отражения самородной платины из различных типов месторождений

конфигурацию кривой и значение коэффициента  $\Delta R=7-10$ ;  $\Delta R = R_{660} - R_{460}$ . Для ферроплатины характерны две конфигурации кривых дисперсии отражения: одна не отличается от поликсена, другая характеризуется более резким повышением  $R$  в высоковолновой области. Для фазы с самым низким отношением Pt/Fe значение коэффициента  $\Delta R=4$  и характерен розовато-фиолетовый оттенок. Для уточнения характера дисперсии отражения ферроплатины различные ее фазы были изучены на ПИОН. Как

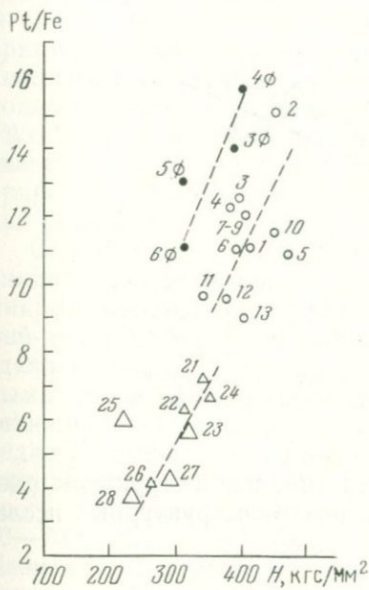


Рис. 7. Изменение величины микротвердости ( $H$ ) самородной платины в зависимости от величины отношения Pt/Fe. Усл. обозначения см. на рис. 4

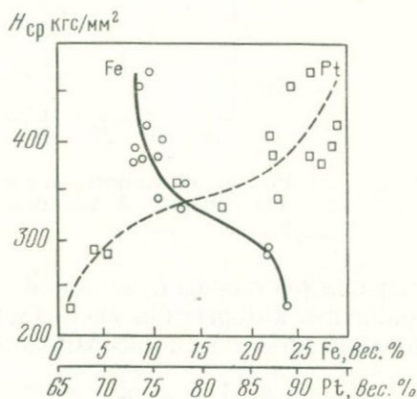


Рис. 8. Зависимость микротвердости ( $H_{cp}$ ) самородной платины от содержания платины и железа

и на ФМЭ-1, выделилось два типа кривых дисперсии отражения, четко увязать которые с величиной отношения Pt/Fe не удастся.

Твердость, как и отражение, у минеральных фаз платино-железистого состава в общем изменяется в соответствии с их химизмом. Наибольшей твердостью обладают низкожелезистые фазы (поликсены), более низкой — высокожелезистые (ферроплатина). Эта закономерность снижения твердости по мере уменьшения отношения Pt/Fe при рассмотрении всех Pt, Fe фаз (рис. 7) дает возможность, пользуясь графиком (рис. 8), по значению твердости приблизительно определить в минералах этого ряда содержание платины и железа (О составе и свойствах минералов..., 1970).

Характерно, что между величинами твердости и отражения минералов состава Pt, Fe имеется некоторая зависимость (рис. 9). При этом все изученные образцы поликсенов и многие образцы ферроплатины с точки зрения характера связи состава оптических характеристик и твердости представляют одну совокупность.

Таким образом, в природной системе платина—железо основная роль принадлежит неупорядоченным и упорядоченным

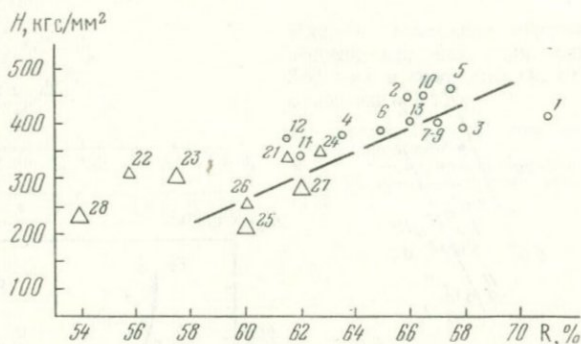


Рис. 9. Зависимость значений твердости от отражения самородной платины. Усл. обозначения см. на рис. 4

твердым растворам кубической и тетрагональной структуры, разграничить которые без специальных рентгеноструктурных исследований практически невозможно.

### Минералы состава Os, Ir

Различные природные сплавы иридия и осмия занимают следующее место после платины по широте распространенности промышленных минералов, связанных с гипербазитами подвижных зон. Как известно, изоморфизм в системе Ir—Os является ограниченным, что определяется структурной несовместимостью кубического иридия и гексагонального осмия (Хансен, Андерко, 1962; Металлохимические свойства..., 1966).

Имеющиеся немногочисленные рентгено- и металлометрические исследования синтетических сплавов Ir—Os дали различные результаты. Вахер и др. (Vacher e. a., 1954) показали, что составы, лежащие между 38,7 и 79 вес.% Os, представлены двумя фазами. По их данным, разрыв растворимости между первичными твердыми растворами кубическим (24—39 вес.% Os) и гексагональным (79—100 вес.% Os) лежит в интервале от 39 до 79% Os. Рудман (Rudman, 1967) показал, что осмий-иридиевые сплавы до состава Ir<sub>80</sub>Os<sub>20</sub> кубические, а Os<sub>65</sub>Ir<sub>35</sub> — гексагональные. Гексагональных твердых растворов до состава Os<sub>32</sub>Ir<sub>68</sub>, что

предполагали О. Е. Звягинцев (1943) и Хей (Heu, 1963), им не установлено.

Среди природных соединений, как впервые показал О. Е. Звягинцев (1932, 1936, 1943), имеется ряд составов: от очень богатых осмием — сысертскита (он же иридистый осмий), далее минералов, содержащих гораздо меньше осмия, — невьянскита (осмистого иридия) и до минералов с резким преобладанием иридия. Этот ряд не является непрерывным, как уже отмечалось, в нем различаются две области. Исследованиями Леви и Пико (Levy Picot, 1961), применившими микронзондовые анализы, был установлен самородный осмий, а Вестландом (Westland e. a., 1958) и Снетзингером (Snetsinger, 1971) — природные сплавы осмий-иридий-рутениевого состава.

Сопоставляя имеющиеся анализы заведомо однофазных микровключений минералов осмий-иридиевого состава, можно сделать вывод, что различными исследователями соединения аналогичного состава нередко относятся к различным минеральным видам. В частности, составы, содержащие 70—75% Os и 15—20% Ir, Леви и Пико относят к сысертскитам, а Штумпфль (Stumpf, 1961) почему-то — к невьянскиту. Еще слабее изучен состав осмирида и его отличие от невьянскита.

Как указывают Райт и Флейшер (Wright, Fleischer, 1965), положение границы между наиболее широко распространенными в природе гексагональными и редкими кубическими фазами осмий-иридиевых составов будет варьировать в зависимости от наличия других платиновых металлов. Вероятно, присутствие рутения должно усиливать стремление к образованию гексагональной фазы, а платины, золота и родия, наоборот, — кубической. В связи с этим для разработки окончательной номенклатуры осмиево-иридиевых фаз необходимо значительно большее количество анализов состава и структуры различных природных и искусственных сплавов.

Автором изучены микровключения (химический состав и физические свойства) всех основных осмиево-иридиевых минералов

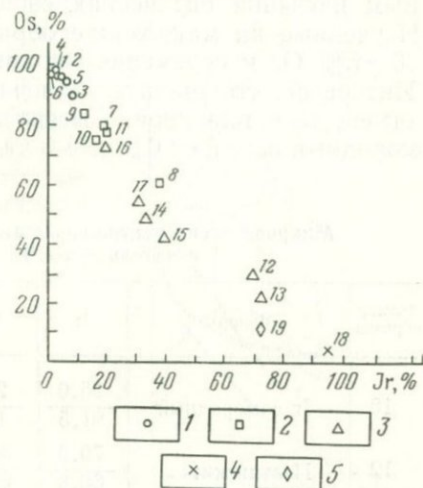


Рис. 10. Соотношение осмия и иридия в минералах осмиево-иридиевого состава. Обр. 1—3, 7, 12, 18 — по данным автора; обр. 4, 11, 13 — по данным Ю. А. Волченко (1970); обр. 5, 6, 8—10, 14—17, 19 — по данным Леви и Пико (Levy, Picot, 1961)

1 — осмий самородный; 2 — сысертскит; 3 — невьянскит; 4 — иридий самородный; 5 — осмирид

(рис. 10). Специальных рентгеноструктурных исследований в связи с чрезвычайно мелким размером включений и синтеза искусственных фаз из-за отсутствия в нашем распоряжении соответствующих металлов произведено не было. Поэтому ограничимся выяснением следующего вопроса: как влияет изменение химического состава на диагностические свойства минералов?

В табл. 8 приведены составы изученных автором минералов осмий-иридиевого состава и пересчет их на атомные проценты. Область гексагональных осмиево-иридиевых фаз, судя по данным изучения оптических свойств, начинается с 29 ат. % Os. Изученные на микросонде образцы невьянскита содержат 29—30 ат. % Os и переменные количества Ir — от 66,8 до 53,0 ат. %. Интересно, что значительная часть иридия в невьянските может замещаться платиной. Сысертскит содержит 19 ат. % Ir, а самородный осмий от 0,9 до 8,0 ат. %.

Таблица 8

Микрорентгеноспектральные анализы минералов состава Ir, Os  
(числитель — вес. %; знаменатель — ат. %)

Номер образца	Минерал	Ir	Os	Fe	Pt	Rh (Cu)	Сумма
18	Ir самородный	95,0	2,0	2,0	—	—	99,0
		91,5	1,9	6,6			100,0
12	Невьянскит	70,0	30,0	1,0	1,0	—	102,0
		66,8	29,0	3,3	0,9		100,0
103	Платинистый невьянскит	52,2	29,4	0,25	13,8	1,2	96,8
		53,0	30,3	0,8	13,7	2,2	100,0
7	Сысертскит	20,0	80,0	1,0	1,0		102,0
		19,0	76,8	3,3	0,9		100,0
1	Os самородный	1,0	98,0	1,0	1,0	(0,3)	101,3
		0,9	94,2	3,1	0,9	(0,9)	100,0
2	То же	2,0	96,0	—	—	0,1	98,1
		1,9	97,9	—	—	0,2	100,0
3	"	8,0	90,0	—	—	—	98,0
		8,0	92,0	—	—	—	100,0

Обр. 18, 12, 7, 1 — р. Косьва; обр. 103, 2, 3 — Гусевогорское м-ние.

Посмотрим, как меняются физические свойства с изменением отношения Os/Ir от самородного осмия к самородному иридию (табл. 9). Наиболее четко с изменением отношения Os/Ir связаны оптические характеристики: цвет, отражение, анизотропия, двуотражение (рис. 11). Самородный осмий характеризуется самым низким значением отражения. Наиболее чистые осмиевые фазы имеют  $R_{580} = 55—58\%$ . По данным Штумпфля и Леви,

осмий самородный, содержащий  $\sim 5\%$  Ir, характеризуется заметным двуотражением и несколько более высоким отражением (см. рис. 11). Для осмия типичен очень четкий эффект анизотропии и яркие цветные эффекты в оранжево-красных тонах. Специфичен и характер кривой дисперсии отражения (рис. 12), который свидетельствует о наличии у осмия серо-голубоватого оттенка.

Фазы, богатые иридием (иридий самородный, невьянскит), характеризуются совершенно иными оптическими свойствами. Отражение иридия  $R_{580} = 74\%$ , он изотропен. Отражение невьянскита в разных зернах от 66 до 76%, двуотражения у него не обнаруживается, анизотропен, в изученных нами образцах четкого цветного эффекта анизотропии не наблюдалось.

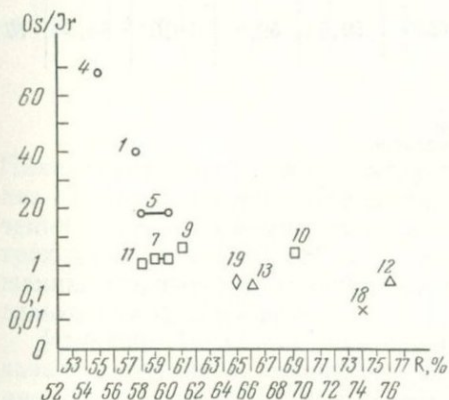


Рис. 11. Изменение отражения ( $R_{580}$ ) различных минералов осмиево-иридиевого состава в зависимости от величины отношения Os/Ir. Усл. обозначения см. на рис. 10

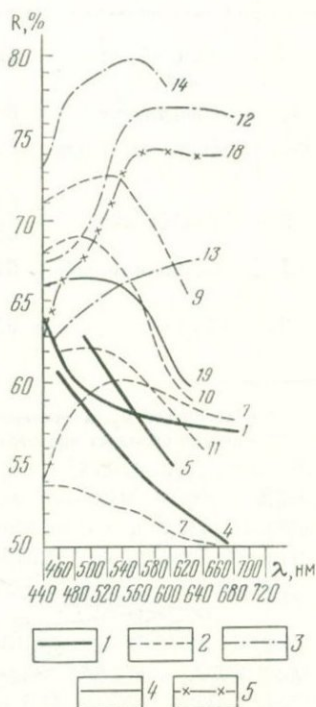


Рис. 12. Дисперсия отражения различных минералов осмиево-иридиевого состава  
1 — осмий самородный (обр. 1, 4, 5); 2 — сыертскит (обр. 7, 9, 10, 11); 3 — невьянскит (обр. 12—14); 4 — осмирид (обр. 19); 5 — иридий самородный (обр. 18)

Для иридия и невьянскита типичен желтоватый оттенок, а судя по характеру кривой дисперсии отражения (см. рис. 12), оттенок желтовато-розоватый.

Сыертскит имеет большой разброс величин отражения (от примерно 58 до 69%) и по этой характеристике перекрывается как с осмием, так и с невьянскитом. В отличие от последнего сыертскит имеет отчетливое двуотражение и заметный цветной эффект анизотропии (светло-оранжевый, сине-голубой) и, судя по

## Дисперсия отражения и твердость

Номер образца	Минерал	Отражение							
		при длине							
		440	460	480	500	520	540	560	580
18	Иридий самородный	62,0	66,0	—	67,5	70,5	—	73,5	
12	Невьянскит	67,0	67,0	—	70,0	73,0	—	76,5	
103	Невьянскит платнистый	59,5	66,0	68,5	69,5	70,0	72,0	71,0	
7	Сысертскит *	65,0	63,5	64,0	66,0	65,0	66,0	64,0	
		58,5	57,0	59,0	60,5	61,5	63,0	63,5	
1	Осмий самородный	64,5	61,0	—	59,5	58,5	—	58,5	
2	То же	59,0	61,0	59,5	59,0	59,0	58,5	57,0	

\* В числителе  $R_g$ , в знаменателе  $R_p$ .

\*\* Минерал обладает анизотропией твердости.

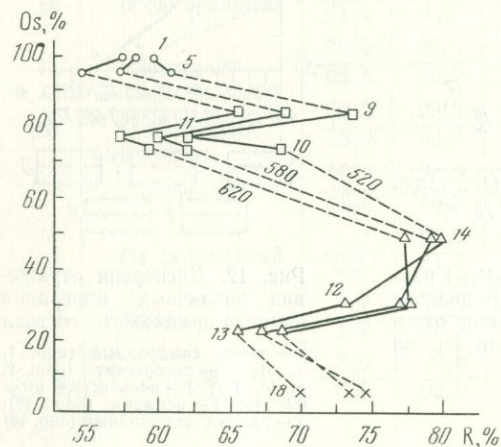


Рис. 13. Зависимость отражения от содержания осмия в различных минералах осмиево-иридиевого состава. Усл. обозначения см. на рис. 10

характеру кривой дисперсии отражения, слабый голубовато-зеленоватый оттенок (см. рис. 12). Повышение отражения с увеличением отношения Os/Ir для сысертскита (как и для невьянскита) нами не наблюдалось; иногда в пределах одного минерального вида имеет место обратная картина (см. рис. 11). В связи с этим использовать величину отражения при оценке содержания осмия и иридия по кривой, предложенной Леви и

## минералов состава Os, Ir

ние, %							Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>		Нагрузка, г
волн, нм							от—до	средняя	
580	600	620	640	660	680	700			
74,0	—	74,0	—	74,0	74,0	—	533—657	610	50
76,5	—	76,5	—	76,5	76,0	—	542—676	566, 650 **	50
72,5	72,5	73,0	73,0	73,5	73,0	73,0	—	—	—
66,0	66,0	66,0	65,0	64,5	64,5	64,0	449—689	591	50
64,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,5	65,5			
57,5	—	57,0	—	57,0	56,5	—	380—405	392	20—30
56,0	55,0	55,0	54,0	53,5	53,5	53,5	—	—	—

Пико (Levy, Picot, 1961), затруднительно. Зависимость эта более сложная, она показана на рис. 13, на котором нанесены значения отражения осмия, сысертскита, невьянскита и иридия для трех длин волн (520, 580 и 620 нм). Видно, что судить по отражению о примерном содержании компонентов если и можно, то только для невьянскита.

Изучение твердости нескольких осмиево-иридиевых фаз показало следующее: специфична она только для самородного осмия ( $H_{ср}$  около 300—500 кгс/мм<sup>2</sup>), тогда как сысертскит, невьянскит и иридий характеризуются близкими значениями твердости, в пределах около 550—650 кгс/мм<sup>2</sup>.

## Минералы состава Pt, Pd, Sn, Pb

Впервые платино-палладиевые минералы, содержащие олово и медь, были обнаружены И. Н. Масленицким, П. В. Фалеевым, Е. В. Искуль (1947). Ими был изучен состав минералов путем химического анализа зерен из россыпей и концентратов Норильской обогатительной фабрики и установлены два новых минерала, названные станнопалладинит и минерал 1. Позднее А. Д. Генкиным (1959; 1968; Генкин, Муравьева и др., 1966) были открыты звягинцевит  $(Pd, Pt)_3(Sn, Pb)$  и минерал состава  $(Pd, Pt, Sn)$ , изучен станнопалладинит и дискредитирован станноплатинит, упоминавшийся В. И. Михеевым и др. (1961). В 1966 г. Кабри (Cabri, Traill, 1966) установил минерал состава  $Pd_3Pb$ . Несколько минеральных фаз из этой группы было впер-

вые обнаружено автором (см. табл. 3). В 1971 г. Л. В. Разин и В. П. Быков опубликовали данные о некоторых минеральных разновидностях рассматриваемой группы. Многокомпонентный, часто переменный состав минеральных фаз этой группы, большое число появившихся в литературе сообщений о новых минералах этого состава и отсутствие общей их номенклатуры заставило нас провести сравнительное изучение многочисленных природных и искусственных фаз. А. Ю. Малевским было синтезировано большое число искусственных двух-, трех- и четырехкомпонентных фаз различного заранее заданного состава. Результаты проведенного автором изучения состава и свойств этих синтетических фаз, которые получены теми же методами и на тех же приборах, что и для природных минеральных фаз, помещены в табл. 10, 11, 12. Приведем результаты сопоставления искусственных и природных минеральных фаз (Систематика... , 1973).

Составы исследованных нами природных минералов Pt, Pd, Sn, Pb, Cu в виде результатов анализа (числитель) и пересчета на атомные проценты (знаменатель) даны в табл. 13, 14, 19. По набору основных компонентов анализы объединены в три группы. К первой (табл. 13) отнесены те, в которых, не считая благородных металлов, присутствует один компонент — олово. Ко второй группе (табл. 14), отнесены анализы с большими содержаниями свинца или свинца и олова, к третьей (см. табл. 19) — олова и меди.

Кроме основных компонентов в составе минералов участвуют висмут, никель, серебро, золото и другие металлы, именуемые в дальнейшем элементами-примесями. К примесям также отнесены медь, олово и свинец, в тех случаях, когда их концентрации ниже 5 ат.%. При расчете формул минералов присутствие примесей всегда вызывает некоторые затруднения, поэтому остановимся на этом вопросе прежде, чем рассматривать взаимоотношения основных компонентов.

Атомы элементов-примесей ввиду низкой концентрации (1 атом из 20) не могут занимать самостоятельную позицию в структуре минералов с небольшим размером элементарной ячейки, характерным для рассматриваемой группы. В двойных или более сложных соединениях атомы элементов-примесей располагаются в позиции основных компонентов, распределяясь между ними или замещающая только определенные атомы. Все рассматриваемые минералы относятся к классу интерметаллических соединений, т. е. обладают металлическим типом связей. Поэтому распределение примесей должно соответствовать взаимоотношениям металл—металл в системах вида: основной компонент—элемент-примесь. Если в таких системах элемент-примесь образует твердые растворы с одним из компонентов, а с другим не образует, то в сложном соединении он, очевидно, будет занимать преимущественно позиции первого компонента.

Таблица 10

Микрорентгеноспектральные анализы искусственных фаз состава Pt, Pd, Sn, Pb (числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Формула	Pd	Pt	Cu	Sn	Rh	Pb	Сумма
810	$Pt_{2,87}Sn$	—	$\frac{80}{74,1}$	—	$\frac{17}{25,9}$	—	—	$\frac{97,0}{100,0}$
801	$(Pt_{0,53}Pd_{0,47})_{3,16}Sn$	$\frac{29,0}{40,5}$	$\frac{46,7}{35,5}$	—	$\frac{19,3}{24,0}$	—	—	$\frac{95,0}{100,0}$
805	$(Pt_{0,48}Pd_{0,37}Cu_{0,07}Rh_{0,08})_{3,15}(Sn_{0,78}Cu_{0,22})$	$\frac{21,9}{28,2}$	$\frac{52,3}{36,6}$	$\frac{5,0}{10,7}$	$\frac{16,4}{18,8}$	$\frac{4,4}{5,7}$	—	$\frac{100,0}{100,0}$
825	$(Pd_{0,87}Cu_{0,13})_{2,92}Sn$	$\frac{65,7}{64,5}$	—	$\frac{6,1}{10,0}$	$\frac{28,2}{25,5}$	—	—	$\frac{100,0}{100,0}$
814	$Pd_{2,7}(Pb_{0,55}Sn_{0,45})$	$\frac{61,0}{72,5}$	—	—	$\frac{11,4}{12,1}$	—	$\frac{25,1}{15,4}$	$\frac{97,5}{100,0}$

Таблица 11

Микрорентгеноспектральные анализы искусственных фаз состава  $Pd_3Sn_2$  (числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Формула	Pd	Pt	Sn	Сумма
808	$Pd_{3,16}Sn_2$	$\frac{58,6}{61,3}$	—	$\frac{41,4}{38,7}$	$\frac{100,0}{100,0}$
823	$(Pd_{0,86}Pt_{0,14})_{3,1}Sn_2$	$\frac{47,2}{52,4}$	$\frac{14,0}{8,5}$	$\frac{39,3}{39,1}$	$\frac{100,5}{100,0}$
816	$(Pd_{0,5}Pt_{0,49})_{3,3}Sn_2$	$\frac{24,6}{32,2}$	$\frac{42,2}{30,1}$	$\frac{32,0}{37,7}$	$\frac{98,8}{100,0}$

Таблица 12

Микрорентгеноспектральные анализы искусственных фаз состава  $Pd_2Sn$  (числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Формула	Pd	Pt	Sn	Сумма
807	$Pd_{2,07}Sn$	$\frac{65}{67,5}$	—	$\frac{35}{32,5}$	$\frac{100,0}{100,0}$
822	$(Pd_{0,65}Pt_{0,35})_{2,13}Sn$	$\frac{35,4}{44,3}$	$\frac{35,0}{23,8}$	$\frac{28,5}{31,9}$	$\frac{98,9}{100,0}$

Микрорентгеноспектральные анализы природных минералов состава Pt, Pd, Sn (числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Формула	Месторождение	Pd	Pt	Cu	Sn	Pb	Bi	Au	Ni	Fe	Сумма
1	$(Pt_{0,65}Pd_{0,26}Cu_{0,05}Bi_{0,04})_{3,24}Sn$	Талнахское	$\frac{10,6}{14,8}$	$\frac{66,5}{49,6}$	$\frac{1,7}{4,0}$	$\frac{19,0}{23,6}$	—	$\frac{3,7}{2,7}$	—	$\frac{2,1}{5,3}$	—	$\frac{103,6}{100,0}$
2	$(Pt_{0,05}Pd_{0,38}Cu_{0,05}Bi_{0,02})_{3,00}Sn$	Норильское	$\frac{17,8}{23,3}$	$\frac{57,2}{40,9}$	$\frac{1,8}{3,9}$	$\frac{21,3}{25,0}$	—	$\frac{2,2}{1,5}$	—	$\frac{1,7}{4,1}$	$\frac{0,5}{1,3}$	$\frac{102,5}{100,0}$
3	$(Pt_{0,45}Pd_{0,50}Cu_{0,05})_{3,05}Sn$	Талнахское	$\frac{26,6}{37,6}$	$\frac{43,4}{33,4}$	$\frac{1,6}{3,7}$	$\frac{19,5}{24,7}$	—	—	$\frac{0,7}{0,6}$	—	—	$\frac{91,8}{100,0}$
4	$(Pt_{0,39}Pd_{0,38}Cu_{0,03})_{2,64}Sn$	Норильское	$\frac{33,0}{41,3}$	$\frac{42,0}{28,7}$	$\frac{1,0}{2,1}$	$\frac{24,0}{26,9}$	—	—	$\frac{0,4}{1,0}$	—	—	$\frac{100,4}{100,0}$
16	$(Pd_{0,98}Pt_{0,02})_{3,46}Sn_2$	Мончегорское	$\frac{58,0}{62,3}$	$\frac{2,0}{1,1}$	—	$\frac{38,0}{36,6}$	—	—	—	—	—	$\frac{98,0}{100,0}$
17*	$Pt_{0,91}Sn$		—	$\frac{60,0}{47,7}$	—	$\frac{40,0}{52,3}$	—	—	—	—	—	$\frac{100,0}{100,0}$

\* Среднее из измерений в трех зернах.

Микрорентгеноспектральные анализы природных минералов состава Pd, Pt, Pb, Sn  
(числитель — вес. %, знаменатель — ат. %)

Номер образца	Формула	Pd	Pt	Cu	Sn	Pb	Bi	Rh	Ag	Au	Fe	Ni	Сумма
22	(Pd <sub>0,98</sub> Pt <sub>0,02</sub> ) <sub>3,9</sub> Pb	63,5	2,2	—	—	32,4	—	—	—	—	—	—	98,1
		78,0	1,6	—	—	20,4	—	—	—	—	—	—	100,0
21	(Pd <sub>0,94</sub> Ag <sub>0,04</sub> Rh <sub>0,02</sub> ) <sub>2,92</sub> Pb	54,5	—	—	—	38,6	0,3	0,8	2,5	—	—	—	96,7
		70,1	—	—	—	25,5	0,1	1,1	3,2	—	—	—	100,0
20	(Pd <sub>0,97</sub> Cu <sub>0,02</sub> Rh <sub>0,01</sub> ) <sub>2,69</sub> (Pb <sub>0,89</sub> Sn <sub>0,11</sub> )	54,8	—	0,8	2,7	36,5	—	0,5	—	0,4	—	—	95,7
		70,2	—	1,8	3,1	24,0	—	0,6	—	0,3	—	—	100,0
181	(Pd <sub>0,87</sub> Pt <sub>0,10</sub> Cu <sub>0,03</sub> ) <sub>3,87</sub> (Pb <sub>0,52</sub> Sn <sub>0,48</sub> )	57,6	12,0	1,2	9,3	17,3	—	—	—	—	0,1	0,1	97,6
		68,8	7,8	2,4	9,9	10,6	—	—	—	—	0,3	0,2	100,0
191	(Pd <sub>0,87</sub> Pt <sub>0,09</sub> Cu <sub>0,03</sub> Ni <sub>0,01</sub> ) <sub>3,06</sub> (Pd <sub>0,39</sub> Sn <sub>0,61</sub> )	55,3	11,2	1,3	14,4	16,3	—	—	—	—	0,1	0,5	99,1
		64,6	7,1	2,5	15,0	9,6	—	—	—	—	0,2	1,0	100,0
24	(Pd <sub>0,92</sub> Ag <sub>0,06</sub> Rh <sub>0,02</sub> ) <sub>3,36</sub> (Pb <sub>0,96</sub> Bi <sub>0,04</sub> ) <sub>2</sub>	40,8	—	—	—	49,2	2,1	0,8	2,6	—	—	—	95,5
		57,9	—	—	—	35,8	1,5	1,2	3,6	—	—	—	100,0
26	(Pb <sub>0,95</sub> Cu <sub>0,05</sub> ) <sub>2,95</sub> Pb <sub>2</sub>	42,0	—	1,2	—	58,0	—	—	—	—	—	—	101,2
		56,9	—	2,7	—	40,4	—	—	—	—	—	—	100,0
23	(Pd <sub>0,97</sub> Cu <sub>0,02</sub> Au <sub>0,01</sub> ) <sub>3,02</sub> (Pb <sub>0,87</sub> Sn <sub>0,13</sub> ) <sub>2</sub>	41,0	—	0,6	4,2	47,5	—	—	—	0,9	—	—	94,2
		58,1	—	1,4	5,3	34,5	—	—	—	0,7	—	—	100,0
25	(Pb <sub>0,97</sub> Cu <sub>0,03</sub> ) <sub>2,59</sub> (Pb <sub>0,89</sub> Sn <sub>0,11</sub> ) <sub>2</sub>	40,0	—	0,7	4,0	55,0	—	—	—	—	—	—	99,7
		54,9	—	1,5	5,0	38,6	—	—	—	—	—	—	100,0

Обр. 22, 181, 191, 26 — Норильское м-ние; обр. 20, 21, 24, 23, 25 — Талнахское м-ние.

В табл. 15 приведены заимствованные (с некоторыми исправлениями) сведения о растворимости характерных для обсуждаемых минералов элементов в твердом металлическом палладии, платине и других основных компонентах. Железо, никель, золото и серебро, как уже отмечалось, образуют непрерывные твердые растворы с палладием и платиной, но практически не растворимы в олове и свинце. Следовательно, выступая в качестве примесей в двойных соединениях, они (железо и др.) будут замещать благородные металлы, а не олово или свинец. Висмут и сурьма образуют ограниченные твердые растворы как с платиной и палладием, так и со свинцом. Очевидно, атомы этих металлов могут занимать любые позиции в структуре двойных соединений, восполняя недостатки того или иного основного компонента.

Таблица 15

Максимальная растворимость (в ат.%) металлов в палладии, платине, меди, олове и свинце в твердом состоянии (Хансен, Андерко, 1962; Эллиот, 1970)

Элементы	Pd	Pt	Cu	Sn	Pb
Pd	—	100	100 *	< 0,1	—
Pt	100	—	100 *	< 0,1	—
Cu	100 *	100 *	—	< 0,01	< 0,01
Sn	~17	~12	9,1	—	29
Pb	~14	—	< 0,1	1,5	—
Rh	100	100	~20	—	—
Fe	100 *	100 *	4,5	< 0,001	< 0,001
Ni	100	100 *	100	He раств.	0,2
Ag	100	16,7	4,9	< 0,1	~0,2
Au	100	100 *	100 *	~0,2	0,1
Bi	~20	—	< 0,1	13,1	24,0
Sb	~13	~11	6,0	~8	~6

\* Распад или упорядочение твердых растворов.

Отметим, что растворимость в олове происходит при температуре близкой к температуре его плавления (232° С), при этом в части систем с полной взаимной растворимостью происходит распад или упорядочение твердых растворов (см. табл. 15). Поэтому замещение олова некоторыми элементами-примесями полностью не исключено. Так, учитывая существенную растворимость олова в меди (9,1%), следует допустить возможность частичного замещения их друг другом.

Исходя из сказанного при расчете химических формул минералов примеси родия, золота, серебра, никеля и железа во всех случаях объединены с благородными металлами. Положение остальных примесей в каждом случае выбиралось в зависимости от соотношения основных компонентов.

При описании минералов платины и палладия с оловом и свинцом различными исследователями неоднократно отмечалась полная или близкая аналогия природных минералов искусственным соединениям, полученным при изучении фазовых отношений в двойных системах. Сведения о фазах двойных систем типа  $AB$ , где  $A$  — Pd или Pt, а  $B$  — Cu, Sn, Pb, приведены в табл. 16 (Хансен и Андерко, 1962; Эллиот, 1970). Поскольку в природных минералах палладий и платина, как показано ранее, всегда преобладают, в таблицу не включены фазы с отношением  $A:B$  меньше 1.

Наиболее богатые палладием и платиной фазы — твердые растворы на их основе. Совпадение предельной растворимости свинца и олова при  $400^\circ\text{C}$  с максимальной (см. табл. 16) объясняется недостаточной изученностью. Однако разрыв смесимости между первой фазой и фазой  $A_3B$  в системах Pd—Sn, Pt—Sn, Pd—Pb и Pt—Pb подтверждается эвтектическими взаимоотношениями этих фаз, и цифры, характеризующие границы твердых растворов, скорее завышены. Следовательно, к твердым растворам на основе палладия и платины нельзя относить минералы с отношением Pd+Pt : Sn+Pb меньше 5 : 1, как это иногда делается при описании сложных минералов платины и палладия.

В пределах двойных систем области твердых растворов существуют и на основе промежуточных соединений, что необходимо учитывать при пересчете анализов минералов. Так, например, фазы, состав которых можно пересчитать на формулы  $\text{Pd}_5\text{Sn}_3$  (37,5% Sn) или  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  (36,4% Sn), представляют собой твердые растворы палладия в  $\text{Pd}_3\text{Sn}_2$ , а не самостоятельные соединения. Только в системе Pd—Sn, из которой взят пример, размеры областей гомогенности промежуточных соединений изучены достаточно детально. Для большинства соединений из других систем точные данные отсутствуют, но это не означает, что соединения имеют строго стехиометрический состав.

В целях проверки существования соединений вида  $A_2B$  и  $A_3B_2$  нами были приготовлены сплавы платины с оловом с содержанием последнего 33 и 40 ат.%. В соответствии с литературными данными платиновых аналогов  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}_2$  получено не было. Оба сплава состояли из двух фаз, соответствующих по свойствам  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  и  $\text{PtSn}$ . Содержание олова в первой из них  $26,0 \pm 0,2$  ат.%, во второй  $48,6 \pm 0,2$  ат.%. Таким образом, в соединениях олова с платиной (как и в соединениях с палладием) возможны отклонения от стехиометрического состава (25 и 50 ат.% соответственно) в пределах 1—1,5%.

Минералы первой выделенной нами группы Pt, Pd, Sn (см. табл. 13) не могут быть рассмотрены в пределах двойных систем. Для выяснения взаимоотношений соединений палладия и платины было проведено частичное исследование богатой благородными металлами части системы Pd—Pt—Sn. Как и следовало ожидать, между  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  существует непрерывный ряд

Характеристика фаз в двойных системах  $A - Pd, Pt; B - Cu, Sn, Pb$  (Хансен, Андерко, 1962; Эллиот, 1970)

$A : B$	Cu		Sn		Pb	
$(A, B)$	(Pd, Cu) 0—50* ГЦК** $a = 3,89-3,76$	(Pt, Cu) 0—12 ГЦК $a = 3,92-3,89$	(Pd, Sn) 0—17 ГЦК $a = 3,89-3,96$	(Pt, Sn) 0—8 ГЦК $a = 3,92-3,93$	(Pd, Pb) 0—14 ГЦК $a = 3,89-3,96$	(Pt, Pb) ? ГЦК
$A_3B$		Pt <sub>3</sub> Cu 12—38 куб. $a = 7,78-7,60$	Pd <sub>3</sub> Sn 24,5—26 куб. $a = 3,99$	Pt <sub>3</sub> Sn 25(?) куб. $a = 4,01$	Pd <sub>3</sub> Pb 22—25 куб. $a = 4,02$	Pt <sub>3</sub> Pb 25(?) $a = 4,05$
$A_2B$		—	Pd <sub>2</sub> Sn 32,5—33,5 ромб. $a = 8,12$ $b = 5,64$ $c = 4,31$	—	—	—
$A_3B_2$			Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> 36—41 гекс. тип NiAs $a = 4,39$ $c = 5,57$		Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> 385—41 гекс. тип NiAs $a = 4,47$ $c = 5,70$	
$AB$		—	PdSn 49—51 ромб. $a = 6,47$ $b = 6,50$ $c = 17,20$	PtSn 50(?) гекс. тип NiAs $a = 4,11$ $c = 5,44$	PdPb 50(?) монокл. $a = 7,09$ $b = 8,44$ $c = 5,53$ $\beta = 71^\circ$	PtPb 50(?) гекс. тип NiAs $a = 4,25$ $c = 5,47$

\* Пределы гомогенности соединений при 400°С в атомных процентах компонента В.

\*\* Гранецентрированная, кубическая.

твердых растворов. Рентгенограммы сплавов указывают на кубическую сингонию полученных фаз. Параметр решетки изменяется в пределах 3,98—4,01 Å, убывая по мере увеличения доли палладия и отношения  $A : B$ . Межплоскостные расстояния одной из фаз этого ряда состава  $(Pd_{0,47}Pt_{0,53})_{3,16}Sn$  приведены в табл. 17. (обр. 801). Как и у других сплавов этого ряда, на рентгенограмме присутствуют только линии, свойственные пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ . Однако основываясь только на дебаграммах, нельзя решить вопрос о типе структуры. Для крайних членов ряда указывается структура типа  $Cu_3Au$  с примитивной кубической решеткой (Хансен, Андерко, 1962). Отсутствие сверхструктурных линий (по отношению к гранцентрированной решетке) у  $Pd_3Sn$  можно объяснить близостью атомных номеров палладия и олова. Но атомные номера платины и олова различаются существенно, и упорядочение должно было бы проявиться на дифракционной картине при съемке порошка.

Искусственная фаза  $Pd_2Sn$  легко отличается в шлифе от кубической  $Pd_3Sn$  благодаря сильной анизотропии и розовому оттенку<sup>1</sup>. Данные рентгенографического анализа порошка этой фазы приведены в табл. 17 (обр. 807). Рассчитанные параметры ромбической ячейки ( $a=4,29$ ;  $b=5,62$ ;  $c=8,25$  Å) довольно близки к литературным данным (см. табл. 16). При 400°С более одной трети палладия (до 24 ат.%) в этой фазе может быть замещено платиной.

Соединения  $Pd_3Sn_2$  и  $PtSn$  изоструктурны, что обуславливает сходство их рентгенограмм (см. табл. 17, обр. 809 и 812). При высоких температурах в  $Pd_3Sn_2$  около половины палладия может быть замещено платиной (см. табл. 11). Содержание олова при этом остается на уровне 36,5—40,0 ат.%. В  $PtSn$  концентрация палладия может достигать 15—16 ат.%. Замещение платины палладием сопровождается расширением области гомогенности за счет увеличения пределов возможных значений  $A : B$ . В медленно охлажденных сплавах наблюдаются структуры распада, свидетельствующие о сокращении областей твердых растворов на основе  $PtSn$  и особенно  $Pd_3Sn_2$  при низких температурах.

Таким образом, в пределах рассмотренной части системы  $Pd-Pt-Sn$  при относительно низких температурах существуют следующие пять искусственных фаз (Систематика..., 1973):

- 1) твердые растворы металлических палладия и платины с любым соотношением между ними и содержанием Sn до 8—14 ат. % —  $(Pd, Pt, Sn_x)$  при  $x$  от 0 до 0,14;
- 2) соединения ряда  $A_3B$  с любым соотношением между платиной и палладием и содержанием Sn  $25 \pm 1$  ат. % —  $(Pt, Pd)_{3 \pm 0,15}Sn$ ;

<sup>1</sup> В. А. Коваленкер (Минералы теллура..., 1972) упоминает о наличии в талнахских рудах минерала состава  $Pd_2Sn$ , без характеристики его свойств.

## Межплоскостные расстояния искусствен

(Pd, Pt) <sub>3</sub> Sn		Pd <sub>2,7</sub> (Sn <sub>0,45</sub> Pb <sub>0,55</sub> )		Pd <sub>3</sub> (Sn, Cu)			(Pd, Cu) <sub>3</sub> Sn			
обр. 801		обр. 814		обр. 805			обр. 804			
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>
10	2,32	10	2,31	10	2,31	111	10	2,24	2,36	111
5	2,01	6	2,00	4	1,99	200	5	2,03	2,03	200
		2	1,80			210	0,5	1,81	1,82	002
6	1,417	7	1,415	6	1,412	220	2	1,434	1,235	220
							3	1,356	1,358	202
8	1,210	8	1,208	6	1,201	311	7	1,212	1,211	311
3	1,157	7	1,156	3	1,152	222	3	1,128	1,128	222
1	1,003	4	0,997	1	0,997	400	1	1,014	1,015	400
3	0,919	6	0,917	3	0,914	331	1	0,927	0,926	331
									0,910	004
2	0,895	5	0,895	2	0,892	420	1	0,911	0,908	420
							2	0,884	0,884	313
1	0,817			1,5	0,814	422	2	0,813	0,813	422
<i>a</i> = 4,01		<i>a</i> = 4,00		<i>a</i> = 3,99			<i>a</i> = 4,06 <i>c</i> = 3,64			

## ных фаз состава Pt, Pd, Sn, Pb, Cu

Pd <sub>2</sub> Sn				Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>		PtSn			
обр. 807				обр. 809		обр. 812			
<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>
						4	3,55	3,56	10 $\bar{1}$ 0
						4	2,97	2,98	10 $\bar{1}$ 1
4	2,35	2,35	120	1	2,83				0002
10	2,26	2,26	121	10	2,25	10	2,15	2,15	10 $\bar{1}$ 2
4	2,14	2,14	200	7	2,19	10	2,04	2,04	11 $\bar{2}$ 0
1	1,94	1,95	211			1	1,76	1,77	2000
						1	1,697	1,683	2021
0,5	1,58	1,59	222			1	1,611	1,612	10 $\bar{1}$ 3
				3	1,572	7	1,479	1,483	20 $\bar{2}$ 2
2	1,444	1,449	223	1	1,409	5	1,357	1,357	0004
2	1,386	1,386	310			5	1,342	1,338	21 $\bar{3}$ 0
0,5	1,31	1,318	134			2	1,297	1,298	21 $\bar{3}$ 1
5	1,272	1,269	303			2	1,265	1,266	20 $\bar{2}$ 3
									10 $\bar{1}$ 4
			241	3	1,279	8	1,199	1,201	21 $\bar{3}$ 2
2	1,167	1,163	234			3	1,181	1,181	30 $\bar{3}$ 0
2	1,17	1,118	144	2	1,185	6	1,129	1,130	11 $\bar{2}$ 4
						2	1,077	1,077	2024
				1	1,096	4	1,022		21 $\bar{3}$ 3
						1	0,985	1,022	22 $\bar{4}$ 0
				1	0,988	6	0,927	0,984	31 $\bar{4}$ 0
				1	0,944	4	0,893	0,926	31 $\bar{4}$ 2
				1,5	0,914	3	0,878	0,893	22 $\bar{4}$ 3
				1	0,901	4	0,845		30 $\bar{3}$ 4
				1	0,866	4	0,820		
<i>a</i> = 4,29 <i>b</i> = 5,62 <i>c</i> = 8,24				<i>a</i> = 4,38 <i>c</i> = 5,564		<i>a</i> = 4,09 <i>c</i> = 5,45			

3) соединение  $Pd_2Sn$  и твердые растворы на его основе с частичным замещением палладия платиной —  $(Pd_{1-x}Pt_x)_{2 \pm 0,1}Sn$ , при  $x$  от 0 до 0,35;

4) соединение  $Pd_3Sn_2$  и твердые растворы на его основе —  $(Pd_{1-x}Pt_x)_{3 \pm 0,5}Sn_2$ , при  $x$  от 0 до 0,48;

5) соединение  $PtSn$  и твердые растворы на его основе с широкими колебаниями содержания олова в последних —  $(Pt_{1-x}Pd_x)_{1-y}Sn$  при  $x$  от 0 до 0,28 и  $y$  от 0 до 0,4 (при максимальном значении  $x$ ).

В приведенных формулах, как и при пересчете анализов минералов, суммы коэффициентов при элементах, объединенных скобками, всегда равны единице. При таком написании формулы наглядно видно соотношение между изоморфными компонентами, а коэффициенты за скобками отражают соотношение и степень заполнения различных позиций в структуре минерала. Коэффициент за скобкой является множителем для коэффициентов внутри скобки. Например, формула  $(Pd_{0,6}Pt_{0,4})_{3,2}Sn_2$  тождественна формуле  $Pd_{1,92}Pt_{1,28}Sn_2$ .

Четвертая и пятая фазы являются аналогами природных минералов — станнопалладинита и нигглиита. В табл. 13 этим минералам отвечают обр. 16 и 17. Отклонение от идеальных соотношений  $A:B$  в обр. 16 закономерно — состав минерала лежит в области гомогенности фазы  $Pd_3Sn_2$ , а в обр. 17 обусловлено, вероятно, незначительным завышением содержания олова, лежащим в пределах ошибки анализа.

Остальные минералы первой группы (см. табл. 13, обр. 1—4) принадлежат ряду  $(Pt, Pd)_3Sn$ . Если объединить медь и висмут с благородными металлами, как это сделано в таблице, составы всех четырех образцов укладываются в пределы области гомогенности ряда. К этому же ряду следует, очевидно, отнести описанный Л. В. Разиным и В. П. Быковым (1971) минерал состава  $(Pt, Pd)_5Sn_2$ , который, по их данным, принадлежит «к твердым растворам олова и палладия в платине». Содержание олова в этом минерале 28,8 ат.%, т. е. больше чем в  $A_3B$ . Очевидно, минерал нельзя рассматривать как твердый раствор в палладии. Некоторый избыток олова по сравнению с возможным (26%), вероятно, вызван ошибкой анализа.

Пересчет анализа станноплатинита, описанного И. Н. Масленицким с сотрудниками (1947), приводит к формуле  $(Pt_{0,926}Pd_{0,030}Ni_{0,024}Cu_{0,018}Au_{0,002})_{1,97}Fe_{1,01}Sn$ . Если принять, что высокое содержание железа в анализе не связано с примесью ферроплатины, и объединить его с платиной, то формула минерала примет вид  $(Pt, Fe)_{2,98}Sn$  и будет соответствовать соединению  $A_3B$ . Принадлежность исследованного И. Н. Масленицким минерала к железистой разновидности  $Pt_3Sn$  подтверждается кубическим обликом кристаллов, а также отсутствием соединения  $Pt_3Sn_2$  в системе  $Pt-Sn$ .

Природный аналог фазы  $(Pd, Pt)_2Sn$  нами не обнаружен. Минерал состава  $(Pt, Pd, Sn)$ , описанный А. Д. Генкиным (1968), изотропен и скорее относится к ряду  $A_3B$ . Однако существование самостоятельной фазы, отвечающей составу этого минерала, не исключено.

Фигуративные точки составов рассмотренных минералов нанесены на схематическую диаграмму фазовых отношений системы  $Pt-Pd-Sn$  (рис. 14). Твердые растворы на основе платины и палладия, описанные А. Д. Генкиным (1968), не могут быть показаны на диаграмме из-за неопределенности отношений  $Pd+Pt : Sn+Pb$ .

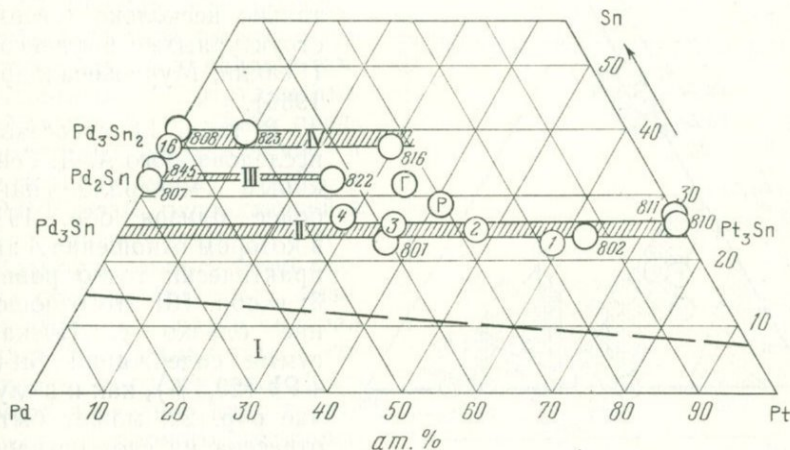


Рис. 14. Схема фазовых отношений в части системы  $Pt-Pd-Sn$

Обр. 1—4, 16 — природные минеральные фазы, обр. 801 и т. д. — искусственные фазы; Г — анализы А. Д. Генкина (1968); Р — анализы Л. В. Разина (Разин, Быков, 1971). Римскими цифрами и штриховкой обозначены области изоморфных соединений

Минералы второй группы  $(Pd, Pt, Sn, Pb)$  (см. табл. 14) относятся к системе  $Pd-Pb$ . Обр. 22, 21, 20 соответствуют фазе  $Pd_3Pb$ , область гомогенности которой простирается от 22 до 25 ат. %  $Pb$ . Недостаток свинца (обр. 22, 1,6%) и палладия (обр. 20, 2,1%) скорее всего обусловлен аналитическими ошибками. По свойствам (см. табл. 21) они не отличаются от минерала с составом, почти точно соответствующим отношению  $A : B = 3 : 1$  (обр. 21). Золотосодержащий аналог фазы  $Pd_3Pb$  впервые исследован Кабри и Трайл (Cabri, Treill, 1966), он является разновидностью звягинцевита (Генкин, 1968; Cabri, 1972; Новые данные..., 1972). Составы этих минералов после пересчета на атомные проценты нанесены на диаграмму фазовых отношений (рис. 15).

Близость параметров элементарных ячеек  $Pd_3Sn$  и  $Pd_3Pb$  и вероятная их изоструктурность позволяет ожидать образования

твердых растворов между ними в широких пределах. В подтверждение этого был синтезирован сплав промежуточного состава —  $\text{Pd}_{2,7}(\text{Pb}_{0,55}\text{Sn}_{0,45})$ . Получена фаза кубической сингонии с параметром решетки 4,00 Å. На рентгенограмме этой фазы (см. табл. 17, обр. 814) только одна линия (210) является «сверхструктурной» относительно пространственной группы  $Fm\bar{3}m$ . Очевидно, состав фазы отвечает переходной области в ряду непрерывных твердых растворов от  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  с дифракцией границирированной решетки, к  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  с полным набором линии примитивной решетки (Nowotny, e. a., 1946). Следует отметить, что на рентгенограмме природного минерала из ряда звягинцевита также присутствует только несколько «сверхструктурных» рефлексов (Генкин, Муравьева и др., 1966).

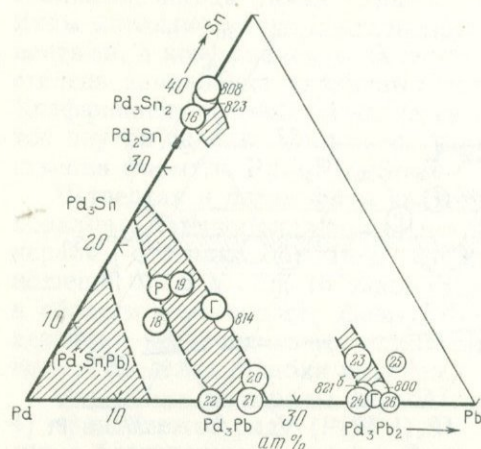


Рис. 15. Схема фазовых отношений в части системы Pd—Pb—Sn

Обр. 16, 18—26 — природные минеральные фазы; обр. 800 и т. д. — искусственные фазы; Г — анализы А. Д. Генкина (1968; Плюмбопалладинт. ..., 1970)

рис. 15). Во всяком случае анализировавшийся минерал следует считать обогащенным благородными металлами звягинцевитом, но не самостоятельным видом. То же относится к исследованному Л. В. Разиным и В. П. Быковым (1971) минералу  $(\text{Pd}, \text{Pt})_7(\text{Sn}, \text{Pb})_2$  с суммой  $\text{Sn} + \text{Pb} = 22,57\%$ , что отмечал и Кабри (Cabri, 1972).

На рис. 16 показано сечение тетраэдра составов системы Pd—Pt—Sn—Pb по соединениям  $A_3B$ . Вероятно, твердые растворы возможны на всей площади четырехугольника. Однако известные нам составы минералов группируются только вдоль двух пограничных линий  $\text{Pd}_3\text{Pb}$ — $\text{Pd}_3\text{Sn}$  и  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ — $\text{Pt}_3\text{Sn}$ . Объединяющим звеном этих групп служит соединение  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ . Природного минерала такого состава пока не найдено. Поэтому обе группы следует рассматривать как самостоятельные виды. К звягинцевитам целесообразно отнести все минералы ряда

В табл. 14 к составу исследованного А. Д. Генкина минерала наиболее близок обр. 191, в котором отношение  $A : B$  практически точно равно 3; в обр. 181 это отношение близко 4. Низкая сумма содержаний  $\text{Sn} + \text{Pb}$  (20,5%), как и в случае обр. 22, может быть отнесена на счет погрешностей анализа. Однако возможно, что область гомогенности в средней части ряда шире, чем у крайних членов (см.

только несколько «сверхструктурных» рефлексов (Генкин, Муравьева и др., 1966).

$Pd_3(Pb, Sn)$ . Для минерала ряда  $(Pt, Pd)_3Sn$  можно предложить название масленицковит, в честь И. Н. Масленицкого — одного из первых исследователей платиновых минералов в медно-никелевых рудах.

Обр. 23—26 (см. табл. 14), а также искусственные фазы 800—8216 (табл. 18) близки к соединению  $Pd_3Pb_2$ . Минерал этого состава впервые обнаружен и изучен автором (Юшко-Захарова, Черняев, 1967). Позднее он был подробно изучен А. Д. Генкиным с сотрудниками (Плюмбопалладинит..., 1970) и назван плюмбопалладинитом. Пересчет нашего первого анализа (табл. 14, обр. 25) приводит к отношению  $A : B$ , почти равному 4 : 3 ( $Pb + Sn = 43,6$  ат. %). Возможно, это и дало основание А. Д. Генкину и др. не обратить внимание на его сходство с плюмбопалладинитом. Новотный с сотрудниками (Nowotny e. a., 1946) предполагали существование в интервале между  $Pd_3Pb_2$  и  $PdPb$  фазы, распадающейся при низких температурах. Возможно, присутствие олова стабилизирует эту фазу, и изученный нами минерал является ее аналогом. К сожалению, из-за малого размера зерен не удалось провести повторного исследования свойств этого минерала. Не исключено, что результаты выполненных ранее измерений твердости занижены. Скорее всего, установленный нами минерал

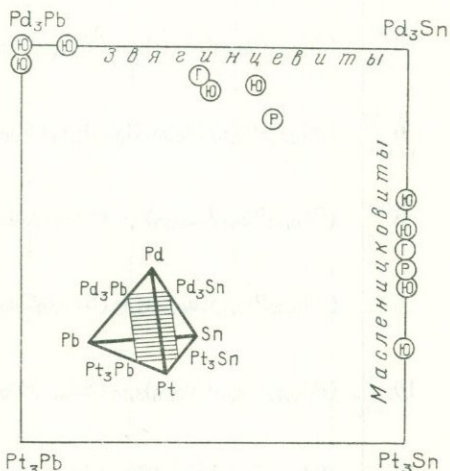


Рис. 16. Проекция минералов структурной формулы  $A_3B$  на сечение  $Pd_3Pb-Pd_3Sn-Pt_3Pb$

Ю — анализы автора; Г — анализы А. Д. Генкина (1966); Р — анализы Л. В. Разина (Разин, Быков, 1971)

Таблица 18

Микрорентгеноспектральные анализы искусственной фазы  $Pd_3Pb_2$   
(числитель — вес. %, знаменатель — ат. %)

Номер образца	Формула	Pd	Pb	В1	Сумма
800	$Pd_{3,2}Pb_2$	$\frac{45,0}{61,7}$	$\frac{54,3}{38,3}$	—	$\frac{99,3}{100,0}$
8216	$Pd_{2,72}(Pb, В1)_2$	$\frac{40,0}{57,7}$	$\frac{45,9}{34,0}$	$\frac{11,4}{8,3}$	$\frac{97,3}{100,0}$

## Микрорентгеноспектральные анализы природных и искусственных минералов

состава Pd, Pt, Cu, Sn (числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Формула	Pd
<b>Природные</b>		
12	$(Pd_{0,87}Pt_{0,03}Cu_{0,10})_{2,62} (Sn_{0,88}Pb_{0,12})$	$\frac{60,3}{63,2}$
13	$(Pd_{0,85}Pt_{0,04}Cu_{0,11})_{3,15} (Sn_{0,73}Cu_{0,27})$	$\frac{64,7}{64,5}$
6	$(Pd_{0,88}Pt_{0,10}Cu_{0,20}Ni_{0,02})_{3,15} (Sn_{0,95}Pb_{0,05})$	$\frac{46,2}{51,2}$
8*	$(Pd_{0,72}Pt_{0,03}Cu_{0,25})_{3,15} (Sn_{0,93}Cu_{0,07})$	$\frac{57,0}{54,7}$
5	$(Pd_{0,50}Pt_{0,22}Cu_{0,28})_{3,15} (Sn_{0,99}Cu_{0,01})$	$\frac{34,2}{37,6}$
10	$(Pd_{0,72}Pt_{0,02}Cu_{0,26})_{3,15} (Sn_{0,74}Pb_{0,13}Bi_{0,06}Cu_{0,07})$	$\frac{55,0}{54,8}$
14	$(Pd_{0,82}Cu_{0,18})_{3,15} (Sn_{0,65}Pb_{0,13}Sb_{0,15}Cu_{0,07})$	$\frac{61,0}{62,3}$
15	$(Pd_{0,80}Cu_{0,20})_{3,15} (Sn_{0,55}Sb_{0,17}Cu_{0,32})$	$\frac{65,0}{60,4}$
<b>Искусственные</b>		
844	$(Pd_{0,85}Cu_{0,15})_{3,03}Sn$	$\frac{64,0}{64,3}$
804	$(Pd_{0,78}Cu_{0,22})_{3,15}Sn$	$\frac{60,0}{59,5}$
847	$(Pd_{0,66}Cu_{0,34})_3Sn$	$\frac{51,3}{49,9}$

\* Среднее из измерений трех зерен.

Обр. 12, 13, 6, 8, 5, 10, 15 — Талнахское м-ние; обр. 14 — Норильское м-ние.

Pt	Cu	Sn	Pb	Bi	Rh	Sb	Ni	Сумма
$\frac{3,9}{2,2}$	$\frac{4,0}{7,0}$	$\frac{25,7}{24,2}$	$\frac{6,5}{3,4}$	—	—	—	—	$\frac{100,4}{100,0}$
$\frac{5,4}{3,0}$	$\frac{8,9}{14,8}$	$\frac{19,1}{17,6}$	$\frac{0,1}{0,05}$	—	$\frac{0,1}{0,1}$	—	—	$\frac{98,3}{100,0}$
$\frac{12,7}{7,7}$	$\frac{8,5}{15,8}$	$\frac{22,9}{22,8}$	$\frac{1,5}{0,8}$	—	—	—	$\frac{0,8}{1,7}$	$\frac{92,6}{100,0}$
$\frac{4,0}{2,0}$	$\frac{13,0}{20,9}$	$\frac{26,0}{22,4}$	—	—	—	—	—	$\frac{100,0}{100,0}$
$\frac{27,8}{16,6}$	$\frac{11,9}{21,9}$	$\frac{24,2}{23,9}$	—	—	—	—	—	$\frac{98,1}{100,0}$
$\frac{2,8}{1,5}$	$\frac{12,9}{21,5}$	$\frac{20,0}{17,8}$	$\frac{6,2}{3,0}$	$\frac{2,8}{1,4}$	—	—	—	$\frac{99,7}{100,0}$
—	$\frac{9,0}{15,5}$	$\frac{17,0}{15,5}$	$\frac{6,0}{3,1}$	—	—	$\frac{4,0}{3,6}$	—	$\frac{97,0}{100,0}$
$\frac{1,0}{0,5}$	$\frac{14,0}{21,8}$	$\frac{16,0}{13,3}$	—	—	—	$\frac{5,0}{4,0}$	—	$\frac{101,0}{100,0}$
—	$\frac{6,5}{10,9}$	$\frac{27,5}{24,8}$	—	—	—	—	—	$\frac{98,0}{100,0}$
—	$\frac{10,0}{16,6}$	$\frac{27,0}{23,9}$	—	—	—	—	—	$\frac{97,0}{100,0}$
—	$\frac{15,4}{25,1}$	$\frac{28,6}{25,0}$	—	—	—	—	—	$\frac{95,3}{100,0}$

(Юшко-Захарова, Черняев, 1967) является оловосодержащей разновидностью п्लомбопалладинита.

Таким образом, к перечисленным ранее пяти соединениям добавляются:

6) ряд звягинцевита —  $\text{Pd}_{3\pm 0,2}(\text{Pb}, \text{Sn})$ ;

7) пломбопалладинит —  $\text{Pd}_3\text{Pb}_2$  и висмутосодержащий пломбопалладинит.

Минералы третьей группы (Pt, Pd, Cu, Sn) (табл. 19), несмотря на относительно высокие содержания платины, могут быть рассмотрены в пределах системы Pd—Sn—Cu. Составы их лежат вблизи соединения  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ . Исследование искусственных сплавов в этой области показало следующее (Систематика..., 1973). При добавлении небольших количеств меди к  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  сохраняется кубическая структура. Границы области гомогенности при этом расширяются. В частности, была получена изотропная фаза состава Pd+Pt+(Rh) 71 ат.%; Sn 18 ат.%; Cu 11 ат.% (см. табл. 10, обр. 805), результаты расчета дебаграммы которой приведены в табл. 17 (обр. 805). Низкое содержание олова в этой фазе при сохранении структуры  $A_3B$  свидетельствует о частичном распределении меди между позициями палладия и олова. При концентрации меди выше 7—12% сплавы приобретают розовый оттенок в шлифе и становятся анизотропными. Сильные линии на дебаграммах смещаются и появляется несколько дополнительных слабых. Межплоскостные расстояния фазы состава Pd 59,5%, Sn 23,9%, Cu 16,6% (см. табл. 19) приведены в табл. 17 (обр. 804). Используя метод гомологии, для этой фазы рассчитана тетрагональная ячейка с параметрами  $a=4,06 \text{ \AA}$ ,  $c=3,64 \text{ \AA}$ . Очевидно, с добавлением меди к  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  происходит сжатие элементарной ячейки вдоль одной из четверных осей, приводящее к незначительному уменьшению ее объема, обусловленному относительно малым размером атомов меди. Исходя из объема элементарной ячейки, число атомов в ней равно четырем. Отсюда структурная формула тетрагональной фазы может иметь вид либо  $A_3B$ , либо  $AB$ . Приведенный выше состав фазы может быть пересчитан только на  $A_3B$  —  $(\text{Pd}_{0,78}\text{Cu}_{0,22})_{3,15}\text{Sn}$ . Аналогичная по свойствам и структуре фаза была получена в сплаве состава Pd 68%, Sn 20%, Cu 12%. Формула типа  $A_3B$  в этом случае возможна только при распределении меди между палладием и оловом —  $(\text{Pd}_{0,91}\text{Cu}_{0,09})_3(\text{Sn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20})$ . Это является основанием для распределения меди при пересчете на формулы анализов природных минералов (см. табл. 19).

Положение тетрагональной фазы в системе Pd—Sn—Cu показано на рис. 17. Границы проведены условно с учетом не только экспериментальных данных, но и составов природных минералов, принадлежность которых к одному виду следует из близости свойств (табл. 20 и 21).

Растворимость меди в фазе  $Pd_3Sn_2$  нами не исследовалась. Вероятно, она не меньше, чем в фазе  $Pd_3Sn$ , что подтверждает состав станнопалладинита (см. рис. 17), описанного А. Д. Генкиным (1968). Между тетрагональной фазой и станнопалладинитом существует фаза, представляющая собой твердый раствор на основе  $Pd_2Sn$ , концентрация меди в котором может достигать около 10 ат.%. По оптическим свойствам эта фаза близка к природному и искусственному станнопалладинитам (см. табл. 20 и 21), и природный ее аналог может быть принят за последний.

Таким образом, с введением меди при концентрации ее не более 25% к перечисленным выше фазам добавляется еще одна:

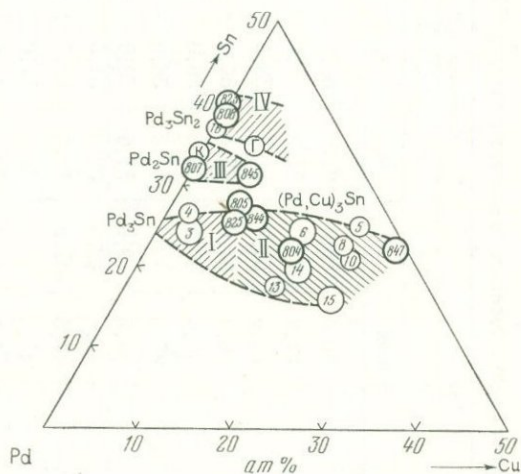


Рис. 17. Схема фазовых отношений в части системы Pd—Sn—Cu

Обр. 3—6, 8, 10, 13—16 — природные минеральные фазы; обр. 804 и т. д. — искусственные фазы; Г — анализ А. Д. Генкина (1968); К — анализ В. А. Коваленкера (Минералы теллура. . . , 1972)

8) тетрагональная фаза —  $(Pd_{1-x}Cu_x)_3(Sn_{1-y}Cu_y)$ , ориентировочные пределы  $x$  от 0,1 до 0,3,  $y$  от 0 до 0,2.

Сравнение результатов измерений дисперсии отражения и микротвердости природных минералов и синтетических фаз состава Pt, Pd, Cu, Sn, Pb приведено в табл. 20 и 21. Для анизотропных фаз указаны значения максимального отражения. Типичные кривые дисперсии сопоставлены на рис. 18—21. Кривые сглажены методом скользящего окна с учетом всех результатов (измерения проводились с интервалом  $\lambda=20$  нм). Чтобы избежать наложения кривых шкалы на некоторых рисунках сдвинуты.

Все соединения типа  $A_3B$  (рис. 18) имеют подобные кривые дисперсии отражения. У минералов ряда  $Pd_3(Pb, Sn)$  они несколько круче, чем у  $(Pt, Pd)_3Sn$ . У богатых свинцом разностей в ассоциации с бесцветными минералами появляется чуть заметный кремовый оттенок. По микротвердости минералы разных рядов различаются значительно резче (см. табл. 21).

Дисперсия отражения и твердость искусственных соединений состава Pt, Pd, Sn, Cu

Номер опыта	Формула	Отражение, %							Твердость (средняя), кгс/мм <sup>2</sup>
		при длине волн, нм							
		460	500	540	580	620	660	700	
810	Pt <sub>2,87</sub> Sn	55,0	59,0	61,0	60,0	60,5	57,0	56,5	313
801	(Pt <sub>0,53</sub> Pd <sub>0,47</sub> ) <sub>3,16</sub> Sn	52,0	53,0	57,0	58,0	60,0	59,5	60,0	316
805	(Pt <sub>0,48</sub> Pd <sub>0,45</sub> Cu <sub>0,07</sub> ) <sub>3,15</sub> (Sn <sub>0,78</sub> Cu <sub>0,22</sub> )	51,0	53,5	57,5	58,5	61,0	60,5	61,0	377
814	Pd <sub>2,7</sub> (Pb <sub>0,55</sub> Sn <sub>0,45</sub> )	56,0	61,0	63,5	64,0	65,5	66,0	65,0	335
807	Pd <sub>2,04</sub> Sn	48,0	49,5	52,5	56,0	58,5	58,0	59,0	382
822	(Pd <sub>0,65</sub> Pt <sub>0,35</sub> ) <sub>2,13</sub> Sn	45,5	49,0	51,5	54,0	56,0	58,0	60,5	435
809	Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> *	44,5	49,0	51,0	53,0	57,0	57,0	60,0	450
		46,0	49,5	52,0	54,0	57,5	57,0	58,0	
823	(Pd <sub>0,86</sub> Pt <sub>0,14</sub> ) <sub>3,14</sub> Sn <sub>2</sub>	47,5	49,5	52,0	55,0	57,0	58,5	61,0	420
816	(Pd <sub>0,52</sub> Pt <sub>0,48</sub> ) <sub>3,3</sub> Sn <sub>2</sub>	43,0	47,0	49,0	51,0	53,0	55,0	56,0	420
800	Pd <sub>3,02</sub> Pb <sub>2</sub>	46,5	49,5	52,0	54,0	56,0	57,0	59,0	361, 435**
812	Pt <sub>1,05</sub> Sn	52,0	52,5	56,0	58,0	59,0	59,0	61,5	
815	(Pt <sub>0,8</sub> Pd <sub>0,2</sub> ) <sub>1,24</sub> Sn	51,0	53,0	55,0	56,0	58,0	58,0	60,0	379
825	(Pd <sub>0,89</sub> Cu <sub>0,11</sub> ) <sub>2,85</sub> Sn	46,0	50,0	53,0	55,0	56,5	57,0	59,0	268
804	(Pd <sub>0,78</sub> Cu <sub>0,22</sub> ) <sub>3,15</sub> Sn	48,5	51,0	54,0	55,0	59,0	58,5	60,0	332
844	(Pd <sub>0,85</sub> Cu <sub>0,15</sub> ) <sub>3,0</sub> Sn	51,0	52,0	56,0	56,0	57,5	58,0	59,0	313
847	(Pd <sub>0,66</sub> Cu <sub>0,34</sub> ) <sub>3</sub> Sn	42,0	46,0	48,0	53,0	56,0	58,0	61,0	209

\* В числителе R<sub>g</sub>, в знаменателе R<sub>p</sub>.

\*\* Минерал обладает анизотропией твердости.

Дисперсия отражения и твердость природных минералов состава Pd, Pt, Pb, Sn, Cu

Номер образца	Формула	Отражение, %							Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	
		при длине волны, нм							от—до	средняя
		460	500	540	580	620	660	700		
1	(Pt, Pd) <sub>3</sub> Sn	54,0	58,0	59,0	59,5	60,0	60,0	60,0	334—350	340
2		52,5	55,0	56,5	57,5	59,0	58,0	58,0		
3		52,5	55,5	58,5	58,5	58,5	59,0	59,0		
4		54,0	57,5	60,0	61,0	62,0	61,0	61,5		
22	Pd <sub>3</sub> (Pb, Sn)	52,0	56,0	61,0	62,5	65,0	65,0	64,5	238—272	255
21		51,0	55,5	58,5	60,0	62,0	62,0	63,5		
20		53,0	57,0	58,0	59,0	58,5	59,0	60,0		
181		50,0	55,0	56,0	57,5	59,5	59,5	61,0		
191		54,0	58,5	60,0	62,5	62,5	62,5	62,5		
16	Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	46,0	49,0	51,0	53,0	56,0	57,0	61,0	387—452	
17	PtSn	58,0	59,5	61,5	65,0	65,5	69,0	—	310—499	
24	Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>	45,0	49,0	51,0	54,0	55,0	56,5	59,0	297—334	316
26		45,0	49,5	50,5	53,0	55,0	56,5	57,0		
23		46,5	50,5	53,0	55,5	57,5	59,0	62,5		
12	(Pd, Cu) <sub>3</sub> Sn	48,5	51,0	54,5	56,0	57,0	58,5	62,0	257—301	288
13		46,0	50,0	53,0	54,5	56,0	57,5	61,0		
6		47,0	49,5	52,0	53,5	56,5	58,5	62,0		
8		45,0	48,5	51,0	53,0	57,0	57,5	60,0		
5		47,0	49,0	51,5	52,0	55,5	57,0	60,0		
10		48,0	51,0	54,0	56,0	58,0	60,0	62,5		
14		49,0	—	—	53,0	—	57,0	—		
15		52,0	—	—	56,0	—	60,0	—		

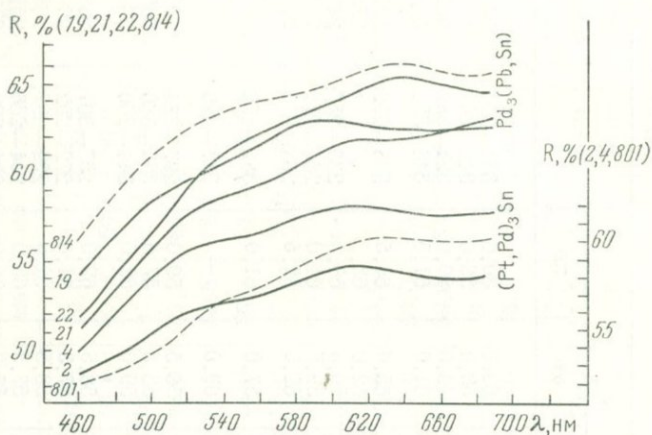


Рис. 18. Кривые дисперсии отражения природных минералов структурной формулы  $A_3B$ : масленищковита (2, 4), звягинцевита (19, 21, 22) и их искусственных аналогов (801 и 814)

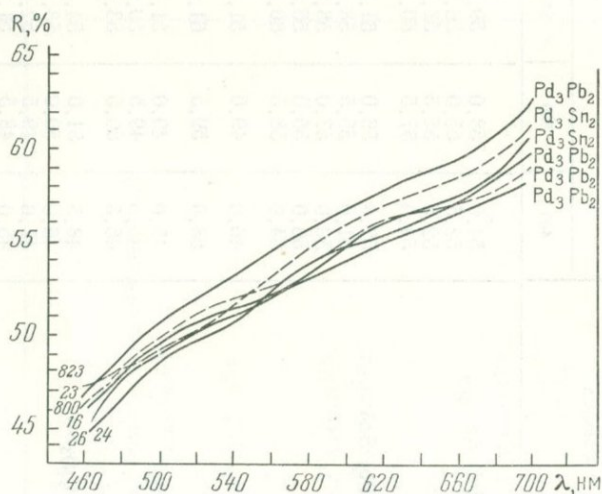


Рис. 19. Кривые дисперсии отражения станнопалладинита (16), плумбопалладинита (23, 24, 26) и их искусственных аналогов (823 и 800)

Все анизотропные фазы (исключая нигглиит) имеют розовый или коричневатый цвет, обусловленный существенной дисперсией отражения. (20—25 ат.% в пределах измеренной части спектра). Двухотражение слабое, около 1—3%. Кривые  $Pd_3Sn_2$  и  $Pd_3Pb_2$  различаются только в деталях. Но, как и у соединений  $A_3B$ , минералы свинца отличаются заметно меньшей твердостью (316—351 против 420 кгс/мм<sup>2</sup>).

Кривые дисперсии природных аналогов тетрагональной фазы близки кривым станнопалладинита и плюмбопалладинита. Образцы с различным содержанием олова и меди, лежащие вблизи границы перехода от кубической к тетрагональной структуре, имеют симбатные кривые дисперсии (рис. 20, обр. 12 и 13). По мере удаления от этой границы характер кривой несколько меняется (см. рис. 20, обр. 5 и 6). Из всех анизотропных образцов этот минерал обладает наименьшей твердостью (260—310 кгс/мм<sup>2</sup>).

Нигглиит легко отличается от других минералов по сильному двухотражению. Цветной характер последнего обусловлен большим изменением двухотражения, возрастающим от 2,5 (при  $\lambda = 460$  нм) до 20—27 (при  $\lambda = 660—700$  нм). Характерна также резкая анизотропия твердости (от 306 до 499 кгс/мм<sup>2</sup>).

Кривая дисперсии отражения фазы  $Pd_2Sn$  приведена на рис. 21 вместе с кривыми нескольких других искусственных соединений. Все они (исключая  $PtSn$ ) отличаются друг от друга незначительно, во всяком случае не больше, чем кривые природных минералов в пределах одного вида (см. рис. 19). Последнее вряд ли связано с ошибками измерения, поскольку все исследования проводились на одном приборе. (Это, конечно, не исключает возможных систематических ошибок — одной из наиболее вероятных причин расхождения между данными, полученными в разных лабораториях). Разброс результатов, по мнению автора, связан с вариациями составов, широкие пределы которых были показаны выше. Так, например, в  $(Pt, Pd)_3Sn$  намечается тенденция повышения отражения с увеличением доли палладия (см. табл. 21, обр. 2, 3, 4).

Однако соотношение между изоморфными компонентами и присутствие незначительных примесей — не единственная причина, влияющая на физические свойства фаз переменного состава. В пределах областей гомогенности твердых растворов на основе интерметаллических соединений обычно существуют сингулярные точки (не обязательно совпадающие с стехиометрическим составом), которым отвечают резкие максимумы (или минимумы) на кривых зависимости состав—свойство. Вблизи этих точек при изменении состава на десятые доли процента свойства могут меняться очень резко. Отсюда следует, что отклонение от определенного соотношения (например  $A_3B$  на 0,5%) может оказывать гораздо большее влияние на свойства, чем замена половины платины на палладий или свинца на олово.

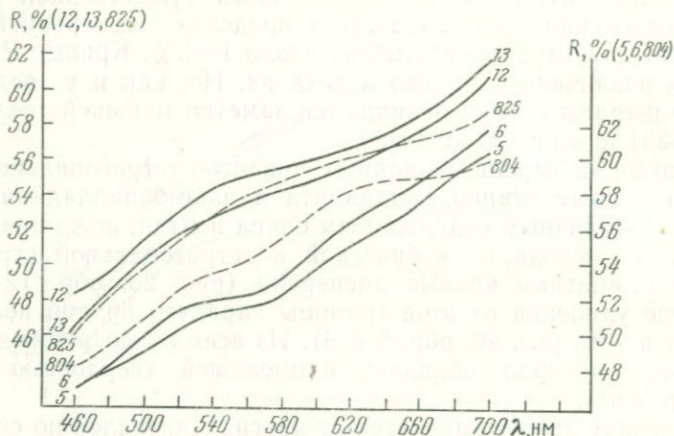


Рис. 20. Кривые дисперсии отражения тетрагональной фазы (804, 825) и ее природных аналогов (5, 6, 12, 13)

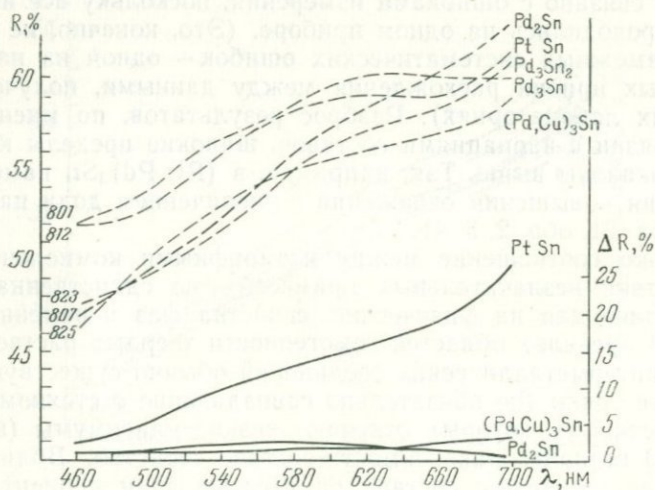


Рис. 21. Кривые дисперсии отражения искусственных интерметаллических соединений

Микрорентгеноструктурный анализ, к сожалению, пока не обладает точностью, позволяющей улавливать такие детали состава.

В свете сказанного наши результаты вполне удовлетворительно совпадают с данными других исследователей (табл. 22). Все же следует отметить вероятность систематического расхождения в пределах 5—8 отн. % между измерениями отражения, выполненными автором, и данными лаборатории минераграфии ИГЕМ. Принципиальны лишь расхождения в отношении микротвердости станнопалладинита и плюмбопалладинита. По данным автора (Систематика..., 1973; Новые данные по минералогии..., 1972), твердость первого выше, чем второго. По данным А. Д. Генкина с сотрудниками (Генкин, 1968; Плюмбопалладинит...,

Таблица 22

Сравнение физических свойств интерметаллических соединений платины и палладия

Формула	Отражение, %			Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Исследователь
	при длине волн, нм				
	460	580	700		
(Pt, Pd) <sub>3</sub> Sn	52—54 61,2	67—61 65,2	58—62 67,3	340—365 445	Автор Разин, Белов (1971)
Pd <sub>3</sub> (Pb, Sn)	51—53 62	59—63 67,6	60—65 67,6	245—280 316	Автор Генкин (Генкин, Муравьева и др., 1966)
	61	64		276	Кабри (Cabri, Traill, 1966)
	57	63,9	64,3	367	Разин (Разин, Быков, 1971)
PtSn	58,0 53,2	65,0 62,1	70,0 68,0	310—537 —	Автор Коваленкер (Ми- нералы теллура..., 1972)
	63,0	61,8	—	585—612	Кабри (Cabri, 1972)
	46 49,5	53 55,5	61 61,0	420 265	Автор Генкин (1968)
Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	45—47 49—53	53—56 57—59	57—63 64—67	316—351 407—441	Автор Генкин (Плюм- бопалладинит... 1970)
	49—53	57—59	64—67	407—441	
(Pd, Cu) <sub>3</sub> Sn	46—49	52—56	60—62	260—310	Автор
Pd <sub>2</sub> Sn*	48	56	59	382	

\* Для искусственного соединения.

1970), соотношение твердости этих минералов обратное. Причины такого расхождения не ясны.

Сравнение кривых дисперсий отражения различных природных минеральных фаз рассматриваемого состава (см. рис. 18—21)

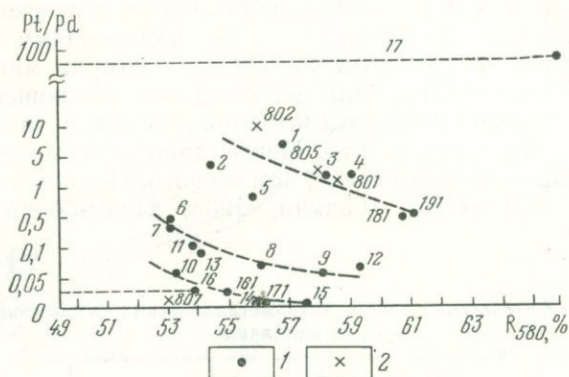


Рис. 22. Изменение отражения природных (1) и некоторых искусственных (2) соединений состава Pt, Pd, Sn, Pb, Cu

показывает, что большим сходством они обладают у станнопалладинита (16), тетрагональных фаз (5—13) и плюмбопалла-

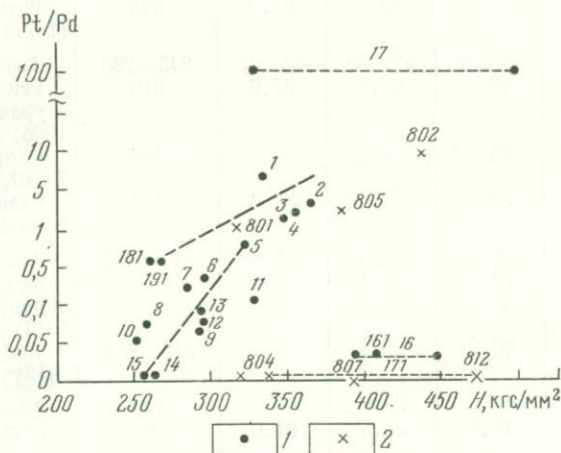


Рис. 23. Изменение микротвердости природных (1) и некоторых искусственных (2) соединений состава Pt, Pd, Sn, Pb, Cu

динита (23, 24, 26). Характер кривой нигглиита (17) при общем сходстве отличается более резким наклоном в высоковолевой области и более высоким значением  $R_{\max}$  для всех длин волн. Иной характер кривых дисперсии отражения типичен для мине-

ралов ряда масленицковита (1—4) и звягинцевита (20—22; 181; 191).

Абсолютная величина отражения для платино-палладиевых фаз в целом, несмотря на неустойчивые значения для отдельных минералов и минеральных групп, увеличивается по мере снижения отношения Pt/Pd (рис. 22). Твердость в общем по мере снижения отношения Pt/Pd снижается (рис. 23). Однако какой-либо зависимости между этими двумя свойствами не наблюдается.

Таким образом, по оптическим свойствам среди перечисленных минералов состава Pt, Pd, Cu, Sn, Pb выделяются: 1) изотропные, бесцветные — твердые растворы на основе палладия и платины, звягинцевит и масленицковит; 2) сильно анизотропный и сильно двуотражающий нигглиит; 3) розовые, анизотропные, слабоотражающие — остальные минералы. Внутри группы сочетание измерений отражения и микротвердости с рентгенографическим исследованием позволяет отнести минерал к тому или иному виду, но определение состава по физическим свойствам без непосредственного анализа практически невозможно.

### Минералы состава Pd, Bi, Pb

Первой находкой природного интерметаллического соединения палладия с высоким содержанием одновременно свинца и висмута был минерал Pd(Bi, Pb), где отношение Pb/Bi=0,8. Он обнаружен Л. Кабри в образце руды из месторождения Норильск I (Cabri, Traill, 1966). Подобный минерал, но с отношением Pb/Bi=3, был найден и в рудах Талнахского месторождения (Юшко-Захарова, Черняев, 1967). Во включениях минерала, исследованных А. Д. Генкиным с сотрудниками (Полярит — новый минерал..., 1969), отношение Pd/Bi было близко к 1. Рентгенограмма порошка этого минерала, названного поляритом, оказалась аналогичной рентгенограмме искусственного соединения PdBi. В небольших количествах висмут присутствует также и в других минералах свинца и палладия — плюмбопалладините и звягинцевите (Новые данные..., 1972). Все это указывает на способность свинца и висмута замещать друг друга в рассматриваемой группе минералов. Новые анализы поляритов и синтезы тройных интерметаллических фаз позволяют наметить пределы изоморфизма в богатой палладием части системы Pd—Bi—Pb.

Результаты микрорентгеноспектральных анализов искусственных и природных минеральных фаз приведены в табл. 23. Как видно, во всех минералах «посторонние» по отношению к рассматриваемой системе элементы присутствуют в незначительных количествах или вообще не обнаружены. Низкие суммы содержаний в отдельных случаях мы склонны отнести за счет

Микрорентгеноспектральные анализы природных и искусственных фаз системы Pd, Pb, Bi (числитель — вес. %, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Минерал, формула	Pd	Pt	Pb	Bi	Sb	Cu	Sn	Ag	Rh	Сумма
<b>Полярит</b>											
29	Pd (Pb <sub>0,75</sub> Bi <sub>0,25</sub> ) <sub>1,2</sub>	$\frac{27,0}{41,6}$	—	$\frac{55,0}{43,5}$	$\frac{19,0}{14,9}$	—	—	—	—	—	$\frac{101,0}{100,0}$
28	Pd <sub>1,12</sub> (Pb <sub>0,72</sub> Bi <sub>0,28</sub> )	$\frac{35,6}{53,3}$	—	$\frac{43,7}{33,4}$	$\frac{17,5}{13,3}$	—	—	—	—	—	$\frac{96,8}{100,0}$
30	Pd (Pb <sub>0,68</sub> Bi <sub>0,32</sub> )	$\frac{35,0}{50,2}$	—	$\frac{47,0}{33,8}$	$\frac{23,0}{16,0}$	—	—	—	—	—	$\frac{105,0}{100,0}$
27	Pd (Pb <sub>0,67</sub> Bi <sub>0,33</sub> )	$\frac{32,4}{49,0}$	—	$\frac{44,0}{34,1}$	$\frac{21,5}{16,6}$	$\frac{0,2}{0,3}$	—	—	—	—	$\frac{98,1}{100,0}$
32	(Pd <sub>0,96</sub> Pt <sub>0,04</sub> ) (Pb <sub>0,32</sub> Bi <sub>0,68</sub> )	$\frac{31,0}{46,9}$	$\frac{2,5}{2,1}$	$\frac{20,8}{16,1}$	$\frac{44,6}{34,4}$	—	$\frac{0,12}{0,3}$	$\frac{0,1}{0,2}$	—	—	$\frac{99,12}{100,0}$
848	Pd (Pb <sub>0,80</sub> Bi <sub>0,20</sub> ) <sub>1,08</sub>	$\frac{31,5}{48,0}$	—	$\frac{52,6}{41,3}$	$\frac{13,8}{10,7}$	—	—	—	—	—	$\frac{97,9}{100,0}$
821a	Pd (Pb <sub>0,53</sub> Bi <sub>0,47</sub> )	$\frac{30,0}{45,9}$	—	$\frac{40,3}{31,6}$	$\frac{28,8}{22,5}$	—	—	—	—	—	$\frac{99,1}{100,0}$
849	Pd (Pb <sub>0,20</sub> Bi <sub>0,80</sub> ) <sub>1,25</sub>	$\frac{29,0}{44,4}$	—	$\frac{14,4}{11,3}$	$\frac{57,0}{44,3}$	—	—	—	—	—	$\frac{100,4}{100,0}$

Номер образца	Минерал, формула	Pd	Pt	Pb	Bi	Sb	Cu	Sn	Ag	Rh	Сумма
<b>Плюмбопалладинит</b>											
24	$(Pd_{0,92}Ag_{0,06}Rh_{0,02})_{3,36}(Pb_{0,96}Bi_{0,04})_2$	$\frac{40,8}{57,9}$	—	$\frac{49,2}{35,8}$	$\frac{2,1}{1,5}$	—	—	—	$\frac{2,6}{3,6}$	$\frac{0,8}{1,2}$	$\frac{95,5}{100,0}$
800	$Pd_{3,2}Pb_2$	$\frac{45,0}{61,7}$	—	$\frac{54,3}{38,8}$	—	—	—	—	—	—	$\frac{99,3}{100,0}$
8216	$Pd_{2,72}(Pb_{0,80}Bi_{0,20})_2$	$\frac{40,0}{57,7}$	—	$\frac{45,9}{34,0}$	$\frac{11,4}{8,3}$	—	—	—	—	—	$\frac{97,3}{100,0}$
850	$Pd_{3,16}(Bi_{0,90}Pb_{0,10})_2$	$\frac{44,6}{61,3}$	—	$\frac{5,3}{3,8}$	$\frac{50,0}{34,9}$	—	—	—	—	—	$\frac{99,9}{100,0}$
<b>Звягинцевит</b>											
21	$(Pd_{0,94}Ag_{0,04}Rh_{0,02})_{2,9}Pb$	$\frac{54,5}{70,1}$	—	$\frac{38,6}{25,5}$	$\frac{0,3}{0,1}$	—	—	—	$\frac{2,5}{3,2}$	$\frac{0,8}{1,1}$	$\frac{96,7}{100,0}$
852	$Pd_{2,83}(Pb_{0,73}Bi_{0,27})$	$\frac{58,0}{73,9}$	—	$\frac{29,0}{19,0}$	$\frac{11,0}{7,1}$	—	—	—	—	—	$\frac{98,0}{100,0}$
851	$Pd_3(Pb_{0,70}Bi_{0,30})$	$\frac{60,0}{74,6}$	—	$\frac{28,0}{17,9}$	$\frac{12,0}{7,5}$	—	—	—	—	—	$\frac{100,0}{100,0}$

погрешностей анализа. При нанесении результатов анализов на диаграмму составов (рис. 24) примеси платины, родия, серебра и меди суммировались с палладием, олова — со свинцом, тел-

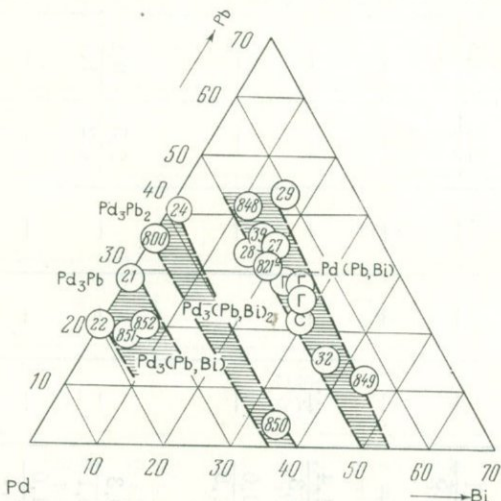


Рис. 24. Схема фазовых отношений в части системы Pd—Pb—Bi

Цифрами обозначены номера минеральных фаз табл. 23, С — анализ Кабри и Трайла (Cabri, Traill, 1967); Г — анализы А. Д. Генкина и др., (1969)

лура — с висмутом. Помимо данных автора, на диаграмме показаны составы минералов А. Д. Генкина с соавторами, Кабри и Трайла, а также синтетических фаз.

В фазах поляритового состава величина отношения Pb/Bi колеблется от 3,8 в существенно свинцовых фазах до 0,25 (иногда менее)<sup>1</sup> в чисто висмутовых фазах, причем содержание свинца и висмута показывает обратную зависимость друг с другом (рис. 25). В отличие от них количество

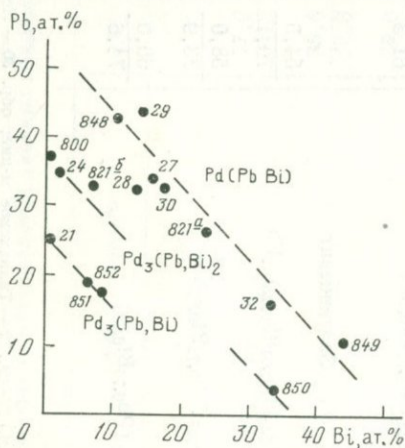


Рис. 25. Соотношение свинца и висмута в минералах состава Pd, Pb, Bi

<sup>1</sup> А. Ю. Малевским синтезирована фаза PdBi, которая была изучена А. Д. Генкиным и др. (Полярит — новый минерал..., 1969) и по свойствам оказалась сходной с поляритом.

палладия в фазах поляритового состава колеблется незначительно — от 41,6 до 50,2 ат. % (см. табл. 23).

По свойствам, наблюдаемым в шлифах, синтетические фазы подобны аналогичным по составу природным минералам. Результаты измерений показателей отражения показали симбатность кривых дисперсии отражения, хотя абсолютные значения отражения изменяются в довольно широких пределах, особенно у поляритов и их искусственных аналогов (табл. 24, рис. 26). В табл. 24 для сравнения приведены также данные по дисперсии отражения и микротвердости природных и искусственных плюмбопалладинита и звягинцевита. По микротвердости искусственные поляриты, плюмбопалладиниты и звягинцевиты (как и природные минералы) четко отличаются друг от друга, без ощути-

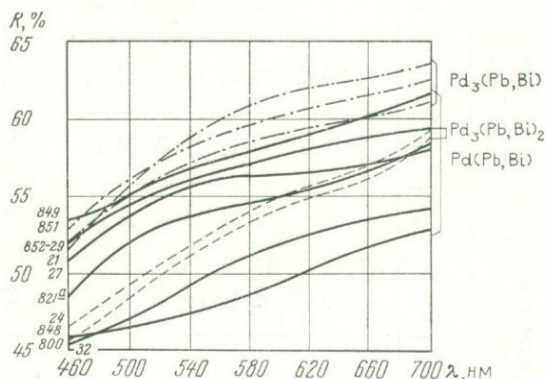


Рис. 26. Дисперсия отражения минеральных фаз ряда полярита и других минералов состава Pd, Pb, Bi

мой зависимости от соотношения свинца и висмута в пределах вида.

Три сплава Pd(Bi, Pb) с соотношением Pb:Bi равным 1:4; 1,38:1 и 4:1, дали сходную дифракционную картину, весьма близкую к полученной А. Д. Генкиным, Т. Л. Евстигнеевой и др. (Полярит — новый минерал. . . , 1969) при исследовании природного полярита (табл. 25). Измеренные межплоскостные расстояния дают удовлетворительную сходимость с рассчитанными для примитивной ромбической ячейки параметрами  $a=7,17$ ;  $b=8,67$ ;  $c=10,69$  Å у образца, богатого свинцом, и  $a=7,20$ ;  $b=8,75$ ;  $c=10,65$  Å у сплава с преобладанием висмута. Последние значения близки параметрам PdBi, а именно  $a=7,20$ ;  $b=8,74$ ;  $c=10,70$  Å, приведенным в справочнике Хансена и Андерко (1962).

Рентгенограмма порошка искусственного плюмбопалладинита в соответствии с литературными данными (Хансен, Андерко, 1962) отвечает гексагональной структуре типа NiAs. Замена девяти десятых свинца висмутом (сплав 850) не сопровождается какими-либо изменениями. Все линии индицируются в гексагональной системе с ячейкой  $a=4,47$ ;  $c=5,96$  Å (табл. 26).

Дисперсия отражения и твердость природных и искусственных минералов состава Pd, Pb, Bi

Номер образца	Минерал, формула	Отражение, %							Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	
		при длине волн, нм							от—до	средняя
		460	500	540	580	620	660	700		
<b>Полярит</b>										
848	Pd (Pt <sub>0,80</sub> Bi <sub>0,20</sub> ) <sub>1,09</sub>	46	47	48	49	50	52	53	197—204	200
29	Pd (Pb <sub>0,75</sub> Bi <sub>0,25</sub> ) <sub>1,2</sub>	52	—	—	57	—	59	—	147—168	157
28	Pd <sub>1,12</sub> (Pb <sub>0,72</sub> Bi <sub>0,28</sub> )	50	54	55	57	58	59	60	203—218	210
30	Pd (Pb <sub>0,68</sub> Bi <sub>0,32</sub> )	47	50	51	52	53	55	56	160—226	190
27	Pd (Pb <sub>0,67</sub> Bi <sub>0,33</sub> )	50	54	56	55	57	57	58	208—217	212
821a	Pd (Pb <sub>0,58</sub> Bi <sub>0,42</sub> ) <sub>1,17</sub>	48	53	54	54	55	56	58	172	172
32	(Pd, Pt) (Bi <sub>0,68</sub> Pb <sub>0,32</sub> )	45	47	50	52	55	58	60	187—204	196
849	Pd (Bi <sub>0,80</sub> Pb <sub>0,20</sub> ) <sub>1,25</sub>	53	54	57	57	58	60	61	184—190	187
<b>Плюмбопалладинит</b>										
800	Pd <sub>3,2</sub> Pb <sub>2</sub>	42	46	48	50	53	53	55	361—435	398
24	(Pd <sub>0,92</sub> Ag <sub>0,06</sub> Rh <sub>0,03</sub> ) <sub>3,36</sub> (Pb <sub>0,96</sub> Bi <sub>0,04</sub> ) <sub>2</sub>	45	49	51	54	55	56	59	297—334	316
821b	Pd <sub>2,72</sub> (Pb <sub>0,80</sub> Bi <sub>0,20</sub> ) <sub>2</sub>	39	43	44	45	48	49	50	356—415	392
850	Pd <sub>3,16</sub> (Bi <sub>0,90</sub> Pb <sub>0,10</sub> ) <sub>2</sub>	48	50	51	51	52	53	54	305—324	314
<b>Звягинцевит</b>										
21	(Pd <sub>0,94</sub> Ag <sub>0,04</sub> Rh <sub>0,02</sub> ) <sub>2,9</sub> Pb	51	55	58	60	62	62	63	253	253
852	Pd <sub>2,83</sub> (Pb <sub>0,73</sub> Bi <sub>0,27</sub> )	51	55	57	58	58	59	60	268—305	286
851	Pd <sub>3</sub> (Pb <sub>0,70</sub> Bi <sub>0,30</sub> )	52	56	58	59	60	61	61	208—228	220

## Межплоскостные расстояния минералов типа полярита Pd (Pb, Bi)

Pd (Pb, Bi) (Генкин и др., 1969)			Pd (Pb <sub>0,80</sub> Bi <sub>0,20</sub> ) обр. 848		Pd (Pb <sub>0,20</sub> Bi <sub>0,80</sub> ) обр. 849	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
2	3,33	210	1	3,31	2	3,33
10	2,65	004	10	2,63	10	2,65
3	2,50	104	2	2,50	3	2,50
1	2,38	300	1	2,36	1	2,39
					1	2,31
5	2,25	331	2	2,23	1	2,26
9	2,16	124	6	2,14	8	2,16
					1	2,10
2	1,783	304	2	1,783	2	1,789
		006				
		412	5	1,664	6	1,680
5	1,638	144	4	1,628	5	1,640
2	1,585	422	3	1,577	1	1,577
1	1,472	414	1	1,482	3	1,479
3	1,400	062	7	1,387	6	1,397
		217				
1	1,383	502			2	1,379
2	1,326	155	4	1,322	5	1,329
2	1,300	118				
2	1,257	263	4	1,261	4	1,268
			1	1,246	1	1,255
3	1,220	170	1	1,221		
1	1,197	600			4	1,200
		602				
3	1,169		6	1,168	6	1,175
		271				
1	1,145	029				1,136
	$a = 7,191$			$a = 7,17 \pm 0,02$		$a = 7,20 \pm 0,02$
	$b = 8,693$			$b = 8,67 \pm 0,02$		$b = 8,74 \pm 0,02$
	$c = 10,681$			$c = 10,69 \pm 0,02$		$c = 10,70 \pm 0,02$

Межплоскостные расстояния минералов типа звягинцевита и плумбопалладинита

Звягинцевит			Плюмбопалладинит									
Pd <sub>3</sub> Pb (Nowotny e. a., 1946)			Pd <sub>2,8</sub> (Pb <sub>0,73</sub> Bi <sub>0,27</sub> ) обр. 852		Pd <sub>3</sub> (Pb <sub>0,70</sub> Bi <sub>0,30</sub> ) обр. 851			Pd <sub>3,16</sub> (Bi <sub>0,9</sub> Pb <sub>0,1</sub> ) <sub>2</sub> обр. 850			Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> обр. 800	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>l</i>	<i>d</i>
4	4,07	100										
4	2,886	110					101				5	3,21
9	2,335	111	10	2,31	10	2,32	002	1	3,26	3,24	3	2,88
									2,90	2,92	2	2,45
7	2,014	200	6	2,004	2	2,000	102	9	2,32	2,34	10	2,29
1	1,803	210					110	10	2,23	2,24		
3	1,643	211	1	1,636	2	1,617	201	1	1,838	1,839		
			2	1,563	2	1,556	112	2	1,783	1,780		
7	1,423	220	8	1,423	4	1,420	202	4	1,609	1,617	5	1,618
		221					221	3	1,428	1,420	2	1,439
3	1,343	300	2	1,335	1	1,342						
1	1,273	310	1	1,283	1	1,264	212	2	1,314	1,309	6	1,313
9	1,213	311	9	1,217	7	1,213	300	3	1,289	1,290		
6	1,160	222	5	1,164	3	1,164	114	5	1,221	1,222	3,5	1,209
4	1,112	320					302	1	1,168	1,169		
							220	2	1,118	1,118		
											1	0,9678
											1	0,9360
											2	0,8047
<i>a</i> = 4,021			<i>a</i> = 4,02 ± 0,02		<i>a</i> = 4,02 ± 0,02			<i>a</i> = 4,47 ± 0,02			<i>a</i> = 4,460 ± 0,02	
								<i>c</i> = 5,86 ± 0,02			<i>c</i> = 5,69 ± 0,02	

Рентгенограммы двух сплавов висмутсодержащего звягинцевита близки между собой и с результатами исследований чистого соединения  $\text{Pd}_3\text{Pb}$ , выполненного Новотным с сотрудниками (Nowotny, 1946). Все основные линии на порошкограмме отвечают отражениям кубической решетки с периодом идентичности  $4,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . В то же время рассчитанные и измеренные значения  $d$  некоторых слабых отражений заметно расходятся. Это, а также появление отражения с  $d=1,563$  (см. табл. 26), указывает на некоторое искажение структуры  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  уже при замене небольшой части свинца на висмут. На основании изложенных результатов исследования с учетом литературных данных по фазам двойных систем  $\text{Pd}-\text{Bi}$  и  $\text{Pd}-\text{Pb}$  (Хансен, Андерко, 1962; Эллиот, 1970) можно сделать следующие выводы об изоморфизме в тройной системе.

Ряд полярита  $\text{Pd}(\text{BiPb})$  простирается от  $\text{PdBi}$  по крайней мере до соотношения  $\text{Pb}:\text{Bi}=4:1$ . Так как соединение  $\text{PdPb}$  имеет моноклинную решетку, а полярит ромбическую, в интервале между указанным пределом и чисто свинцовым членом ряда должен существовать разрыв смесимости. Ширина области гомогенности полярита точно не определена, но со стороны, богатой палладием, она ограничена отношением  $\text{Pd}/(\text{Bi}+\text{Pb})=1$ .

Близость параметров элементарной ячейки фазы состава  $\text{Pd}_3(\text{Bi}_{0,9}\text{Pb}_{0,1})_2$  к параметрам  $\gamma$ -фазы системы  $\text{Pd}-\text{Bi}$  (Журавлев, 1958), с одной стороны, и сходство с несодержащим висмут  $\text{Pd}_3\text{Pb}_2$  — с другой, указывает на возможность существования непрерывного ряда между плюмбопалладинитом и  $\gamma$ -фазой. Однако распад последней должен ограничить изоморфизм при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$ . В звягинцевите замещение свинца висмутом ограничено отношением  $\text{Pb}:\text{Bi}=7:3$ . Этот предел следует из состава фазы, полученной при кристаллизации сплава с преобладанием висмута над свинцом (обр. 851).

Таким образом, в условиях высокотемпературного синтеза и минералообразования наиболее широкие пределы изоморфизма свинца и висмута характерны для полярита  $\text{Pd}(\text{Pb}, \text{Bi})$  и для плюмбопалладинита  $\text{Pd}_3(\text{Pb}, \text{Bi})_2$  и, вероятно, менее значительные для звягинцевита.

## Минералы состава $\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Bi}, \text{Te}$

В 1940 г. Майченер установил в рудах Садбери первые палладий-висмутовые минералы. После исследований Хоули и Берри (Hawley, Berry, 1958) среди них стали различать моноклинный минерал — фрудит ( $\alpha=\text{PdBi}_2$ ) и кубический — майченерит ( $\beta=\text{PdBi}_2$ ). В СССР А. Д. Генкиным, Н. Н. Журавлевым и Е. М. Смирновой (1963) в Мончегорском месторождении были впервые установлены висмутовые теллуриды платины и палладия — котульскит ( $\text{Pd}, \text{Pt}$ ) ( $\text{Te}, \text{Bi}$ ) и мончеит  $\text{Pt}(\text{Te}, \text{Bi})_2$ . Этими

же исследователями уточнен состав майченерита, в состав которого, кроме палладия и висмута, входили теллур и платина ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Te}$ )<sub>2</sub> и высказано мнение, что первоначальная формула этого минерала ошибочна.

Трех- и четырехкомпонентные висмута-теллуrowые платино-палладиевые фазы (котульскит, майченерит, мончеит) были изучены также автором (Юшко-Захарова, 1964) и Кингстоном (Kingston, 1966). Последним впервые изучен меренскит ( $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) ( $\text{Te}$ ,  $\text{Bi}$ )<sub>2</sub>. В последнее время Кабри (Cabri, 1972) установлен инсизваит  $\text{Pt}(\text{Bi}, \text{Sb})_2$ , а В. А. Коваленкер (Минералы теллура..., 1972) описал несколько не названных еще составов:  $(\text{Pd}, \text{Ag})_4\text{Te}$ ;  $(\text{Pd}, \text{Ag})_3(\text{Ag}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})$  и  $\text{Pd}_3(\text{As}, \text{Te})$ .

Никельсодержащие висмута-теллуриды палладия в медно-никелевых месторождениях Канады обнаружены Раклидж (Rucklidge, 1969). Он пришел к заключению, что их следует относить к минералам ряда, крайними членами которого являются мелонит и мерейскит. А. Д. Генкин, Н. Н. Журавлев и Е. Н. Смирнова (1963) также писали о возможности широкой изоморфной смесимости в рассматриваемых минералах как для платины и палладия, так и для висмута и теллура. Работа А. Д. Генкина и др. (О мончените..., 1972), В. А. Коваленкера (Минералы теллура..., 1972) и автора (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972) подтвердили это на большом природном материале.

Рассмотрение диаграмм состояния искусственных двухкомпонентных систем  $\text{PdBi}$  и  $\text{PdTe}$ , приведенных в работах Хансена и Андерко (1962), А. Д. Генкина и др. (1963) и Эллиота (1970), свидетельствует о наличии в низкотемпературной области системы ряда упорядоченных фаз —  $\text{Pd}_3\text{Bi}$ ;  $\text{Pd}_3\text{Te}$ ;  $\text{Pd}_2\text{Te}$ ;  $\text{PdTe}$ ;  $\text{PdBi}$ ;  $\text{PdBi}_2$ ;  $\text{PdTe}_2$ , сходные из которых являются и зооструктурными. По данным Н. Н. Журавлева, а также Брайзера и Ю. М. Розери (Журавлев, 1958), в системе  $\text{Pd}-\text{Bi}$  имеются широкие области твердых растворов, располагающиеся от  $\text{Pd}_3\text{Bi}$  до  $\text{PdBi}$  и от  $\text{PdBi}$  до  $\text{PdBi}_2$ .

Трех- и четырехкомпонентные соединения в системах  $\text{Pd}-\text{Te}-\text{Bi}$  и  $\text{Pt}-\text{Te}-\text{Bi}$  не были изучены, что вызывало большие трудности при сопоставлении вновь обнаруживаемых в рудах висмутовых и висмута-теллуrowых минералов платиновых металлов.

Для выявления пределов смесимости компонентов А. Ю. Малевским и П. И. Кузьменко были синтезированы искусственные фазы заданного состава в системах  $\text{Pd}-\text{Bi}-\text{Te}$  и  $\text{Pt}-\text{Bi}-\text{Te}$ . Синтезированные образцы были детально изучены автором на микроанализаторе с целью точного выяснения полученных составов как однофазных, так и многофазных сплавов.

В табл. 27 и 28 приведены результаты микронзондового исследования химического состава природных и искусственных минеральных фаз  $\text{Pd}-\text{Pt}-\text{Bi}-\text{Te}$  группы. Самое высокое со-

Микрорентгеноспектральные анализы природных минеральных фаз состава Pd, Pt, Bi, Te  
(числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Минерал, формула	Месторождение	Pd	Pt	Ni	Bi	Te	Pb	Sb	Ag	Cu	Sn	Сумма
<b>Котульскит</b>													
33	Pd <sub>2</sub> Bi	Норильское	50,0 66,1	—	—	50,0 33,9	—	—	—	—	—	—	100,0 100,0
34	(Pd <sub>0,94</sub> Ag <sub>0,06</sub> )(Bi <sub>0,95</sub> Te <sub>0,05</sub> )	Талнахское	31,5 46,9	—	—	62,5 47,5	2,2 2,5	—	—	2,2 3,1	—	—	98,4 100,0
35	Pd(Bi <sub>0,96</sub> Te <sub>0,04</sub> )	”	32,8 49,0	—	—	64,2 48,8	1,8 2,2	—	—	—	—	—	98,8 100,0
36	(Pd <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,01</sub> ) <sub>1,1</sub> (Bi <sub>0,75</sub> Te <sub>0,15</sub> Pb <sub>0,10</sub> )	”	35,8 52,0	—	—	49,0 36,2	5,8 7,0	5,8 4,3	—	—	0,2 0,5	—	96,6 100,0
37	(Pd <sub>0,97</sub> Ag <sub>0,03</sub> ) <sub>1,27</sub> (Bi <sub>0,89</sub> Te <sub>0,01</sub> Pb <sub>0,10</sub> )	”	38,0 54,1	—	—	54,0 39,1	0,55 0,6	6,0 4,4	—	1,35 1,8	—	—	99,9 100,0
38	(Pd <sub>0,80</sub> Pt <sub>0,17</sub> Sn <sub>0,03</sub> )(Bi <sub>0,67</sub> Te <sub>0,14</sub> Sb <sub>0,19</sub> )	”	27,8 39,6	10,8 8,4	—	40,2 33,5	5,9 7,0	—	7,8 9,7	—	—	1,5 1,8	94,0 100,0
<b>Мончеит</b>													
39	Pt(Bi <sub>0,51</sub> Te <sub>0,49</sub> ) <sub>2,4</sub>	”	—	32,1 29,1	—	43,0 36,6	24,6 34,3	—	—	—	—	—	99,7 100,0
<b>Майченерит</b>													
43	(Pd <sub>0,69</sub> Pt <sub>0,31</sub> ) <sub>0,7</sub> (Bi <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub> ) <sub>2</sub>	Мончегорское	12,0 17,7	10,0 8,0	—	50,0 37,5	30,0 36,8	—	—	—	—	—	102,0 100,0
42	(Pd <sub>0,87</sub> Ni <sub>0,13</sub> ) <sub>0,8</sub> (Te <sub>0,6</sub> Bi <sub>0,4</sub> ) <sub>2</sub>	”	18,0 24,6	—	1,5 3,6	42,0 28,9	38,0 42,9	—	—	—	—	—	99,5 100,0
<b>Фрудит</b>													
41	PdBi <sub>2,7</sub>	”	15,0 25,5	—	—	86,0 74,5	—	—	—	—	—	—	101,0 100,0

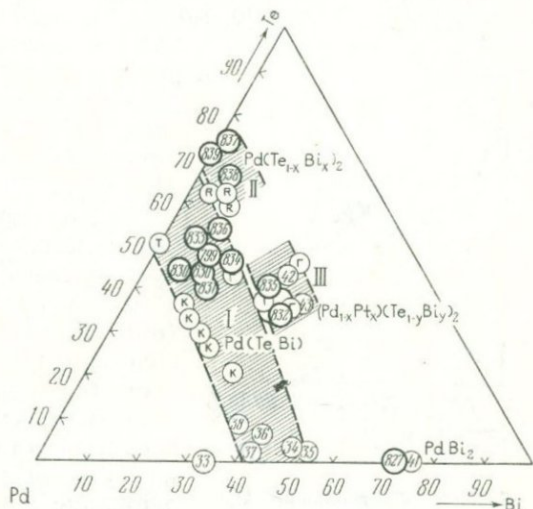
Микрорентгеноспектральные и рентгеноструктурные анализы искусственных фаз состава Pd, Pt, Bi, Te (числитель — вес.%, знаменатель — ат.%)

Номер образца	Минерал, формула	Содержание, %					Параметры элементарной ячейки, Å
		Pd	Pt	Bi	Te	Сумма	
<b>Котульскит</b>							
829	Pd <sub>0,78</sub> (Te <sub>0,79</sub> Bi <sub>0,21</sub> )	36,4	—	18,9	44,2	99,5	$c = 5,65 \pm 0,02$
		44,0		11,6	44,4	100,0	$a = 4,17 \pm 0,02$
830	Pd <sub>0,86</sub> (Te <sub>0,84</sub> Bi <sub>0,16</sub> )	40,0	—	14,0	45,9	99,9	$c = 5,66 \pm 0,02$
		46,4		8,3	45,3	100,0	$a = 4,16 \pm 0,02$
833	Pd <sub>0,75</sub> (Te <sub>0,89</sub> Bi <sub>0,11</sub> )	37,4	—	11,0	53,3	101,7	$c = 5,54 \pm 0,02$
		42,7		6,4	50,9	100,0	$a = 4,02 \pm 0,02$
831	Pd <sub>0,77</sub> (Te <sub>0,72</sub> Bi <sub>0,28</sub> )	30,4	—	26,5	42,0	98,9	$c = 5,64 \pm 0,02$
		43,4		15,8	40,8	100,0	$a = 4,11 \pm 0,02$
799	Pd <sub>0,76</sub> (Te <sub>0,81</sub> Bi <sub>0,19</sub> )	36,4	—	17,24	46,9	100,5	
		43,2		10,4	46,4	100,0	
<b>Меренскит</b>							
839	PdTe <sub>2,4</sub>	25,4	—	—	74,8	100,2	$c = 5,12 \pm 0,02$
		29,0			71,0	100,0	$a = 4,05 \pm 0,02$
837	Pd (Te <sub>0,99</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>3,1</sub>	20,9	—	1,5	79,0	101,4	$c = 5,12 \pm 0,02$
		24,0		0,8	75,2	100,0	$a = 4,05 \pm 0,02$
838a	Pd (Te <sub>0,90</sub> Bi <sub>0,10</sub> ) <sub>2,5</sub>	24,7	—	11,6	66,5	102,8	
		28,6		6,8	64,6	100,0	
<b>Майченерит</b>							
832	Pd (Te <sub>0,52</sub> Bi <sub>0,48</sub> ) <sub>2</sub>	23,0	—	46,2	31,1	100,3	$a = 6,68 \pm 0,02$
		32,4		32,1	35,5	100,0	
835	Pd (Te <sub>0,58</sub> Bi <sub>0,42</sub> ) <sub>2</sub>	23,9	—	40,5	35,5	99,9	$a = 6,69 \pm 0,02$
		32,2		27,9	39,9	100	
8366	Pd (Te <sub>0,57</sub> Bi <sub>0,43</sub> ) <sub>2</sub>	23,2	—	42,0	34,4	99,6	
		31,7		29,2	30,1	100,0	
798	Pd (Te <sub>0,58</sub> Bi <sub>0,42</sub> ) <sub>2</sub>	22,0	—	42,5	36,2	100,7	
		30,0		29,0	41,0	100,0	
8386	Pd <sub>0,82</sub> (Te <sub>0,63</sub> Bi <sub>0,37</sub> ) <sub>2</sub>	22,0	—	38,6	40,5	101,1	
		29,2		26,0	44,8	100,0	
<b>Мончеит</b>							
841	Pt (Te <sub>0,86</sub> Bi <sub>0,14</sub> ) <sub>1,5</sub>	—	47,9	10,8	40,4	99,1	$c = 5,31 \pm 0,02$
			39,9	8,5	51,6	100,0	$a = 4,04 \pm 0,02$
840	Pt (Te <sub>0,94</sub> Bi <sub>0,06</sub> ) <sub>1,4</sub>	—	50,5	4,7	43,3	98,5	$c = 5,29 \pm 0,02$
			41,8	3,5	54,7	100,0	$a = 4,05 \pm 0,02$

держание палладия отвечает природному двухкомпонентному соединению  $Pd_2Bi$  (обр. 33), а платины — искусственному мончену (обр. 840). Из-за чрезвычайно мелкого размера включений минерал состава  $Pd_2Bi$  рентгеноструктурно изучить не удалось, а поскольку синтетический аналог пока не получен, идентифицировать его не представляется возможным. По оптическим свойствам (цвет, отражение) и микротвердости он практически не отличается от минералов состава  $PdBi$  и, возможно, относится к этому же ряду минералов. Также вызывает сомнение двухкомпонентный минерал  $PdBi_{2,7}$ , содержание висмута в ко-

Рис. 27. Схема фазовых отношений в части системы Pd—Te—Bi

Цифрами обозначены номера минеральных фаз в табл. 27, 28; Г — анализы Генкина и др. (1963, 1972); К — анализы Коваленкер и др. (Минералы теллура... 1972); R — анализы Раклиджа (Rucklidge, 1969); T — анализы Томаса (Thomassen, 1929). I — котульскит, II — меренскит, III — майченерит



тором достигает 86 вес. % (см. табл. 27). Ранее этот минерал был назван нами висмутидом палладия. В связи с тем что по оптическим свойствам он сходен с фрудитом, возможно, его следует считать обогащенной висмутом разновидностью фрудита.

Изучение остальных встреченных нами природных и синтезированных минеральных фаз состава Pd, Pt, Bi, Te показало, что они представляют разновидности котульскита, майченерита, меренскита и монченита (см. табл. 27, 28).

На диаграмме (рис. 27) нанесены данные анализов синтетических и природных минералов автора, а также данные по природным фазам А. Д. Генкина и др. (Генкин, Журавлев, Смирнова, 1963; О мончените... 1972), В. А. Коваленкера и др. (Минералы теллура... 1972) и Раклиджа (Rucklidge, 1969).

В результате выделилось три области: I — котульскита, II — меренскита, III — майченерита.

Минералы котульскитового ряда обладают полной смесимостью висмута и теллура, и поле котульскита наиболее обширно.

Все минеральные фазы от почти бестеллуровых составов PdBi (обр. 34, 35, 37) до почти не содержащих висмута PdTe (обр. 830, 833) следует относить к котульскиту. Теллур и висмут в этом минерале находятся друг с другом в обратной зависимости (рис. 28), что отмечали и В. А. Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972). Содержание палладия в котульските также меняется в довольно широких пределах (от 31,5 до 55,2 ат. %). При пересчете анализов природных и искусственных фаз на формулу котульскита (AB) во всех случаях обнаруживается дефицит палладия и избыток висмута. Учитывая возможность замещения палладия висмутом (до 20 ат. %, см. табл. 15), часть висмута, вероятно, может быть объединена с палладием, как это сделано с серебром, примесь которого, (до 3,1 ат. %) нередко содержится в котульските (см. табл. 27). Обобщенная формула котульскита имеет вид  $Pd_{1 \pm 0,25}(Bi, Te)$ .

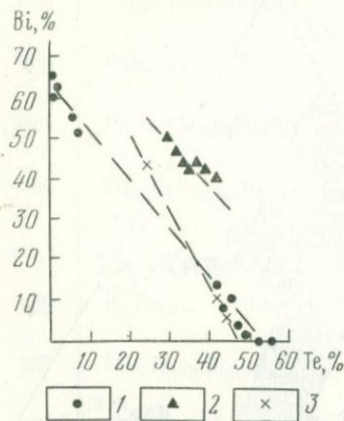


Рис. 28. Соотношение висмута и теллура в различных висмутотеллуридах

1 — котульскит; 2 — майченерит; 3 — монцит

Кроме перечисленных компонентов, в котульските часто присутствует примесь свинца (до 4,3 ат. %). В одном из изученных включений (обр. 38) палладий частично замещен платиной (8,4 ат. %), а часть висмута — сурьмой (9,7 ат. %). По данным Штумпфля (Stumpfl, 1961), впервые установившего сурьяно-висмутовый минерал палладия, содержание сурьмы может достигать 25,2% при содержании висмута 31,2%. Однако поскольку свойства этого минерала в литературе не охарактеризованы, трудно судить о его

принадлежности к определенному минеральному ряду и о величине смесимости висмута и сурьмы.

Результаты рентгеноструктурного изучения искусственных котульскитовых фаз приведены в табл. 29. Порошкограммы всех изученных образцов индицируются в гексагональной сингонии с параметрами  $a$  от 4,02 до  $4,17 \pm 0,02$  и  $c$  от 5,54 до  $5,66 \pm 0,02$  А. Сравнение параметров решетки изученных составов с различным отношением  $Te/Bi$  показывает, что размеры элементарной ячейки увеличиваются по мере увеличения содержания висмута (рис. 29).

На диаграмме Pd—Te—Bi рядом с полем котульскита располагаются участки ограниченных твердых растворов двух минералов: II — меренскита и III — майченерита (см. рис. 27). В минералах ряда меренскита, если судить по соответствующим искусственным фазам (обр. 839, 837, 838а), содержание пал-

ладия меняется от 24,0 до 29,0 ат.%, а на долю теллура приходится 64,6—75,2 ат.% —  $\text{Pd}(\text{Te}_{1-x}, \text{Bi}_x)_{2\pm 0,5}$  (некоторое завышение Te, видимо, обусловлено ошибкой анализа, которая лежит в допустимых пределах). Содержание висмута меняется от не обн. до 6,8 ат.%, а по Раклиджу (Rucklidge, 1969) до 8 ат.%. Вопрос о структурной позиции избыточного висмута не совсем ясен.

Результаты рентгеноструктурного изучения сплавов меренскитового состава показывают сходство синтетических фаз с природным меренскитом Кингстона (Kingston, 1966). Порошковые дифракционные картины синтетических фаз индифицированы в тригональной сингонии с параметрами  $a=4,05\pm 0,02$  и  $c=5,12\pm 0,02$  Å (табл. 30).

Минералы и искусственные фазы майченеритового состава (III) располагаются как бы на продолжении поля меренскита, если следовать от него вдоль зоны котульскита (см. рис. 27). При этом между полями этих минералов наблюдается большой разрыв, границы которого пока окончательно неясны. Содержание палладия в минералах ряда майченерита меняется от 24,6 до 32,4 ат.% (см. табл. 27, 28). В одном из изученных микро-

включений содержание палладия равно 17,7 ат.%, но в нем же содержится 8,0 ат.% платины (см. табл. 27). Висмут и теллур находятся в обратном соотношении (см. рис. 28), их абсолютное содержание меняется соответственно от 26,0 до 37,5 и от 35,5 до 44,8 ат.% соответственно. В виде примеси иногда устанавливается никель.

Формула майченерита имеет вид:  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)(\text{Te}_{1-y}\text{Bi}_y)_2$ , где  $x=0-0,25$ ;  $y=0,36-0,55$ .

Рентгенограммы порошков синтетических майченеритов (см. табл. 30) индифицируются, исходя из кубической ячейки ( $a=6,68\pm 0,02$  Å), близкой к природному майченериту из Садбери (6,65 Å), по Кабри (Cabri, 1972).

Остальные минеральные фазы системы Pd—Te—Bi, по-видимому, образуют ограниченные твердые растворы:  $(\text{Pd}, \text{Ag})_4\text{Te}$  и  $(\text{Pd}, \text{Ag})_3(\text{Ag}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})$ .

Палладий в них находится в одной структурной позиции с серебром, а также с висмутом и свинцом, поэтому при нанесении на диаграмму этих минералов серебро и свинец объединялись с палладием. Эти минералы недавно установлены В. А. Ко-

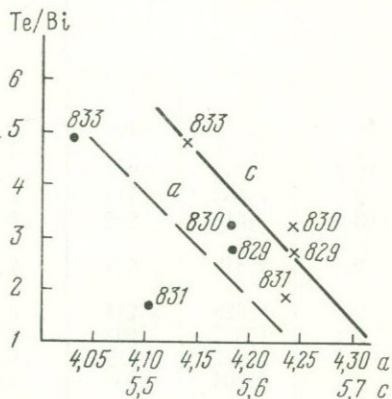


Рис. 29. Изменение размеров элементарной ячейки котульскитов в зависимости от величины отношения Te/Bi

## Межплоскостные расстояния минеральных

Синтетические								
обр. 829			обр. 830		обр. 831		обр.	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	
5	3,01	101	6,5	3,02	10	2,97	7	
10	2,21	102	10	2,22	10	2,19	10	
10	2,06	100	10	2,08	5	2,05	10	
1	1,947		1	1,956	1	1,987	—	
2,5	1,713	201	3,5	1,720	2,5	1,694	5	
2,5	1,663	112	3,5	1,671	5	1,649	5	
3,5	1,516	202	5	1,521	3,5	1,502	7	
—	—	—	1	1,473	3,5	1,443	—	
2	1,412	004	2,5	1,415	1	1,410	3,5	
2,5	1,328	211	5	1,326	1	1,391	—	
2,5	1,302	203	25	1,300	2	1,315	3,5	
3,5	1,227	212	6,5	1,228	2,5	1,234	2	
2	1,204	300	3,5	1,202	3,5	1,211	5	
3,5	1,172	114	6,5	1,174	1	1,189	—	
2	1,127		3,5	1,106	2	1,176	7	
1	1,081	302; 213	2,5	1,080	2,5	1,153	—	
1	1,046	—	3,5	1,040	2	1,096	—	
—	—	—	1	1,009	2	1,081	3,5	
—	—	—	—	—	1	1,039	2	
2	0,9879	—	2,5	0,9846	1	1,017	2	
2	0,9434	—	3,5	0,9428	2	0,9945	—	
2,5	0,9174	—	5	0,9155	2	0,9804	2	
1	0,8930	—	2,5	0,8903	1	0,9348	2	
1	0,8739	—	2,5	0,8824	2,5	0,9159	3,5	
—	—	—	2,5	0,8708	—	0,9064	5	
1	0,8605	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	2,5	0,8584	2,5	0,8683	—	
2,5	0,8414	—	—	—	1	0,8550	2	
—	—	—	3,5	0,8380	2	0,8463	2	
—	—	—	3,5	0,8193	—	0,8335	—	
—	—	—	—	—	2	0,8032	7	
—	—	—	—	—	2	—	3,2	

## фаз котульскитового ряда

Природные								
833	Обр. 1Г (Генкин и др., 1963)			Обр. 1К (Коваленкер и др., 1972)		(Kingston, 1966)		
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	
2,98	3	3,65	1010	10	3,04	10	3,03	
—	10	3,05	1010	—	—	—	—	
—	1	2,85	0002	—	—	—	—	
2,19	1	2,65	—	10	2,23	9	2,22	
—	9	2,24	1012	—	—	—	—	
2,04	9	2,09	1120	9	2,08	7	2,08	
—	—	—	—	—	—	—	—	
1,677	6	1,68	1013	5	1,674	2	1,67	
1,633	—	—	—	—	—	—	—	
1,485	7	1,53	2022	6	1,528	3	1,52	
—	1	1,44	—	—	—	—	—	
1,386	2	1,42	0,004	2	1,415	0,5	1,41	
—	—	—	—	—	—	—	—	
1,299	7	1,33	1014	5	1,332	1	1,32	
—	3	1,31	2023	1	1,312	—	—	
1,278	—	—	—	—	—	—	—	
1,204	7	1,21	3030	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
1,176	8,5	1,17	1124	8	1,175	1	1,17	
1,147	—	—	—	—	—	—	—	
—	6	1,11	12	—	—	—	—	
1,085	—	—	1015	2	1,082	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
1,063	—	—	2240	5	1,046	—	—	
1,021	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	1341	2	0,991	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
0,9715	—	—	—	—	—	—	—	
0,9463	—	—	—	—	—	—	—	
0,9293	—	—	—	—	—	—	—	
0,9010	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
0,8764	—	—	—	—	—	—	—	
0,8723	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
0,8583	—	—	—	—	—	—	—	
0,8463	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	
0,8287	—	—	—	—	—	—	—	
0,8098	—	—	—	—	—	—	—	

## Межплоскостные расстояния майченерита,

Майченерит синтетический, обр. 832			Майченерит (Генкин и др., 1963)			Майченерит (Hawley, Berry, 1958)		Мончеит синтетический, обр. 841			Мончеит (Генкин и др., 1963)		
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
0,5	3,35					10	3,39	5	5,31	001	6	5,32	0001
0,5	3,26		36	3,30	002	10	2,93	10	2,93	1001	10	2,93	1001
7	2,98	021	100	2,97	021	100	2,99	1	2,66	0002	1	2,66	0002
7	2,72	112	81	2,70	112	80	2,73	10	2,12	202	8	2,11	1012
3	2,36	022	13	2,32	022	15	2,37	5	2,02	110	7	2,02	1120
10	2,01	113	54	2,00	113	90	2,01	1	1,895	111	4	1,888	1121
0,5	1,923	222	7	1,91	222	5	1,92	2,5	1,657	201	6	1,664	2021
3	1,850	023	21	1,84	023	15	1,86	6	1,578	103	5	1,575	1013
7	1,789	123	40	1,77	123	75	1,79	3,5	1,465	202	7	1,462	2022
2	1,668	004	5	1,66	004	10	1,67				4	1,324	1123
2	1,496	024	6	1,487	024	5	1,50	3,5	1,285	211	7	1,282	1231
5	1,462	124	20	1,449	124	30	1,46	3,5	1,256	203	3	1,242	2023
2	1,422	233	10	1,416	233	10	1,42	3,5	1,186	212	5	1,182	1232
1,5	1,367	224	8	1,354	224	5	1,37				3	1,164	3030
5	1,286	115; 333	18	1,280	115; 333	20	1,285	5	1,106	114	5	1,106	1124
5	1,243	0,25 234	22	1,230	025 234	25	1,24						
3	1,222	125	10	1,211	125	20	1,22	2,5	1,058	213	4	1,054	1233
5	1,181	044	26	1,173	044	25	1,18				4	1,010	2240 1015
0,5	1,137							1	0,9739	303			
1	1,098		5	1,106	006; 244	5	1,105	2,5	0,9079	213			
			9	1,091	061	5	1,087						
5	1,084	116; 235	23	1,079	116; 235	20	1,083						
2	1,019	335	25	1,011	335	15	1,020						
3	0,9955	063; 245	10 48	1,000 0,987	226 063; 245	20	0,996						

## мончеита, меренскита и фрудита

Меренскит синтетический					Меренскит (Kingston, 1966)		Фрудит синтетический, обр. 827			Фрудит (Burr, Peacock, 1942)		
обр. 837		обр. 839			<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>								
10	2,87	10	2,89	101	10	2,92	10	3,38				
1		1	2,70				5	3,02	310	7	2,97	310
2	2,55	1	2,56	002			7	2,66	002; 202	2	2,81	311
		3,5	2,36				7	2,66		10	2,77	002
		2,5	2,18		6	2,10	7	2,51		7	2,48	411
10	2,06	6,5	2,08	102	3	2,07	5	2,40	401, 301			311
5	2,00	5	2,01	110	3	2,02	5	2,30	112; 402			402
1	1,864						5	2,30		4	2,35	112 202
1	1,694											
3,5	1,644	3,5	1,655	201	3	1,67	5	2,24	312; 112	7	2,21	312 112
2,5	1,572	2,5	1,589	112			5	2,17				
5	1,525	3,5	1,541	101	3	1,54	3,5	2,01	601	5	2,09	601
		2,5	1,485				5	2,12	510; 511		2,14	510 511 020
3,5	1,430	3,5	1,446	202								
1	1,299	5	1,280	004			5	1,888		1	1,881	511 203 312
5	1,269	2	1,224	203								512
3,5	1,165	3,5	1,174	212			5	1,7068		4	1,689	022 222 313
5	1,077	5	1,084	114								
3,5	1,037	1	1,044				7	1,6529		6	1,637	710 113
1	1,006	1	1,004				7	1,5723		2	1,590	801 222 422
3,5	0,9811	2,5	0,9830				7	1,5029		8	1,556	603 712 512 800
2	0,9463	1	0,9449				7	1,454		4	1,497	621 711 620 313
1	0,9239									1	1,453	403
2	0,9035	1	0,9069				3,5	1,430		1	1,419	130 801 223



Меренскит синтетический					Меренскит (Kingston, 1966)		Фрудит синтетический, обр. 827			Фрудит (Burr, Peacock, 1942)					
обр. 837		обр. 839			l	d	l	d	hkl	l	d	hkl	l	d	hkl
l	d	l	d	hkl											
2	0,8806	1	0,8857					3,5	1,337				2	1,281	
3,5	0,8605	2,5	0,8629					2	1,321				1	1,261	
3,5	0,8430	2,5	0,8419					2	1,249				1	1,244	
3,5	0,8306	2	0,8278					3,5	1,184				4	1,185	
3,5	0,8098							2	1,143						
								2	1,116				3	1,118	
								2	1,096						
								5	1,077						
								2	1,030						
								2	0,9814						
								3,5	0,9318						
								7	0,8618						
								7	0,8344						
								5	0,8214						

Содержание платины в изученных нами мончеитовых фазах менялось от 29,1 до 51,5 ат.%, теллура от 34,3 до 51,6 ат.%, висмута от 7,3 до 36,6 ат.%. Палладий, вероятно, может занимать позицию платины  $(Pt_{1-x}Pd_x)(Te_{1-y}Bi_y)_{2\pm 0,5}$ , где  $x$  может меняться от 0 до 0,12, а  $y$  от 0,06 до 0,48. На диаграмме Pt—Te—Bi (см. рис. 30) нанесены результаты наших анализов мончеитовых фаз и данные по природным мончеитам А. Д. Генкина, Н. Н. Журавлева, Е. М. Смирновой (1963) и В. А. Коваленкера и др. (Минералы теллура..., 1972). Минералы ряда мончеита занимают значительное поле, протягивающееся параллельно линии Te—Bi, что свидетельствует об изоморфизме этих элементов.

Инсизваит  $Pt(Bi, Sb)_2$  в медно-никелевых рудах месторождения Инсизва впервые установлен Кабри (Cabri, Harris, 1973). В СССР инсизваит был встречен в медно-никелевых рудах Октябрьского месторождения В. А. Коваленкером. Анализы инсизваита (Cabri, Harris, 1973) свидетельствуют о том, что содержание компонентов в различных его включениях практически остаются без изменения: Pt 35,6—36,4%, Bi 49,6—54,6% и Sb (находящейся в обратном соотношении с висмутом) 10,7—14,8%. Штумпфль (Stumpfl, 1961) обнаружил минерал состава Pt(Sb, Bi). Свойства этого минерала не охарактеризованы. Содержание Bi 15,3%, Sb 26,4%.

Минералогическое изучение природных и искусственных фаз рассматриваемой минеральной группы, проведенное автором, показало идентичность соответствующих синтетических аналогов природным минералам по характеру дисперсии и величинам отражения, твердости и другим свойствам (табл. 31, 32). Можно также сказать, что каких-либо общих зависимостей

перечисленных свойств от состава рассматриваемых минералов не наблюдается.

Различные природные и искусственные фазы состава Pd, Pt, Te, Bi, по оптическим свойствам можно разделить на две группы — изотропные и анизотропные. К изотропным относятся май-

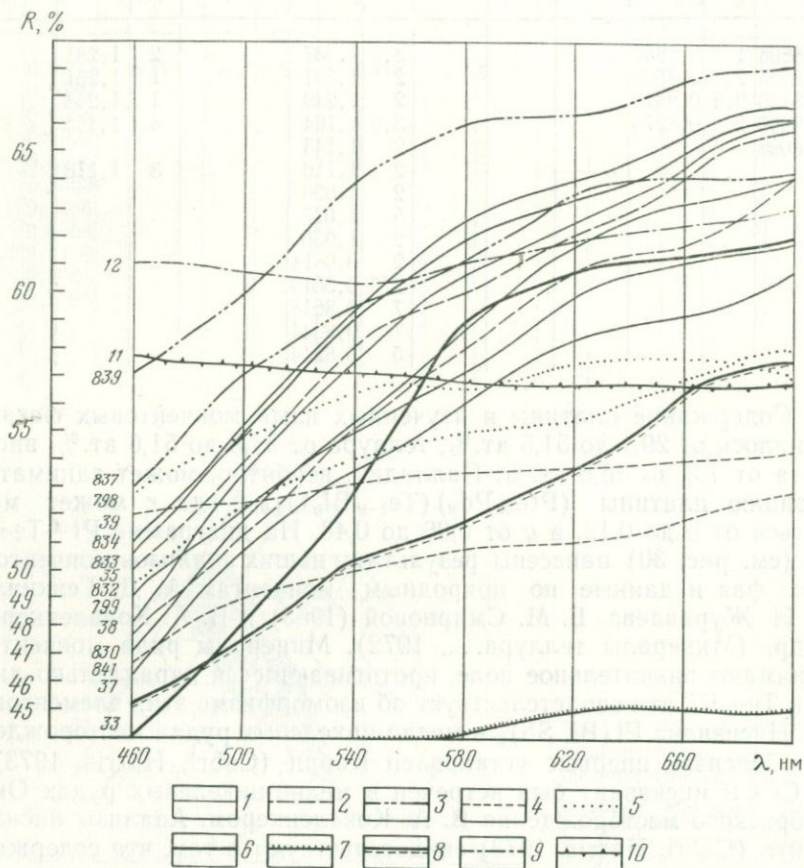


Рис. 31. Дисперсия отражательной способности различных минералов системы Pt—Pd—Bi—Te

1 — котульскит; 2 — PdBi; 3 — меренскит; 4 — мончеит; 5 — майченерит; 6 — Pd<sub>2</sub>Bi, 7 — (Pd, Ag)<sub>2</sub>Te — Коваленкер и др. (Минералы теллура... 1972); 8 — (Pd, Ag)<sub>2</sub>(Ag, Pb)(Te, Se) — то же; 9 — инсизваит (Cabri, 1972); 10 — фрудит (Cabri, 1972)

ченерит, (PdAg)<sub>4</sub>Te и инсизваит, а к анизотропным — все остальные. Среди анизотропных минералов, в свою очередь, по характеру дисперсии отражения четко выделяются мончеит, (Pd, Ag)<sub>2</sub>(Ag, Pb)(Te, Se) (Минералы теллура... 1972) и фрудит (Cabri, 1972), для которых характерно отсутствие цветных оттенков. По данным Раклиджа (Rucklidge, 1969), белым цветом характеризу-

Дисперсия отражения и твердость природных фаз состава Pd, Pt, Bi, Te

Номер образца	Формула	Отражение, %				Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>		Исследователь
		при длине волны, нм				от — до	средняя	
		460	520 (540)	580	660			
1к	(Pd, Ag) <sub>4</sub> Te	45,3	49,1	51,7	55,6	46—84	62	В. А. Коваленкер (Ми- нералы теллура..., 1972)
2к	(Pd, Ag) <sub>3</sub> (Ag, Pb) (Te, Se)	38,2 42,3	41,1 44,4	44,4 44,7	46,0 45,0	—	151	
33	Pd <sub>2</sub> Bi	44	50	58,5	61	272—284	278	Автор
34	Pd (Bi, Te) типа котульскита	47,5	53	58	62	266—290	278	„
35	Pd (Bi, Te)	50	56	60	64,5	—	260	„
36	Pd (Bi, Pb, Te)	48	54	59	60	—	194	„
37	Pd (Bi, Pb, Te)	46	51	56	59	—	207	„
38	(Pd, Pt) (Bi, Te)	50	55	59,5	64,5	322—343	335	„
55	Pd (Te <sub>0,69</sub> Bi <sub>0,19</sub> ) котульскит	55,1 57,3	60,9 (64,4)	63,3 65,6	65,2 67,9	—	236	Kingston (1966)
2	Pd <sub>0,93-1,01</sub> (Te <sub>0,56-0,71</sub> Bi <sub>0,25-0,40</sub> Pb <sub>0,03-0,04</sub> )	55	61,7	65,9	69,8	214—405	274	В. А. Коваленкер (Ми- нералы теллура..., 1972)
39	Pt <sub>0,83</sub> (Bi <sub>0,51</sub> Te <sub>0,49</sub> ) <sub>2</sub> монцент	52 54	—	53,5 56,5	54 57	117—185	149	Автор

Номер образца	Формула	Отражение, %				Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>		Исследователь
		при длине волн, нм				от — до	средняя	
		460	520 (540)	580	660			
2м	(Pt, Pd) (Te, Bi) <sub>2</sub> мончеит	$\frac{51,6}{55,7}$	$\frac{52,5}{57,7}$	$\frac{53,7}{59,2}$	$\frac{54,1}{60,3}$	—	—	А. Д. Генкин (Генкин, Журавлев, Смирнова, 1963)
30	Pt <sub>0,98</sub> (Te <sub>1,96</sub> Bi <sub>0,04</sub> ) <sub>2</sub> мончеит	$\frac{50,5}{55,7}$	$\frac{52,5}{57,5}$	$\frac{53,5}{58,2}$	$\frac{54,1}{58,0}$	—	—	А. Д. Генкин (О мончеите. . ., 1972)
42	Pd (Bi, Te) <sub>2</sub> майченерит	54	54	53,5	57	268—278	270	Автор
40	Майченерит	57,4	56,4	55,8	57,4	—	—	А. Д. Генкин (О мончеите. . ., 1972)
10	Pd, Te, Bi майченерит	58,2	(55,2)	54,3	54,7	304—324	316	Sabri (1972)
12	Pt <sub>1,0</sub> Bi <sub>1,35</sub> Sb <sub>0,57</sub> инсизваит	61,1	(60,0)	60,6	61,7	488—540	519	„
11	Pd Bi <sub>2</sub> — фрудит	$\frac{57,7}{61,3}$	$\frac{(57,2)}{(60,3)}$	$\frac{56,8}{60,4}$	$\frac{56,5}{60,2}$	—	83	„
41	Pd Bi <sub>2,9</sub>	46	—	51	53	105—125	115	Автор

Дисперсия отражения и твердость искусственных фаз системы Pd, Pt, Bi, Te

Номер образца	Минерал, формула	Отражение, %							
		при длине волн, нм							
		440	460	480	500	520	540	560	580
<b>Котульскит</b>									
829	$\text{Pd}_{0,78}(\text{Te}_{0,79}\text{Bi}_{0,21})$	42,0	45,0	49,0	51,0	54,0	56,5	57,5	60,0
830	$\text{Pd}_{0,86}(\text{Te}_{0,84}\text{Bi}_{0,16})$	43,5	47,0	50,0	52,0	53,5	55,0	57,0	59,0
833	$\text{Pd}_{0,75}(\text{Te}_{0,89}\text{Bi}_{0,11})$	45,5	50,5	52,0	55,0	57,0	59,5	60,5	63,0
831	$\text{Pd}_{0,77}(\text{Te}_{0,72}\text{Bi}_{0,28})$	40,0	42,0	44,5	45,0	47,0	49,0	49,0	50,0
799	$\text{Pd}_{0,76}(\text{Te}_{0,81}\text{Bi}_{0,19})$	44,0	49,0	50,0	52,0	54,0	55,0	56,0	57,0
<b>Меренскит</b>									
839	$\text{PdTe}_{2,4}$	53,5	57,0	58,0	60,0	62,0	64,0	64,0	66,0
837	$\text{Pd}(\text{Te}_{0,99}\text{Bi}_{0,01})_{3,1}$	51,0	53,0	55,0	57,0	58,5	59,5	60,0	61,0
838a	$\text{Pd}(\text{Te}_{0,90}\text{Bi}_{0,10})_{2,5}$	53,5	57,5	61,0	63,5	66,5	68,0	68,0	69,5
<b>Майченерит</b>									
832	$\text{Pd}(\text{Te}_{0,52}\text{Bi}_{0,48})_2$	46,0	49,5	51,0	52,0	52,5	54,0	54,0	55,0
835	$\text{Pd}(\text{Te}_{0,58}\text{Bi}_{0,42})_2$	54,0	55,0	54,0	55,5	56,5	57,5	57,5	59,0
836б	$\text{Pd}(\text{Te}_{0,57}\text{Bi}_{0,43})_2$	48,0	50,5	52,0	53,0	54,0	54,0	54,0	55,0
798	$\text{Pd}(\text{Te}_{0,58}\text{Bi}_{0,42})_2$	48,0	53,0	55,0	54,5	55,0	56,5	57,5	56,0
838б	$\text{Pd}_{0,82}(\text{Te}_{0,63}\text{Bi}_{0,37})_2$	45,0	50,5	52,0	53,0	54,5	54,5	54,5	55,0
<b>Мончеит</b>									
841	$\text{Pt}(\text{Te}_{0,86}\text{Bi}_{0,14})_{1,5}$	44,0	46,5	47,5	49,5	50,0	50,0	50,0	51,0

Номер образца	Минерал, формула	Отражение, %						Твердость кгс/мм <sup>2</sup>	Нагрузка, г	
		при длине волн, нм								
		600	620	640	660	680	700			
<b>Котульскит</b>										
829	Pd <sub>0,78</sub> (Te <sub>0,79</sub> Bi <sub>0,21</sub> )	61,0	65,0	67,5	68,0	68,0	67,0	184—201	20	
830	Pd <sub>0,86</sub> (Te <sub>0,84</sub> Bi <sub>0,16</sub> )	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	64,0		210	20
833	Pd <sub>0,75</sub> (Te <sub>0,89</sub> Bi <sub>0,11</sub> )	63,0	63,0	64,5	65,0	66,0	66,0		234	20
831	Pd <sub>0,77</sub> (Te <sub>0,72</sub> Bi <sub>0,28</sub> )	52,0	53,5	55,0	55,0	55,0	56,0		258	30
799	Pd <sub>0,76</sub> (Te <sub>0,81</sub> Bi <sub>0,19</sub> )	58,0	60,5	61,0	61,0	62,0	62,0		268	20
<b>Меренскит</b>										
839	PdTe <sub>2,4</sub>	66,0	66,0	67,5	67,5	68,0	68,0	128	15	
837	Pd(Te <sub>0,99</sub> Bi <sub>0,01</sub> ) <sub>3,1</sub>	61,5	63,5	64,0	64,0	63,0	64,0	99	30	
838a	Pd(Te <sub>0,90</sub> Bi <sub>0,10</sub> ) <sub>2,5</sub>	70,0	70,0	70,0	70,0	71,0	71,0	104	20	
<b>Майченерит</b>										
832	Pd(Te <sub>0,52</sub> Bi <sub>0,48</sub> ) <sub>2</sub>	55,0	55,5	57,0	57,0	57,0	58,0	228	15	
835	Pd(Te <sub>0,58</sub> Bi <sub>0,42</sub> ) <sub>2</sub>	60,0	63,5	64,5	64,0	63,0	63,0	272	30	
8366	Pd(Te <sub>0,57</sub> Bi <sub>0,43</sub> ) <sub>2</sub>	56,0	56,0	57,0	57,0	58,0	58,0	242	20	
798	Pd(Te <sub>0,58</sub> Bi <sub>0,42</sub> ) <sub>2</sub>	57,5	57,5	58,0	57,5	58,0	57,0	284	30	
8386	Pd <sub>0,82</sub> (Te <sub>0,63</sub> Bi <sub>0,37</sub> ) <sub>2</sub>	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	296	20	
<b>Мончеит</b>										
841	Pt(Te <sub>0,86</sub> Bi <sub>0,14</sub> ) <sub>1,5</sub>	51,0	51,0	52,0	52,5	53,0	53,0	117	30	

ется также обогащенный никелем меренскит. Друг от друга эти минералы отличаются резко различными абсолютными значениями отражения: отражение  $(Pd, Ag)_3(Ag, Pb)(Te, Se)$  значительно ниже, чем у мончеита, а у фрудита и никелистого меренскита значительно выше. Фрудит от меренскита отличается более низкой твердостью (см. табл. 31).

Такие анизотропные минералы, как котульскит, меренскит и  $(Pd, Ag)_3(Ag, Pb)(Te, Se)$ , характеризуются розовым или кремовым оттенками и весьма близким характером кривых отражения (рис. 31). Изучение большого числа минеральных фаз котульскитового ряда с резко различными содержаниями теллура и висмута показало довольно сходный характер кривых дисперсий отражения. Абсолютные значения величин отражения и твердости хотя и подвержены изменениям, однако не обнаруживают какой-либо связи с изменением состава минералов.

Сходные с котульскитом по оптическим свойствам меренскит и  $(Pd, Ag)_3(Ag, Pb)(Te, Se)$  характеризуются меньшей твердостью, а последний и более низкой величиной отражения. Какой-либо зависимости между отражением и твердостью меренскитов и их составом не установлено.

Таблица 33

Микрорентгеноспектральные анализы минералов состава Pt, Pd, As, S  
(числитель — вес.%, знаменатель — ат. кол-ва)

Номер образца	Минерал, формула	Pt	Pd	Ni	S	As	Fe	Bi
103	Сперрилит	$\frac{55,0}{0,282^*}$	—	—	—	$\frac{38,7}{0,517}$	—	$\frac{6,8}{0,032}$
104	То же	$\frac{55,4}{0,284}$	—	—	—	$\frac{43,3}{0,578}$	—	—
105	„	$\frac{54,9}{0,281}$	—	—	—	$\frac{44,5}{0,594}$	—	—
106	$(Pd, Ni)_2 As$	$\frac{44,4}{0,417}$	—	$\frac{27,0}{0,460}$	—	$\frac{30,0}{0,400}$	—	—
107	То же	$\frac{41,0}{0,385}$	—	$\frac{30}{0,511}$	—	$\frac{29}{0,387}$	—	—
201	Куперит	$\frac{82,0}{0,420}$	$\frac{1,0}{0,009}$	$\frac{1,0}{0,017}$	$\frac{17,0}{0,529}$	—	$\frac{0,1}{0,002}$	—
202	То же	$\frac{80}{0,410}$	—	$\frac{2}{0,034}$	$\frac{15}{0,467}$	—	$\frac{1}{0,018}$	—
203	Высоцкит	$\frac{2,5}{0,012}$	$\frac{62,5}{0,593}$	$\frac{10,0}{1,170}$	$\frac{24,5}{1,014}$	—	$\frac{0,5}{0,010}$	—

Обр. 103—107 — Галнахское м-ние; обр. 201—203 — Норильское м-ние.

Изотропные минералы состава Pd, Pt, Te, Bi (майченерит, инсизваит и  $(Pd, Ag)_4Te$ , несмотря на сходство кривых отражения и близость цветовых характеристик (см. рис. 31), различаются более легко.

По сравнению с майченеритом инсизваит характеризуется большей абсолютной величиной отражения и твердости, а минерал состава  $(Pd, Ag)_4Te$  — существенно более низкими их значениями (см. табл. 31, 32).

Как и для других висмута-теллурических минералов платиновых металлов, общей четкой связи между составом и свойствами минералов майченеритового ряда автором не установлено.

Физические свойства минералов платины

Номер образца	Минерал, формула	Цвет, анизотропия, двуотражение	Отражение, %							
			при длине волн, нм							
			440	460	480	500	520	540	560	
103	Сперриллит	Белый, изотропный	—	52	—	—	—	—	—	55
104	То же	То же	46	50,5	52,5	53	53	53	53	53,5
105		"	—	53	—	—	—	—	—	54
106	$(Pd, Ni)_2As$	Розовато-сиреневый, отчетливо анизотропный, двуотражающий	—	48	49	50	50	50	50	50
107	То же	То же	48,5	49,5	51	52,5	54	56,5	56,5	56,5
201	Куперит	Серо-голубоватый, сильно анизотропный	—	35	35,6	37	38	37	37	37
202	То же	То же	—	36,5	—	—	—	—	—	36
203	Высоцкит	Серовато-коричневатый, сильно анизотропный	—	—	—	—	—	—	—	—

На этом мы закончим систематическое рассмотрение характера изменения состава платиновых минералов в их химических группах, так как по другим минералам мы не располагаем таким количеством данных, которое позволило бы выявить новые закономерности. Вместе с тем отметим, что и остальные минералы платиновых металлов могут быть сгруппированы по химическому составу. Не сделано это до сих пор потому, что не изучены соответствующие многокомпонентные искусственные системы. Наибольший интерес представляют соединения платины и палладия с мышьяком и сурьмой; платины и палладия с серой, а также соединения металлов платиновой группы сульфосенидного типа (см. табл. 3).

Известен целый ряд минералов, являющихся представителями систем Pd—As и Pt—As. В этих минералах палладий может замещаться никелем, платина — иридием, осмием, рутением, а мышьяк — сурьмой и теллурием (см. табл. 3). Из мышьяковых минералов автором были изучены сперриллит и ранее неизвестная<sup>1</sup> минеральная фаза  $(Pd, Ni)_2As$  (Юшко-Захарова, Черняев, 1967).

Данные по составу и свойствам этих соединений платины и палладия с мышьяком, а также с серой приведены в табл. 33, 34. Из-за чрезвычайно мелкого размера включений пока не удалось изучить структурные особенности нового минерала состава

Таблица 34

и палладия с мышьяком и серой

Отражение, %							Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>		Нагрузка, г
при длине волн, нм							от — до	средняя	
580	600	620	640	660	680	700			
55	—	—	—	51	—	—	635—1190	689; 1085	70; 100
52	52	51,5	51,5	50	49	49	1150	—	70
54	—	—	—	51	—	—	1100	—	100
50	51	51,5	51,5	52	52,5	52,5	247—436	250; 418	30
57	56,5	57	57	57	59,5	59,5	229—386	—	30
36,5	36	36,5	36	36,5	36,5	36	683—745	—	70; 100
36	—	—	—	35	—	—	680—750	—	70; 100
42,5	—	—	—	—	—	—	407—565	—	30; 50

$(Pd, Ni)_2As$ . Принадлежность остальных минеральных видов к сперрилиту, купериту и высокоцкиту не вызывает сомнений. Следует лишь обратить внимание на значительные содержания висмута в сперрилите, что свидетельствует об изоморфизме мышьяка и висмута в этом минерале.

Рассмотрев все имеющиеся материалы по химическому составу и свойствам изученных автором природных и искусственных минеральных фаз металлов группы платины, остановимся на некоторых нерешенных вопросах и в первую очередь на необходимости упорядочения номенклатуры платиновых минералов.

<sup>1</sup> Первоначально анализ был пересчитан на формулу  $Pd_3Ni_4As_3$ .

Это становится особенно очевидным, если обратиться к последней наиболее полной сводной работе по минералогии платиновых металлов известного канадского исследователя Кабри (Cabri, 1972). Количество упоминающихся в ней платиновых минералов превысило шестьдесят, причем многие из них, что отмечает и сам Кабри, не могут считаться самостоятельными минеральными видами.

Вопросы рациональной номенклатуры минералов платиновой группы весьма сложны, и в полном объеме не могут быть решены без дополнительных исследований и в первую очередь без синтеза ряда искусственных фаз. Главные неясные моменты сводятся к следующему. Принятое в данной работе деление всех минералов элементов платиновой группы на два класса — интерметаллиды и халькогениды — в зависимости от сочетаний металлов платиновой группы с остальными связеобразующими главными минеральными компонентами — металлами или неметаллами (S, As, Sb, Bi, Te, Se), вероятно, целесообразно, но отнесение к определенному классу ряда соединений платиновых металлов с металлоидами V группы Менделеева (Bi, Sb, As) не всегда надежно. Далее в пределах классов выделяются группы минералов структурных формул:  $A$ ,  $A_3B$ ,  $A_2B$ ...,  $A_2X$ ,  $AX$  и т. д., отнесение к которым ряда минералов требует уточнения.

Далеко не всегда ясен вопрос и в отношении минералогической индивидуальности различных фаз в пределах отдельных химических групп. Так, среди твердых растворов на основе платины спорно принятое понятие — поликсен и ферроплатина. Без учета структурных особенностей этих минералов разделение их в граничной области практически невозможно. Требуется уточнения вопрос о самостоятельности осмирида, который, возможно, следует рассматривать как твердый раствор на основе иридия, совместно с иридием самородным. Также нуждаются в дополнительном экспериментальном обосновании вопросы изоморфизма осмия с иридием, рутением и другими платиновыми металлами. В частности, не ясны границы гомогенности в гексагональных твердых растворах этих элементов (сысертскит — невьянскит). Это относится и к различным, еще слабо изученным соединениям палладия с мышьяком и сурьмой, а также к сульфидам и сульфосолефенидам платиновых металлов.

Проведенное исследование дает возможность судить о номенклатуре минералов платины и палладия с оловом, свинцом, медью, висмутом и теллуrom (табл. 35). В частности, установлено, что в интерметаллических соединениях палладия и платины с оловом, свинцом и медью концентрации последних не превышают соответственно 50, 40 и 25 ат.%. В этих пределах, учитывая отсутствие сочетаний высоких содержаний свинца с платиной и медью, в качестве отдельных минеральных видов можно считать самостоятельными восемь минералов: (Pd, Pt, Sn, Pb) типа  $A_{>2}B$ , звягинцевит, масленицковит, станнопалладинит,

## Номенклатура минералов палладия и платины с оловом, свинцом, медью, висмутом и теллуrom

№ п/п	Самостоятельный минеральный вид	Сингония	Соответствующие минералы и минеральные разновидности, известные в литературе
1	$(Pd, Pt, Sn)_x$ $x = 0-0,14$	Куб.	Окончательно не установлен
2	$(Pt, Pd)_{3\pm 0,2}Sn$ масленицковит	"	Станноплатинит? (Масленицкий и др., 1947), $(Pt, Pd)_{2,5-3}Sn$ (Юшко-Захарова и др.—Изоморфизм..., 1970; Новые данные..., 1972) $(Pt, Pd)_5Sn_2$ (Разин, Быков, 1971)
3	$(Pd, Pt)_{3\pm 0,2}Sn$ звягинцевит	"	$(Pd, Pt)_3(Sn, Pb)$ (Генкин, Муравьева и др., 1966; Юшко-Захарова и др.—Изоморфизм..., 1970) $Pd_3Pb$ (Cabri, Traill, 1966) $(Pd, Pt)_7(Sn, Pb)_2$ (Разин, Быков, 1971)
4	$(Pd_{1-x}Pt_x)_{2\pm 0,1}Sn$ $x = 0-0,35$	Ромб.	Отмечен А. Д. Генкиным (Минералы теллура..., 1972)
5	$(Pd_{1-x}Cu_x)_3(Sn_{1-y}Cu_y)$ $x = 0,1-0,3$ ; $y = 0-0,2$	Тетр.	$(Pd, Pt)_{2,5-3}SnCu$ (Юшко-Захарова и др.—Изоморфизм..., 1970)
6	$(Pd_{1-x}Pt_x)_{3\pm 0,5}Sn_2$ станнопалладинит $x = 0-0,48$	Гекс.	$Pd_3Sn_2$ (Масленицкий и др., 1947; Генкин, 1968; Юшко-Захарова и др.—Геохимия, минералогия..., 1970)
7	$Pd_{3\pm 0,2}(Pb_{1-x}Bi_x)$ плюмбопалладинит $x = 0-0,1$	"	$Pd_4Pb_3$ (Юшко-Захарова, Черняев, 1967) $Pd_3Pb_2$ (Генкин и др.—Плюмбопалладинит..., 1970)
8	$(Pt_{1-x}Pd_x)_{1-y}Sn$ нигглиит	"	$PtSn$ (Ramdohr, 1946; Юшко-Захарова, Черняев, 1966; Коваленкер и др.—Минералы теллура..., 1972; Cabri, 1972)

№ п/п	Самостоятельный минеральный вид	Сингония	Соответствующие минералы и минеральные разновидности, известные в литературе
9	$\text{Pd}_{1\pm 0,5}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)$ полярит $x = 0-0,8$	Ромб.	$\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Pb})$ (Cabri, Traill, 1966; Юшко-Захарова, Черняев, 1967; Новые данные... , 1972; Генкин и др.—Полярит... , 1969) $\text{Pd}_2(\text{Pb}, \text{Bi})$ (Юшко-Захарова и др.—Изоморфизм... , 1970)
10	$(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)(\text{Bi}, \text{Te})$ котульскит $x = 0-(0,1-0,2)$	Гекс.	$\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})$ котульскит (Генкин, Журавлев, Смирнова, 1963; Коваленкер и др.—Минералы теллура... , 1972) $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te}, \text{Pb})$ (Юшко-Захарова и др.—Новые данные... , 1972) $\text{PdBi}$ То же $(\text{Pd}, \text{Pt})(\text{Bi}, \text{Te})$ То же
11	$(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)(\text{Te}_{1-y}\text{Bi}_y)_{2\pm 0,5}$ меренскит $x = ?$ $y = 0-0,1$	Триг.	$(\text{Pd}, \text{Pt})(\text{Bi}, \text{Te})_2$ (Kingston, 1966; Генкин, 1968) $\text{Pd}(\text{Bi}, \text{Te})_2$ (Юшко-Захарова и др.—Новые данные... , 1972)
12	$(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)(\text{Te}_{1-y}\text{Bi}_y)_2$ майченерит $x = 0-0,25$ $y = 0,2-0,55$	Куб.	$\text{PdBi}_2$ (Hawley, Berry, 1958) $(\text{Pd}, \text{Pt})(\text{Bi}, \text{Te})_2$ (Генкин, Журавлев, Смирнова, 1963; Черняев, Юшко-Захарова, 1968) $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})_2$ (Генкин и др.—О мончите... , 1972)
13	$(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)(\text{Te}_{1-y}\text{Bi}_y)_{2\pm 0,5}$ мончит $x = 0-0,2$ $y = 0,05-0,5$	Гекс.	$(\text{Pt}, \text{Pd})(\text{Te}, \text{Bi})_2$ (Генкин, Журавлев, Смирнова, 1963) $\text{Pt}(\text{Bi}, \text{Te})$ (Генкин и др.—О мончите... , 1972; Юшко-Захарова и др.—Новые данные... , 1972)
14	$\text{PdBi}_{2\pm 0,5}$ фрудит	Монокл.	$\text{PdBi}_2$ (Hawley, Berry, 1958) $\text{PdBi}_3$ (Юшко-Захарова, Черняев, 1966; Изоморфизм... , 1970)
15	$\text{PtBi}_2$ инсизваит	Куб.	$\text{PtBi}_2$ (Cabri, Harris, 1973)

плюмбопалладинит, нигглиит,  $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$  и  $Pd_2Sn$ . Уточнены пределы смесимости компонентов в минералах системы  $Pd-Pt-Bi-Te$ , среди которых в качестве самостоятельных минеральных видов следует различать: котульскит, меренскит, майченерит, мончеит, инсизваит, фрудит.

### 3. ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Наличие большого числа платиновых минералов (значительная часть которых минералы новые), а также переменные состав и свойства большинства из них создают большие трудности при их определении. Поэтому необходимо провести сравнение диагностических свойств минералов платиновой группы элементов. Однако из-за чрезвычайно мелкого размера включений платиновых минералов в рудах диагностика их особенно сложна. Это приводит к тому, что данные о их химическом составе и рентгеноструктурных свойствах в подавляющем большинстве случаев не могут быть получены. Поэтому важное значение приобретают внешние признаки: цвет, отражение, твердость и т. д. Рассмотрим эти главные диагностические свойства на примере изученных нами минералов, а для некоторых минералов по данным других исследователей.

**Твердость.** Определения твердости платиновых минералов проводились методом микровдавливания. Чрезвычайно мелкий размер большинства включений платиновых металлов в ряде случаев не позволил произвести изучение всех параметров, характеризующих твердость (Лебедева, 1963). Однако оценки значений твердости и по возможности разброс крайних значений для одного зерна, коэффициент анизотропии для одного зерна  $K_1 = \frac{H_{\max}}{H_{\min}}$  и коэффициент  $K_H$ , характеризующий степень различия твердости разных зерен одного и того же минерала, были получены для большинства минералов.

Сравнить полученные (табл. 36) оценки твердости всех минералов проще всего на графике, где по горизонтальной оси отложены значения  $\Delta H = H_{\max} - H_{\min}$  (подсчитаны для какого-либо одного наиболее крупного изученного зерна соответствующего минерала), а по вертикальной оси даны средние значения твердости (рис. 32). На графике отражен также разброс величин твердости различных зерен одного и того же минерала, а для резко анизотропных по твердости минералов приводятся два средних значения ( $H_{\max}$  и  $H_{\min}$ ). Для простоты рассмотрения отдельные аналогичные графики составлены по анизотропным и изотропным минералам. Совместное их рассмотрение позволяет сделать следующие выводы. Для большинства минералов платиновых элементов (при достаточно большом количестве изученных зерен) характерен значительный разброс крайних значений

Оценки значений твердости минералов платиновых металлов

Номер образца	Минерал	Количество образцов	$H_{cp}$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$H'$ для одного зерна ( $K_1$ )	$H''$ для всех зерен ( $K_H$ )	Анизотропный (+), двуотражающий (-)
			от — до	средняя			
1	Поликсен (Pt, Fe)	13	340—470	400	63 (2,0—1,2)	130 (1,38)	
2	Ферроплатина (Pt, Fe)	8	187—351	290	37 (1—1,4)	129 (1,55)	+
3	Иридий самородный Ir	2	533—657	610	114 (1,2)		
4	Осмий самородный Os	2	322—450	380	25 (1,0)	128 (1,4)	+
4a	Осмирид	?	297—572	434	—	—	
5	Сысертскит (Os, Ir)	2	591—650	620	240 (1,4)	59 (1,1)	++
6	Невьянскит (Ir, Os)	2	566—660	620	134 (1,3)	94 (1,2)	++
7	Звягинцевит Pd <sub>3</sub> Pb	3	246—255	251	24 (1—1,1)	9 (1)	
8	То же (Pd, Pt) <sub>3</sub> (Pb, Sn)	2	263—278	270	20 (1—1,1)	15 (1)	
9	Pd <sub>3</sub> (Sn, Pb, Sb)	2	410—413	411	15 (1)	3 (1)	±
10	Масленичковит (Pt, Pd) <sub>3</sub> Sn	4	336—365	350	30 (1—1,2)	29 (1,1)	
11	(Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu)	15	258—329	270	20 (1—1,1)	71 (1,3)	
12	Станнопалладинит Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	1	390—445	415	70 (1,17)		++
13	Pd <sub>2</sub> Bi(?)	1	272—284	278	12 (1)		+++
14	Pd <sub>2</sub> (Pb, Bi) (?) *	1	211	211	40 (1,2)		++++
15	Пломбопалладинит Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>	4	262—351	317	8—35 (1—1,1)	11 (1)	++++
16	Нигглинит PtSn	1	300—537	306	237 (1,7)		++++
17	Полярит Pd(Pb, Bi)	4	150—212	190	15—40 (1—1,2)	62 (1,4)	++++
18	То же (Pd, Pt)(Bi, Pb)	1	196—210	196	17 (1)	—	++++
18a	(Pd, Ag) <sub>4</sub> Te	8	46—84	62	—	(1,8)	++++
18б	(Pd, Ag) <sub>3</sub> (AgPb)(Te, Se)	1	—	151	—	—	++++
19	(Pd, Ni) <sub>2</sub> As	2	240—418	240—418	190—160 (1,6—1,7)	(1)	++++

Номер образца	Минерал	Количество образцов	$H_{\text{ср}}$ , кгс/мм <sup>2</sup>		$H'$ для одного зерна ( $K_1$ )	$H''$ для всех зерен ( $K_H$ )	Анизотропный (+), двуотражающий (-)
			от — до	средняя			
19a	Холлингвортит (Rh, Ru)AsS	?	657—848	—	—	—	
19б	Ирарсит IrAsS	?	976	976	—	—	
20	Котульскит PdBi	2	250—278	267	12—27 (1)	21 (1)	
21	То же Pd(Bi, Pb, Te)	2	194—207	200	10 (1)	13 (1)	+
22	То же Pd(Te, Bi)	1	236	236	10 (1)	—	+
23	То же (Pd, Pt)(Bi, Te)	1	335	335	21 (1)	—	+
24	То же Pd(Bi, Te)	1	253	253	10 (1)	—	+
25	Куперит PtS	1	710	—	62 (1)	—	+
26	Высоцкит (Pd, Ni)S	1	480	480	160 (1,4)	—	+
27	Сперрилит PtAs <sub>2</sub>	3	690—1085	690—1085	550 (1,7)	—	+
28	Монцент Pt(Bi, Te) <sub>2</sub>	1	117—149	117—149	32 (1,2)	—	
29	То же (Pt, Pd)(Te, Bi) <sub>2</sub>	1	200?	200?	20 (1)	—	
30	Майченерит (Pd, Pt)(Bi, Te) <sub>2</sub>	1	213—234	213—234	31 (1,1)	—	±
31	То же Pd(Bi, Te) <sub>2</sub>	1	112	112	20 (1,2)	—	±
31a	Инсизваит PtBi <sub>2</sub>	?	488—540	519	—	—	±
31б	Меренскит PdTe <sub>2</sub> (синтетический)		99—128	110	20 (1,2)	29 (1,3)	±
31в	Фрудит PdBi <sub>2</sub>	?	83	—	—	—	±
32	PdBi <sub>2,7</sub> (?) **	1	112	112	—	—	±
33	Остербошит (Pd, Cu) <sub>7</sub> Se <sub>5</sub>	1	340	340	—	—	±
34	Лаурит (Ru, Ir)S <sub>2</sub>	1	3150	3150	—	—	±
35	(Ru, Ir, Os)S <sub>2</sub>	1	2870	2870	—	—	

\* Возможно, минерал следует относить к ряду полярита.

\*\* Возможно, минерал следует относить к фрудиту.

По данным: обр. 4a — Young, Millman, 1964; обр. 18a и 18б — Коваленкер и др. (Минералы теллура . . . , 1972); обр. 19a и 19б — Генкин, 1968; обр. 31a и 31в — Cabri, 1972; обр. 34 и 35 — Leonard, Desborough, 1969.

## Изоτροпные

## Анизотропные

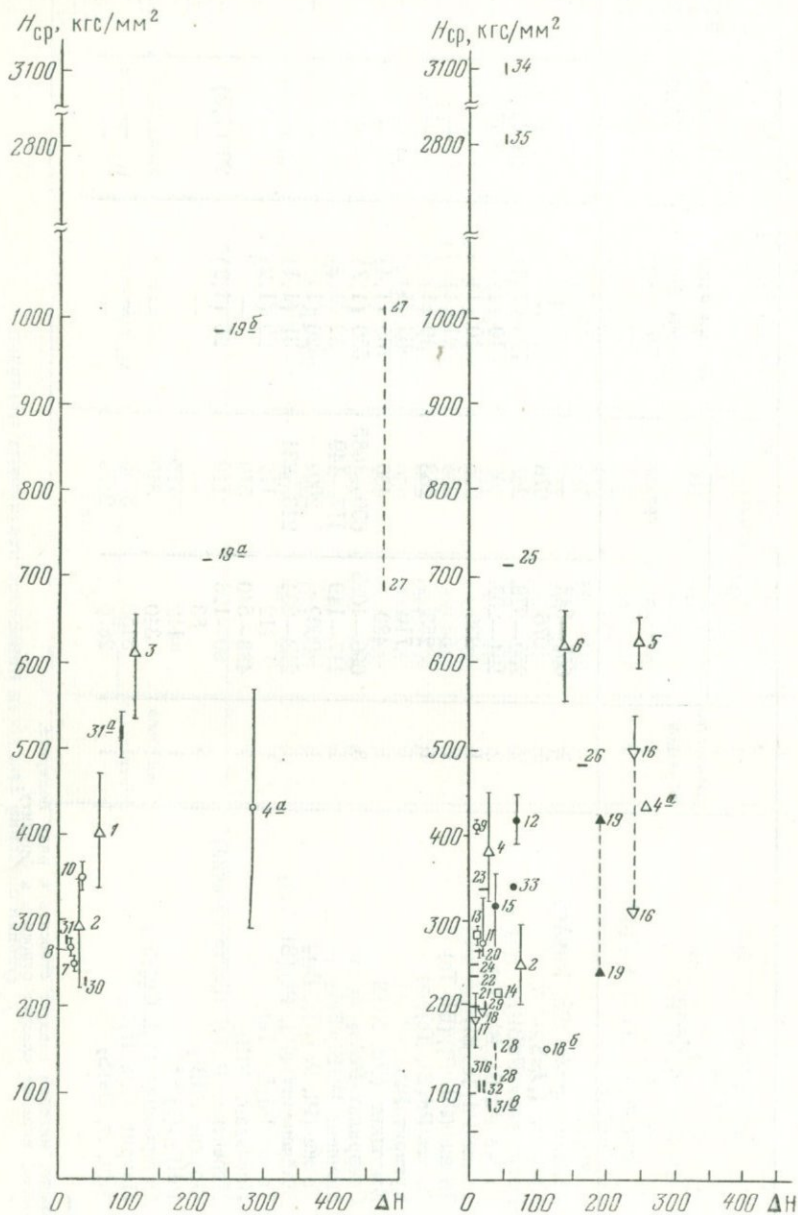


Рис. 32. Положение различных минералов платиновых металлов на графике  $H_{cp} - \Delta H$  ( $H_{cp}$  — среднее значение микротвердости,  $\Delta H$  — дисперсия крайних значений микротвердости по данным табл. 36). Условные обозначения см. на рис. 33

величин твердости. Для отдельных минералов (нигглиита, обр. 16; арсенида палладия, обр. 19) типична весьма высокая степень анизотропии твердости. Самыми низкими значениями твердости характеризуются висмутиды и теллуриды платиновых металлов, а среди них — наиболее богатые висмутом и теллуrom. Самыми высокими значениями твердости отличаются сульфиды, а также некоторые сульфоарсениды, промежуточными между ними и висмутидами являются самородные платиновые металлы и их сплавы, а также часть арсенидов платиновых металлов. Самое большое число минералов платиновых металлов характеризуется значениями твердости, лежащими в пределах 200—400 кгс/мм<sup>2</sup>. Минералы с такими значениями твердости по этому признаку практически трудно различимы.

Как известно, твердость минералов тесно связана с их кристаллохимическими особенностями, строением слагающих их атомов, особенностями сочетания атомов друг с другом, типом связи и т. д. (Поваренных, 1963).

Многие минералы платиновых металлов имеют переменный состав и содержат большое число различных примесей, которые, как мы видели, влияют на величину твердости и вместе с недостаточным количеством наблюдений затрудняют выяснение причин, ее определяющих. Считается, что твердость минералов увеличивается с увеличением степени ковалентности соединений (Поваренных, 1963). Если рассматривать сульфидные соединения платиновых металлов, то это будто бы подтверждается. Наибольшей твердостью характеризуется сульфид рутения — лаурит, степень ковалентности которого является наибольшей среди сульфидов платиновых металлов. Если же сравнивать различные минеральные классы, например сульфиды и висмутиды, то картина оказывается обратной и подтверждает противоположное мнение И. А. Пудовкиной (1957). Соединения палладия и платины с висмутом, который обладает относительно низкой электроотрицательностью, должны характеризоваться наибольшей степенью ковалентности, обладают наименьшей твердостью. Однако возможно, это связано с тем, что висмутиды платины и палладия характеризуются металлическим типом связи.

Твердость минералов платиновых металлов при металлическом типе связи (в самородном состоянии), вероятно, определяется эффективной валентностью атомов, повышаясь с ее увеличением (Поваренных, 1963). Например, у иридия (IV, VI) твердость значительно выше, чем у платины (II, IV), при довольно близких межатомных расстояниях, равных 3,92 и 3,83 Å соответственно. Вообще же теория твердости металлов гораздо сложнее, чем ионно-ковалентных соединений, так как неизвестно, в какой мере прочность связей в них ослабляется не участвующими в связях наружными электронами. Поэтому интерпретация закономерности изменения твердости сложных сплавов платиновых металлов затруднительна.

**Оптические свойства минералов.** Исследование оптических характеристик проводилось на приборах ФМЭ-1, ПООС-1 и ПИОН. Определялись значения отражения минералов известного химического состава для различных длин волн (от 460 до 700 нм).

В табл. 37 помещены результаты обработки полученных автором оптических характеристик изученных минералов платиновых металлов. Главное значение имеют величины отражения

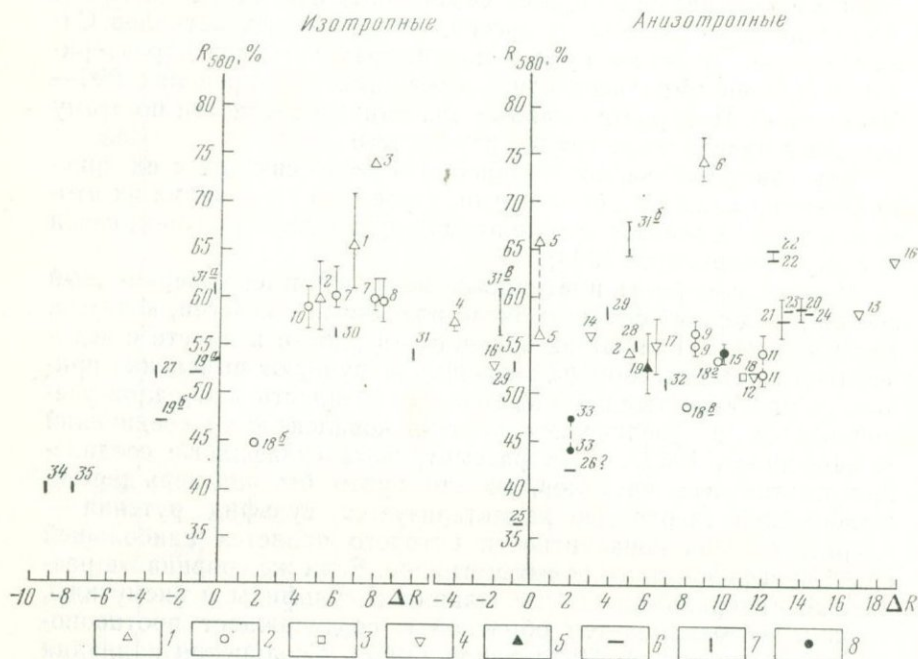


Рис. 33. Положение различных минералов платиновых металлов на графике  $R_{580} - \Delta R$  ( $R_{580}$  — среднее значение отражения для длины волны 580 нм;  $\Delta R = R_{680} - R_{480}$ ). По данным табл. 37

Структурная формула: 1 — А; 2 —  $A_2B$ ; 3 —  $A_2B$ ; 4 — АВ; 5 —  $A_2X$ ; 6 — АХ; 7 —  $AX_2$ ; 8 — промежуточные фазы. Сильно двуотражающие минералы имеют по два значения (обр. 5, 12, 15, 16, 33)

( $R_{580}$ ) для длины волны  $\lambda = 580$  нм, а также  $\Delta R$  и  $\Delta R_\lambda$ . Величины  $\Delta R$  и  $\Delta R_\lambda$  могут иметь положительное и отрицательное значение в зависимости от цветового оттенка минерала. Минералы, у которых отражение в коротковолновой части спектра выше и которые характеризуются зеленоватым, голубоватым или фиолетовым оттенками, имеют отрицательное значение  $\Delta R_\lambda$ : самородный осмий (обр. 4), сысертскит (обр. 5), куперит (обр. 25), сперрилит (обр. 27), лаурит (обр. 34) и др. Минералы, у которых отражение выше в длинноволновой красной, оранжевой и желтой частях спектра, имеют или розовый ( $\Delta R_\lambda > 9-10\%$ ), или желтоватый (кремоватый) оттенок ( $\Delta R_\lambda$

Оценки значений отражения минералов платиновых металлов, %

Номер образца	Минерал	Количество образцов	$R_{880}$		$\Delta R_{680-480}$	$\Delta R'_{580-480}$	$\Delta R''_{680-580}$	$\Delta R_{\lambda}$ (цвет)
			от — до	среднее				
1	Поликсен (Pt, Fe)	16	61,0—71,5	66	7,2	6	1	7
2	Ферроплатина (Pt, Fe)	8	55,0—63,5	60	5,0	3	1,6	4,6
3	Иридий самородный Ir	1	—	74	8	8,0	0	8
4	Осмий самородный Os	2	56—57,5	56,5	—4	—3	—1	—4
5	Сысертскит (Os, Ir)	1	66 (64)***	66 (64)	0,5	2	—1,5	0,5
6	Невьянскит (Ir, Os)	2	72,5—76,5	74,5	8	8	0	8
7	Звягинцевит Pd <sub>3</sub> Pb	3	59—62,5	60	8	7	2,5	9,5
8	То же, (Pd, Pt) <sub>3</sub> (Pb, Sn)	2	57—62,5	59,5	8,5	6	1,5	7,5
9	Pd <sub>3</sub> (Sn, Pb, Sb)	2	55—57 (54—56)	56 (55)	8,5	7	2	9
10	Масленицковит (Pt, Pd) <sub>3</sub> Sn	4	57,5—61	59	4,5	4	0,5	4,5
11	(Pd, Pt, Cu <sub>3</sub> ) (Sn, Cu)	15	52—56,0 (51,0—53)	54 (52)	12	8	4,5	12,5
12	Станнопалладинит Pd <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	1	53	53	11	6	5	11
13	Pd <sub>2</sub> Bi(?)	1	58	58	17	8	4	12
14	Pd <sub>2</sub> (Pb, Bi) *	1	56	56	3	5	—2	3
15	Плюмбопалладинит Pd <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub>	4	53—55,5	54	10	7	4	11
16	Нигглинит PtSn	1	64 (53)	64 (53)	18 (—2)	8 (1)	8 (—3)	16 (—2)
17	Полярит Pd(Pb, Bi)	4	52—57	55	6,5	4,5	2	6,5
18	То же (Pd, Pt) (Bi, Pb)	1	52	52	12	5,5	6,5	12
18a	(Pd, Ag) <sub>4</sub> Te	1	—	51,7	10,1	5,1	5	10,1
18б	(Pd, Ag <sub>3</sub> ) (AgPb) (Te, Se)	1	—	44,7 (44,4)	1,8	1,1	0,7	1,8
18в	Арсенопалладинит Pd <sub>3</sub> As	?	—	48,5	8	4	4	8
18г	Стибиопалладинит Pd <sub>3</sub> Sb	?	—	53,4	9,8	6	3,3	9,3

Номер образца	Минерал	Количество образцов	$R_{580}$		$\Delta R_{680-480}$	$\Delta R'_{580-480}$	$\Delta R''_{680-580}$	$\Delta R_{\lambda}$ (цвет)
			от — до	среднее				
19	(Pd, Ni) <sub>2</sub> As	1	50—56	53	6	4,5	2	7
19a	Холлингвортит (Rh, Ru)AsS	?	49,2—52	52,0	-1,5	0,5	-2	-1,5
19б	Ирарсит IrAsS	?	—	47,0	-3,4	-1,6	-1,8	-3,4
20	Котульскит Pd, Bi	2	58—60	59	14	8,5	4,5	13
21	То же, Pd(Bi, Pb, Te)	2	56—60	58	13	8	5	13
22	То же, Pd(Bi, Te)	1	65 (63)	65 (63)	13	8	5	13
23	То же, (Pd, Pt)(Bi, Te)	1	59,5	59,5	13,5	7,5	6	13,5
24	То же, Pd(Te, Bi)	1	59	59	14	8	6	14
25	Куперит PtS	1	36,5	36	-0,5	0	-0,5	-0,5
26	Высоцкит (Pt, Ni)S	1	42	42	—	—	—	—
27	Сперрилит PtAs <sub>2</sub>	3	52	52	-0,3	-0,5	-0,3	-3,5
28	Монцент Pt(Bi, Te) <sub>2</sub>	1	56,5 (53,5)	56,5 (53,5)	5,5	4,5	1	5,5
29	То же (Pt, Pd)(Te, Bi) <sub>2</sub>	1	58 (53)	58 (53)	4 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	2 (-2)
30	Майченерит (Pd, Pt)(Bi, Te) <sub>2</sub>	1	56	56	6	1	5	6
31	То же, Pd(Bi, Te) <sub>2</sub>	1	54	54	10	0	10	10
31a	Инсизваит PtBi <sub>2</sub>	?	—	60,6	-0,6	-0,4	1,1	-0,5
31б	Меренскит PdTe <sub>2</sub>	?	—	67 (64)	5,2	4,8	0,4	5,2
31в	Фрудит PdBi <sub>2</sub>	?	—	60,4 (56,8)	-1,1 (-1,2)	-0,9 (-0,9)	-0,2 (-0,3)	-1,1
32	PdBi <sub>2,9</sub> **	1	51	51	7	2	5	7
33	Остербошит (Pd, Cu)Se <sub>5</sub>	1	47 (44)	47 (44)	2	2	-1	1
34	Лаурит (Ru, Ir)S <sub>2</sub>	1	40	40	-10	-7	-2,8	-9,8
35	(Ru, Ir, Os)S <sub>2</sub>	1	40	40	-7	-5	-2	-7

\* Возможно, минерал следует относить к поляриту.

\*\* Возможно, минерал следует относить к фрудиту.

\*\*\* Минерал обладает двуотражением.

По данным: обр. 18a и 18б — Коваленкер и др. (Минералы теллура ..., 1972); обр. 18в, 18г, 19a, 19б — Генкин, 1968; обр. 31a, 31б, 31в — Cabri, 1972; обр. 33 — Johan, e. a., 1970; обр. 34 и обр. 35 — Leonard, Desborough, 1969.

порядка 5—8%). По табл. 37 для удобства определения минералов составлены графики, на которые нанесены значения  $R_{580}$  и  $\Delta R$  отдельно для анизотропных и изотропных минералов (рис. 33). Совместный учет этих величин позволяет различать минералы, близкие по абсолютным значениям в отраженном свете, даже в области значений отражения 50—60%, которой отвечает большинство минералов.

Сравнивая различные минеральные группы, можно сказать, что среди них наибольшим отражением характеризуются само-

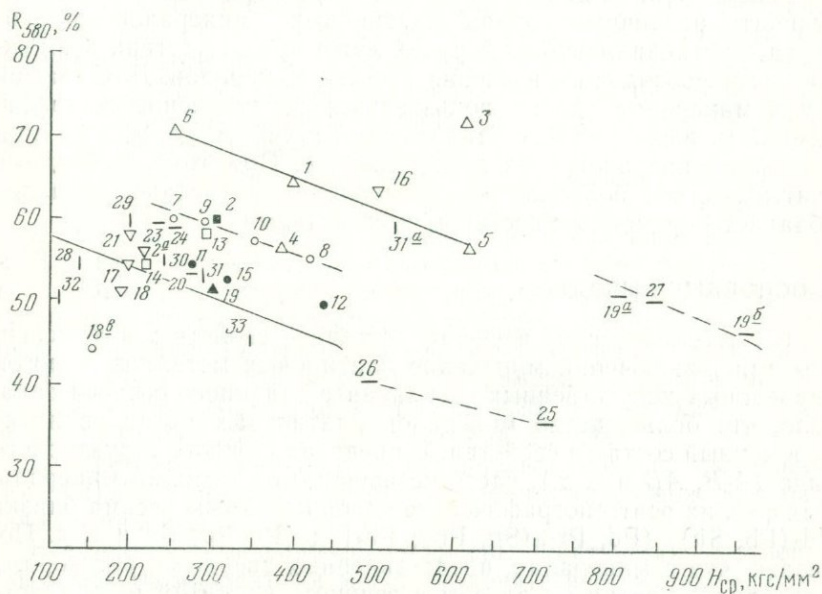


Рис. 34. Зависимость величин твердости ( $H_{cp}$ ) и отражения ( $R_{580}$ ) для различных групп минералов платиновых металлов. Условные обозначения см. на рис. 33

родные металлы, а самым низким — сульфиды. Это хорошо согласуется с выводами М. Н. Пономаревой (1970), показавшей на примерах других минералов, что величина их отражения зависит от кристаллохимических особенностей. Наиболее высоким отражением характеризуются соединения с металлической связью, а для фаз с меньшей степенью ионности такие, которые обладают ионно-ковалентной связью.

Сопоставим средние величины твердости и отражения (рис. 34). С некоторыми немногочисленными исключениями (обр. 3, 16), можно сказать, что для различных, но близких по структурным формулам составов имеет место обратная зависимость между этими величинами. Это видно по одинаковому наклону прямых, соединяющих точки, соответствующие значениям

$R/H$  самородных металлов (группа  $A$ ), интерметаллических соединений (группы  $A_3B$ ,  $A_2B$ ,  $AB$ ), а также группы  $AХ$  и т. д. Самое верхнее положение занимают составы типа  $A$ , для которых характерна чисто металлическая связь, ниже идут интерметаллические соединения  $A_3B$ , затем  $A_2B$  и  $AB$ . Составы типа  $AХ$ ,  $AХ_2$  и  $AХ_3$ , имеющие ионно-ковалентную связь, за некоторыми исключениями занимают самое низкое положение, а отличающиеся наибольшей степенью ионности среди них (сульфиды) замыкают этот ряд.

Рассмотренные диагностические характеристики позволяют отличать различные группы платиновых минералов друг от друга и устанавливать их в рудах даже при отсутствии возможности микронзондового изучения состава минералов. Для диагностики минералов удобно пользоваться рассмотренными графиками (см. рис. 32, 33), составленными с учетом данных по анизотропии минералов и их двуотражению. При этом необходимо учитывать, что большинство минералов платиновых металлов обладает переменным составом и свойствами.

#### 4. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Систематическое изучение состава и свойств многочисленных микровключений минералов платиновых металлов и синтезированных искусственных фаз заранее заданного состава показало, что большинство минералов платиновых металлов имеет переменный состав и свойства. В пределах каждого структурного вида ( $A_3B$ ,  $AB$  и т. д.), часто независимо от химизма минеральных фаз, их рентгенографические порошкограммы весьма близки  $Pd_3(Pb, Sn)$ ;  $(Pd, Pt)_3(Sn, Pb)$ ;  $Pd_3Pb$ ;  $(Pt, Pd)_3Sn$  и т. д. Показано, что в минералах, представленных твердыми растворами палладия и платины с оловом и свинцом, висмутом и теллуром, параметры элементарной ячейки увеличиваются по мере увеличения содержания платины. Аналогичное увеличение параметров решетки происходит при замене олова на свинец или теллура на висмут.

2. Изучение полного химического состава и количественная характеристика диагностических свойств более ста природных микровключений минералов платиновых металлов и близкого числа искусственных фаз позволило уточнить возможные пределы изоморфной смесимости компонентов в различных минералах следующих систем:  $Pt-Fe$ ;  $Ir-Os$ ;  $Pt-Pd-Sn$ ;  $Pd-Sn-Pb$ ;  $Pd-Sn-Cu$ ;  $Pd-Pb-Bi$ ;  $Pd-Bi-Te$ ;  $Pt-Bi-Te$ .

В системе  $Pt-Pd-Sn$  при относительно низких температурах, соответствующих условиям рудообразования, возможно существование следующих минеральных фаз:

1) твердые растворы платины и палладия с любым соотношением между ними и содержанием олова до 8—14 ат. % —  $(Pt, Pd, Sn)_x$ , где  $x$  от 0 до 0,14;

2) твердые растворы ряда  $A_3B$  с любым соотношением платины и палладия и содержанием олова 25 ат. % —  $(Pt, Pd)_{3 \pm 0,15}Sn$  — названные масленичковит;

3) соединение ряда  $A_2B$  и твердые растворы на его основе с частичным замещением палладия платиной —  $(Pd_{1-x}Pt_x)_{2 \pm 0,1}Sn$ , где  $x$  от 0 до 0,35;

4) соединения  $A_3B_2$  и твердые растворы на его основе —  $(Pd_{1-x}Pt_x)_{3 \pm 0,5}Sn_2$ , где  $x$  от 0 до 0,48 — станнопалладинит;

5) соединения  $AB$  и твердые растворы на его основе с широкими колебаниями содержаний олова в последних —  $(Pt_{1-x}Pd_x)_{1-y}Sn_y$ , где  $x$  от 0 до 0,28, а  $y$  от 0 до 0,4 — нигглиит.

В системе  $Pd-Sn-Pb$  выделяются твердые растворы  $A_3B$  звягинцевитового ряда с любым соотношением олова и свинца  $Pd_{3 \pm 0,2}(Sn, Pb)$  и соединения ряда  $A_3B_2$  плюмпалладинита с частичным замещением свинца висмутом —  $Pd_3(Pb_{1-x}Bi_x)_2$ , где  $x$  от 0 до примерно 0,1.

В системе  $Pd-Sn-Cu$  установлена тетрагональная фаза —  $(Pd_{1-x}Cu_x)_3(Sn_{1-y}Cu_y)$ , где  $x$  от 0,1 до 0,3, а  $y$  от 0 до 0,2.

В системе  $Pd-Pb-Bi$  образуется соединение  $Pd_{1 \pm 0,2}X$  ( $Bi_{1-x}Pb_x$ ) — полярит, где  $x$  от 0 до 0,8; в системах  $Pd-Bi-Te$  и  $Pt-Bi-Te$  оконтурены поля: котульскита  $Pd_{1 \pm 0,2}(Bi, Te)$  с любым соотношением висмута и теллура и частичным замещением палладия платиной, а висмута сурьмой; меренскита  $Pd(Te_{1-x}Bi_x)_{2 \pm 0,5}$ , где  $x$  от 0 до примерно 0,1; майченерита  $(Pd_{1-x}Pt_x)(Te_{1-y}Bi_y)_2$ , где  $x$  от 0 до 0,25, а  $y$  от 0,26 до 0,55; мончеита  $Pt(Te_{1-x}Bi_x)_{2 \pm 0,5}$ , где  $x$  от 0,06 до 0,48.

В системе  $Pd-Ni-As$  установлен новый минерал<sup>1</sup>  $(Pd, Ni)_2As$  с незначительными колебаниями содержаний палладия и никеля.

Все приведенные формулы упрощены. Фактические соотношения между компонентами могут отклоняться от идеализированных, указанных в формулах (3:1, 3:2, 2:1, 1:1 и т. д.). В большинстве перечисленных выше минералов содержатся примеси серебра, меди, золота, сурьмы, мышьяка, никеля и др. элементов, содержание которых не превышает 3—5 ат. %. Представляется целесообразным минералы, состав которых отклоняется от идеализированных формул, рассматривать в качестве разновидностей, а не самостоятельных видов.

3. Дана количественная характеристика отражения и твердости всех изученных минералов. Установлены закономерные связи состава и свойств минералов, а также их отражения и твердости.

<sup>1</sup> Первоначальная формула  $Pd_3Ni_4As_3$  (Юшко-Захарова, Черняев, 1967).

## Глава III

### ПЛАТИНОНОСНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Платина и металлы ее группы не образуют значительных скоплений в земной коре. Более того, ни один из известных стабильных химических элементов не имеет таких низких оценок природных запасов.

Все эндогенные концентрации элементов платиновой группы связаны с областями проявления ультраосновного и основного магматизма (Бетехтин, 1935; Фосс, 1966; В. И. Смирнов, 1969; Генезис..., 1968). Основная роль принадлежит концентрациям платины, связанным с сульфидными медно-никелевыми рудами. По данным Л. И. Афанасьевой (1971), производственные мощности по платиновым металлам предприятий ЮАР, перерабатывающих платиносодержащие руды этого типа, в 1973 г. могут достигнуть 50 т. В Канаде они могут приблизиться к 20 т.

Как подчеркнул М. Н. Годлевский (1968), среди массивов магматических пород не существует таких, где бы платина и платиновые металлы концентрировались отдельно от хромита, медно-никелевых и других руд. Учитывая, что комплексный характер типичен и для послемагматических концентраций платиновых металлов, далее будет рассмотрена платиноносность различных типов месторождений основных металлов.

В основе сделанных выводов лежат материалы, полученные автором в процессе изучения платиноносности месторождений различных генетических и промышленных типов, а также каменных материалов, предоставленных другими исследователями (табл. 38). Попутно была охарактеризована платиноносность изверженных пород, с которыми связано оруденение различных провинций (Урал, Сибирская и Русская платформы, Кольский п-ов, Средняя Азия, Забайкалье и т. д.).

Описание дано в следующем порядке.

1. Магматические медно-никелевые сульфидные месторождения.

2. Магматические хромитсодержащие и титансодержащие окисные месторождения.

**Месторождения, платиноносность которых охарактеризована в процессе  
настоящего исследования**

Генетический тип	Промышленный тип месторождения или минерализации	Месторождение, группа, район, массив
Магматический	Медно-никелевые сульфидные в основных-ультраосновных породах	Талнахская, Норильская группы (Красноярский край), Мончегорская, Печенгская группы (Мурманская обл.), Садбери (Канада)
	Алмазоносные кимберлиты Хромитсодержащие и платиносодержащие дуниты и хромитовые месторождения	Далдыно-Алакитский, Оленёкский, Верхне-Муйский и др. (Якутия) Нижне-Тагильский, Косьвенский, Тагил-Баранчинский (Урал), Донское, 40 лет Казахской ССР (Актыбинская обл.), Сарановское (Пермская обл.), Воронежский массив (КМА)
Послемагматический	Титаномагнетитовые в габбро-пироксенитах	Гусевогорское, Качканарский (Урал)
	Кобальто-арсенидные Медно-молибденовые порфировые Медно-молибденовые скарновые	Бу-Аззер, Агбар (Марокко) Коунрад (Казахстан), Каджаран (Армения), Медет (Болгария) Бозымчак (Узбекистан), Малко-Тырново (Болгария)
	Касситерито-сульфидные Свинцово-цинковые и медные разных типов	Дальний Восток, Якутия  Миргалимсай, Лениногорское, Белоусовское (Казахстан), Квайса, Тхмори, Маднеули, Ахтала, Худесское (Кавказ), Приуралье, Плакалница (Болгария)
Метаморфический	Медноколчеданные	Блявинское, Карабашское, им. III Интернационала (Урал)
	Железородные разных типов	Криворожские, Оленегорское

3. Послемагматические и метаморфические золоторудные, кобальт-арсенидные, медно-молибденовые, медные, свинцово-цинковые и другие месторождения.

### 1. ПЛАТИНОНОСНОСТЬ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Медно-никелевые месторождения, связанные с основными-ультраосновными породами, являются одними из наиболее интересных комплексных месторождений. На них приходится около 90% мировой добычи никеля, значительная доля кобальта, меди и металлов платиновой группы. Важное значение в их рудах имеют селен, теллур, серебро, а также сера, висмут и др. Главными представителями месторождений этого типа являются группы Садбери и Унгава (Канада), Бушвельда и Инсизвы (Южно-Африканская Республика), Эвье (Норвегия), Макола

(Финляндия) и недавно открытые руды Юго-Западной Австралии. В СССР это Талнахская, Норильская, Мончегорская и Печенгская группы месторождений.

Медно-никелевая минерализация характеризуется постоянством главных минералогических ассоциаций и приуроченностью месторождений к сравнительно ограниченному кругу дифференцированных массивов основных и ультраосновных пород: норитов, пироксенитов, перидотитов, габбро, габбро-диабазов. Все известные в настоящее время крупные месторождения приурочены к платформенным областям или активизированным зонам древней завершенной складчатости. Для наиболее крупных из них характерна приуроченность к краевым зонам платформ и щитов, к областям наиболее длительного и интенсивного прогибания (Годлевский, 1968). По условиям образования в медно-никелевых месторождениях выделяются руды сингенетические (вкрапленные) и эпигенетические (жильные, брекчиевые и экзоконтактовые). К типу вкрапленных руд относятся «донные», «висячие» и пластовые залежи, известные во всех без исключения месторождениях. Размеры залежей вкрапленных руд наиболее велики. Ко второму типу относятся массивные, жильные и экзоконтактовые руды месторождений СССР, массивные и брекчиевые руды месторождений Канады и т. д. Минеральный состав руд весьма постоянен. Преимущественно развита одна минеральная ассоциация: пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит. В меньших количествах распространены борнит, пирит, ильменит, хромит, маккинавит, валлерит, виоларит, годлевскит, миллерит, арсениды никеля; еще реже — сфалерит, галенит, молибденит, золото, серебро, гессит, алтаит, калаверит, сильванит, мелонит, теллуру-висмутит, имгрэит, паркерит и т. д., широко представлены также различные минералы платиновых металлов.

Впервые о возможности наличия платины в медно-никелевых месторождениях СССР поставил вопрос Н. К. Высоцкий, а систематическое изучение их платиноносности началось в конце тридцатых годов. О. Е. Звягинцевым (1940), И. Н. Масленицким, П. В. Фалеевым, Е. В. Искюль (1947) был охарактеризован минеральный состав «сырой» платины Норильской россыпи. Полученные ими данные свидетельствовали о гораздо большем разнообразии минерального состава металлов платиновой группы, чем это считалось ранее. За рубежом платиноносность медно-никелевых руд привлекла специальное внимание геологов еще позже. Даже в таком хорошо изученном месторождении, как Садбери, до пятидесятых годов был известен всего один платиновый минерал — сперрилит.

### **Сибирская платформа**

Главные месторождения Талнахско-Норильского района Сибирской платформы выделяются среди других повышенными ко-

личествами платиновых металлов и наиболее высокой степенью изученности руд на эти компоненты. Детальные исследования в разное время были выполнены А. Д. Генкиным, М. Н. Годлевским, В. Л. Гинзбургом, О. Е. Звягинцевым, И. Н. Масляницким, Е. В. Искюль, В. И. Михеевым, И. Н. Плаксиным, С. С. Боршанской, Г. Б. Роговером, Е. Н. Сухановой, Э. А. Кулаговым, С. М. Анисимовым, М. Ф. Смирновым, В. В. Дистлером, Л. В. Разиным, В. Г. Хитровым, А. А. Филимоновой, И. Н. Горяиновым, В. А. Коваленкером, В. В. Ершовым, В. И. Ушаковым, Д. А. Додиныным, В. А. Шатковым, А. И. Архиповой, И. А. Наторхиным и автором.

Наиболее подробно автором, совместно с М. С. Воробьевой, В. В. Ивановым, Е. Н. Сухановой и др., изучены минералогеохимические особенности платиновых металлов Талнахского месторождения, которые типичны и для других медно-никелевых месторождений.

### Талнахское месторождение

Талнахская рудоносная интрузия имеет четко дифференцированное строение. Последовательность дифференциатов весьма постоянна и показана, по Е. Н. Сухановой, для трех ветвей Талнахской интрузии в сопоставлении с интрузией Норильск I (рис. 35).

Для выяснения общих геохимических особенностей Талнахской интрузии нами были вычислены генеральные оценки

Таблица 39

Генеральные оценки средних содержаний благородных металлов (у. е.)\* и других элементов, %

Элемент	Талнахская интрузия, юго-западная ветвь	Интрузия Норильск I	Элемент	Талнахская интрузия, юго-западная ветвь	Интрузия Норильск I
Ru	0,4	0,10	Ge	$1,4 \cdot 10^{-4}$	—
Rh	0,3	0,10	Se	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Pd	2,40	3,30	Sr	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,05
Os	0,01	?	Mo	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Ir	0,02	0,02	Ag	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pt	0,70	0,80	Cd	—	Оч. мало
S	2,78	0,95	In	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Sc	$7,4 \cdot 10^{-4}$	Оч. мало	Sn	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Оч. мало
Ti	0,35	0,43	Sb	$1,7 \cdot 10^{-4}$	То же
V	0,016	0,017	Te	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$
Cr	0,043	0,29	Ba	0,015	—
Co	0,013	$7 \cdot 10^{-3}$	Re	$0,11 \cdot 10^{-5}$	—
Ni	0,273	0,124	Au	0,10	0,10
Cu	0,87	0,187	Tl	Оч. мало	Оч. мало
Zn	0,013	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Pb	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ga	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Bi	$3,3 \cdot 10^{-5}$	Оч. мало

\* Здесь и далее содержания даны в условных единицах (у. е.).

средних содержаний платиновых металлов и других элементов-примесей в ее юго-западной ветви методом средневзвешенного (табл. 39). Для сравнения в таблице помещены аналогичные оценки, полученные М. Н. Годлевским (1959) для интрузии Норильск I. Отметим, наряду со сходством многих величин, более высокое содержание в Талнахской интрузии главных рудных компонентов — серы, меди, никеля, кобальта и близких металлов платиновой группы.

Сопоставление оценок средних содержаний элементов в Талнахской интрузии с кларками для изверженных пород, подсчитанными А. П. Виноградовым (1962<sub>1</sub>), показывает следующее: содержание платины, палладия, никеля, кобальта и скандия ближе к их кларкам в ультраосновных породах, а титана, ванадия, хрома, цинка, галлия, молибдена, олова, сурьмы, бария — к их кларкам в основных породах. При этом содержание платины родия, иридия, осмия и рутения на порядок, а палладия на два порядка выше, чем в любых безрудных разновидностях изверженных пород.

При рассмотрении аналитического материала по платиновым и другим элементам встал вопрос о способах его группировки по соответствующим разновидностям пород, который бы дал возможность выделить наиболее геохимически однородные группы. Для этой цели был применен статистический метод разграничения по комплексу признаков Д. А. Родионова (1968). Разграничение произведено по двадцати геохимическим признакам (главным, второстепенным и редким элементам). Разнородными оказались следующие геохимические разновидности пород: 1) практически безрудные верхние дифференциаты

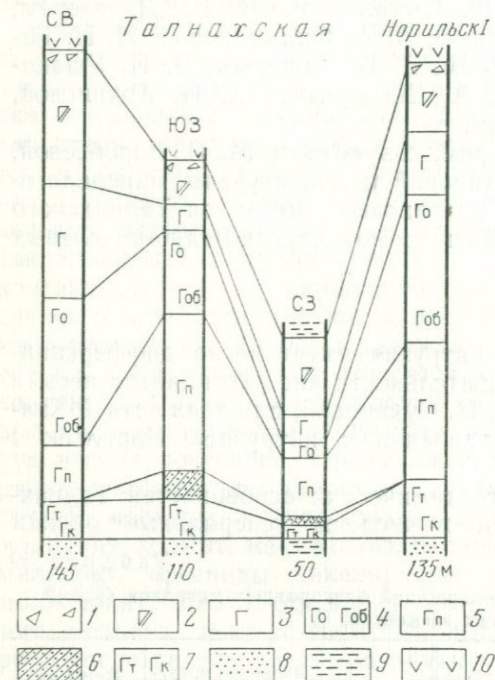


Рис. 35. Сопоставление мощностей дифференциатов различных интрузий Норильско-Талнахского района. По данным НКГРЭ, 1969 г.

1 — брекчи; 2 — гибридные породы, диориты и габбро; 3 — базальтовые габбро-диабазы; 4 — оливиновые и оливин-биотитовые габбро-диабазы; 5 — пикритовые габбро-диабазы и плагиоклазовые перидотиты; 6 — троктолиты пироксеновые, рудные; 7 — тацитовые и контактовые габбро-диабазы; 8 — тунгусская сепария; 9 — девон; 10 — туфоловая толща

1) практически безрудные верхние дифференциаты

Статистические оценки распределения платиновых металлов в различных типах пород Талнахской интрузии  
и ее экзоконтактов

Породы	Pt				Pd				Rh			
	$\frac{\bar{x}}{\pm \lambda}$	S	S <sup>2</sup>	n	$\frac{\bar{x}}{\pm \lambda}$	S	S <sup>2</sup>	n	$\bar{x}$	S	S <sup>2</sup>	n
<b>Интрузивные</b>												
Верхние дифференциалы, габбро-диориты	$\frac{0,066}{0,09}$	0,067	0,25	29	$\frac{0,031}{0,03}$	0,008	0,09	29	Не обн.	—	—	27
Габбро-диабазы:												
юго-западная ветвь	$\frac{0,40}{0,15}$	0,195	0,038	9	$\frac{1,0}{0,23}$	0,11	0,124	9	0,02	—	—	9
северо-западная ветвь	$\frac{0,26}{0,05}$	0,203	0,041	25	$\frac{0,80}{0,24}$	0,62	0,39	27	—	—	—	—
<b>Экзоконтактные</b>												
Юго-западная ветвь	$\frac{0,01}{0,002}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,003	7	$\frac{0,018}{0,012}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,017	7	Не обн.	—	—	4
Северо-западная ветвь	$\frac{0,02}{0,03}$	0,059	0,03	10	$\frac{0,05}{0,05}$	0,008	0,08	9	То же	—	—	9
Базальты, северо-западная ветвь	0,017	—	—	6	0,01	—	—	6	.	—	—	6

интрузии — габбро-диориты, безливиновые и оливинсодержащие габбро-диабазы; 2) пикритовые и оливинсодержащие габбро-диабазы с забалансовой вкрапленностью сульфидов; 3) пикритовые, такситовые и контактовые габбро-диабазы с балансовой вкрапленностью сульфидов.

Самые низкие и невыдержанные содержания платины и палладия характерны для верхних безрудных дифференциатов габбро-диоритов (0,03 у.е. Pd и 0,06 у.е. Pt). Это единственный тип пород Талнахской интрузии, где отношение Pd:Pt < 1 (табл. 40). В также практически безрудных безливиновых и оливинсодержащих габбро-диабазх содержание палладия колеблется в среднем от 0,35 до 1,05 у.е., платины от 0,20 до 0,40 у.е., а количество родия не превышает 0,02 у.е. Платиновые металлы коррелируются в безрудных габбро-диабазх с большим числом других элементов и связаны между собой линейной корреляционной зависимостью (табл. 41).

Таблица 41

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции элементов в безрудных габбро-диабазх ( $n=35$ ;  $r_{\text{крит.}}=0,334$ ;  $t=1,919$ ,  $f=33$  и  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Se	Ag	Zn
Pt	0,636	0,424	0,483	Н. з.*	0,498	Н. з.	0,332	0,458	0,364	Н. з.
Pd	—	0,761	0,813	0,799	0,842	0,587	0,684	0,336	Н. з.	0,414
Ph	0,761	—	0,714	0,548	0,662	0,558	0,642	0,570	0,469	0,366

\* Незначимая связь.

Содержание платиновых металлов в перекрывающих Талнахскую интрузию экзоконтактных слабо измененных породах весьма невыдержанное (см. табл. 40). Значимые корреляционные связи

Таблица 42

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции элементов в безрудных экзоконтактных вмещающих породах ( $n=13$ ;  $r_{\text{крит.}}=0,552$ ;  $t=2,19$ ,  $f=11$ ,  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Pb	Se, Ag, Zn
Pt	0,98	Н. з.	Н. з.	Н. з.	Н. з.	Н. з.	0,839	0,581	Н. з.
Pd	—	—	"	"	0,602	"	0,857	0,564	"
Rh	Н. з.	—	"	"	0,577	0,837	0,551	0,551	"

в этих породах характерны для гораздо меньшего числа элементов (табл. 42).

Сравнение оценок распределения платиновых металлов в различных ветвях Талнахской интрузии (см. табл. 40) показывает, что они довольно близки между собой.

**Платиносодержащие медно-никелевые руды.** По условиям образования, морфологии и текстурно-структурным особенностям платиносодержащие сульфидные руды Талнахской интрузии делятся на три главных типа: 1) ликвационно-магматические — вкрапленные в интрузии; 2) инъекционные — сплошные сульфидные руды — жилы и залежи; 3) инъекционно-метасоматические вкрапленные руды в измененных экзоконтактных вмещающих интрузию породах.

Содержание платины и особенно палладия во вкрапленных рудах во много раз выше, чем в породах с бедной сульфидной вкрапленностью. В участках, обогащенных платиной и палладием, во вкрапленных рудах под микроскопом нередко встречаются микровключения платиновых минералов. Отношение Pd/Pt около 2, при незначительной величине корреляционной связи между ними (табл. 43). При сравнении коэффициентов линейной корреляции платиновых металлов с другими элементами видно, что наибольшими различиями характеризуется поведение платины и палладия, с одной стороны, и родия — с другой.

Таблица 43

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции платиновых металлов между собой и с другими элементами во вкрапленных рудах ( $n=34$ ;  $r_{крит.}=0,334$ ;  $t=1,96$ ;  $f=32$ ;  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Ag	Se	Pb
Pt	0,401	Н. з.	Н. з.	Н. з.	Н. з.	Н. з.	0,390	Н. з.	Н. з.	0,411
Pd	—	-0,435	0,394	—	0,379	"	0,692	0,517	—	0,425
Rh	Н. з.	—	Н. з.	-0,479	-0,479	"	-0,376	Н. з.	-0,360	-0,358

Содержания платины и палладия в северо-западной и северо-восточной ветвях Талнахской интрузии значительно ниже, чем в юго-западной, тогда как содержание родия практически не меняется. Это хорошо согласуется с особенностями минерального состава.

Наиболее контрастно химизм сплошных руд проявлен в трех: пирротиновом, кубанитовом и халькопирит-талнахитовом главных типах (табл. 44). Как показал анализ химико-минералогических и текстурно-структурных особенностей сплошных руд методом однородных частей Д. А. Родионова, статистически разнородными являются, кроме того, пирротин-кубанитовые и халькопирит-кубанитовые типы руд (Сухов, 1971).

Минеральный состав, характерный для каждого типа сплошных руд

Тип руды	Пирротин *	Халькопирит	Пентландит **	Магнетит	Кубанит	Таллахит	Маккинавит	Валлерит	Редкие минералы
Пирротиновый	+++	++	++	+	+		+		Маккинавит, титаномагнетит (Ершов, 1964)
Кубанитовый	++ (троилит в переходных зонах)	++	++	+	+++	+	+	+	Галенит, сфалерит, минералы платины и др.
Таллахитовый			++	+	++	+++	+	+	Сфалерит, галенит, минералы платины, серебра и др.
Халькопиритовый	++ (+троилит в переходных зонах)	+++	++	+	++	+		+	Сфалерит, галенит, минералы платины, серебра

\* По данным В. А. Михайловой, Н. Н. Шишкина, Г. А. Митенкова и др. (Пирротины сплошных руд ..., 1971), содержание гексагонального пирротина в рудах рудника Маяк около 65%; сростания гекс. и монокл. пирротина 20%; сростания гекс. пирротина и триолита 14% и моноклинный пирротин ~ 1,5%.

\*\* По данным Г. А. Митенкова, Н. Н. Шишкина, В. А. Михайловой и др. (Никелевые и никельсодержащие сульфиды..., 1971), состав пентландита в различных типах руд меняется от пирротинового типа руд к халькопиритовому; содержание никеля снижается от 33,15% до 27,58%; наиболее высокое содержание никеля в пентландите из халькозин-борнитовых руд (38,71%).

Минералы: +++ — главные, ++ — постоянно сопутствующие, + — второстепенные.

Содержание платины в пирротиновых рудах всех ветвей Талнахской интрузии довольно близко. Содержание родия на порядок ниже, чем платины, причем (по единичным данным) в рудах северо-восточной ветви оно оказалось наиболее низким. То же отмечают Д. А. Додин и др. (О вещественном составе... , 1971), которые установили преобладание иридия и рутения над родием в пирротиновых рудах северо-восточной ветви Талнахской интрузии и центральной части Октябрьского месторождения.

Для платины и палладия в пирротиновых рудах, если судить по юго-западной ветви, характерна весьма высокая положительная линейная корреляционная связь (табл. 45). В свою очередь, платина и палладий тесно связаны с золотом, медью и селеном. Родий не проявляет связи ни с одним из перечисленных выше элементов и имеет значимые коэффициенты корреляции только с серой и кобальтом.

Таблица 45

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции платиновых и других металлов в пирротиновых рудах ( $n=18$ ;  $r_{крит.} 0,468$ ;  $f=16$ ;  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Ag	Se	Pb, Zn
Pt	0,961	Н. з.	Н. з.	0,783	0,474	Н. з.	0,886	0,573	0,759	Н. з.
Pd	—	"	"	0,798	Н. з.	Н. з.	0,921	0,633	0,747	"
Rh	Н. з.	—	0,523	Н. з.	"	0,545	Н. з.	Н. з.	Н. з.	"

Содержание платины и палладия в кубанит-пирротиновых рудах юго-западной ветви интрузии примерно в два раза выше, чем в пирротиновых. Несколько снижается степень зависимости платины и палладия между собой и существенно с другими элементами (табл. 46). Платина, кроме палладия, коррелируется только с золотом, палладий с серебром и цинком, а родий обнаруживает отрицательную зависимость с медью.

Таблица 46

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции платиновых и других металлов в пирротин-кубанитовых рудах ( $n=10$ ;  $r_{крит.} = 0,631$ ;  $f=16$ ;  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Ag	Se, Pb	Zn
Pt	0,784	Н. з.	Н. з.	Н. з.	Н. з.	Н. з.	0,739	Н. з.	Н. з.	Н. з.
Pd	—	"	"	"	"	"	Н. з.	0,852	"	0,762
Rh	Н. з.	—	"	-0,632	"	"	"	Н. з.	"	Н. з.

Кубанитовые руды характеризуются еще более высокими содержаниями платины и палладия. Связь палладия и платины в кубанитовых рудах еще менее существенна, чем в пирротин-кубанитовых (табл. 46, 47).

Таблица 47

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции платиновых и других металлов в кубанитовых рудах ( $n=23$ ;  $r_{крит.}=0,397$ ;  $f=21$ ;  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Ag	Se	Pb	Zn
Pt	0,528	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	0,611	Н.з.	Н.з.	0,462	Н.з.
Pd	—	"	"	"	-0,552	"	0,660	"	"	0,458	0,483
Rh	Н.з.	—	"	"	Н.з.	"	Н.з.	"	"	Н.з.	Н.з.

Халькопиритовые руды характеризуются самым высоким содержанием платины и палладия и широким распространением микровключений минералов платины и палладия самого различного состава. Корреляционная зависимость между платиной и палладием в халькопиритовых рудах незначительная (как и в кубанитовых). Из других элементов палладий связан положительной связью только с золотом, а родий — только отрицательной с медью (табл. 48).

В талнахитовых рудах содержание платины и палладия самое высокое.

Таблица 48

Значения выборочных парных коэффициентов линейной корреляции платиновых и других металлов в халькопиритовых рудах ( $n=26$ ;  $r_{крит.}=0,389$ ;  $f=24$ ;  $q=0,05$ )

Платиновые металлы	Pd	Rh	S	Cu	Ni	Co	Au	Ag	Se	Pb, Zn
Pt	0,523	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.	Н.з.
Pd	—	"	"	"	"	"	0,536	"	"	"
Rh	Н.з.	—	"	-0,539	"	"	Н.з.	"	"	"

Характерная особенность талнахитовых руд, как и халькопиритовых, — широкое развитие различных по составу микровключений минералов платины и палладия.

Экзоконтактные руды по содержанию платиновых металлов больше сходны с вкрапленными рудами в интрузии, однако они имеют и свои отличия. Прежде всего в них чаще встречаются платиновые минералы, причем состав их отличается от всех рассмотренных выше типов руд. В частности, только в них

установлены куперит и сплавы платины и палладия, содержащие теллур.

**Минералы платиновых металлов.** Минералогия платиновых металлов Талнахского месторождения изучалась автором с 1965 г. За эти годы впервые установлено широкое развитие минералов палладия и платины, охарактеризован их химический состав и физические свойства и показано, что наряду с минералами, известными ранее в других месторождениях, в Талнахском месторождении распространены новые минеральные виды (Юшко-Захарова, Черняев, 1967). В настоящее время минералогия платиновых металлов Талнахского месторождения охарактеризована весьма полно А. Д. Генкиным и др. (Полярит..., 1969; Плюмбопалладинит..., 1970; О мончите..., 1972), Коваленкер и др. (Минералы теллура..., 1972), Юшко-Захаровой и др. (Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972; Систематика и свойства..., 1973). В табл. 49 приведен перечень минералов платиновых металлов, которые были изучены автором.

Таблица 49

Платиновые минералы, изученные автором в рудах Талнахского месторождения

Структурная формула	Минерал, формула	Структурная формула	Формула
A <sub>3</sub> B	(Pt, Pd) <sub>3</sub> Sn масленицковит	A <sub>2</sub> X	(Pd, Ni) <sub>2</sub> As
	Pd <sub>3</sub> (Pb, Sn) звягинцевит	AX	PdBi котульскит
	(Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu) (тетраг. фаза)		Тип котульскита:
	(Pd, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Pb, Bi, Sb, As)		1) Pd (Bi, Pb, Te)
A <sub>2</sub> B	Pd <sub>2</sub> (Pb, Bi)?		2) Pd (Bi, Te)
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Pd <sub>3</sub> Pb плюмбопалладинит	AX <sub>2</sub>	3) (Pd, Pt) (Bi, Te)
AB (A, B)	(Pt, Fe) ферроплатина		PtS куперит
	Pd (Pb, Bi) полярит		PtAs <sub>2</sub> сперрилит
			Pt (Bi, Te) <sub>2</sub> мончит

Для всех минералов платиновых металлов типичен чрезвычайно мелкий размер включений — обычно тысячные — сотые доли миллиметра, с чем связаны большие трудности, возникающие при их диагностике. Характерная особенность большинства минералов — изменчивость состава и свойств даже в пределах одного сростка зерен.

По соотношению платиновых металлов (A) с другими компонентами (B, X) можно выделить несколько структурных типов формул минералов платиновых металлов. В пределах

каждого из них многие характеристики минералов оказываются сходными. Минеральные виды, наиболее богатые платиновыми металлами типа  $A_3B$ . Это минералы: ряда звягинцевита  $Pd_3(Pb, Sn)$  — см. табл. 14, 21, 22; масленищковита  $(Pt, Pd)_3Sn$  — см. табл. 13, 21;  $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$  — см. табл. 19, 21. Не менее широко распространены минералы ряда ферроплатины  $(Pt, Fe)$  — см. табл. 6, 7. К типам  $A_2B$ ,  $A_3B_2$ ,  $AB$  относятся: минерал  $Pd_2(Pb, Bi)$  (?), требующий дополнительного изучения; плюмбопалладинит  $Pd_3Pb_2$  — см. табл. 14, 21, 22; полярит  $Pd(Pb, Bi)$  — см. табл. 23, 24. Среди соединений платиновых металлов с металлоидами установлены минералы структурных типов  $A_2X$ ,  $AX$ ,  $AX_2$ . К ним относятся: минерал  $(Pd, Ni)_2As$  — см. табл. 32, 33; минералы ряда котульскита  $(Pd, Pt)(Bi, Te)$  — см. табл. 27, 28; куперит  $PtS$  — см. табл. 33, 34; сферрилит  $PtAs_2$  — см. табл. 33, 34; мончеит  $Pt(Bi, Te)_2$  — см. табл. 27, 28. Некоторое количество платиновых металлов заключено, кроме того, в виде примеси в минералах золота и серебра, состав которых по данным исследований автора приведен в табл. 50.

**Минералого-геохимические особенности платиноносности руд главных минеральных ассоциаций Талнахской интрузии.** Приведенный выше фактический материал по платиноносности талнахских пород и руд свидетельствует о наличии определенных закономерностей, понять которые можно только при последовательном рассмотрении общего хода рудообразования.

Процесс формирования подобных Талнахской дифференцированных интрузий норильского типа и медно-никелевого оруденения детально изучен (Годлевский, 1959—1971 гг.; Золотухин, 1964; Уэджер, Браун, 1970; Куллеруд и др., 1971). Выяснены следующие основные петрохимические особенности рудоносных интрузивов: увеличение в ходе кристаллизации содержания магния при снижении железа (Годлевский, 1968); образование полипироксеновых пород из расплава пониженной щелочности при высоком парциальном давлении серы и кислорода; формирование платиноносных медно-никелевых руд в близповерхностных интрузивах при внутрикамерной ликвации.

Все исследователи признают наличие двух основных генетических типов сульфидного оруденения: образовавшегося из магматического расплава и из горячих водных растворов. В связи со слабой растворимостью сульфидов в силикатном расплаве разделение его на силикатную и сульфидную составляющие предполагается еще до начала кристаллизации. Образование сульфидов, в силу значительно более низкой температуры кристаллизации их по сравнению с силикатами, происходит позднее основной массы силикатов. Этим обусловлены довольно сложные взаимоотношения вкрапленных и жильных руд, что связано с длительным существованием весьма подвижного сульфидного расплава. Физико-химические построения (Годлевский, 1968), а также экспериментальные данные (Попова, Ершов,

Состав платиносодержащих золоторудных и золото-серебряных минералов

Состав	Содержание, %		Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Нагрузка, г	Ассоциация
(Au, Pd, Pt) <sub>3</sub> Cu	ан. 1	ан. 2	42—52		Кубанит-халькопиритовая; редко совместно с (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu), ферроплатиной, электрумом и плюмбопалладинитом в кубаните
	Au 64	62			
	Cu 26,2	24,7			
	Pt 4	5,1			
	Pd 4,1	6,5			
	Rh 0,5	—			
	Bi 2,6	—			
Pb —	1,6				
(Au, Ag)	Au 60,0		73—93	5—10	Халькопирит-талнахитовая совместно с (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu), поляритом, сперритом и галенитом в халькопирите
	Ag 30,6				
	Bd 2,88				
	Cu 1,88				
	Bi 1,4				
	Pb 0,5				
Электрум (Au, Ag)	Au 40,0	42,3	—		Халькопиритовая; часто совместно с ферроплатиной, котульскитом, (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> ××(Sn, Cu) и (Au, Pd, Pt) <sub>3</sub> Cu
	Ag 55,0	55,0			
	Cu 0,4	2,5			
	Pd 4,2	—			
	Te 0,3	—			
	Fe —	0,3			
(Ag, Au)	Ag 66,0		—		Халькопиритовая; часто совместно с плюмбопалладинитом, поляритом, звягинцевитом
	Au 24,7				
	Pd 8,2				
	Rh 0,87				
	Pb 2,0				
Кюстелит (Ag, Au)	Ag 80	78	64—88		Халькопирит-талнахитовая; часто в халькопирите и в пентландите совместно с ферроплатиной и плюмбопалладинитом
	Au 20	23			
	Pb Не обн.	1			

1966; Куллеруд и др., 1971) однозначно показывают, что процесс кристаллизации сульфидного расплава сопровождался дифференциацией с накоплением сульфидной медной и водной составляющих.

Различными исследователями установлено, что все дифференцированные трапповые интрузии имеют асимметричное строение. Наиболее тугоплавкие магнезиальные породы приурочены к лежащему боку, наиболее низкоплавкие (железистые) к висящему боку интрузии. Состав фемических минералов в том же направлении часто характеризуется возрастанием железистости, а состав плагиоклаза — возрастанием роли натрия. Это связано с общей закономерностью формирования расслоенных интрузий — кристаллизацией снизу вверх, в результате разности давления в лежащем и висящем боку в период кристаллизации (Уэджер, Браун, 1970).

Формирование расслоенных интрузий габбро-диабазов происходит в результате двух главных процессов — ликвационной и кристаллизационной дифференциации. Важно установить, какой из этих процессов и в какой мере определяет распределение платиновых и других элементов. Наиболее четким индикатором роли процесса кристаллизационной дифференциации и накопления халькофильных элементов может служить медь. В разрезе интрузива снизу вверх часто выделяются три зоны: 1) от участка нижнего контакта, вблизи которого наблюдается максимальная концентрация меди, до высоты примерно в  $\frac{2}{3}$  мощности интрузии, где убывание содержания меди сменяется их возрастанием; 2) зона возрастания содержания меди вплоть до локального максимума в габбро-диоритах; 3) зона падения концентрации до верхнего контакта интрузии. Нижняя зона отражает процесс ликвации, который привел к концентрации меди, платиновых металлов и других халькофильных рудных элементов; средняя — фракционирование меди при кристаллизации снизу вверх и верхняя — фракционирование меди при кристаллизации силикатной жидкости на небольшом участке, примыкающем к верхнему контакту, сверху вниз.

Для верхней зоны было вычислено значение комбинированного коэффициента распределения<sup>1</sup> меди (Элементы-примеси... 1973). Расположение точек на графике (рис. 36)  $\lg M^x/M - \lg Cu (M^x - \text{масса жидкой фазы}, M - \text{масса всей системы})$  — может быть аппроксимировано как линейное. Это свидетельствует о примерном постоянстве комбинированного коэффициента распределения меди в ходе фракционирования силикатного расплава. Примерное значение коэффициента распределения оказалось равным 0,4 (Элементы-примеси медно-никелевого оруде-

<sup>1</sup> Комбинированным коэффициентом распределения называется отношение средневзвешенной концентрации в твердых фазах к концентрации в жидкой фазе в каждый данный момент (Рябчиков, 1965).

нения... (1973). Интересно, что это весьма близко к найденному Мак-Интайром (1965 г.) значению 0,5 для Скаергардской практически безрудной интрузии в Южной Гренландии.

Для выяснения сходства и различия поведения меди и других элементов изучалась парная корреляция элементов по скважинам с помощью логарифмических графиков. Наличие линейной корреляции логарифмов концентраций следовало ожидать в том случае, если оба элемента фракционировались в ходе фракционной или направленной кристаллизации при примерно постоянных отношениях комбинированных коэффициентов распределения. Другими словами, корреляция между элементами в данном случае означала бы сходное поведение их в ходе фракционирования.

Данных по платиновым металлам в породах верхней и средней зон недостаточно, установлена только прямая корреляция для логарифмов концентраций Cu—Ni, Cu—Co, Cu—Ag и обратная для Cu—Ti. В средней зоне прямая корреляция наблюдалась для логарифмов концентраций Cu—Ni и Cu—Ag. Судить о поведении платины, палладия и родия в момент фракционирования меди при кристаллизации интрузии можно, привлекая все имеющиеся данные по корреляционным связям платиноидов в интрузивных породах средней зоны (см. табл. 41). Существенный значимый коэффициент корреляции характерен для пары Cu—Pd, меньший для Cu—Rh и незначимый для Cu—Pt. В такой же последовательности снижаются оценки силы связи платиновых металлов (Pd > Rh > Pt) с серой, никелем и кобальтом. Это свидетельствует о наибольшем сходстве поведения с медью и другими главными компонентами палладия и наименьшем — платины.

Теперь остановимся на главных особенностях поведения платиновых металлов при образовании ликвационного и послемагматического оруденения. При определении физико-химических условий, учитывая установленные выше корреляционные связи элементов-примесей с главными рудообразующими, мы будем основываться на выводах М. Н. Годлевского (1968<sub>1,2</sub>) по меди и никелю. Эти выводы сделаны в результате специальных термодинамических построений и сводятся к следующему. Общее возрастание подвижности рудообразующих компонентов следует падению температуры. При образовании гипабиссальных медно-никелевых руд медь, как и кислород, всегда вполне подвижна,

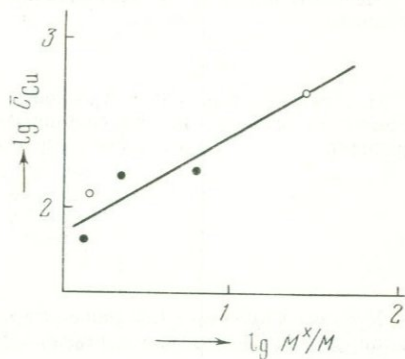


Рис. 36. Графическое вычисление комбинированного коэффициента распределения меди в Талнахской интрузии

## Минеральные парагенетические ассоциации, текстуры

Парагенетические минеральные ассоциации	Форма проявления минеральной ассоциации	Минеральный состав и последовательность образования
Магнетит-ильменитовая	Вкрапленность и реликты	Магнетит I, ильменит I
Пирротин-пентландит-халькопиритовая	Вкрапленность, прожилки, сплошные массы и линзовидные участки	Магнетит II, ильменит II, пентландит I, пирротин гекс. I, пирротин монокл. I, халькопирит I, пентландит II, пентландит III, кубанит I, маккиनावит I
Кубанит-халькопиритовая *	Сплошные массы, прожилки, вкрапленность	Кубанит II, халькопирит II, пентландит IV, маккиनावит II, тронлит, талнахит, сфалерит I, галенит I
Халькопирит-талнахитовая *	Сплошные массы, прожилки и линзовидные выделения и вкрапленность	Талнахит, халькопирит II, кубанит II, пентландит IV, маккиनावит II, пирротин II, сфалерит I, галенит I
Халькопирит-борнит-миллеритовая	Прожилки, вкрапленность	Пирит I, миллерит, годлевскит, халькопирит III, борнит, халькозин, галенит II, сфалерит II, кварц
Магнетит-валлеритовая	Прожилки и включения в минералах других минеральных ассоциаций	Магнетит III, валлерит, халькопирит IV, кубанит III, пирротин III, пентландит V, сфалерит III, галенит III, пирит II, марказит, мельниковит, виоларит, бравоит, борнит, халькозин, ковеллин

\* Единая минеральная ассоциация. В зависимости от типа руд преобладают либо куба

## и структуры различных типов руд

Пирротиновые массивные руды		Кубанитовые массивные руды
Структура		Структура
первичная	вторичная	первичная
Крупнозернистая	Распад твердого раствора магнетит + ильменит	Реликтовая
Крупнозернистая, аллотриаморфнозернистая и гипидиаморфнозернистая	Дробления, пластинчатая, реакционно-каемчатая; структуры распада твердого раствора пирротин + пентландит, пирротин + халькопирит, халькопирит + кубанит	То же
Мелкозернистая	Структура распада твердого раствора кубанит + халькопирит	Крупно- и мелкозернистая аллотриаморфнозернистая и гипидиаморфнозернистая и метазернистая
То же	То же	Крупно- и мелкозернистая аллотриаморфнозернистая и гипидиаморфнозернистая
—	—	—
Скрытокристаллическая колломорфная	Перекристаллизации, реакционные	Мелкозернистая, метазернистая, скрытокристаллическая

нит II, либо халькопирит и талнахит.

Парагенетические минеральные ассоциации	Кубанитовые массивные руды	Халькопиритовые	
	Структура	Струк	
	вторичная	первичная	
Магнетит-ильменитовая	Иногда структуры распада твердого раствора магнетит + ильменит	Реликтовая	
Пирротин-пентландит-халькопиритовая	Перекристаллизации	То же	
Кубанит-халькопиритовая *	Структура распада твердого раствора кубанит + халькопирит, кубанит + пентландит	Крупно- и мелкозернистая, гипидиаморфнозернистая и аллотриаморфнозернистая, метазернистая	
Халькопирит-талнахитовая *	Зернистая, перекристаллизации, структуры распада твердого раствора кубанит + пентландит, кубанит + халькопирит, халькопирит + сфалерит	Крупно- и мелкозернистая, гипидиаморфнозернистая и аллотриаморфнозернистая	
Халькопирит-борнит-миллеритовая	—	—	
Магнетит-валлериитовая	Эмульсионные структуры распада твердого раствора сфалерит + халькопирит	Метазернистая, мелкозернистая и скрытокристаллическая	

\* Единая минеральная ассоциация. В зависимости от типа руд преобладают либо кубанит II, либо халькопирит и талнахит.

массивные руды	Вкрапленность в интрузии		
	Структура		
	вторичная	первичная	вторичная
Структура распада твердого раствора магнетит + ильменит	Зернистая	Структура распада твердого раствора магнетит + ильменит, дробления	
Пластинчато-двойниковая и дробления, перекристаллизации	Гипидиаморфнозернистая и аллотриаморфнозернистая	Структуры распада твердого раствора пирротин + пентландит, халькопирит + кубанит	
Пластинчатая и плойчатая (талнахит — халькопирит), структуры распада твердого раствора кубанит + халькопирит, кубанит + пентландит	То же	Структуры распада твердого раствора кубанит + халькопирит, кубанит + пентландит	
Пластинчатая и плойчатая (талнахит — халькопирит), структуры распада твердого раствора халькопирит + кубанит, халькопирит + пентландит, талнахит + пентландит, халькопирит + маккиनावит	„	Структуры распада твердого раствора халькопирит + кубанит, халькопирит + пентландит	
—	Скрытокристаллическая, метазернистая	Структуры распада твердого раствора борнит + халькопирит	
Эмульсионный распад твердого раствора пирротин + пентландит, сфалерит + халькопирит, структуры перекристаллизации и метаколлоидные	То же	Перекристаллизации, эмульсионный распад твердого раствора пирротин + пентландит, сфалерит + халькопирит. Метаколлоидная	

нит II, либо халькопирит и талнахит.

Парагенетические минеральные ассоциации	Вкрапленность во вмещающих породах		Минерализация
	Структура		
	первичная	вторичная	
Магнетит-ильменитовая	Реликтовая, зернистая	—	—
Пирротин-пентландит-халькопиритовая	Реликтовая, зернистая и метазернистая	Структуры распада твердого раствора пирротин + пентландит	Сперрилит, ферроплатина
Кубанит-халькопиритовая *	—	—	Ферроплатина; (Au, Ag); (Au, Pd, Pt) <sub>3</sub> Cu; (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu); звягинцевит; плюмбопалладинит, полярит
Халькопирит-талнахитовая *	—	—	Ферроплатина; масленицковит; звягинцевит; сперрилит; (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu); (Pd, Ni) <sub>2</sub> As; плюмбопалладинит; полярит
Халькопирит-борнит-миллеритовая	Метазернистая, зернистая и скрытокристаллическая	Структуры распада твердого раствора борнит + халькопирит	Куперит; Pt(Bi, Te); (Pd, Pt) (Bi, Te); (Pd, Pt, Cu) <sub>3</sub> (Sn, Cu)
Магнетит-валлеритовая	Скрытокристаллическая и метазернистая	Метаколлоидная, колломорфная	Серебряные сплавы с золотом

\* Единая минеральная ассоциация. В зависимости от типа руд преобладают либо кубанит II, либо халькопирит и талнахит.

а никель и железо, наоборот, инертны. Сера в течение всего магматического и начала послемагматического этапа рудообразования инертна, но приобретает полную подвижность при понижении температуры ниже 350—300° С.

В результате изучения руд автором было выделено шесть главных минеральных ассоциаций, характеристика которых приведена в табл. 51. Рассмотрим основные черты платиноносности главных рудных минеральных ассоциаций.

*Пирротин-пентландит-халькопиритовая ассоциация* является наиболее ранним сульфидным образованием. Это вполне согласуется с расчетными данными диаграммы химических потенциалов  $\mu\text{O}—\mu\text{Cu}$  М. Н. Годлевского (1968<sub>1,2</sub>) и четверной системы — тетраэдра  $\text{Cu}—\text{Fe}—\text{Ni}—\text{S}$  (Годлевский, Лихачев, 1971), по которым наиболее ранним сульфидом является пирротин. Начало его кристаллизации относится к температуре около 700° С в условиях инертного поведения серы и никеля при повышенном химическом потенциале кислорода и низком меди. Одновременно с ним может образовываться некоторое количество магнетита, а затем выделяется ранний пентландит и еще позднее, при значительном снижении температуры и потенциала кислорода и увеличении потенциала меди — халькопирит. Об этом же свидетельствуют минералогические наблюдения (см. табл. 51). Рассматриваемая ранняя минеральная ассоциация состоит в основном из пирротина, пентландита и халькопирита с незначительной примесью кубанита, магнетита, ильменита и маккинавита. Она широко распространена как в массивных, так и во вкрапленных рудах.

Главный рудный минерал этой ассоциации пирротин представлен двумя модификациями: гексагональной и моноклинной. Наиболее широко распространен гексагональный пирротин. Это крупнокристаллические образования с характерным полисинтетически-двойниковым строением. Магнитной порошкографией в отдельных двойниковых пластинках выявляется доменная структура, характеризующая их магнитную неоднородность. Часто по границам двойниковых швов пирротина наблюдаются веретенообразные и пластинчатые выделения пентландита, образовавшиеся в результате распада твердого раствора пирротин+пентландит, что подтверждено специальными экспериментальными исследованиями (Лихачев, 1971). Пламеневидные выделения пентландита, возможно, также образовавшиеся в результате распада твердого раствора пирротин+пентландит, обычно приурочены к границам зерен пирротина, а также к границам и прожилкам, рассекающим массу последнего. Как правило, в таких участках пирротин обладает плейчатой и пластинчатой структурой и представлен в основном его моноклинной модификацией. Это достаточно убедительно подтверждается с помощью магнитной порошкографии.

Анализ мономинеральных проб гексагонального пирротина на платиновые металлы показал обогащенность его родием, осмием, иридием и рутением по сравнению с моноклинным (табл. 52, 53, 54). Содержание этих элементов всего на порядок ниже, чем платины и палладия. Отношение Ru:Os:Ir в гексагональном пирротине в среднем составляет 1:0,5:0,1. По данным Д. А. Додина, В. М. Изонтоко, В. А. Шаткова и В. А. Буркова (О вещественном составе..., 1971), гексагональный пирротин содержит 1,4 г/т Rh; 0,11 г/т Ir; 0,23 г/т Ru. Другая характерная особенность гексагонального пирротина заключается в следующем: содержание платины в нем часто выше, чем палладия (от 3 до 10 у. е. и от следов до 6 у. е. соответственно). Моноклинный пирротин обеднен всеми платиновыми металлами по сравнению с гексагональным (см. табл. 52) — родий, осмий и рутений в нем не обнаружены, платина установлена в следах, а содержание палладия не превышает 1 у. е.

В рассматриваемой минеральной ассоциации довольно широко распространен пентландит. По данным Д. А. Додина и др. (О составе сульфидов..., 1971), в пентландите содержится следующее количество платиновых металлов (г/т): 2,1 Pt; 31 Pd; 0,31 Rh; 0,2 Ru. В широко развитом в пирротиновых рудах магнетите также установлено некоторое количество платиновых металлов (г/т): 0,11—1,6 Pt; 0,16—1,3 Pd; 0,03—0,07 Rh; 0,08—0,15 Ru (О составе сульфидов..., 1971; Архипова, Натопхин, 1971<sub>2</sub>).

Платиноносность рассматриваемой минеральной ассоциации довольно своеобразна. Из минералов платиновых металлов автором были отмечены только ферроплатина и сперритит (рис. 37), которые встречаются довольно редко. О характере платиноносности пирротин-пентландит-халькопиритовой минеральной ассоциации можно судить по анализам жильных существенно пирротиновых руд. Особенно наглядно она выявляется при сравнении со сплошными рудами других типов. Для этого воспользуемся вычисленными значениями коэффициентов распределения<sup>1</sup> ( $K_p$ ), которые отражают степень относительной концентрации элементов: Cu=0,7; Ni=1; Fe=1,1; Co=1,3; Ir=3; Rh=1,7; Ru=3; Os=3; Re=1,5; Mo=1,4; Pt=0,17; Pd=0,17; Pb=0,38; Sn=0,5; Bi=0; Se=0,75; Te=0,5; Au=0,1; Ag=0; Ti=2; V=2; Cr=2; Sc=2; Zn=0,6; Ga=1,5; Ge=1,3; Ir=0,5.

Наиболее значительно в ранней пирротин-пентландит-халькопиритовой ассоциации концентрируются примеси иридия, рутения и осмия ( $K_p=3$ ), затем идет родий, а также титан, хром, ванадий, скандий, молибден, рений и галлий. Интересно, что ко-

<sup>1</sup>  $K_p$  — частное от деления оценки среднего содержания элемента в интересующем нас типе руд на генеральное среднее, вычисленное для всех типов массивных сульфидных руд. Чтобы коэффициенты распределения были значимыми, условно принимаем объемы различных типов руд равными. В действительности объем пирротиновых руд примерно в десять раз больше медных.

Содержание платиновых металлов и золота в мономинеральных пробах пирротинов, у. е.

Номер образца	Минерал	Тип руды	Рудник, ветвь	Скважина (интервал, м)	Pt	Pd	Rh	Au	Os	Ru
1	Пирротин гекс.	Халькопирит-пирротиновый	Маяк, юго-западная		9	3	0,6	4	0,05	0,07
1213	То же	Пирротиновый	Северо-западная	КЗ—399 (525,4—525,9)	8	3	0,7	1	0,5	1,4
1215	„	То же	Юго-западная	КЗ—399 (533,4—535,6)	9	6	0,4	0,6	0,3	0,05
1217	„	„	Юго-западная	КЗ—399 (538,55—542,5)	10	Следы	0,5	2,5	0,2	0,04
2,62	„	„	Октябрьский	КЗ—882 (921,2)	10	3	0,1	6,6	0,1	0,03
1	„	Халькопирит-пирротиновый	Северо-восточная	КЗ—493 (605,2)	4	3	0,8	1,3	0,4	1,3
69 165	Пирротин монокл.	Габбро-диориты	То же	КЗ—483 (503—507)	Следы	1	Не обн.	1,1	—	—

Содержания родия, осмия, рутения и иридия в минералах, у. е.

Минерал	Ir		Rh		Os		Ru	
	<i>n</i>	$\bar{x}$	<i>n</i>	$\bar{x}$	<i>n</i>	$\bar{x}$	<i>n</i>	$\bar{x}$
Пирротин	4	0,7	7	0,4	6	0,3	6	0,5
Кубанит	—	—	1	He обн.	1	0,1	1	0,1
Халькопирит	1	0,1	5	" "	5	0,1	6	0,1
Борнит	—	—	1	" "	1	0,03	1	0,01
Халькозин	1	0,3	3	" "	3	0,03	3	0,1
Пирит	2	0,2	3	0,5	3	He обн.	3	0,04

Таблица 54

Содержания иридия в минералах (радиоактивационные определения)

Номер образца	Минерал	Тип руды	Рудник, ветвь	Скважина (интервал, м)	Иридий, у. е.
1215	Пирротин гекс.	Жильный пирротинный	Юго-западная	КЗ—399 (533,4—535,6)	1,3
1217	То же	То же	То же	КЗ—399 (921,2)	1,3
2/62	"	—	Октябрьский	КЗ—882 (921,2)	0,1
7	"	Жильный	Маяк	Гор. 175	0,05
1178	Халькопирит	Вкрапленный в пикритовых габбро-диоритах	Юго-западная	КЗ—399 (470,5—471,4)	0,08
2/71	Халькозин	Прожилковый	Маяк	Гор. 175	0,3
1033	Пирит	Вкрапленный в контактовых габбро-диоритах	Юго-западная	КЗ—240 (216,7—218,75)	0,2
4/11	То же	—	Октябрьский	КЗ—863 (746,3—746,55)	0,1

эффиценты распределения рутения, осмия и родия близки к таковым сидерофильных элементов, проявляющих литофильные свойства (Ti, V, Cr и др.), а платины и палладия — к халькофильным (Zn, Pb, In и др.). Обогащенность пирротиновых руд иридием, рутением, осмием и родием отмечалась также А. Д. Генкиным, В. В. Дистлером, В. Г. Хитровым, А. А. Филимоновой, Д. А. Долиным, В. А. Шатковым, И. А. Наторхиным, А. И. Архиповой, Н. И. Коргун и В. П. Софроновым.

Установленная нами преимущественная связь некоторых элементов, имеющих  $K_p > 1$ , с пирротин-пентландит-халькопирито-



Рис. 37. Метакристалл сперрилита (сп) в пирротине (пр). Талнахское м-ние. Ув. 340

вой ассоциацией подтверждается корреляционным анализом. Положительной линейной функциональной зависимостью с никелем в пирротиновых рудах обладает кобальт, тогда как в других типах сплошных руд такая связь отсутствует. С кобальтом аналогичной зависимостью связаны родий, а также молибден. С родием, в свою очередь, прямо пропорционально связаны осмий и рутений. Существенная положительная корреляционная зависимость характерна для палладия ( $r_{Pd-Cu}=0,798$ ) и платины ( $r_{Pt-Cu}=0,783$ ) с медью. Это подчеркивает приуроченность концентраций этих элементов к медной составляющей рассматриваемой минеральной ассоциации.

*Кубанит-халькопиритовая ассоциация* как массивных, так и прожилково-вкрапленных руд сложена крупнокристаллическим

кубанитом, а также пентландитом и халькопиритом, присутствующими в подчиненном количестве. Как правило, большинство зерен кубанита содержит веретенообразные и веерообразные включения пентландита, образовавшиеся в результате распада твердого раствора кубанит+пентландит. Для кубанита характерны также пластинчатые структуры распада твердого раствора с халькопиритом. Анализ мономинеральной пробы кубанита дал следующие количества платиновых металлов (у. е.): Pd 20; Pt 4; Ru<sup>1</sup> 0,1; Os 0,1; Rh — не обн. (см. табл. 53, 55).

Несмотря на значительно более высокие оценки средних содержания платины и палладия в рудах, сложенных кубанитовой ассоциацией по сравнению с пирротиновыми, коэффициенты распределения этих элементов не превышают единицы. Содержания остальных платиновых металлов в кубанитовой ассоциации значительно снижаются. Коэффициенты распределения их и других элементов характеризуются следующими значениями: Cu=2; Ni=1,1; Fe=1; Co=0,85; Mo=0,6; Re=0; Rh=1; Ir=0,2; Os=0,5; Ru=0,3; Pd=1; Pt=1; Pb=1,2; Sn=1,2; Se=0,8; Te=0,8; Bi=0,6; Ag=0,5; Au=0,5; Ti=0,1; V=0,3; Cr=0,1; Sc=0,3; Zp=0,5; Ga=0,9; Ge=0,8; In=0,8.

Как и в пирротиновых рудах, коэффициенты распределения иридия, осмия и рутения близки к таковым титана, хрома, скандия, а платины, палладия и родия — никеля, свинца и т. д.

Корреляционные связи платины и палладия с медью в кубанитовых рудах нарушаются (см. табл. 47). Остается значимой положительная связь этих элементов с золотом и проявляется незначительная связь со свинцом, что связано с особенностями состава и парагенезисом собственно минеральных платино-палладиевых фаз.

К кубанитовой минеральной ассоциации, по-видимому, должны быть отнесены такие минералы, как ферроплатина (Pt, Fe); (Au, Pd, Pt)<sub>3</sub>Cu; (Pd, Pt, Cu)<sub>3</sub>(Sn, Cu); Pd<sub>3</sub>(Sn, Pb) звягинцевит; Pd<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub> плюмбопалладинит и Pd(Pb, Bi) полярит, которые нами наблюдались непосредственно в массе кубанита, либо в кубаните на контакте с пентландитом и магнетитом (рис. 38, см. табл. 51). Включения перечисленных платиновых минералов наблюдаются наиболее часто в виде сростков с характерным зональным строением. Центральная часть их обычно состоит из агрегата пластинчатых зерен (Pd, Pt, Cu)<sub>3</sub>(Sn, Cu), окаймленных выделениями ферроплатины и различными по составу сплавами (Ag, Au). При этом не исключено, что последние являются более поздними наложенными образованиями.

*Халькопирит-талнахитовая ассоциация.* В ходе процесса кристаллизации сульфидного расплава при значительном снижении

---

<sup>1</sup> По данным Д. А. Додина, В. А. Шаткова, В. М. Изонто и др. (О составе сульфидов..., 1971), содержание рутения достигает 0,3 г/т, а родия 0,2 г/т.

Содержание платиновых металлов и золота в мономинеральных пробах медных и других минералов Талнахского месторождения, у. е.

Номер образца	Минерал	Тип руд	Рудник, ветвь	Скважина (интервал, м)	Pt	Pd	Rh	Au	Os	Ru
10	Кубанит	Кубанитовый	Северо-западная	КЗ—825 (843)	4	20	Не обн.	0,3	0,1	0,1
4	Халькопирит	Халькопиритовые прожилки	Маяк, юго-западная		50	50	То же	4	0,2	Не обн.
649	То же	Халькопиритовый	То же		6	96	"	2	Не обн.	"
654	"	То же	"		4	46	"	0,3	0,1	0,4
1178	"	Вкрапл. в оливин. габбро-диабазе	Северо-западная	КЗ—399 (470,5—471,4)	10	26	"	7	0,1	0,1
1181	"	Халькопиритовый жильный	То же	КЗ—399 (474,7—474,9)	14	31	"	0,4	0,04	Не обн.
1300	Борнит	Борнит-халькозиновые прожилки	Маяк, юго-западная		Следы	20	"	1	0,03	0,01
8	Халькозин	То же	То же		То же	21	"	1	0,06	0,1
9	То же	"	"		2,5	40	"	0,9	Не обн.	0,02
2/71	"	"	"		11,6	23	"	8	0,04	0,04
1033	Пирит	Контактный габбро-диабаз с вкрапл.	"	КЗ—240 (216,7—218,7)	5	2	0,9	0,8	Не обн.	Не обн.
1157	То же	Экзоконтактовая вкрапленность	Северо-западная	КЗ—399 (368—375)	7,8	Не обн.	Не обн.	0,6	То же	0,13
"	"	То же	То же	КЗ—633 (981,2—981,5)	7,5	Следы	0,5	1,5	"	Не обн.

температуры ( $\sim 500\text{--}400^\circ\text{C}$ ) и кислородного потенциала, а также с повышением химического потенциала меди начинает формироваться существенно медная халькопирит-талнахитовая ассоциация, в которой пирротин содержится в виде реликтов. Главным минералом этой минеральной ассоциации является крупнокристаллический халькопирит с характерным пластинчато-двойниковым строением, которое выявляется травлением. Некоторые зерна халькопирита легко покрываются пестрой окислительной пленкой, такие участки обычно представляют собой

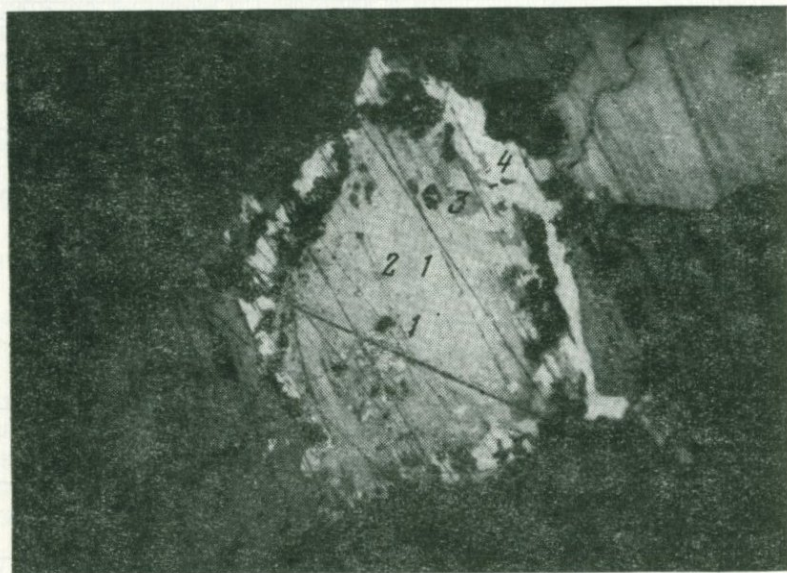


Рис. 38. Характер срастания 1 —  $\text{Pd}_3\text{Pb}$ ; 2 —  $\text{Pd}(\text{Pb}, \text{Bi})$ ; 3 —  $\text{Pd}_3\text{Pb}_2$ ; 4 —  $(\text{Ag}, \text{Au})$  в кубаните. Талнахское м-ние. Ув. 340

прорастания тетрагонального и кубического халькопирита — талнахита. В зависимости от количественного проявления этих двух минералов, соотношение которых может варьировать в широких пределах, выделяется халькопиритовый или талнахитовый тип руд.

Условия образования талнахита, как показали исследования А. П. Лихачева (1971<sub>2</sub>), могут быть различными. Он может образоваться при охлаждении халькопиритового твердого раствора, в котором образовался дефицит серы, или при замещении тетрагонального халькопирита с выносом части железа и серы. Отдать предпочтение тому или иному пути образования талнахита геологические наблюдения пока не дают возможности. Могли иметь место оба способа.

Халькопирит и талнахит характеризуются наиболее повышенными концентрациями в монофракциях платины (4—50 у. е.) и палладия (31—96 у. е., табл. 55). Остальные платиновые металлы содержатся в малых количествах: Ru — от не обн. до 0,4 у. е., Os — от не обн. до 0,2 у. е., Ir 0,08 у. е., Rh не обн. По данным Д. А. Додина, В. А. Шаткова, В. М. Изонто и др. (О составе сульфидов... , 1971), в халькопирите присутствует родий в количестве 0,07—0,25 г/т, а содержание рутения меняется от 0,15 до 0,5 г/т.

Коэффициенты распределения платиновых и остальных элементов в рудах халькопирит-талнахитовой ассоциации даны в табл. 56.

Таблица 56

Коэффициенты распределения платиновых и других элементов в рудах халькопирит-талнахитовой ассоциации

Элемент	Коэффициент распределения		Элемент	Коэффициент распределения	
	халькопиритовых руд	талнахитовых руд		халькопиритовых руд	талнахитовых руд
Cu	2,9		Zn	2	3,3
Ni	1,1		Ga	0,5	
Fe	0,8		Ge	1	
Co	0,65	0,8	In	1,3	
Rh	0,1	0,1	Se	1,2	1,3
Ru	0,07		Te	2,0	2,3
Ir	0,3		Bi	3,3	1,1
Os	0,07		Ag	1,2	2,5
Re	0,1		Au	1,9	1,6
Mo	0,7	0,7	Ti	0,3	0,9
Pt	1,8	2	V	0,2	0,8
Pd	1,6	1,7	Cr	0,2	
Pb	1	2	Sr	0,2	
Sn	1,5	1,2			

Как и для других минеральных ассоциаций, коэффициенты распределения платины и палладия здесь наиболее близки к главным халькофильным элементам и золоту, а остальных платиноидов — к титану, хрому и ванадию. Значимых положительных корреляционных связей платиновые металлы с другими элементами не проявляют (см. табл. 48). Вероятно, это связано с нахождением основного количества платины и палладия в виде собственных минералов, состав которых весьма разнообразен. Широко распространены такие платиновые минералы, как ферроплатина; сперрилит;  $(Pd, Pt)_3Sn$  масленицковит;  $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$ ;  $Pd_3(Sn, Pb)$  звягинцевит;  $(Pd, Ni)_2As$ ;  $Pd_3Pb_2$  плюмбопалладинит и др. (см. табл. 51).

Платиновые минералы обычно образуют сростки, состоящие из нескольких минералов (рис. 39—43). Эти сростки обладают либо зональным строением (см. рис. 39, 40), либо тонкой

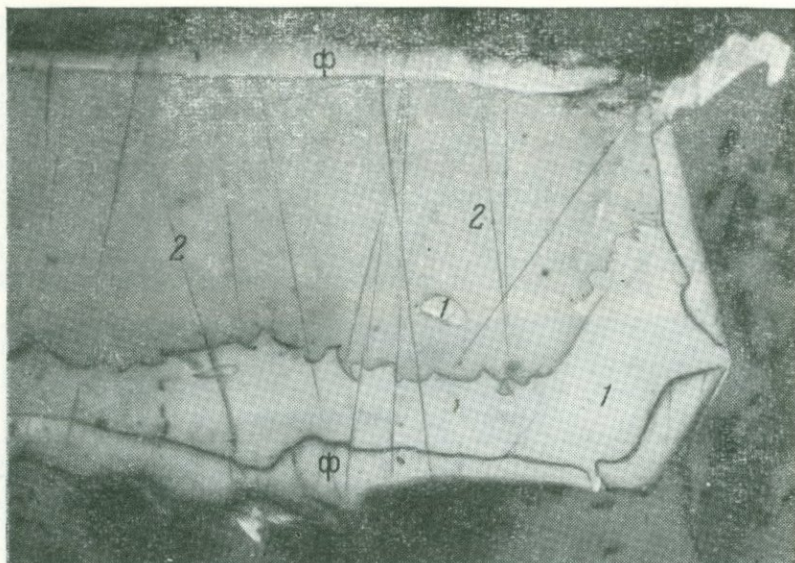


Рис. 39. Зональное срастание ферроплатины (φ), полярита (1) и 2 —  $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$  в талнахите. Талнахское м-ние. Ув. 340

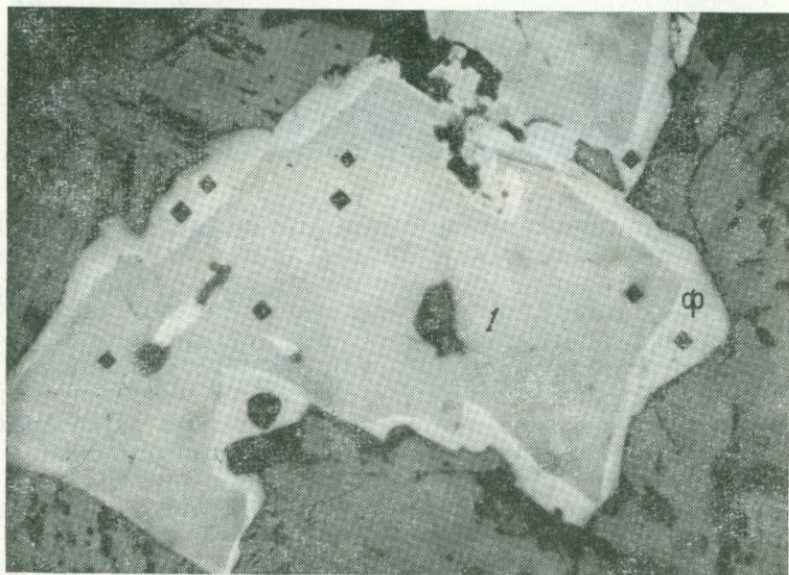


Рис. 40. 1 —  $(Pd, Cu)_3(Sn, Cu)$  с каймой ферроплатины (φ) в халькопирите. Талнахское м-ние. Ув. 340



Рис. 41. Графическое срастание 1 —  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  и 2 —  $\text{Pd}(\text{Pb}, \text{Bi})$ ; 3 — включения плюмбопалладинита  $\text{Pd}_3\text{Pb}_2$ ; 4 —  $(\text{Pd}, \text{Cu})_3(\text{Sn}, \text{Cu})$ ; 5 — сплав  $(\text{Ag}, \text{Au})$ , темно-серое — галенит в халькопирите. Талнахское м-ние. Ув. 340



Рис. 42. Метакристаллы сперриллита (сп) в халькопирите (х) и пентландите (пн). Талнахское м-ние. Ув. 340

графической структурой (см. рис. 41). Сперрилит (см. рис. 42) и ферроплатина встречаются также в виде метакристаллов, иногда корродированных более поздними платиновыми и палладиевыми минералами. Выделения платиновых минералов встречаются непосредственно в массе зерен халькопирита и талнахита, на контакте халькопирита и талнахита с включениями магнетита, а также в массе сильно раздробленного пентландита. Часто они бывают приурочены к прожилкам мелкозернистого кубанита.

Ассоциирующиеся с минералами платиновой группы минеральные сплавы (Ag, Au), очевидно, являются еще более позд-

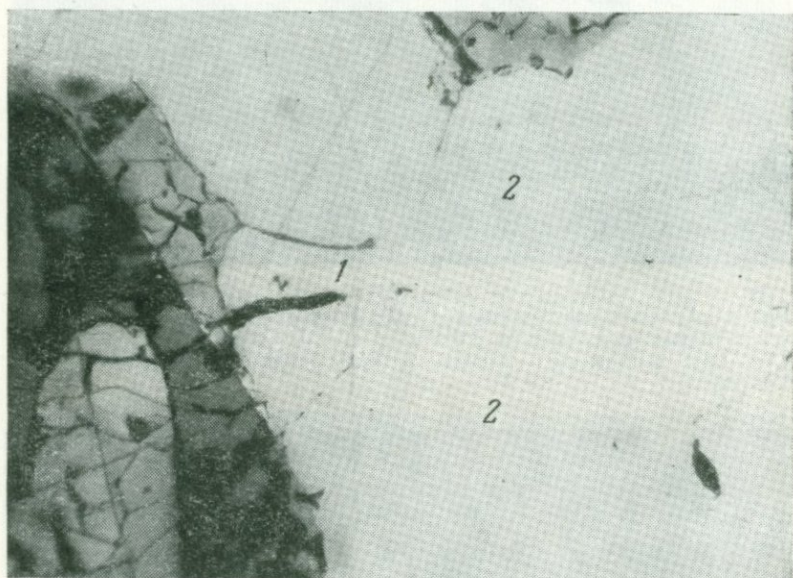


Рис. 43. Прожилок 1 — (Ag, Au) в 2 —  $(Pd, Pt, Cu)_3(Sn, Cu)$  на контакте с магнетитом. Талнахское м-ние. Ув. 340

ними образованиями, так как связаны с прожилками магнетита и валлериита, секущими все минералы халькопирит-талнахитовой минеральной ассоциации, а иногда и платиновые минералы (см. рис. 43). Кроме сплавов (Ag, Au), с платиновыми минералами постоянно ассоциируются галенит, часто окаймляющий сростки платиновых минералов, и сфалерит.

Специфическими минералого-геохимическими особенностями обладает одна из наиболее поздних производных магматического медно-никелевого рудного процесса *халькопирит-борнит-миллеритовая ассоциация*. По М. Н. Годлевскому (1968<sub>1,2</sub>), она представляет собой остаточные дифференциаты или наложенные вторичные образования, которые наиболее широко проявлены вне интрузива.

Этот тип руд характеризуется вкрапленной и прожилково-вкрапленной текстурой. Основная роль здесь принадлежит халькопириту, халькозину, борниту, миллериту и пириту. Количество борнита и миллерита в ней резко варьирует иногда до полного их отсутствия. В небольшом количестве встречаются валлериит, сфалерит, галенит, а также годлевскит (Кулагов и др., 1969) и зигенит. Главные минералы рассматриваемой минеральной ассоциации характеризуются повышенными содержаниями платины и палладия (см. табл. 55), а по данным Д. А. Додина, незначительными количествами родия и рутения: халькопирит 0,1 и 0,2 г/т, пирит 0,03 и 0,08 г/т соответственно (О составе сульфидов..., 1971). Из платиновых минералов в составе халькопирит-миллерит-борнитовых экзоконтактных руд отмечается куперит (рис. 44), который в других типах руд на Талнахском месторождении не встречен. Куперит обычно встречается в виде единичных кристаллов, не образуя сростаний с другими платиновыми минералами. Кроме того, автором и А. Д. Генкиным и др. (О мончите..., 1972) были установлены теллуру-висмутовые минералы платины и палладия (рис. 45, 46, 47; см. табл. 51).

Минералы этой парагенетической ассоциации метасоматически замещают силикаты, либо заполняют промежутки между ними. В процессе замещения образуются идиоморфно-метазернистые структуры, а при заполнении пустот гипидиоморфнозернистые и аллотриоморфнозернистые структуры.

В заключение отметим следующее. Проведенные исследования показали, что в Талнахском месторождении собственные минералы платиновых металлов в основном связаны с халькопирит-талнахитовой и кубанит-халькопиритовой минеральными ассоциациями. В пирротин-пентландит-халькопиритовой минеральной ассоциации из платиновых минералов обнаружены только сперрилит и ферроплатина. Специфична и халькопирит-борнит-миллеритовая ассоциация руд экзоконтакта интрузии, с которой связаны такие минералы благородных металлов, как куперит, теллуру-висмутиды платины и палладия, а также годлевскит и зигенит.

Важный вопрос о времени и последовательности выделения платиновых минералов довольно сложен. Прежде всего отметим, что все платиновые минералы выделяются позднее главных рудных минералов, с которыми они ассоциированы в пространстве. Раньше других начинают кристаллизоваться сперрилит и ферроплатина. Последние обладают наибольшей устойчивостью и встречаются в ассоциации с самыми различными группами минералов. Несколько более поздними, по-видимому, являются тетрагональные фазы  $(PdPtCu)_3(CuSn)$ . Позднее, во время формирования основной массы медистых руд, образуются также звягинцевит, масленицковит и минералы палладий-свинец-висмутного состава. Как показал А. Б. Птицын и подтвердили

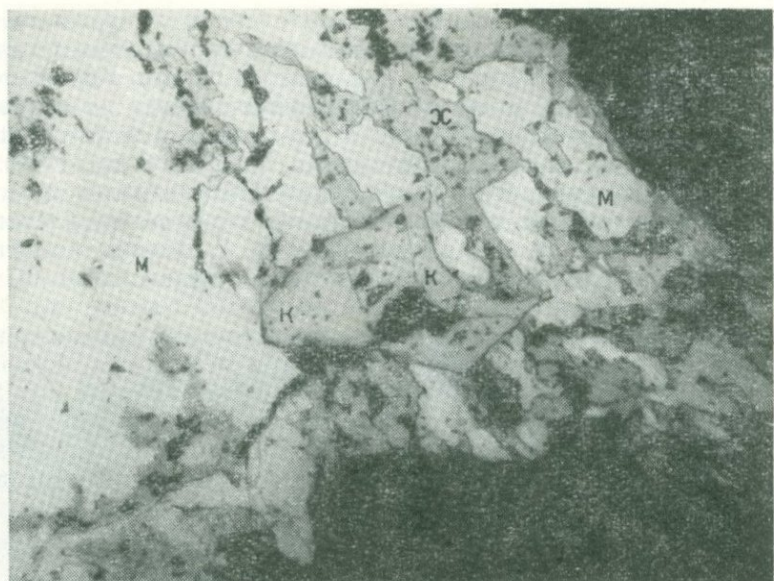


Рис. 44. Куперит (к) среди халькопирита (х) и миллерита (м).  
Талнахское м-ние. Ув. 340

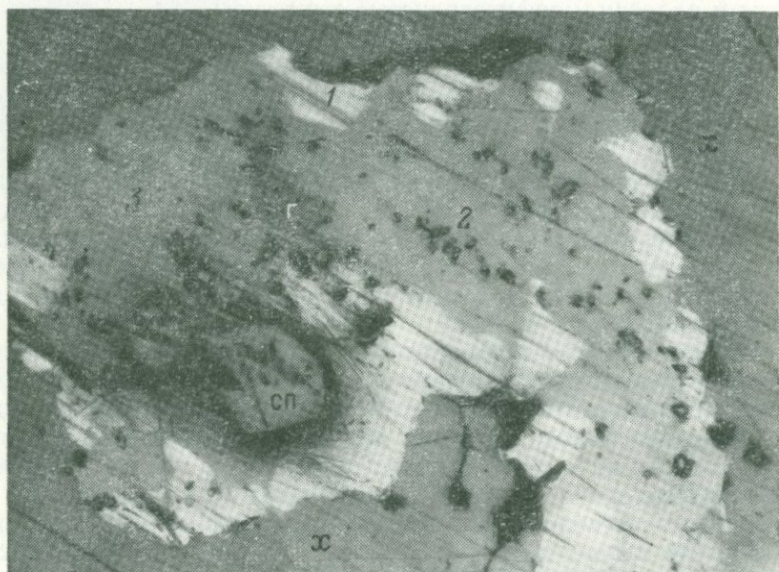


Рис. 45. Характер взаимоотношения 1 — (Au, Ag), 2 — Pd, Bi, 3 — Pd (Bi, Te, Pb), сперрилит (сп) и галешита (г) в халькопирите (х).  
Талнахское м-ние. Ув. 340

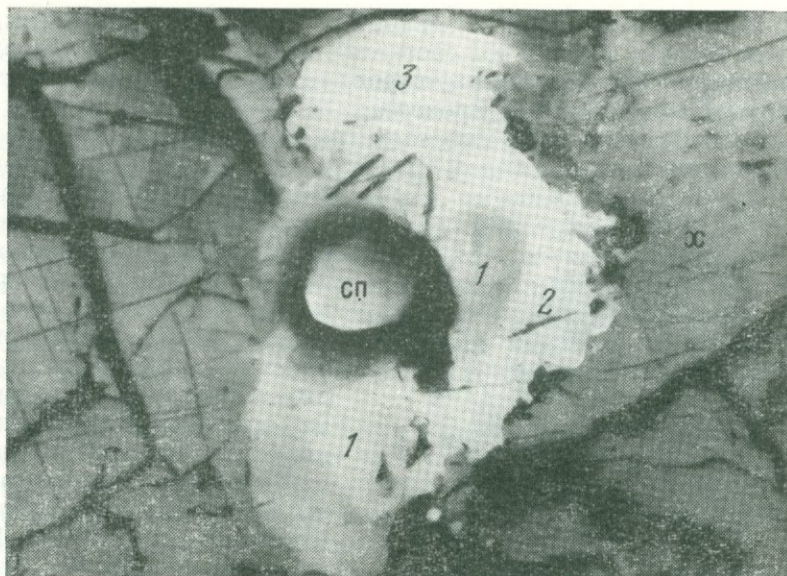


Рис. 46. Срастание сперрилита (сп), 1 —  $(Pd, Ni)_2As$ , 2 —  $Pd(Pb, Bi)$  и 3 —  $Pd_{3,5}(Sn, As, Sb)$  в халькопирите (x). Талнахское м-ние Ув. 340

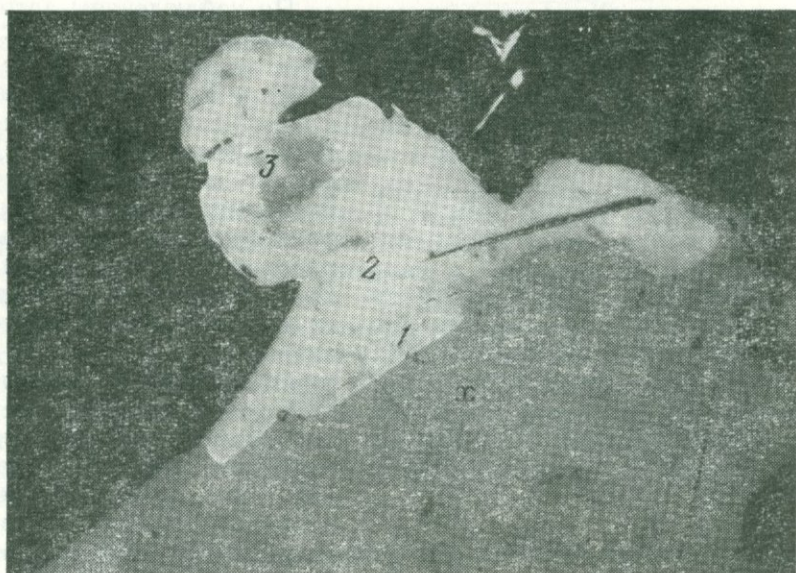


Рис. 47. Срастание 1 — монченита  $Pt(Bi, Te)$ , 2 — котульскита  $(Pd, Pt)(Bi, Te)$  и 3 —  $(Pd, Cu)_3(Sn, Cu)$  на контакте с халькопиритом (x). Талнахское м-ние. Ув. 340

Н. Н. Попова и Э. Ф. Минцер (1970 г.), образование соединений, более богатых висмутовой составляющей, происходит в условиях увеличения кислотности растворов, что в нашем случае соответствует конечным этапам процесса.

Золото-серебряные минералы по наблюдениям в шлифах всегда оказываются более поздними чем платино-палладиевые минеральные фазы. Среди золото-серебряных сплавов относительно более ранними, по-видимому, являются разновидности, обогащенные золотом и содержащие примесь платиновых металлов. Минералы этой группы устойчивы на протяжении всего процесса рудообразования, причем по мере его развития увеличивается роль преимущественно серебряных фаз. Последние наиболее часто тесно ассоциированы с самыми поздними валлеринт-магнетитовыми образованиями.

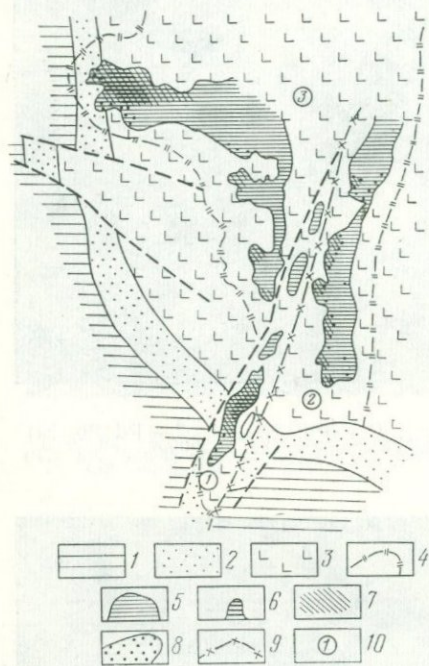


Рис. 48. Схема распространения различных типов руд в пределах Талнахского рудного узла. По данным НКГРЭ, 1969 г.

1 — ангидрито-мергелистая толща; 2 — песчаники, алевролиты, угли ( $C_3-P_2$ ); 3 — базальты ( $P_2-T_1$ ); 4 — контуры ветвей интрузива; 5 — поле распространения сплошных существенно пирротиновых руд; 6 — то же, халькопиритовых (талнахитовых) разновидностей; 7 — то же, кубанитовых руд; 8 — участки развития тетрагонального халькопирита; 9 — главный тектонический шов Норильско-Хараелахского разлома; 10 — ветви интрузива: (цифры в кружках): 1 — юго-западная, рудник Маяк, 2 — северо-восточная, Комсомольский рудник; 3 — северо-западная, рудник Комсомольский, месторождение Октябрьское

По наблюдениям автора, а также по данным А. Д. Генкина и др. (О монченге..., 1972) и В. А. Коваленкера и др. (Минералы теллура..., 1972) установлено, что довольно поздними являются низкотемпературные минералы группы висмута-теллуридов платины и палладия, которые типичны только для гидротермальных внепозуридных руд.

Относительно особенностей распределения минералов редких и благородных металлов можно сказать, что они распространены в рудах весьма неравно-

мерно. Наиболее часто большинство из них встречается в халькопиритовых рудах, однако они образовались ранее самых поздних послемагматических прожилков магнетита, валлеринта и др. Размер включений, обычно представленных сростками нескольких минералов, колеблется в довольно широких пределах от пер-

вых миллиметров до долей микрона (чаще десятые и сотые доли миллиметра).

В пространственном размещении концентраций различных платиновых металлов отмечаются определенные закономерности, соответствующие региональным особенностям распределения главных минеральных ассоциаций. В размещении минеральных типов в жильных рудах всех ветвей, по данным Е. Н. Сухановой (1971 г.), а также Д. А. Додина и В. А. Шаткова (1971), наблюдается определенная зональность. Региональная горизонтальная зональность проявляется в смене с севера на юг и на запад рудных залежей пирротинового типа (северо-западная и северо-восточная ветви) залежами существенно медистых руд Октябрьского месторождения и южного тела (рудник Маяк) юго-западной ветви (рис. 48).

В соответствии с охарактеризованными выше закономерностями распределения различных платиновых металлов в соответствующих минеральных ассоциациях происходит их зональное распределение. Концентрация платины и палладия с севера на юг и на запад увеличивается, а родия, иридия, осмия и рутения, наоборот, снижается.

Каждое отдельно взятое рудное тело также имеет зональное строение как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. В пирротиновых залежах северо-западной и северо-восточной ветвей интрузии происходит накопление прожилковых медистых руд к периферии и увеличение содержаний платины и палладия (горизонтальная зональность) и к кровле (вертикальная зональность) рудных тел.

На руднике Маяк с юго-востока на север и северо-запад происходит смена пирротиновых руд медистыми — кубанитовыми, талнахитовыми и халькопиритовыми рудами, а в вертикальном направлении пирротин-кубанитовые руды сменяются талнахитовыми или халькопиритовыми рудами. В этом же направлении снижается содержание родия, осмия, иридия, рутения и происходит накопление платины и палладия. На Октябрьском месторождении установлена аналогичная картина: с юго-востока на северо-запад и от подошвы к кровле происходит смена пирротиновых руд кубанитовыми и талнахитовыми и имеет место соответствующее зональное распределение платиновых металлов.

Более подробно вопрос о зональном распределении платиновых металлов приводится в работах В. В. Ершова, Г. Б. Поповой, С. Х. Гитиса (1971) и И. Н. Горяинова и В. И. Ушакова (1970).

### *Норильское месторождение*

По геологическому положению, минералого-геохимическим особенностям и условиям формирования Норильское месторождение очень сходно с Талнахским. Платиноносность норильских

руд изучалась многими исследователями — А. Д. Генкиным (1950—1968 гг.), М. Н. Годлевским (1958—1959 гг.), О. Е. Звягинцевым (1936—1943 гг.), И. Н. Масленицким (1947—1948 гг.), Е. В. Искюль (1940), Г. Б. Роговером (1959), Е. Н. Сухановой (1950—1965 гг.), С. С. Боришанской (1947—1948 гг.), Е. Н. Сухановой и В. А. Коваленкером (1971), М. Ф. Смирновым (1966), Э. А. Кулаговым (1968), Л. В. Разиным, С. С. Боришанской (1970), а также автором (К геохимии элементов..., 1967; Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные..., 1972). В пересеченных работах приводится детальная характеристика минералогии и геохимии платины и палладия в норильских рудах. Здесь приведем лишь основные результаты нашего минералогическо-геохимического изучения отобранных на месторождении минералов и руд, в том числе и наиболее обогащенных платиновыми минералами, любезно предоставленных автору для исследования Э. А. Кулаговым.

Генеральные оценки средних содержаний платины и палладия в интрузии Норильск I, подсчитанные М. Н. Годлевским (1959) с учетом анализов всех ее дифференциатов, весьма близки к таковым юго-западной ветви Талнахской интрузии (см. табл. 39). Особенно это характерно для полнее других изученных палладия и платины, оценки средних содержаний которых и в той и в другой интрузии одинаковы.

Содержание платиновых металлов в различных типах руд меняется. Повышенные содержания палладия и платины, как и в Талнахской интрузии, характерны для массивных медных сульфидных руд. Как установлено впервые М. Н. Годлевским и Е. Н. Сухановой и подтверждается анализами автора, данными А. Д. Генкина, В. Дистлера и др., родий в отличие от палладия и платины приурочен не к халькопиритовым, а к пирротиновым и пиритовым типам руд. Это видно и из приведенных в табл. 57 наших результатов анализа мономинеральных проб главных рудообразующих сульфидных минералов Норильского месторождения. Все остальные особенности платиноносности норильских руд соответствуют особенностям талнахских руд.

Минералогия платиновых металлов Норильского месторождения детально изучалась А. Д. Генкиным (1959—1968 гг.), а также рассмотрена в работах других исследователей (Разины, Боришанская, 1970; Юшко-Захарова, Черняев, 1967; Юшко-Захарова и др.— Геохимия, минералогия..., 1970; Новые данные по минералогии..., 1972). По данным А. Д. Генкина (1968), в норильских рудах содержатся следующие минералы платиновых металлов: платина, ферроплатина, тетрагональная ферроплатина, твердые растворы Pd, Pt, Pb, Sn; Pt, Pd, Sn; звягинцевит  $(Pd, Pt)_3(Pb, Sn)$ ;  $(Pd, Au)_3Pb$ ; станнопалладинит  $Pd_3Sn_2Cu$ ; стибнопалладинит  $Pd_3Sb$ ;  $(Pd, Pb_3)As$ ;  $(Pd, Ni)_3As$ ;  $Pd(Pb, Bi)$ ; сперрилит  $PtAs_2$ ; холлингвортит  $(Rh, Pt)AsS$ ; куперит  $PtS$ ; высоцкит  $(Pd, Ni)S$ ; геверсит  $PtSb_2$ . Л. В. Разиным и С. С. Бори-

Содержание платины, палладия и родия в сульфидных минералах, у. е.

Минерал	Pt	Pd	Rh
Халькопирит	30	1	Не обн.
То же	30	3	" 0,5"
"	10	Следы	" 0,5"
"	45	4	0,1
Пирротин	3	3	Не обн.
То же	25	0,3	0,5
"	Не обн.	Следы	1,0
"	3	"	1,5
Пентландит	50	Не обн.	1,0
Кубанит	50	Следы	0,5
То же	30	9	—

шанской (1970) также установлен нигглинит. Кроме родиевого минерала — холлингвортита (25% Rh) — примесь родия А. Д. Генкиным (1968) обнаружена в фазе  $(Pd, Ni)_3As$  (3% Rh) и сперрилите (1% Rh), а Л. В. Разиным и С. С. Боришанской (1970) — в минерале, отнесенном ими к сплаву палладия, платины и свинца (1,5% Rh) и в фазе  $Ag, Au, Cu$  (4,5% Rh). Рутений установлен в холлингвортите (4%), а иридий в самородной платине (6—8%), холлингвортите (5%) и фазе  $Pd, Pt, Sn$  (2,5%).

По данным автора, как и в талнахских рудах, в Норильском месторождении (табл. 58) к минералам типа  $A_3B$  и их твердым растворам на основе платины и палладия относятся звягинцев-

Таблица 58

Минералы платиновых металлов, изученные автором в норильских рудах

Структурная формула	Формула, минерал
$A_3B$	$(Pd, Pt)_3 Sn$ маслениковит $(Pd, Pt)_3 (Pb, Sn), Pd_3Pb$ звягинцевит $(Pd, Cu)_3 (Sn, Cu)$
$A_3B_2$	$Pd_3Pb_2$ плюмпалладиит
$AB$	$(Pt, Fe)$ ферроплатина $Pd (Pb, Bi)$ полярит
$AX$	$PtS$ куперит $(Pd, Pt) S$ высокоцит
$AX_2$	$PtAs_2$ сперрилит

вит  $(Pd, Pt)_3(Sn, Pb)$  — см. табл. 14, 21; масленицковит  $(Pt, Pd)_3Sn$  — см. табл. 13, 21; минералы ряда  $(Pd, Cu)_3(Sn, Pb, Sb)$  — см. табл. 19, 21. Не менее широко распространены в норильских рудах минералы платиновых металлов и других структурных формул (см. табл. 13); плюмбопалладинит  $Pd_3Pb_2$  — см. табл. 14, 21; ферроплатина  $(Pt, Fe)$  — см. табл. 6, 7; сперрилит — см. табл. 33, 34; полярит  $Pd(Pb, Bi)$  — см. табл. 23, 24; минерал  $Pd_2Bi(?)$  — см. табл. 27, 31; куперит  $PtS$ , висоцкит  $(Pd, Ni)S$  — см. табл. 33, 34.

Таким образом, в Норильском месторождении (как и в Талнахском) минералы платиновых металлов преимущественно образуются из остаточных производных сульфидного расплава — раствора после формирования главной массы халькопирита, совместно с сульфидами свинца, цинка, калия (джерфишерит) и золото-серебряными минералами (Генкин, 1968; Разин, Боршанская, 1970; Юшко-Захарова и др.—Геохимия, минералогия..., 1970).

### Фенно-Скандинавский щит

Платиноносность медно-никелевых месторождений Кольского полуострова изучена менее полно (А. Е. Алешунина, А. Д. Генкин, Г. М. Шешукова, О. Е. Юшко-Захарова). Основные закономерности поведения платиновых металлов, выявленные на Талнахском и Норильском месторождениях, характерны также для мончегорских и печенгских руд. Разница в основном состоит в величине концентрации платиновых металлов, которая в месторождениях Кольского полуострова значительно ниже, чем в рудах Сибирской платформы.

Медно-никелевые месторождения Кольского полуострова приурочены к области развития карелид, к зоне глубокометаморфизованных эффузивных и интрузивных образований протерозоя. В этой зоне Е. К. Козлов (1960) и Г. И. Горбунов (1959, 1968) выделяют более древние (нижнепротерозойские) и сильно метаморфизованные складчатые (Печенгский район), а также более молодые послескладчатые рудоносные интрузии (Мончегорский район). Месторождения Кольского полуострова образовались на большей глубине и в менее спокойных тектонических условиях (особенно печенгские), чем месторождения норильского типа. Отличаются они также по составу пород и руд. Расслоенные интрузии Кольского полуострова в лежачем боку сложены перидотитами и оливинитами, а висячем — норитами (мончегорские) или габбро (печенгские). Отношение  $Pd/Pt$  в рассматриваемых рудах значительно ниже, чем в норильских, если не считать весьма богатого медью глубинного медного оруденения Мончегорского месторождения. По характеру минерализации мончегорские и печенгские руды довольно близки — в тех и

в других выделяются сингенетические мелковкрапленные руды, а также эпигенетические сульфидные жилы и брекчиевые руды. Первые преобладают в Мончегорском районе, а вторые в Печенгском.

### Мончегорский район

Изученные автором сульфидные медноникелевые руды приурочены к участкам массива Ниттис-Кумужья-Травяная, Сопча и Нюд и представлены в основном вкрапленными, сплошными сульфидными и инъекционными рудами.

Содержание платиновых металлов во вкрапленных рудах Мончегорского месторождения довольно низкое — при отношении Pd/Pt около 4—5 (табл. 59). В массивных рудах отношение Pd/Pt менее выдержанное. При этом сплошные халькопиритовые руды значительно богаче пирротиновых. Для уточнения характера распределения платиновых металлов по различным типам руд были выполнены анализы мономинеральных проб главных рудных минералов (см. табл. 59). Подсчетанные по этим данным оценки содержания палладия и платины равны, у. е.: в халькопирите  $3,5 \pm 1,7$  Pd и  $0,5 \pm 0,4$  Pt, в пирротине 1,8 Pd и

Таблица 59

#### Содержание платиновых металлов в минералах Мончегорского месторождения, у. е.

№ п/п	Pd	Pt	Rh
<b>Халькопирит</b>			
1	10	Следы	0,5
2	Не обн.	"	Не обн.
3	То же	Не обн.	0,5
4	5	Следы	Не обн.
5	Не обн.	"	То же
6	1	0,1	—
7	1	2	—
8	3	0,3	—
9	10	—	—
10	1,5	0,4	—
11	1	2	—
12	0,5	Следы	1
<b>Пирротин</b>			
13	0,5	Следы	0,5
14	5	"	0,5
15	Следы	—	Не обн.
16	1	0,2	—
17	2	0,1	—

0,06 Pt. Указанные содержания платиновых металлов характерны для образцов, в которых при микроскопическом изучении не установлено видимых включений платиновых минералов. В пробах, составленных из халькопирита с видимыми единичными микровключениями, содержание платины и палладия увеличивается.

Первые сведения о составе и свойствах минералов платиновых металлов мончегорских руд были опубликованы А. Д. Генкиным, Н. Н. Журавлевой и Е. М. Смирновой (1963). В образцах из Мончегорского района ими были открыты и охарактеризованы два новых висмута-теллурида платины и палладия (монцент, котульскит) и уточнен состав майченерита.

Как показали исследования автора различных участков глубинного медно-никелевого оруденения, минералы платиновых металлов довольно широко распространены (Юшко-Захарова, 1964; Геохимия, минералогия..., 1970). Наряду с монцентом, котульскитом и майченеритом (см. табл. 27, 31) автором установлены станнопалладинит (см. табл. 13, 21), нигглиит (см. табл. 13, 21), минеральная фаза  $PdBi_{2.7}$  — фрудит (см. табл. 27) и фаза-Os(Gr), сходная по свойствам с самородным осмием, что отмечено для медно-никелевых месторождений впервые.

Проведенное автором систематическое изучение большого количества шлифов из различных типов руд и участков месторождения (Юшко-Захарова, 1964) позволило судить о месте платино-палладиевой минерализации в процессе образования медно-никелевых руд (табл. 60). Все платиновые минералы наблюдались нами в рудах глубинного медного оруденения Ниттис-Кумужье—Травяная. За исключением осмия (положение его неясно), все они образовались в одну из поздних минеральных ассоциаций, которая характеризуется наиболее сложным и изменчивым составом и образует тонкие прожилки и редкую вкрапленность. Эта платино-теллуридо-халькопиритовая ассоциация распространена незначительно. Проявления ее связаны с зонами смятия и дробления преимущественно в приподошвенной части массива. Главные минералы этого парагенезиса — халькопирит, кубанит и пентландит. В отличие от более ранних генераций они характеризуются мелкозернистым строением.

Редко включения платиновых минералов этого парагенезиса приурочены к контакту нерудных минералов. В ассоциации с кубанитом, обладающим лапчатым внутренним строением, нередко встречается миллерит, который окаймляет выделения кубанита. Помимо этих минералов, присутствуют пирротин, маккиновит, а иногда встречаются никелин и галенит. Нерудные минералы представлены кварцем и карбонатами. Размер отдельных сростаний платиновых минералов не превышает 0,01—0,1 мм. Наиболее характерна их ассоциация с различными теллурувыми и висмутовыми минералами. Обычно они находятся в тесном сростании и окаймлены гесситом (особенно станнопалладинит и

**Парагенетические минеральные ассоциации месторождений  
Мончегорского района**

Типоморфная минеральная ассоциация	Минеральный состав
<b>Магматические руды</b>	
Титаномагнетитовая Пентландит-халькопирит-пирротиновая	Титаномагнетит, магнетит I, ильменит Платина, осмий самородный, пирит I, пентландит I, пирротин I, пентландит II, халькопирит I, магнетит II, пентландит III, кубанит I, пирротин II, маккинавит I
<b>Гидротермальные руды</b>	
Магнетит-халькопиритовая	Магнетит III, халькопирит II, пирит II, пентландит IV, пирротин III, кубанит II, маккинавит II, сфалерит, миллерит, молибде- нит, хлорит, тальк, антофиллит, карбонаты, серпентин
Гематит-виоларит-марказитовая Платино-теллуридо-халькопиритовая	Гематит, мельниковит-марказит, марказит, виоларит, бравоит, полидимит, никелин Халькопирит III, кубанит III, пентландит V, валлернит I, галенит, теллурувисмутит, алтаит, сильванит, калаверит, гессит, мине- ралы группы мелонита, минералы группы платины, золото самородное, никелин, кар- бонаты, кварц
Борнит-халькозиновая	Лейкоксен, борнит, халькозин, ковеллин

ниглият). Нередки сростания майченерита с мончеитом и ко-тульскитом. Из других минералов в ассоциации с платиновыми встречаются виоларит, сильванит, калаверит, золото самородное и имгрэит. Об относительной последовательности образования различных платиновых и висмутовых минералов сказать что-либо определенное трудно. Если судить по взаимоотношениям майченерита и фрудита с гесситом, то последний кажется более поздним, так как корродирует и замещает эти минералы.

### *Печенгский район*

Изученные автором месторождения Печенгской группы (Жда-новское, Каула, Каммикиви, Котсельваара) характеризуются низкими содержаниями всех платиновых металлов. Интрузии основных и ультраосновных пород, с которыми связано медно-никелевое оруденение Печенгского района, приурочены к сильно дислоцированным осадочно-эффузивным породам печенгской формации, главным образом к филлитам, причем интрузивные тела в общем залегают согласно с вмещающими их породами

(Горбунов, 1968). Они представлены дифференцированными ультраосновными породами от габбро, слагающих верхнюю часть массивов, до перидотитов, приуроченных к донным частям интрузий и в большей или меньшей степени измененных (до серпентинизированных перидотитов и серпентинитов).

Величина концентрации платиновых металлов в печенгских рудах, которые характеризуются наиболее сильной степенью метаморфизма руд, в 3—8 раз ниже, чем в мончегорских. Отношение Pd/Pt в печенгских рудах ниже, чем в мончегорских, и близко к двум, еще более снижаясь в оруденелых филлитах. Как и во всех других медно-никелевых месторождениях, количество платины и палладия здесь, по данным анализов И. А. Яковлева, снижается от массивных и брекчиевых сульфидных руд к богатым и бедным вкрапленным рудам.

Интересно, что подсчитанные, правда по единичным анализам, статистические оценки силы корреляционных связей между платиновыми металлами в различных типах руд оказались специфическими, причем общая картина очень напоминает имевшую место в Талнахском месторождении. Подсчитаны выборочные парные коэффициенты корреляции для всех сочетаний следующих элементов: платины, палладия, никеля, кобальта, золота, селена и теллура. В массивных и брекчиевых богатых рудах функциональной связи друг с другом ни для одной пары элементов не обнаружено (табл. 61).

Таблица 61

Корреляционные связи между элементами в различных типах руд Печенгского месторождения

Тип руды	Четкая корреляция	Тенденция к связи
Массивная и брекчиевая	$r_{x-y} < r_{\beta}$ не подтвердилась	$r_{x-y} < r_{\beta}$
Богатые вкрапленные	Pd — Au ( $r = +0,971$ ); $r_{\beta} = 0,811$	+ (Pt — Pd); + (Pt — Co) + (Pt — Pb); + (Pd — Co)
Бедные вкрапленные	Pt — Pd ( $r = +0,667$ ); Pt — Te ( $r = +0,926$ ); $r_{\beta} = 0,532$	+ (Pd — Ni)
Оруденелые филлиты	Pt — Ni ( $r = 0,887$ ); Pd — Ni ( $r = 0,794$ ); Pd — Co ( $r = 0,761$ ); $r_{\beta} = 0,754$	+ (Pt — Au); + (Pd — Se); + (Pd — Te)

$r_{\beta}$  — доверительная 5%-ная граница выборочного коэффициента корреляции. Если вычисленное значение  $r_{x-y}$  превышает эту величину, то полученные данные можно считать зависимыми.

Слабая тенденция к положительной зависимости имела место только для Pt—Pd и Pd—Co. В богатых вкрапленных рудах подтвердилась весьма существенная связь Pd—Au ( $r=0,971$ ), при сохранении тенденции к положительной связи у Pt—Pd и Pt—Co. В бедных вкрапленных рудах функциональная зависимость подтвердилась для Pt—Pd и Pt—Te, а в оруденелых филлитах для наибольшего числа сочетаний элементов: Pt—Ni; Pd—Ni и Pd—Co, при наличии тенденции к связи для всех остальных пар (см. табл. 61).

Изучение характера распределения платиновых металлов по главным рудообразующим минералам печенгских руд показало наличие весьма низких количеств палладия и особенно платины (табл. 62). В то же время по сравнению с платиной и палладием относительное количество родия является повышенным. Как и во всех остальных медно-никелевых месторождениях, наибольшие

Таблица 62

Содержание платиновых металлов в минералах Печенгского месторождения, у. е.

Тип руды	Pd	Pt	Rh
<b>Халькопирит</b>			
Массивная	0,1	0,1	—
То же	Не обн.	Не обн.	0,5
Брекчиевая	То же	То же	Не обн.
Оруденелые филлиты		Следы	То же
Кварц-карбонатные прожилки	0,5	Не обн.	"
<b>Пирротин</b>			
Массивная	Не обн.	Следы	1
То же	0,1	Не обн.	—
"	Не обн.	Следы	0,5
Брекчиевая	То же	"	0,5
То же	0,04	0,02	—
"	Не обн.	Следы	0,5
Оруденелые филлиты	1	Не обн.	0,5
Кварц-карбонатные прожилки	2	Следы	1
<b>Пентландит</b>			
Массивная	1	Не обн.	Не обн.
То же	0,5	То же	—
Брекчиевая	1	"	0,5
То же	2	0,2	—
"	1	Не обн.	0,5
Оруденелые филлиты	1	То же	0,5
То же	1,5	"	—
Кварц-карбонатные прожилки	1	"	Не обн.

его количества характерны для пирротина. Интересно, что содержание палладия в поздних генерациях пирротина и халькопирита из кварцево-карбонатных прожилков оказалось относительно более высоким.

Руды печенгских месторождений детально изучались автором микроскопически. Было просмотрено около 800 полированных шлифов, среди которых только в нескольких были установлены микровключения минералов, физические свойства которых позволили отнести их к платиновым минералам (Юшко-Захарова, Бурова, 1959; Юшко-Захарова, 1964). Чрезвычайно мелкий размер включений (не более 0,01 мм) не позволил в то время провести более детального изучения этих минералов, поэтому их отнесение к тому или иному минеральному виду было условным. Последующее изучение этих микровключений на микроанализаторе показало, что они относятся к герсдорфиту.

Г. И. Горбунов (1968) отмечал минерал, по физическим свойствам похожий на платиновый, в ассоциации с кобальтином и никелином на контакте сульфидных прожилков, пересекающих богатые вкрапленные руды.

\*  
\* \*

Сведения о платиноносности сульфидной медно-никелевой минерализации из других районов СССР ограничиваются данными С. М. Горяева и Л. И. Колотилова (1969). По их данным, убогая сульфидная вкрапленность в ультраосновных породах, развитых в западном и восточном бортах Тургайского прогиба, содержит платину и палладий.

### **Платиноносность зарубежных медно-никелевых месторождений**

Сведения по распределению платины в медно-никелевых месторождениях зарубежных стран представляют большой интерес, так как дают возможность подойти к выяснению общих закономерностей платиноносности медно-никелевых руд и оценить степень их выдержанности в геологические различных территориях.

В литературе наиболее полно охарактеризована платиноносность крупнейших месторождений района Садбери (Канада) и Рифа Меренского (Южно-Африканская Республика).

#### *Район Садбери, Канада*

Крупный рудоносный лополит Садбери (площадь 1800 км<sup>2</sup>, мощность 3 км) приурочен к южной периферии центральной глыбы Канадского щита (Zurbrigg, 1957; Годлевский, 1968<sub>1</sub>). Платиноносное сульфидное оруденение приурочено в основном

к придонной части норитовой интрузии, которая в отличие от остальных не имеет ультраосновных дифференциатов. Придонные краевые рудные залежи южного контакта интрузива относительно обогащены никелем (рудники Крейтон, Гарсон), а отжатые столбообразные и лентообразные инъекционные руды — медью (рудники Коппер-Клиф, Виктория, Фруд). Наиболее богатые рудные тела приурочены к брекчированным участкам.

Выполненные автором определения платины и палладия в нескольких образцах руд из Садбери<sup>1</sup> показали низкие содержания и значительные колебания палладия и платины (табл. 63).

Таблица 63

Содержание палладия и платины в образцах руд месторождения Садбери, г/т

Тип руды	Pd	Pt
Массивная халькопиритовая руда с пентландитом	0,66	0,67
Массивная пирротиновая руда с включениями кварцевого диорита	0,52	0,03
Массивная пирротиновая руда	0,12	Следы
Вкрапленная пирротиновая руда в кварцевом диорите	0,18	1,45
Вкрапленная халькопирит-пирротиновая руда в граните	0,18	1,65

Полное представление о характере распределения платины, палладия и родия в различных минеральных типах руд месторождений района Садбери дают данные спектрохимических анализов главных рудных минералов и концентратов (Hawley, 1962; Mertie, 1969). Платина, палладий и родий распределены по различным рудным минералам неодинаково (табл. 64).

В обогащенных платиновыми металлами халькопирите и пентландите количество их следующее (%): в халькопирите 70—80 Pd, 17—28 Pt и 0,2—0,9 Rh; в пентландите 59—65 Pd, 25—33 Pt и 7—10 Rh. В пирротине, который, по данным массовых анализов, обеднен платиновыми металлами ( $\Sigma$  Pt от 0,99 до 1,56 г/т), на долю каждого элемента приходится (%): Pt 44—57, Pd 31—48, Rh 7—11. Весьма близкое соотношение характерно для пирита (см. табл. 64). Интересно, что среднее содержание платиновых металлов в руде, если судить по данным анализов продуктов фабрики за полгода, составило 4,39 г/т суммы платиновых металлов, при этом 63,5% (~2,8 г/т) приходится на палладий, 31,7% (~1,4 г/т) — на платину и 4,8% (~0,2 г/т) —

<sup>1</sup> Образцы получены в музее Ленинградского горного института благодаря любезному содействию проф. Д. П. Григорьева.

Средние содержания платиновых металлов в основных рудных минералах месторождений района Садбери

Минерал	Количество образцов	Pt		Rh		Pd		Общее содержание платиновых металлов, г/т
		%*	г/т	%*	г/т	%*	г/т	
Пирротин	37	57,2	0,56	11,1	0,1	31,7	0,31	0,99
Халькопирит	7	17,7	1,12	0,9	0,05	81,4	5,19	6,38
Пентландит	3	38,0	1,47	7,5	0,33	59,5	2,66	4,48
Пирит	3	56,2	0,87	2,5	0,03	41,3	0,64	1,56

\* Относительный процент элемента в минерале.

на родий. Таким образом, отношение Pd:Pt:Rh в рудах Садбери близко к 1:0,5:0,1.

Распределение платины и палладия в районе Садбери подчиняется определенным региональным закономерностям. Наибольшие концентрации платиновых металлов характерны для массивных и брекчиевых медистых руд нижней части интрузива и еще в большей мере для эпигенетических руд, залегающих во вмещающих породах, подстилающих интрузию. Вертикальная зональность в пределах интрузива выражается в уменьшении отношения Cu:Ni сверху вниз и в увеличении в придонной части различных соединений мышьяка и висмута.

Геохимические особенности платины, палладия, осмия, иридия и рутения детально были изучены для участка Стрэткона (северная ветвь интрузии) и в какой-то мере для ее южной ветви — участки Фелконбридж, Фруд и Грейтон (Keays Reid, Crocket, James, 1970). Анализы были выполнены нейтронноактивационным методом из навесок 25—100 мг.

Платиносодержащая медно-никелевая минерализация Стрэткона приурочена к инъекциям так называемого ксенолитового и мафического норита, внедрившихся в подошвенную часть интрузива (главная рудная зона — лежачая и висячая залежи) и в подстилающие его гнейсы (глубокая рудная зона), на большом удалении от подошвы рудоносного массива (900 м). Анализы мономинеральных проб показывают, что наиболее высокими количествами палладия и золота характеризуется халькопирит (от 0,2 до 2,1 г/т) и, вероятно, миллерит (11 г/т), герсдорфит (14 г/т) и пентландит (3 г/т). В пирротине содержания палладия и золота ниже на порядок (от 0,002 до 0,38 г/т). В то же время в пирротине по сравнению с халькопиритом значительно больше иридия, рутения и осмия. В магнетите содержание палладия в 100 раз ниже, чем в сульфидах, а количество иридия уменьшается всего в 5 раз. Сравнение анализов сосуществующих халькопирита и пирротина также показывает, что

палладий накапливается в халькопирите, иридий и осмий — в пирротине, а рутений не оказывает явного предпочтения какому-либо минералу.

Изучение корреляционных связей различных пар благородных металлов в минералах (табл. 65) показывает, что существенной положительной зависимостью связаны осмий и рутений и осмий и иридий, и в какой-то мере иридий и рутений. Слабая отрицательная зависимость установлена для иридия и осмия с палладием. Таким образом, по характеру распределения четко выделяются иридий, осмий и рутений, которые составляют единую группу, а с другой стороны, — палладий. Близкие геохимические черты у иридия, осмия и рутения проявляются и при рассмотрении особенностей распределения платиновых металлов в одних и тех же минералах, образовавшихся в различных геологических условиях. Все они накапливаются в сульфидах, среднее содержание (г/т) которых в висячем боку (Ru 0,06; Os 0,02; Ir 0,046) на порядок выше, чем в лежащем (Ru — 0,007; Os — 0,003; Ir — 0,004). Максимальная их концентрация характерна для сульфидов из брекчии висячего бока. Палладий и золото, наоборот, преимущественно накапливаются в сульфидах лежащего бока, в первую очередь в брекчиевых рудах. Самые высокие содержания палладия установлены в миллерит-борнит-халькопиритовых рудах, тогда как иридий в них практически отсутствует. Интересно, что образцы пирротина и халькопирита из поздних прожилков оказались обогащенными рутением, осмием и иридием, по сравнению с минералами из других типов руд (в 3 и 30 раз соответственно).

Таблица 65

Коэффициенты парной корреляции платиновых металлов и золота  
(Keays Reid e. a., 1970)

Элементы	Pd	Ir	Au	Os	Ru
Pd	1				
Ir	-0,27	1			
Au	0,05	-0,03	1		
Os	-0,26	0,76	0,003	1	1
Ru	-0,04	0,40	0,03	0,80	

Данные по месторождению Фруд и Фелконбридж (Keays Reid e. a., 1970) показывают близкие зависимости — палладием и золотом также обогащены поздние массивные руды, а иридием, наоборот, сульфидная вкрапленность. По мнению этих исследователей, содержания палладия здесь, вероятно, такие же, как в месторождении Стрэткона, и более ранние анализы (Hawley, Lewis, Wark, 1951) на порядок завышены. Вместе с тем

Рейд и др. для месторождений Фелконбридж и Фруд приводят два анализа, содержания палладия в которых на порядок выше, чем в рудах Стрэткона. По-видимому, дело не в систематическом расхождении методов анализов, как они считают, а в неодинаковых содержаниях палладия в различных месторождениях. Хоули (Hawley, 1965) специально подчеркивал, что месторождения южной ветви интрузива Садбери (Фруд, Фелконбридж и др.) значительно обогащены платиновыми металлами, борнитом, галенитом и олово-, теллур-, висмутосодержащими минералами по сравнению с северной ветвью (Стрэткона и др.), где наиболее широко развиты кубанит и арсениды.

Минералогия платиновых металлов месторождений группы Садбери изучена довольно слабо. В 1940 г. Майченер в богатых мышьяково-свинцово-медных рудах месторождения Фруд впервые обнаружил природный сплав палладия с висмутом — фрудит  $PdBi_2$  или  $z$  (?). Хоули и Берри (Hawley, Berry, 1958) установили, что в рудах этого месторождения присутствует майченерит  $PdBi_2$  и другие не изученные палладий-висмутосодержащие фазы; отмечались также стибнопалладинит и сперрилит (Hawley, 1965). Последние данные по минералогии платиновых металлов в медно-никелевых рудах месторождений Стрэткона, Фелконбридж и Вернер Лейк получены Раклиджем (Rucklidge, 1969) с применением микрозондового анализа. В халькопиритовой массивной руде с миллеритом, в ассоциации с мелонитом  $NiTe_2$  установлен минерал  $(Ni, Pd)(Te, Bi)_2$ , который является промежуточным членом между мелонитом и меренскитом. Большой интерес представляет находка иридиевых и родиевых минералов — ирарсита и холингвортита.

Хоули (Hawley, 1965) отмечал, что платиновыми минералами, борнитом, кубанитом, арсенидами никеля, висмутидами свинца, самородным золотом и серебром, а также кварцем и карбонатами обогащены руды самой нижней зоны, залегающие вне интрузии во вмещающих породах. Платиновые минералы отложились совместно с галенитом, паркеритом, тетрадимитом, гесситом, висмутином (?), шапбахитом (?), борнитом, сфалеритом, станнином, самородными золотом и серебром в самые поздние моменты рудообразования из гидротермальных растворов (Hawley, 1965). По мнению этого исследователя, платиновые металлы выделились несколько раньше, чем висмутиты, теллуриды минералы и особенно золото и серебро. В изученных автором нескольких шлифах из образцов, содержащих низкие количества платины и палладия (см. табл. 63), самостоятельных минералов платиновых металлов не установлено.

### *Бушвельдский интрузивный комплекс, ЮАР*

Мульдообразный дифференцированный Бушвельдский рудосносный лополит приурочен к южной оконечности Африканского

кристаллического щита (Дю Тойт, 1957; Kingston, 1966; Годлевский, 1968). Размеры интрузива огромны, длина превышает 400 км, ширина — многие десятки километров, мощность более 10 км. Гипабиссальный массив сложен габбро-норитами, дунитами и пироксенитами, прорванными гранитами. Сложность дифференциации массива и его колоссальные размеры определили наличие в нем самых различных типов месторождений хрома, титана, никеля, платины и других металлов (Вагнер, 1932; Kingston, 1966; Mertie, 1969). По данным Мерти (Mertie, 1969), выделяются следующие типы месторождений платины.

А. Магматические сегрегационные: 1) платиновые металлы с медно-никелевыми сульфидами в норитах и пироксенитах (Рустенбург); 2) платина самородная с хромитами (Линденбург); 3) платина самородная в дунитах (Дрейкопф, Мойхоек, Онвервахт).

В. Пневматолитовые, гидротермальные и метаморфические руды в осадочных породах, вмещающих основные и ультраосновные породы.

Платиносодержащая медно-никелевая минерализация, о которой здесь пойдет речь, приурочена к рифу Меренского, на долю которого приходится основные мировые (без СССР) запасы платиновых металлов (возможно, 5—6 тыс. т). На долю платины (по данным фабрики в Рустенбурге с 1929 по 1956 г.) в продуктах приходится от 59 до 82%, палладия от 12 до 29%, иридия от 0,01 до 0,5%, рутения от 0,08 до 4,3%, родия от следов до 3,3% (Mertie, 1969). Это выдержанный горизонт полевошпатовых пироксенитов, приуроченный к нижней части интрузивного норита и окаймляющий норитовые породы на протяжении более 180 км. В нижней части толщи расположен хромитовый прослой, лежащий на пятнистом анортозитовом норите. Выше залегают крупнозернистые пегматоидные полевошпатовые пироксениты с вкрапленностью или скоплениями сульфидов (2—3%), перекрывающиеся верхним слоем хромитов (слой Риф). Выше лежит слой Меренского, который представлен менее крупнозернистыми полевошпатовыми пироксенитами, постепенно переходящими в безрудные пятнистые анортозиты всякого бока. Мощность Рифа Меренского меняется от 30—60 см (Рустенбург) до 4,5—5,5 м (Юнион).

Платина в основном приурочена к слою Риф. Однако наиболее высокие и выдержанные ее концентрации характерны для верхнего и нижнего его контакта и пространственно тяготеют к хромитовым пропласткам. Содержание платиновых металлов в руде выдержанно. Оно составляет по данным Вагнера (Wagner, 1929) около 10 г/т, а по данным Мерти (Mertie, 1969) 30—60 г/т. Наиболее широким распространением в рудах пользуются платина, затем палладий, далее рутений, родий, иридий и осмий. По данным Мерти (Mertie, 1969), в сульфидных рудах среднее отношение Pd/Pt составляет 0,3. До 3% всех платиновых

металлов приходится на иридий и осмий и 4% на родий. Платиновые металлы содержатся в руде в виде самородной платины, ферроплатины и различных сложных соединений, находящихся в тесной связи с халькопиритом, пентландитом, пирротинном и нередко с графитом. Интересно, что на руднике Рустенбург преобладают платиновые и палладиевые соединения, а на руднике Юнион — ферроплатина (табл. 66).

Таблица 66

Минералы платиновых металлов Рифа Меренского  
(Kingston, 1966; Cabri, 1972)

Месторождения	Минералы		
	обычные	второстепенные	редкие и очень редкие
Рустенбург	Куперит	Поликсен, ферроплатина, сперрилит, бреггит	Палладиевое золото, лаурит, котульскит, меренскит, мончеит, арсено-палладинит (Pd <sub>3</sub> As, (Pd, Hg) <sub>x</sub> (Te, Bi) <sub>y</sub>
Юнион	Поликсен, ферроплатина	Куперит, бреггит, палладиевый электрум, сперрилит, стибиопалладинит, арсенопалладинит (Pd <sub>3</sub> As), (Pd, Hg) <sub>x</sub> (Te, Bi) <sub>y</sub>	Палладиевое золото, мончеит, котульскит, меренскит

Кроме установленных минералов, Кингстон (Kingston, 1966) предполагает наличие в рудах еще не обнаруженных иридиевых, осмиевых и рутениевых фаз. Этим же исследователем установлено место платиновых металлов в процессе образования медно-никелевых руд, которые, по его мнению, являются магматическими. Сульфиды кристаллизовались из отфракционированного расплава позднее пироксенов и полевых шпатов, с образованием по последним роговой обманки, биотита и графита. Наиболее ранний платиновый минерал — ферроплатина, которая обычно заключена в пирротине в виде мелких графических прорастаний эвтектического типа или в виде эвгедральных зерен. Куперит и бреггит также тесно ассоциируются с магматическими сульфидами и особенно пентландитом, но являются более поздними по сравнению с ферроплатиной. Последними кристаллизовались палладиевые висмута-теллуриды, арсениды и антимониды. Они находятся в тесном парагенезисе с халькопиритом, образуя в нем отдельные включения, просечки или группы зерен; нередко приурочены к контакту халькопирита с силикатами или образуют тончайшие прожилки вдоль отдельности измененных силикатов.

Кроме пластовых платиносодержащих руд, с Бушвельдским интрузивом связаны трубообразные тела, секущие по отношению к напластованию Рифа Меренского (Wagner, 1929). Они содержат вкрапленность и скопления сульфидов (Ni 2—7%, Cu следы — 2%) и платиновые металлы.

\*  
\* \* \*

Заканчивая рассмотрение платиноносности сульфидных месторождений, связанных с расслоенными рудоносными ультраосновными — основными породами, необходимо отметить, что платиновые металлы обнаруживаются в некоторых специфических медных и никелевых рудах, связанных со сходными магматическими породами.

Так, в СССР К. М. Кромская установила повышенные содержания платиновых металлов в никель-кобальт-медном месторождении Тасказган (Узбекистан), связанном с интенсивно графитизированными габброидными породами. Месторождение приурочено к Бельтаускому массиву, который имеет зональное строение. Периферические части и глубокие горизонты сложены ультрабазитами-лерцолитами, троктолитами. В центральной части титанавгитовое габбро, нориты и габбронориты образуют полосы. Сульфидная минерализация тесно ассоциируется с графитовой и представлена пентландитом, халькопиритом, пирротинном, а также различными арсенидами и сульфоарсенидами никеля и кобальта. Собственных минералов платиновых металлов не обнаружено. В пирротине содержание Pt 0,1—0,5 г/т, а Pd около 0,5 г/т.

Интересны данные Штумпфля (Stumpfl, Clark, 1965) по распространению платиновых металлов в сульфидной минерализации, связанной с основными породами одного из районов Африки. Самородная платина широко распространена в троктолитовых габбро Сьерра-Леоне (Африка). Она обнаружена совместно с магнетитом, борнитом, халькопиритом, миллеритом, халькозинном, самородным золотом и тесно ассоциируется с сульфидами, которые замещают магнетит и образовались из гидротермальных растворов. Платина локализована в халькопирите и борните в виде мелких зерен (0,03 мм). В сульфидах, кроме того, установлено до 500 г/т палладия и небольшие количества рутения и родия.

## 2. ПЛАТИНОНОСНОСТЬ ХРОМИТСОДЕРЖАЩИХ И ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

### Урал

Изучению платиноносности, связанной с проявлением ультраосновных пород, несущих хромитовую минерализацию, посвящено большое количество специальных работ. Среди ранних

работ наибольший интерес представляют крупные монографии Н. К. Высоцкого «Платина и районы ее добычи» (1923—1933 гг.) и А. Н. Заварицкого «Коренные месторождения платины на Урале» (1928 г.). Они содержат огромный фактический материал, который не потерял своего значения до настоящего времени. Из более поздних специальных работ наибольшей детальностью отличаются исследования А. Г. Бетехтина (1935, 1954, 1964), А. А. Иванова (1944), И. С. Рожкова (1954 г.), И. С. Рожкова, В. М. Кицула, Л. В. Разина (1962), С. А. Кашина (1956). Благодаря этим исследованиям, которыми охвачены главным образом россыпные месторождения платины, было установлено, что платиновые минералы настолько тесно связаны с хромшпинелидами, что, практически говоря, о месторождениях платины, имеют в виду хромитовые скопления (Бетехтин, 1935, 1964). Наряду с этим было подмечено, что платиновая минерализация из хромитовых месторождений и из относительно бедных хромшпинелидами ультраосновных пород отличается (Высоцкий, 1923—1933 гг.; Звягинцев, 1936; Иванов, 1944; Рожков и др., 1962).

Исследования последних лет дали новый материал по геохимии и минералогии платиновых металлов в хромитовых и титаномагнетитовых рудах различных районов СССР и зарубежных стран (Разин, Хоменко, 1969; Разин, 1970; Фоминых, Хвостова, 1970; Юшко-Захарова и др. — К геохимии элементов. . ., 1967; Геохимия, минералогия. . ., 1970; Grimaldi e. a., 1969; Mertie, 1969; Stumpfl, Glark, 1965; Levy, Picot, 1961):

#### *Платино-хромитовые концентрации в дунитах и перидотитах*

Платиносодержащие хромитоносные ультраосновные породы весьма широко распространены на Урале, где связываются с двумя формациями пород восточного склона: 1) гипербазитовой и 2) габбро-пироксенит-дунитовой. Существовало мнение, что повышенная платиноносность характерна только для хромитосодержащих ультрабазитов второй, так называемой платиноносной формации, для которой собственные крупные месторождения хромитовых руд не характерны и известны лишь прояв-

Таблица 67

Содержание платины и палладия в безрудных пробах пород некоторых массивов габбро-пироксенит-дунитовой формации Урала, г/т

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

ления хромитовой минерализации. Вместе с тем, Г. А. Соколов (1948) показал, что по составу и характеру скоплений хромиты и той и другой формаций мало отличаются друг от друга. В последнее время аналогичные заключения делаются и в отношении их платиноносности (Проблемы генезиса..., 1968; Фоминых, Хвостова, 1970). Автором систематического изучения коренной платиноносности хромитоносных пород и руд не производилось. Были проделаны лишь отдельные определения платины, палладия и родия в безрудных и хромитсодержащих образцах из Нижне-Тагильского и некоторых других массивов (табл. 67, 68) и проведено минералогическое изучение платиновых минералов из россыпей и протолочек коренных пород.

Таблица 68

Содержание платиновых металлов в хромитсодержащих дунитах габбро-пироксенит-дунитовой формации Урала, у. е.

Порода	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
Дунит с крупными включениями хромшпиннели	5,7	0,3	Следы	—	—	—
То же	2,3	0,1	Не обн.	—	—	—
Дунит со шпиром хромшпиннели*	39,0	4,6	0,046	0,32	0,45	0,87
То же	0,6	0,3	0,06	0,06	0,02	0,01

\* Данные В. Г. Фоминых и В. П. Хвостовой (1970).

Наличие платины в дунитах крупных массивов габбро-пироксенит-дунитовой формации Урала известно с прошлого столетия. Полоса пород этой формации протягивается более чем на 600 км вдоль восточного склона Урала и приурочена к зоне сочленения Тагильского синклинория и Центрально-Уральского антиклинория.

Содержание платиновых металлов в отдельных платиноносных массивах габбро-пироксенит-дунитовых пород Урала без учета рудных образцов (см. табл. 67) довольно постоянно, особенно палладия. Однако вблизи хромитовых скоплений содержание платины значительно увеличивается.

Платиноносные интрузии габбро-пироксенит-дунитовой формации обычно имеют зонально-концентрическое строение и небольшие размеры. Развитые в центральной части массивов дуниты сменяются перидотитами, а последние пироксенитами. Ультраосновные породы переходят в габбро-амфиболиты, а они в габбро-диориты и диориты. Платиноносные дуниты сложены магнезиальным оливином и, как правило, серпентинизированы, причем степень серпентинизации не влияет на величину концент-

рации платиновых металлов (Фоминых, 1970). Подмечено, что повышенной платиноносностью характеризуются крупнозернистые дуниты с богатой вкрапленностью хромшпинелидов. Последние встречаются в виде акцессорных минеральных скоплений. По данным Л. В. Разина и Г. А. Хоменко (1969), содержание суммы платиновых металлов в различных генерациях хромшпинелидов составляет от 2,3 до 6,6 г/т.

Из минералов платиновых металлов среди уральских коренных проявлений в дунитах чаще всего отмечается поликсен. В работах А. Г. Бетехтина (1935, 1964), обобщившего весь имевшийся в то время материал по минералогии платиновых металлов, кроме поликсена, упоминаются иридиястая платина, довольно широко распространенная, а также платинистый иридий, купроплатина, никелистая платина, невьянскит, сысертскит, осмирид, ауросмирид и лаурит (?). Эти данные получены в результате исследований, проводившихся без локального изучения состава индивидуализированных микровключений платиновых минералов, в связи с чем данные по химизму и свойствам перечисленных минеральных видов не всегда могут быть приняты с уверенностью.

Автором произведено изучение состава и свойств большого числа зерен минералов платиновых металлов. Основная их часть была отобрана из платиноносных россыпей Нижне-Тагильского и других массивов. Микросондовое изучение микровключений платиновых металлов нескольких музейных образцов уральских россыпных месторождений было проведено также Леви и Пико (Levy, Picot, 1961). Автором изучен химический состав и свойства большого числа образцов поликсов (см. табл. 6, 7) и осмиево-иридиевых фаз (см. табл. 8, 9), среди которых установлено несколько разновидностей от чисто осмиевого до существенно иридиевого состава (осмий самородный, сысертскит, невьянскит, иридий самородный).

### *Хромитовые месторождения в серпентинитах*

Обогащенность платиной многочисленных собственно хромитовых месторождений Урала отмечается редко (Фоминых, Хвостова, 1970).

Автором проанализировано несколько образцов хромитов (табл. 69) из месторождений Казахской ССР, предоставленных нам Е. П. Степановым. Одно хромитовое месторождение приурочено к юго-восточной части Кемпирсайского массива. Данный массив, как и другие с промышленными хромитовыми месторождениями, принадлежит ко второй формации ультраосновных пород Урала, которая получила название гипербазитовой. Серпентинитовые массивы этой формации широко распространены на восточном склоне Уральской провинции.

Содержание платиновых металлов в образцах хромитов из месторождений Казахской ССР, у. е.

Номер образца	Глубина, м	Порода	Pt	Pd	Rh
1	461	Хромит густовкрапленный средне- и крупнозернистый	0,1	0,1	Не обн.
2	480	Хромит густовкрапленный крупнозернистый	0,05	0,1	То же
3	500	То же	Следы	0,1	0,04
4	514	„	„	0,2	—
5	520	Хромит сплошной	0,1	0,4	—
6	530	То же	0,05	0,5	—
7	537	„	0,1	0,2	—

Несколько анализов образцов хромитов (по материалам Н. А. Солодова из других хромитовых месторождений) показали близкие содержания платины и палладия (табл. 70).

Таким образом, в проанализированных образцах содержание платины оказалось низким, причем высокое отношение Pd/Pt скорее свидетельствует об отсутствии в них платиновых минералов. Отметим, что один анализ образца хромита из массива Южная Крака (Фоминых, Хвостова, 1970) дал высокие содержания платины и палладия.

Таблица 70

Содержание платиновых металлов в образцах хромитов, у. е.

Район	Номер образца	Pt	Pd
Казахская ССР	1	0,21	0,19
	2	0,18	0,4
	3	0,22	0,30
	4	0,24	0,19
	5	0,08	0,29
	6	0,33	0,4
КМА	7	0,37	0,4
	8	0,35	0,5
	9	0,19	0,02
		0,1	0,05
	0,56	0,05	
	0,15	0,03	

Повышенная платиноносность пироксенитов из массивов габбро-пироксенит-дуניתовой формации Урала отмечалась еще П. К. Высоцким. Она обосновывалась наличием сопровождающих их россыпей. Однако число россыпей, связанных с обнажениями пироксенитов, значительно меньше, чем приуроченных к дунитам, а концентрация платины в них значительно ниже. Только в связи с оливиновыми пироксенитами северо-восточной части Гусевогорского пироксенитового тела были известны россыпи (Решитько, 1967).

Распределение платиновых металлов в породах и титаномагнетитовых рудах Гусевогорского массива было изучено И. К. Латыш (1959), Л. В. Разиным (1964), В. А. Решитько (1967), Л. Ф. Борисенко и др. (1969), Ю. А. Волченко, Н. Г. Вилесовым (1971), В. Г. Фоминых, В. П. Хвостовой (1971). Установлено, что в рудных пироксенитах с титаномагнетитом концентрация платины ниже, чем в безрудных, а палладия, наоборот, выше. Снижение содержания платины и увеличение палладия от безрудных пироксенитов ранних стадий<sup>1</sup> к титаномагнетитовым рудам увязывается с изменением степени железистости минералов, со сменой низкожелезистых оливина и пироксена (10—12 мол. %), а также акцессорного титаномагнетита (<5%) на оливин и пироксен высокой железистости (20—25 мол. %) и с большим количеством титаномагнетита (Волченко, Вилесов, 1971).

Детальное исследование гусевогорских пород и руд, проведенное В. Г. Фоминых и В. П. Хвостовой (1971), позволяет судить о содержании не только платины и палладия, но и остальных платиновых металлов и, что особенно важно, о распределении их по минералам (табл. 71).

Произведенный по этим данным подсчет баланса распределения платиновых металлов в гусевогорских титаномагнетитовых рудах показал, что количество платины и палладия, приходящихся на рассеянную форму в главных пороодо- и рудообразующих минералах, составляет весьма незначительную часть (7—12, реже 30%) от общего их количества в рудах, а основная часть представлена собственными минералами. Для иридия, рутения и, возможно, осмия на долю рассеянной формы приходится 50—60%, тогда как практически весь родий (95—100%) представлен изоморфной примесью в главных минералах.

---

<sup>1</sup> По данным Д. С. Штейнберга и др. (Проблемы генезиса..., 1968); В. Г. Фоминых и др. (1971), Ю. А. Волченко и др. (1971), эти пироксениты образовались за счет переработки дунитов, под воздействием производных базальтоидного магматизма, дифференциатами которого являются пироксениты с титаномагнетитовым оруденением.

Содержание платиновых металлов в минералах Гусевогорского месторождения,  $1 \cdot 10^{-3}$ , г/т

Минерал	Кол-во проб	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru + Os
Титаномагнетит	3	6—9	6	20—50	0,2—0,8	3,7
Клинопироксен	3	1—4	2—8	1—6	0,4	0,2
Амфибол	2	3—60	7	1	0,8	0,1
Оливин	1	30	4	8	3	0,1
Плагиоклаз	1	4	8		0,1	

Минералогия платиновых металлов в рудах Гусевогорского месторождения была детально изучена Ю. А. Волченко (1970) и Л. В. Разиным и К. В. Юркиной (1971). Автором изучались микровключения платиновых минералов из концентрата, полученного при отсадке хвостов переработки руд Главной залежи месторождения и из рудных протолочек, переданных нам В. Г. Фоминых (Фоминых, Юшко-Захарова, 1973).

Среди платиновых минералов наиболее широко распространен поликсен, который отличается от поликсена из дунитов только тем, что лишен меди и содержит примесь палладия (0,5—2%)<sup>1</sup> — см. табл. 6, 7. Примесь палладия (1—1,1%) устанавливается также и в ферроплатине, изученной Б. А. Волченко. Среди осмиево-иридиевых фаз автором установлены осмий самородный, сысертскит, невьянскит и платинистый невьянскит (см. табл. 8, 9). Кроме того, высокие содержания осмия (20,1—39,0%) установлены в минерале, сходном с лауритом (Ru, Os)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, который был отмечен автором и изучен Ю. А. Волченко.

По содержанию серы и суммы осмия и рутения он тождествен лауриту из сходных образований Калимантана (Борнео), изученному Штумпфлем (Stumpfl, Glark, 1965), и может быть назван осмиевым лауритом.

Кроме отмеченных минеральных фаз, в гусевогорских рудах Л. В. Разиным и К. В. Юркиной (1971) установлен и изучен куперит (Pt, Pd)<sub>8</sub>S<sub>7</sub> (80% Pt, 5,9% Pd; 0,5% Rh; 13,5% S) и мельчайшие включения платинистого иридия в поликсене, состав которых определить не удалось.

Характерной особенностью платиновой минерализации рассматриваемого типа является ассоциация ее с самородным золотом и электрумом (Волченко, 1970). Содержание компонентов в золоте изменяется от 90 до 75,8% Au и 9,2—18,4% Ag. В раз-

<sup>1</sup> По данным И. К. Латыша (1959), образцы россыпной платины из Гусевогорского района характеризуются повышенными содержаниями палладия.

новидности 82—85% Au и 13% Ag установлена незначительная примесь палладия (0,2—0,4%). В электруме (64% Au и 33% Ag) палладия не обнаружено.

Сопоставление данных анализов платиновых металлов в породообразующих минералах и изучение их собственных минералов приводит к выводу, что большая часть палладия, вероятнее всего, как и родия, входит в силикаты и рудообразующие феррошпинелиды (Волченко, 1970). Можно также присоединиться к мнению этого исследователя, что сходство списочного минерального состава платиновой минерализации дунитового и пироксенитового типов и тождественность химического состава отдельных платиновых минералов скорее говорит о неправомерности противопоставления этих типов.

Изучение распределения платиновой минерализации по различным минеральным ассоциациям Качканарского массива показало, что она меняется во времени (Фоминых, Юшко-Захарова, 1973). Во время формирования титаномагнетитовых руд в пироксенитах в отдельных их участках накапливается поликсен, содержащий повышенные количества железа и низкие остальных платиновых металлов ( $\Sigma Rh+Os+Pd+Ir$  от 0 до 3,1%). При последующих процессах, приводящих к образованию амфиболитизированных пироксенитов и горнблендитов, к уменьшению содержания титана в магнетите и к появлению апатита и сульфидов, состав поликшенов меняется. Содержание железа в них снижается, а других платиновых металлов увеличивается более чем в два раза.

## Другие рудные провинции СССР

Хромитсодержащие ультраосновные породы, обогащенные платиновыми металлами, более или менее сходные с уральскими, известны в некоторых других складчатых областях нашей страны: в Саянах (Кузнецов, 1964); на Южном Тянь-Шане (Хамрабаев, 1962); в Армении (Магакьян, 1961 г.) и, по-видимому, на платформах — в Якутии.

Детальнее других изучено проявление платины, связанное с ультраосновными породами Инаглинского массива Якутии (Рожков и др., 1962; Разин, Хвостова и др., 1965; Разин, 1970). Сходный с уральскими по характеру и составу платиновой минерализации Инаглинский массив ультраосновных (щелочных) пород приурочен к месту пересечения крупных глубинных разломов архейского фундамента Алданского щита. Инаглинский массив сходен с уральскими по составу оливина (магнезиального), структуре пород и степени их серпентинизации (Рожков и др., 1962).

По данным Л. В. Разина, содержание платиновых металлов в дунитах всего массива повышенное. На фоне этой

общей платиноносности спорадически встречаются участки, которые характеризуются повышенным содержанием металлов платиновой группы. Степень накопления платиновых металлов не очень велика. Аподунитовые породы обеднены платиной и палладием, а первоисточником этих элементов служит платиноносность первичных дунитов. Как указывает Л. В. Разин (Разин, Хвостова и др., 1965), платиноносность Инаглинского массива по генетической связи с существенно магнезиальными хромшпинелидами, а также по парагенезисам минералов платиновых металлов и другим признакам родственна концентрациям платины уральского типа.

Результаты подсчета коэффициентов корреляции содержаний платиноидов (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru) между собой и с сидерофильными элементами (Ni, Co) в слабо измененных хромитоносных дунитах Инаглинского массива, выполненные автором по материалам Л. В. Разина (1966), показали наличие прямой функциональной зависимости для пар Pt—Pd; Ir—Rh и Pd—Os, тогда как для пар Pd—Co; Rh—Co и Rh—Ru установлена обратная зависимость.

Минералогия платиновых металлов Инаглинского массива детально изучалась Л. В. Разиным (1966, 1968; Разин, Хвостова и др., 1965), но без применения локального микрозондового изучения состава минеральных фаз. Главный минерал платиноносных пород — поликсен, второстепенные и редкие — платинистый иридий, рутениевый невьянскит, самородный иридий, иридная платина, ферроплатина, самородный палладий, сысертскит, куперит, сперрилит, лаурит.

Изучение состава четырех образцов Инаглинского поликсена<sup>1</sup>, произведенное Л. В. Разиным (1970), показало, что содержание платины в нем меняется от 79,4 до 85,7%, а железа от 8,3 до 10,5%. Примесь остальных платиновых металлов характеризовалась следующими пределами (%): Ir 1—2,8; Rh 0,4—1,3; Pd 0,3; Cu 0,4—0,9; Ni 0,1—0,2.

Платиновые минералы, по данным Л. В. Разина, распространены в Инаглинском массиве весьма неравномерно. Наибольшие содержания платиноидов приурочены к прожилково-шиловым густовкрапленным сегрегациям хромшпинелидов. Причем хромшпинелиды являются не только минералами-спутниками платины, но и содержат значительное количество ее изоморфной примеси. В аподунитовых породах платиновые минералы распространены также неравномерно, причем их содержание значительно ниже, чем в дунитах, а состав платиновых минералов остается таким же.

---

<sup>1</sup> Сходный с инаглинским поликсен Кондерского массива (Алдан) имел следующий состав (%): 86,3Pt; 10,5Fe; 2,1Ir; 0,6Rh; 0,4Pd; 0,4Cu; 0,1Ni (Разин, 1970).

## Зарубежные месторождения в хромитсодержащих ультраосновных породах

Из месторождений других стран, близких по типу к уральским, отметим слабо изученные платиновые месторождения Эфиопии. По данным Е. В. Молли (Molly, 1959), они расположены в районе Юбдо (Западная Эфиопия) и известны с 1924 г. как золоторудные. Платиносодержащие дуниты здесь аналогичны уральским и отличаются от месторождений Южной Африки (Бушвельдский комплекс) низким содержанием железа. При отсутствии дунитов платина (как и на Урале) концентрируется в пироксенитах. Наибольшие концентрации платины в районе Юбдо приурочены к латеритовому элювию бирбиритов (латеритовые образования на поверхности дунитов), в которых наряду с платиной отмечается и золото. Мерти (Mertie, 1969) отмечает, что в районе Юбдо месторождение Бир-Бир характеризуется рудами, в которых платины около 95%; родия следы—0,9%; палладия 0,3—0,6%, а остальное—иридий, осмий и рутений.

В Северной Африке крупные месторождения платины находятся в районе Ахаггар (Алжир). Платина здесь заключена в серпентинитах и ассоциируется с хромшпинелидами. Содержание платины высокое— в рудах массива Тибеджид до 21 г/т (Brunet, 1958; Meindre, 1959). Повышенные концентрации платины известны в Сьерра-Леоне в ассоциации с ильменитовыми и титаномагнетитовыми рудами. Как и в районе Бир-Бир (Эфиопия), здесь основное значение в рудах имеет платина—около 93%; родия 1,3%; палладия 1,7%; остальное—иридий и осмий; рутений отсутствует (Mertie, 1969).

Значительные концентрации платины известны и в ряде участков Южной Родезии. Все они приурочены к Великой дайке. Платина присутствует в них в виде очень мелких кристалликов сперилита и куперита. Содержание платины в рудах 5 г/т (Вагнер, 1932).

По характеру платиноносности довольно близки к уральским некоторые месторождения Бушвельдского комплекса, связанные с гортонолитовыми и оливиновыми дунитами. Промышленные концентрации платины располагались в них в виде труб, приуроченных к крупнозернистым пегматитоподобным дунитам. Содержание платины колеблется от не обн. до 2050 г/т. Богатое платиновое оруденение (10 г/т и более) тяготеет к ксенолитам, обогащенным хромитом. Месторождения этого района (как и алданские) по характеру минерализации занимают промежуточное положение между уральскими и медно-никелевыми. На это впервые указали П. А. Вагнер (1932) и В. А. Обручев (1935) для месторождения Дрейкопф.

**Месторождение Дрейкопф.** Платиноносные руды месторождения представляют собой отдельные скопления, жилы и шпирь

оливинового дунита в нормальном форстеритовом дуните. Содержание платины в рудных участках составляет 2,5—92 г/т. Как показали исследования Штумпфля (Stumpfl, 1961; Stumpfl, Clark, 1965), произведенные с помощью рентгеновского микроанализатора, минеральный состав платиновых руд этого месторождения очень сложен. Наряду с самородной платиной и сперрилитом, которые в них наиболее широко распространены, а также второстепенными геверситом, брэггитом, куперитом, лауритом, стибнопалладинитом, осмистым иридием и иридиевым осмием, установлены различные арсениды, антимониды, интерметаллические соединения следующих составов: Pt(Sb, Bi); PtSb<sub>2</sub>; (Pt, Ir)As<sub>2</sub>; PdSb; Pt(Ir, Os)As<sub>4</sub>; Pd<sub>8</sub>CuSb<sub>3</sub>; Pd<sub>2</sub>CuSb, а также (Pt<sub>1,47</sub>Ir<sub>1,12</sub>Rh<sub>1,37</sub>Pd<sub>0,23</sub>)<sub>4,19</sub>As<sub>5,93</sub>S<sub>4,02</sub> — холингвортит. Состав самородной платины из Дрейкопфа действительно оказался весьма сходным с уральскими и, по данным 6 анализов на электронном зонде, изменяется в интервалах (%): Pt — от 85,5 до 86,8; Fe — от 10,1 до 10,5; Cu — от 0,6 до 0,8; Ni — от 1,0 до 1,2; Rh — от 0,2 до 0,5; Os — от 0,3 до 0,7. Содержание железа, по данным Штумпфля, в различных зернах платины остается весьма постоянным.

**Месторождение Онвервахт.** Месторождение сходно с Дрейкопфом, оно также приурочено к трубообразному телу дунитов, залегающему в нижней части норитового горизонта Бушвельдского комплекса. Наиболее богатая платиновая минерализация приурочена здесь к участкам гортонолитовых дунитов с обломками хромита. Она представлена самородной платиной, лауритом, куперитом, брэггитом, стибнопалладинитом, ирарситом (Ir, Ru, Rh, Pt)AsS, рутениевым холингвортитом (Rh, Ru, Pt)AsS и другими, еще не определенными минералами (Вагнер, 1932; Генкин и др. — Ирарсит..., 1966; Sabri, 1972). Кроме хромита, в ассоциации с платиновыми минералами отмечаются халькопирит и халькозин. Произведенное А. Д. Генкиным изучение штуфов руд показало, что платиновые минералы образовались позднее хромита. Состав платины из Онвервахта, изученный с помощью рентгеновского микроанализатора, оказался близким к уральской платине, а также к платине из месторождений Дрейкопф. По данным шести анализов, он изменяется в пределах (%): Pt — от 88,4 до 91,1; Fe — от 5,2 до 7,7; Cu — от 0,6 до 1,5; Rh — от 0,9 до 1,4; Ir — от 0,3 до 1,0; Os — от 0,7 до 1,1.

\*  
\* \*

Интересные данные получены Штумпфлем и Кларком (Stumpfl, Clark, 1965) по платиноносности золото-платиновых россыпных месторождений Риам Каньон Ривер, Калимантан, (Борнео). В районе проявления этих месторождений широко распространены габбро-перидотиты, которые слагают протяженные горные цепи Бобарис и Мератус и образовались в период мезо-

зойской складчатости ( $J_3 - Gr_1$ ). Коренные месторождения платины в районе не известны, но россыпная платина несомненно связана с этим комплексом ультраосновных-основных пород. Главные платиновые минералы — самородная платина и минералы осмиево-иридиевого состава, вместе они составляют около 65% шлиха. Помимо них встречаются лаурит и рутениево-осмий-иридиевый сульфид ( $Ru, Os, Ir$ ) $S_2$ , сходный с гусевогорским. Осмий-иридиевые составы представлены несколькими фазами: самородным осмием, содержащим до 5% Ir; осмиридом и невьянским, с содержанием до 75% Ir; иридосмином. На основании этого делается вывод о сходстве платиновой минерализации Калимантана с уральской и южно-африканской (Stumpf, Clark, 1965).

К уральскому типу концентраций платины Н. К. Высоцкий и А. Г. Бетехтин относили также минерализацию в дунитах горы Оливин (Канада). Россыпные месторождения платины с примесью осмия и иридия, образовавшиеся за счет разрушения дунитов, известны в районе Чоко, в Колумбии.

Проявления осмистого иридия, сопровождающиеся платиной и золотом (Elliston, 1953), известны в серпентинизированных массивах ультраосновных пород Тасмании.

Небольшие россыпи, содержащие осмистый иридий и другие металлы платиновой группы, описаны на о-ве Хоккайдо (Япония). Здесь они связаны с обширными массивами ультраосновных пород, протягивающимися вдоль главного водораздельного хребта Хоккайдо.

Имеются также сведения о наличии месторождений платины в ультраосновных породах хр. Наньшань провинции Ганьсу в Северо-Западном Китае.

В Индии эксплуатируемые платиновые месторождения отсутствуют. Однако Кришна (Mugari Krishna, 1960) предполагает ее наличие в хромитах дунитовых массивов Кашмира. Проявления платины встречены и в ряде золотоносных россыпей районов Чайбес (Бихар), Колар (Майсур).

В работе Мерти (Mertie, 1969) приводятся и многие другие примеры проявления платинового и осмиево-иридиевого оруденения в связи с комплексами ультраосновных пород в США, Австралии и др., но в минералого-геохимическом плане они не прибавляют чего-либо нового к сказанному. Можно лишь отметить, что Гримальди (Grimaldi, Schnepfe, 1969) установил 13,4 г/т палладия, 10 г/т платины и 2,7 г/т родия в мономинеральной фракции хромита из интрузии Стиллуотер (США, Монтана). Эти исследователи предполагают, что весь родий и ~70% платины входят в решетку хромита, а палладий образует собственную минеральную фазу. В хромитовых зонах комплекса Стиллуотер довольно широко распространены сульфиды — пирротин, пентландит, халькопирит, никелин и минералы платиновых металлов.

Локальный анализ платины и невянскита из золото-платиновой минерализации Калифорнии, США, показал, что первая представлена высокожелезистой разностью (%): Fe 15,5; Pt 80,1; Ir 1,7; Au 0,2; Rh 1,9; Ru 0,3; Ni 1,4; Cu 0,2; а осмиево-иридиевые фазы обогащены рутением (%): Os 33,8; Ir 27,9; Ru 29,8; Pt 4; Pd 2,8; Fe 0,2; Rh 1,7 (Kenneth, Snetsinger, 1971). Кроме того для этой рудной провинции описаны ирарсит (Ir, Pt, Pd, Rh, Ni)AsS, эрлихманит OsS<sub>2</sub> и осарсит (Os, Ru, Ni, Ir, Pd, Pt, Rh)AsS (Snetsinger, 1971; Cabri, 1972).

Из других, уже несомненно гидротермальных проявлений платиновых металлов необходимо отметить некоторые своеобразные месторождения Африки. По данным П. А. Вагнера (1932), уникальные месторождения платины были известны в Центральном Трансваале. Они представлены брекчиевидными кварцевыми жилами, заполняющими сбросовые трещины в фельзитах и их туфах, принадлежащих к Бушвельдскому комплексу. Главная жила прослежена на 4 км, мощность ее от 2 до 18 м. Основные минералы жил — гребенчатый кварц и халцедон. Распределение платины в жилах чрезвычайно неравномерное, гнездовое. Установлено две генерации самородной платины (?). Более ранняя обладает неправильной формой выделений, а также образует круглые колломорфной структуры зерна размером до 0,6 мм; обычно ассоциируется со спекуляритом. Платина второй генерации образует очень мелкие зерна, заключенные в гематите. Образцы платины (?), проанализированные химически, содержали от 7 до 45% Pd, форма присутствия которого не установлена. Иридий и другие платиновые металлы присутствуют в виде следов. Содержание золота достигает 3%.

### 3. ПЛАТИНОНОСНОСТЬ ЗОЛОТОРУДНЫХ, МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ, МЕДНЫХ И ДРУГИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Еще И. и В. Ноддак (I. a. W. Noddak, 1930) установили наличие платиновых металлов во многих сульфидах, теллуридах и других минералах, образующихся из горячих водных растворов. В 30-х годах платиноносность колчеданных месторождений была изучена О. Е. Звягинцевым, который установил в них ощутимые количества суммы платиновых металлов. Нельзя сказать, что за прошедшее с тех пор время закономерности распределения платиновых металлов в различных типах сульфидных месторождений были изучены с достаточной полнотой, но некоторые исследования проливают свет на те или другие стороны этой проблемы (Бадалов, Терехович, 1966; Калинин, Митряева и др., 1963; Терехович, 1970; Фарамазян и др., 1970; Калинин, Щерба и др., 1972 и др.).

Автором было изучено распределение платины, палладия и родия в главном концентрате платины и палладия — халькопирите и в ряде сосуществующих с ним сульфидных минералах из некоторых типов рудных месторождений (К геохимии..., 1967; Геохимия..., 1970).

**Золоторудные месторождения.** Наиболее высокие концентрации платины среди месторождений прочих металлов установлены в золоторудных месторождениях. Они также нередко характеризуются присутствием собственных минералов платиновых металлов. Важность золоторудных месторождений в отношении платиновых металлов очевидна, так как значительная доля мировой добычи иридия и осмия приходится на золото-урановые конгломераты Витватерсранда (Иванов, 1944; Mertie, 1969).

В СССР наличие платиновых металлов отмечалось в золотосодержащих россыпях Алтая, Салаира, Кузнецкого Алатау и других местах. Подробная сводка находок платиновых металлов в золотосодержащих россыпях зарубежных стран дана в работе Мерти (Mertie, 1969).

Платина и палладий отмечались в золото-сульфидных месторождениях Березовское на Урале; Майкаинское в Казахстане (Бакенов, 1962), а также в одном из золоторудных месторождений Сандакашского хребта в Средней Азии (Уклонский и др., 1965; Бадалов; Терехович, 1966; Тимофеева, 1968).

Повышенные количества платиновых металлов установлены автором в халькопирите из золотосодержащего сурьмяно-свинцового месторождения Айгедзор (Кавказ). Содержание платины составляло 0,5 у. е., палладия 0,17 у. е., родия 0,03 у. е. Минералов платиновых металлов в шлифах из этих руд не установлено. В свинцово-цинковых рудах, не содержащих золота (Квайса, Тхмори), платиновых металлов не обнаружено.

Такая же картина наблюдалась в Узбекистане. Одно из скарновых золото-медных месторождений оказалось обогащенным платиновыми металлами (Уклонский и др., 1965; Тимофеева, 1968). В этом месторождении обнаружены порпечит и другие платиновые минералы, состав которых уточняется. Характерно также преобладание палладия над платиной (Тимофеева, 1968).

С. Т. Бадалов (К геохимии элементов..., 1969; О распределении платины..., 1970) установил повышенные содержания интересующих нас элементов в золото-медно-молибденовом месторождении. Проанализированные им мономинеральные пробы сульфидов оказались несколько обогащенными платиной (табл. 72). Наиболее высокие содержания платиновых металлов, при значительном преобладании платины над палладием, отвечают золотосодержащему пириту. Содержание платиновых металлов в золоте в этом случае не определялось.

Сходное распределение платиновых металлов установлено И. К. Давлетовым в рудах золоторудного месторождения

Среднее содержание платиновых металлов в сульфидах  
золото-медно-молибденового месторождения, г/т

Минерал	Количество анализов	Pd	Pt	Rh
Пирит	5	0,16	1,2	0,018
Халькопирит	3	0,09	0,10	0,012
Сфалерит	1	0,07	Не обн.	0,007

Терек-Кан (Кассанский р-н). Содержание платины в рудах в несколько раз выше, чем палладия ( $Pt/Pd \approx 7$ ). Несколько повышенные содержания платины приурочены к пиритовым и арсенипиритовым минеральным ассоциациям. Минералов платины в рудах не установлено, но отмечается весьма неравномерное распределение ее в рудах. Х. Н. Баймухамедов и др. (1971) отмечают, что в Средней Азии характерной особенностью золота промагматического происхождения является примесь платины и палладия.

Если для обогащенных сульфидами и медью золотосодержащих руд повышенные содержания платиновых металлов характерны и отмечаются для многих провинций (Казахстан, Урал и др.), то для золото-кварцевых месторождений Средней Азии, по данным С. Т. Бадалова, подобное не наблюдается. В пиритах месторождений Кочбулак, Анджен, Бичанзор, Кызалалма, Бургунда содержание палладия составляло от 0,005 до 0,026 у.е., а платина из 9 проанализированных образцов отмечена только в одном (0,01 у.е.); родий не обнаружен.

Интересные данные по поведению платиновых металлов в зоне окисления некоторых золоторудных месторождений получены Т. С. Тимофеевой (1970). Платина и палладий концентрируются во вторичных сульфатах и арсенатах железа (г/т): ярозите ( $Pt$  0,15;  $Pd$  0,25), гётите ( $Pt$  0,06;  $Pd$  0,05), сульфоарсенате Fe ( $Pt$  не обн.;  $Pd$  3), скородите ( $Pt$  не обн.;  $Pd$  0,75), хальконтите ( $Pt$  2;  $Pd$  3).

Как уже отмечалось, для многих золотоносных россыпей характерна примесь платиновых металлов, чаще всего в ассоциации с золотом присутствуют иридий и осмий (Mertie, 1969; Stumpf, Clark, 1965). Эти металлы отмечались в нашей стране в золотоносных россыпях Кузнецкого Алатау, Салаира, Горной Шории, Алдана и Алтая. В районах появления таких россыпей широко распространены обычно основные изверженные породы (Сыроватский и др., 1969). Формы нахождения платиновых металлов в золотоносных россыпях Кузнецкого Алатау были изучены В. В. Сыроватским, Б. Л. Балтером и А. В. Маняевой (1969). По их данным, основанным на результатах рент-

геновского анализа, минералы представлены сысертскитом, обогащенным осмием, или самородным осмием.

Среди зарубежных золоторудных месторождений минералогические особенности платиновых металлов наиболее полно изучены в золото-платиновых россыпях Калимантана (Борнео). Штумпфль и Кларк (Stumpf, Clark, 1965) в этих месторождениях обнаружили большое число разнообразных платиновых минералов. Платина представлена поликсеном, содержащим (%): 88,4—90,4 Pt; 5,5—7,4 Fe; 0,7—1,0 Ir; 0,7—1,3 Os; 0,5—1,4 Rh. Осмиево-иридиевые минеральные фазы представлены несколькими разновидностями: широко распространенным невьянскитом, обогащенным иридием (%): Ir 75; Os 9,8; Pt 6,5; Fe, Ni и Rh следы и невьянскитом осмиевым (%): Ir 40—60; Os 30; Pt 10—30 (менее распространенным). Реже отмечались сысертскит (%): Os 60; Ir 38; Pt 2 и самородный осмий (%): Os 95—96,5, Ir 3,7—5. В крупнейших золоторудных месторождениях ЮАР в конгломератах Витватерсранда наиболее широко распространен осмистый иридий. Минеральный состав этих месторождений очень сложен — встречаются хромит, ильменит, минералы кобальта и никеля. Содержание платиновых металлов в концентратах, по данным Мерти (Mertie, 1969), в различные годы менялось. В 1929 г. оно колебалось (%): Pt 15,7—4,5; Ir 22—36,5; Os 41,3—24,8; Ru+Rh 10,3—15,4; Pd следы. А в 1940—1950 гг. (%): Pt 19—3,9; Ir 40,5—21,3; Os 44,6—24,1; Ru 8,7—16,8; Rh 0,3—1,0; Pd — следы.

Наличие осмистого иридия отмечалось в золотоносных конгломератах Черного Рифа (Трансвааль), в золоторудных месторождениях Хоккайдо (Япония) и в ряде районов США (Mertie, 1969).

**Кобальт-арсенидные месторождения.** Первые определения платиновых металлов в арсенидах кобальта и никеля принадлежат И. Ноддак (I. Noddak, 1939), в них установлены небольшие количества (0,1—0,5 г/т) платины и палладия. Автором проанализировано несколько образцов халькопирита из известных кобальто-арсенидных месторождений Марокко (табл. 73). Во всех образцах обнаружены незначительные количества платины (0,04—0,07 у. е.) и отсутствие палладия и родия. Отсутствие легких платиновых металлов, по-видимому, связано с общей обедненностью ими пород серпентинитового массива Эль-Граара, с воздействием на которые послемагматических мышьяковистых растворов связывается образование этих кобальтовых, в основном карбонато-скуттерудитовых руд.

**Медно-молибденовые месторождения.** Впервые наличие платиновых металлов в медно-молибденовых рудах установлено С. К. Калинин, Н. М. Митряевой и Л. Г. Юнусовой (1963) в месторождении Бошекуль (Казахстан). В настоящее время платина, палладий и родий обнаружены во многих медно-молибденовых месторождениях (Бадалов, Терехович, 1966; Бадалов

Содержание платины, палладия и родия в халькопиритах кобальт-арсенидных месторождений Марокко, у. е.

Месторождение	Тип руды	Pd, Rh	Pt
Бу-Аззер	Скуттерудитовый Борнит-халькопиритовый	Не обн.	0,06
		То же	0,04
Агбар		"	0,07
		"	0,05

и др. — К геохимии элементов... , 1969; Терехович, 1970; Калинин, Щерба, Терехович, 1972; Филимонова, Терехович, 1971; Юшко-Захарова и др. — Геохимия, минералогия... , 1970).

Автором на платиновые металлы изучены минералы медно-молибденовых месторождений трех рудных провинций широкого развития меднопорфировых руд Казахстана, Кавказа и Народной Республики Болгарии. На платину, палладий и родий проанализированы единичные мономинеральные пробы халькопирита и молибденита (табл. 74, 75). Высоких концентраций платиновых металлов не обнаружено. Обычно палладий преобладает над платиной, а относительно более высокие его содержания характерны для молибденита. К таким же выводам пришли С. Т. Бадалов и др. (К геохимии элементов платиновой группы... , 1969; Бадалов, Голованов и др., 1971) и А. С. Фарамазян и др. (1970) на примере Кальмакырского месторождения. С. Л. Терехович (1970) и А. С. Фарамазян, С. К. Калинин и др. (1970) отмечали, что в некоторых пробах молибденовых концентратов медно-молибденовых месторождений платина преобладает над палладием. Однако в среднем по месторождению со-

Таблица 74

Содержание платиновых металлов в минералах медно-молибденовых месторождений, у. е.

Район	Минерал	Pt	Pd	Rh	Сумма
Казахстан	Халькопирит	Не обн.	0,03	0,03	0,06
	То же	0,15	0,35	0,03	0,53
	Молибденит	0,04	0,5	0,04	0,58
Кавказ НРБ	Молибденит	Не обн.	0,9	0,04	0,94
	Халькопирит	Следы	0,04	0,05	0,1
	То же	0,22	0,09	0,02	0,34

Среднее содержание палладия и платины в медно-молибденовых месторождениях в зависимости от состава изверженных пород, у. е.

Породы	Кол-во месторождений	Кол-во образцов	Изученные концентрации	Pd	Pt	Pd/Pt
Кварц-диоритового состава	3	8	Медный	0,07	0,01	7
		7	Молибденовый	0,14	0,29	0,5
Сиенито-диоритового состава	1	3	Медный	0,21	0,02	10
		2	Молибденовый	2,5	0,33	7,5
Базальтонды	1	6	Медный	3,9	0,7	5,6
		4	Молибденовый	8,5	7,8	1,1

держание палладия выше, чем платины. Так, для Алмалыка это отношение близко к 10 (Бадалов, Терехович, 1966). При этом основное количество палладия приходится на халькопирит и некоторая часть на пирит. В молибдените обнаружены значительные количества осмия, которому приписывается радиогенное происхождение (Радиогенный осмий..., 1970). Специальное изучение распределения осмия в молибденитовых концентратах из многих месторождений (Коунрад, Бошекуль, Алмалык, Агарак) показало, что его содержание зависит от величины рениенности руд. Для наиболее древнего месторождения Бошекуль отношение Os:Re составило 1:170, а для альпийского Агарака 1:2200.

Корреляционной зависимости между золотом и платиновыми металлами в медно-молибденовых рудах Армении не наблюдается (Фарамазян и др., 1970). Однако, по данным С. Л. Терехович (1970), по мере увеличения степени золотенности медно-молибденовых руд концентрация палладия в них увеличивается. Величина отношения Pd:Au в медно-молибденовых рудах колеблется от 1:1,3 до 1:105 (в среднем около 1:33). Наиболее высокие содержания платиновых металлов из всех изученных С. Л. Терехович (1970) медно-молибденовых месторождений были зафиксированы в бошекульских рудах. В шлифах из руд с высокими содержаниями платиновых металлов Л. Е. Филимоновой и Л. Е. Терехович (1971, 1972) установлены единичные микровключения (0,001—0,002 мм) теллур-висмут-палладиевого минерала, состав которого, изученный на микроанализаторе, а также оптические свойства наиболее близки к котульскому, изученному А. Д. Генкиным и др. (1963). Отмечена также прямая зависимость между содержанием палладия и медью. На вероятное присутствие субмикроскопических включений

минералов платиновых металлов в медно-молибденовых рудах указывали А. С. Фарамазян и др. (1970), основываясь на весьма неравномерном распределении этих элементов в месторождениях Армении.

В несколько сходных по геологическому положению касситерит-сульфидных месторождениях, но приуроченных к районам накопления мощных терригенных песчанико-сланцевых, а не эффузивных осадков, как в случае медно-молибденовых месторождений, иногда устанавливаются низкие содержания платины. В некоторых обогащенных сульфидами месторождениях, в которых наряду с оловом широко распространена медь, они присутствуют в заметных количествах. В качестве примера можно привести касситерит-сульфидное месторождение, пробы из которого изучены автором. В халькопирите из пирротин-арсенипирит-халькопиритовых руд этого месторождения обнаружены повышенные количества платиновых металлов (у. е.): Pt 0,11; Pd 0,03; Rh 0,03.

В одной пробе пирротин-халькопиритовых руд автором установлены еще более высокие содержания платины.

**Медные (молибденовые) скарновые месторождения.** Представляет интерес и поведение платиновых металлов в медных месторождениях, связанных со скарнами. Абсолютные количества платиновых металлов в этом типе месторождений не уступают предыдущему, а в распределении каждого из них имеются свои особенности. Во многих случаях в халькопиритах этих месторождений палладий, а также родий преобладают над платиной. В табл. 76 приведены содержания платиновых металлов в халькопиритах некоторых скарново-медных месторождений. В халькопирите из месторождения Болгарии только в одном случае из четырех платина концентрируется в количествах, превышающих палладий. Поэтому среднее содержание последнего в несколько раз выше и соответственно равно 0,15 и 0,03 у. е. В медно-скарновых месторождениях Средней Азии по данным Б. Ф. Зленко и Н. В. Нечелюстова, в халькопиритах содержание палладия либо выше, либо близко к содержанию платины, и отношение Pd : Pt меняется от очень высокого до 1 : 1. В молибдените и пирротине из этих месторождений палладий также преобладает над платиной. Молибденит содержит 0,3 у. е., а пирротин 0,02 у. е. палладия и следы платины. По данным С. Л. Терехович (1970), медный концентрат из одного медного скарнового сильно метаморфизованного месторождения Казахстана содержит 0,004 г/т палладия, а молибденовый 0,05 г/т, при отсутствии платины и родия.

Обычно в рассматриваемых рудах минералы платиновых металлов не устанавливаются. Однако, как уже отмечалось, в одном случае в золотосодержащих халькопиритовых рудах, заключенных в пироксеновых скарнах, в ассоциации с молибденитом, золотом и теллурувисмутитом, установлены мелкие включения

Содержание платиновых металлов в халькопиритах медных скарновых месторождений, у. е.

Район	Количество образцов	Pd	Pt	Rh	Общее содержание платиновых металлов
Средняя Азия	2	0,02—0,023 (0,021) *	0,016—0,03 (0,025) *	—	0,036—0,057
Средняя Азия	2	Не обн. — —0,021	0,021—0,030	—	0,03—0,042
НРБ	4	Не обн. — —0,11 (0,03)	0,088—0,47 (0,15)	0,027—0,037 (0,03)	0,065—0,199 (0,1)

\* В скобках медный концентрат (31% Cu).

поликсена, порпечита и других платиновых минералов (Уклонский и др., 1965).

**Медноколчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения.** После первых работ О. Е. Звягинцева (1936) специальных широких исследований платиноносности колчеданных месторождений не проводилось. Автором на платину, палладий и родий изучены мономинеральные пробы халькопирита и некоторых других рудообразующих минералов из колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений Урала, Кавказа и Рудного Алтая (табл. 77). В целом можно сказать, что содержание платиновых металлов в этих типах месторождений в проанализированных пробах оказалось незначительным: 0,  $n$  — 0,0  $n$  у. е. Нередко платина преобладает над палладием, а содержание родия в случае низкого содержания платиновых металлов сравнимо с содержанием палладия и платины. Наиболее невыдержанно распределение платины (от не обн. до 0,22 у. е.), тогда как палладий и родий распределены равномерно. Сказанное характерно для медноколчеданных месторождений Урала и медных руд Кавказа. Если судить по анализам свинцовых, медных и цинковых концентратов из месторождений Рудного Алтая, то они характеризуются весьма низким содержанием палладия и отсутствием платины и родия (см. табл. 77). Минералы платиновых металлов в колчеданных рудах автором и другими исследователями не отмечались.

Распределение платиновых металлов, по данным других исследователей, близко к охарактеризованному. Так, С. Л. Терехович (1970) проанализировала большое количество рудных концентратов из колчеданно-полиметаллических и полиметаллических месторождений Рудного Алтая и других районов

Содержание платиновых металлов в минералах некоторых колчеданных месторождений, у. е.

Тип месторождения	Месторождение	Минерал	Кол-во образцов	Pt	Pd	Rh	Общее содержание платиновых металлов
Медноколчеданный	Им. Шмидта	Халькопирит	2	0,098—0,182	0,026—0,029	0,029—0,031	0,15—0,24
	Блявинское	То же	2	Не обн. — 0,084	0,039—0,049	0,029—0,035	0,06—0,16
	Карабашское	„	1	Не обн.	0,02	—	0,02
	Им. III Интернационала	Борнит	1	0,021	0,033	0,03	0,084
Колчеданно-полиметаллический	Маднеули	Халькопирит	2	Не обн. — 0,08	0,03—0,05	0,02—0,03	0,08—0,13
	Ахтала	То же	2	0,017—0,14	0,03	0,02—0,03	0,08—0,2
	Худесское	„	1	0,22	0,09	0,03	0,34
	Ленингорское	Медный концентрат	1	0,045	0,026	Не обн.	0,071
	Белоусовское	Цинковый концентрат	3	Не обн.	0,0004—0,002	То же	—
Свинцовый концентрат		5	То же	0,002—0,009	„	—	

(Лениногорское, Зыряновское, Березовское, Золотушинское, Белоусовское, Текели) и установила наличие в них весьма низких содержаний палладия. Среднее содержание палладия в медных концентратах из девяти месторождений 0,008 г/т (21 проба), а в свинцовых и цинковых по 0,003 г/т (по 26 пробам). Платина установлена только в медных концентратах (среднее 0,001 г/т). Интересно, что в жильном медном месторождении Чатыркуль в медном концентрате установлены только низкие количества палладия (0,004 г/т). Проведенное Сарма и др. (Sarma, 1966) изучение платиноносности медных концентратов жильного медного месторождения Мозамбик (Бихар, Индия) показало низкое содержание платины 0,025—0,07 г/т (среднее 0,05). В рудах Речского медного месторождения в марказите, пирите, энаргите, людоните и теннантите колеблется от <0,02 до 0,55 г/т (Nady, Zentai, 1967).

Из других сведений по платиноносности свинцово-цинковых месторождений отметим наличие платиновых металлов в руде одного месторождения Урала и в свинцовом концентрате из скарного месторождения Дальнего Востока. Более низкие содержания палладия при отсутствии платины установлены С. Т. Бадаловым и др. (1966) в галените (0,032 г/т) и сфалерите (0,003 г/т) из сходного месторождения Кургашикан. Платиновые металлы установлены также в рудах карбонато-полиметаллического месторождения Урала.

**Стратиформные медные, свинцово-цинковые, сурьмяно-ртутные, железорудные и марганцевые месторождения.** Данные по платиноносности стратиформных телетермальных сульфидных месторождений цветных металлов весьма ограничены и во многом противоречивы. Первые сведения о наличии незначительных количеств платиновых металлов в медистых сланцах Мансфельда (ГДР) принадлежат И. и В. Ноддак (I. a W. Noddak, 1936). Содержание (г/т): Pt 0,05; Pd 0,02; Ir 0,04 и Os 0,03. Произведенное Т. А. Сатпаевой и др. (1959), К. Д. Джаминовым и др. (1965) изучение распространения элементов-примесей в медистых песчаниках Джекказгана показало, что в них содержатся низкие количества палладия и осмий. В медных концентратах обнаружено всего 0,003—0,008 г/т Pd. Содержания осмия оказались значительными и по последним данным Ш. Е. Есенова, К. Е. Егизбаевой, С. К. Калинина и Э. Е. Файн (Радиоогенный осмий ..., 1970), колеблются в зависимости от содержания рения, что объясняется радиоогенным его происхождением  $\text{Re}_{75}^{187} \rightarrow \text{Os}_{76}^{187} + \beta\text{-частица}$ . Отношение Os : Re в Джезказгане близко к 1 : 450.

Произведенные С. Л. Терехович (1970) 12 определений платины и палладия в пробах медных концентратов из Джезказгана и Удокана показали близкие низкие содержания платины и палладия, равные в среднем 0,009 и 0,007 г/т соответственно (Pd/Pt  $\approx$  0,8). Она же проанализировала несколько проб свинцо-

вых руд в доломито-баритовых породах месторождения Мир-галимсай. Содержание палладия, как и по данным автора, составило всего 0,006—0,008 г/т; платина не обнаружена.

Автором осмий определялся в медистых песчаниках Татарии (из коллекции Е. М. Поплавко). Установлено в двух образцах (у. е.): Os 0,013—0,017; Re 0,07—0,16; Mo 1—1; Cu 0,16—0,29. Учитывая пермский возраст, приписываемый этим образованиям, можно сказать, что в этом случае радиогенным, вероятно, является только какая-то часть осмия.

Следует также иметь в виду данные Тишендорфа (Tischen-dorf, 1959), который установил следующее: в углистых сульфидоносных сланцах ГДР наряду с довольно низкими содержаниями платины (0,01—0,05 г/т) и палладия (0,05 г/т) значительная доля принадлежит рутению (0,005—0,08 г/т) и родию (0,01—0,02 г/т).

Данные о платиноносности остальных медных и свинцово-цинковых месторождений отсутствуют. Имеются лишь сведения, что платина и палладий являются характерной примесью крупнейших медно-кобальтовых телетермальных месторождений Южной Родезии и Заира (Sales, 1960). Других данных о наличии платиновых металлов в сульфидоносных породах не имеется. С. Т. Бадаловым и др. (К геохимии элементов..., 1969) проанализированы образцы алунитов из месторождений Средней Азии. Палладия и платины в них не обнаружено.

По данным Т. С. Тимофеевой и З. М. Протодьяконовой (1970), в киновари из ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии содержится от 0,15 до 0,498 г/т Pd.

Данные по распространению платины в железных и марганцевых рудах чрезвычайно ограничены. Имелся всего один анализ магнетита из месторождения Кируна (Швеция), который показал наличие 0,04 г/т платины (I. a. W. Noddak, 1931). Первые сведения о наличии повышенных количеств платиновых металлов в марганцевых минералах даны в той же работе. Был проанализирован пиролюзит неизвестного происхождения из Богемии (Австрия), в котором установлено (г/т): Pt 10; Pd 4; Ir 0,8; Rh 0,1, а в псиломелане из Гарца (ФРГ): Pt 2; Pd 2; Ir 0,4; Rh 0,5.

Данные по распределению платины и палладия в рудах некоторых типов железорудных и марганцевых месторождений, любезно предоставлены нам Н. А. Солодовым. Как видно из спектрохимических анализов, выполненных в ИМГРЭ И. С. Разиной, наиболее высокие содержания платины и палладия характерны для докембрийских железистых кварцитов Кривого Рога и Оленегорского месторождения. Генезис железистых кварцитов является спорным. Большинство исследователей связывает их образование с процессами разрушения древних основных-ультраосновных пород. В то же время широко развиты метасоматические разности, сопровождаемые карбонатами,

щелочными амфиболами и пироксенами. Возможно, часть железа принесена при подводном вулканизме. Этот тип месторождений характеризуется самыми крупными запасами железа. Содержание платины в богатых криворожских мартитовых рудах колеблется от следов до 0,47 у. е. Для палладия разброс крайних содержаний от следов до 0,5 у. е. Среднее отношение Pd/Pt для мартитовых криворожских руд близко к 0,5. Содержание платины и палладия в сходных по типу с криворожскими железных магнетит-гематитовых рудах Оленегорского месторождения несколько выше, при отношении Pd/Pt близком к 0,3.

Руды скарнового железорудного Таштагольского месторождения в Алтае-Саянской провинции, если судить по трем имеющимся анализам, характеризуются более низкими содержаниями платины при неизменном содержании палладия. Отношение Pd/Pt в этих богатых магнетитовых рудах значительно отличается от такового в железистых кварцитах и равно 4. Столь существенное отличие в характере платиноносности изученных железных руд, возможно, объясняется различным их происхождением. Руды Таштагольского района являются типичными послемагматическими образованиями. Месторождение связано с массивом сиенитов, с которым пространственно ассоциированы многочисленные дайки микродиоритов, диабазов и роговообманково-пироксеновых порфириров. Богатые магнетитовые руды сопровождаются гранатовыми скарнами, образующимися на контакте интрузивных пород с прослоями известняков матаморфической толщи (В. А. Вахрушев, 1959 г).

Платиноносность марганцевых месторождений специально не изучалась. Имеющиеся анализы псиломелан-магнетитового и псиломелан-магнетит-пирролюзитового образцов из Александровского рудопроявления показали повышенные содержания палладия и небольшие количества платины. Отношение Pd/Pt в этих бедных марганцевых рудах близко к 10.

#### 4. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Основные выводы по распространению платины в эндогенных месторождениях следующие.

1. Исследования, проведенные автором на главных медно-никелевых месторождениях СССР, и анализ материала по зарубежным месторождениям позволили выявить закономерности распределения и степень концентрации платины, палладия и отчасти иридия, осмия и рутения в отдельных объектах и типах руд и наметить общие особенности их поведения в этом типе месторождений.

а. Палладий во всех случаях преобладает над платиной (Pd/Pt 2—6). Месторождения, формировавшиеся в относительно спокойной тектонической обстановке платформ,

значительно обогащены платиновыми металлами по сравнению с теми месторождениями, которые находятся в активизированных областях древней завершенной складчатости.

б. Степень концентрации палладия, а иногда и платины в общем пропорциональна величине обогащенности руд медью. Родий, иридий, осмий и рутений не проявляют такой зависимости и довольно равномерно распределены главным образом в пирротиновых рудах.

в. В рудах с высокими концентрациями платины и палладия ( $>5-10$  г/т) широко распространены микровключения собственных минералов, часть которых встречена впервые. Количество разновидностей минералов платины и палладия в общем снижается по мере обеднения руд платиновыми металлами.

г. Состав и степень распространенности минералов платиновых металлов в ходе процесса рудообразования меняются. Интерметаллические соединения переменного состава ( $Pt, Fe$ ); ( $Pd, Cu$ )<sub>3</sub> ( $Sn, Cu$ ) обычно являются более высокотемпературными и ранними, чем сульфиды, висмутиды и висмутотеллуриды, образовавшиеся из низкотемпературных поздних растворов.

д. Особенности изоморфизма и минеральных форм платиновых металлов отражаются на характере корреляционных связей между ними и другими элементами. Положительные линейные связи платины и палладия между собой и с медью, золотом и селеном и отрицательные для родия с этими же элементами, существенные для пирротиновых руд, в халькопиритовых полностью нарушаются. Снижение значимости коэффициентов корреляции наблюдается также в массивном, жильном и брекчиевом типах руд по сравнению с вкрапленным.

2. Изучено распределение платиновых металлов и проведено исследование их минералов в хромитсодержащих ультрабазитах различных формаций, а также титаномагнетитовых рудах Урала. Установлен микросондовый анализом состав самостоятельных микровключений различных минералов иридия и осмия. В хромитсодержащих дунитах отношение  $Pd/Pt < 1$ , а в рудах хромитовых месторождений нередко выше 1 при общих более низких содержаниях платиновых металлов. Установлено, что метаморфизм поликсенов из титаномагнетитовых руд приводит к их обогащению иридием, осмием и палладием.

3. В ходе процесса рудообразования при кристаллизации минералов платиновых металлов выявляются некоторые общие закономерности. В ранние периоды в высокотемпературных условиях преимущественно выделяются минералы с самыми высокими атомными отношениями платиновых металлов к другим  $A, A_3, B, A_3B_2, A_2B \dots$ ; в поздние стадии обычно происходит образование соединений с более низкими величинами их атомных отно-

шений  $AХ$ ,  $AХ_2$ . В высокотемпературных условиях иридий и осмий комбинируются друг с другом, платина сочетается с железом ( $Pt$ ,  $Fe$ ), палладий со свинцом  $Pd_3Pb$ ;  $Pd_3Pb_2$ , а платина и палладий, при совместном нахождении в минерале, с оловом, оловом и свинцом или оловом и медью. В низкотемпературных — платина, рутений, родий и осмий чаще объединяются с серой, а палладий с висмутом и теллуrom, что отвечает температурам кристаллизации соответствующих искусственных фаз. Смена одних платиновых минералов другими, если рассматривать это с точки зрения изменения состояния химических связей в минералах, идет от сплавов с металлическим и ковалентно-металлическим характером связей к соединениям ионно-ковалентного типа, с увеличивающейся долей ковалентности к конечным этапам рудообразования.

4. Проведено исследование распространения платины, палладия и родия в основных типах гидротермальных месторождений цветных металлов СССР. Содержание платиновых металлов во всех послемагматических месторождениях на порядок меньше, чем в магматических сульфидных рудах. Минералов платиновых металлов в этих рудах не обнаружено. Низкое отношение  $Pd/Pt$  характерно для медноколчеданных, меднопорфировых и некоторых других типов месторождений, связанных с базальтоидным магматизмом. В месторождениях, наиболее удаленных от магматических источников, общее содержание платиновых металлов снижается, а величина отношения  $Pd/Pt$  увеличивается.

## ГЕОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

По степени распространенности в природных образованиях все металлы платиновой группы могут быть отнесены к редким металлам, а по характеру распределения — к рассеянным элементам.

Используя большой опыт, накопленный в процессе изучения геохимии редких элементов, рассмотрим данные по поведению платиновых металлов в различных природных процессах.

### 1. ГЕНЕРАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ СРЕДНИХ СОДЕРЖАНИЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Для выяснения степени концентрации платиновых металлов в различных природных образованиях необходимо иметь наиболее общие оценки их средних содержаний в земной коре, а также в веществе мантии Земли. Непосредственных определений содержаний платиновых металлов в веществе мантии не имеется, поэтому о них можно судить только косвенным путем, по содержаниям в метеоритах. Такое допущение правомерно, так как вещество метеоритов считается родоначальным материалом мантии (Виноградов, 1959, 1962).

Генеральные оценки средних содержаний платиновых металлов в метеоритах подсчитаны автором (Геохимия, минералогия. . ., 1970), исходя из общепринятого соотношения хондритов и железных метеоритов, равного 6 : 1, равны (г/т): Pd 1,4; Pt 2,0; Os 1,0; Ir 0,7; Rh 0,6; Ru 1,3. Для платины, осмия, рутения и родия они наиболее близки к оценкам, приводимым Зюссом (Suess, Urey, 1956), а для палладия и иридия — к данным Райта и Флейшера (Wright, Fleischer, 1965).

Принятые в настоящее время генеральные оценки средних содержаний платиновых металлов в земной коре более или менее надежны только для палладия. Первые оценки средних содержаний платиновых металлов в земной коре были выведены Кларком и Вашингтоном без учета рассеянной формы распреде-

ления этих элементов. В тридцатые годы И. и В. Ноддак изменили кларки платиновых металлов на два-три порядка. Поскольку данные по большинству платиновых металлов весьма ограничены, в таблицах кларков (Виноградов, 1962<sub>1</sub>) значимые цифры приводятся лишь для палладия. Кларк палладия в земной коре, по данным А. П. Виноградова, составляет 0,013 г/т. Райт и Флейшер (Wright, Fleischer, 1965) допускают, что по относительной распространенности в земной коре платиновые металлы образуют следующий ряд:  $Pd > Pt \geq Ir \geq Os \geq Rh \approx Ru$ . Однако они считают вполне возможным преобладание платины над палладием, о чем, по их мнению, косвенно могут свидетельствовать цифры мировой добычи этих элементов.

Учитывая большое геохимическое сходство всех платиновых металлов и то что земная кора является результатом выплавления и дегазации мантии Земли (Виноградов, 1959; 1962<sub>1,2</sub>, 1971), можно составить некоторое представление о величинах содержаний платиновых металлов, пользуясь данными по метеоритам. Такой прием кажется нам допустимым, учитывая следующее — величины отношений средних содержаний платины, палладия, а также сходных с ними золота и никеля в метеоритах и в земной коре, подсчитанные по многочисленным анализам, остаются довольно постоянными — около 100—150. Приняв, что наиболее вероятная для тяжелых переходных металлов величина отношения близка к этим величинам, получим следующие приблизительные предварительные оценки возможных содержаний платиновых металлов в земной коре (г/т): Pd 0,014; Pt 0,02; Os 0,007; Ir 0,005; Rh 0,003; Ru 0,009.

Если производить подсчеты, исходя из известного положения, что средний состав земной коры отвечает примерно равной смеси основных и кислых изверженных пород, и исходить из средних содержаний в них палладия и платины, то генеральные оценки средних содержаний обоих этих элементов также составят около 0,01 и 0,02 г/т.

Приведенные предварительные генеральные оценки средних содержаний платиновых металлов в земной коре удовлетворяют правилу Оддо—Гаркинса—Ферсмана, по которому распространенность элементов с четным порядковым номером (Pt, Pd, Ru, Os) больше, чем с нечетным (Ir, Rh). В то же время они не подчиняются такому выводу А. П. Виноградова (1971) — в пределах менделеевских групп у гомологов распространенность снижается с увеличением порядкового номера, т. е. сверху вниз. Для всех платиновых металлов наблюдается противоположная картина.

Для сравнительной характеристики поведения платиновых металлов в рудном процессе, который характеризуется существенно иными особенностями распределения элементов, чем при пороодообразовании, важное значение имеет знание средних содержаний элементов в главных рудных минералах. Важнейшим

рудным минералом, присутствующим практически во всех типах платиносодержащих месторождений является халькопирит, для которого автором и были подсчитаны с учетом всех типов месторождений приведенные ниже генеральные оценки средних содержаний платины, палладия и родия (г/т): Pd  $1,0 \pm 0,2$ ; Pt  $0,15 \pm 0,02$ ; Rh  $0,05 \pm 0,002$ .

## 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Химическая близость платиновых металлов давала основание считать их тесно связанной геохимической группой элементов и рассматривать во всех геологических процессах совместно. Геохимическое единство металлов платиновой группы определяет частое совпадение путей их миграции в природных процессах, однако некоторые различия элементов этой группы приводят к возможности их разделения. Известно, что природное фракционирование элементов зависит не только от их физико-химических особенностей, а регулируется конкретными особенностями природной обстановки, различия которой создают многообразие геохимических и минералогических ассоциаций даже у наиболее трудно разделимых в аналитической практике элементов. Высокие значения термодинамических и энергетических показателей и низкие величины атомных объемов делают платиновые металлы наиболее характерными элементами ранних производных магматических процессов. При этом тяжелые платиновые металлы (платина, осмий и иридий) отличаются от легких (рутений, родий, палладий) по ядерному строению и вследствие этого по первичным особенностям геохимического фракционирования. Тяжелые платиновые металлы характеризуются склонностью к самому раннему обособлению (Звягинцев, 1936, 1946; Шипулин, 1969; Юшко-Захарова и др.— Геохимия, минералогия..., 1970). Вместе с тем термодинамические расчеты сродства платиновых металлов к кислороду в структурах силикатов, проведенные А. А. Маракушевым (1972), показывают, что эти элементы характеризуются наименьшими величинами сродства среди всех остальных элементов и не должны проявлять тенденции входить в решетки порообразующих силикатов. Другими словами, они будут накапливаться в остаточных послекристаллизационных магматических производных.

Суммируем данные по поведению металлов платиновой группы и некоторых сходных с ними элементов в различных природных процессах.

### *Распространенность в космосе*

А. П. Виноградов, А. А. Ярошевский, Н. П. Ильин (1970), рассматривая проблемы дифференциации вещества мантии, показали, что переходные металлы группы железа повышают лик-

видус расплава и должны накапливаться в тугоплавком остатке. Таким образом, остаточная часть должна быть обогащена платиновыми металлами, а также никелем, хромом, магнием и железом.

В настоящее время получила признание гипотеза об аналогии глубинного вещества Земли составу метеоритов (Виноградов, 1959).

Разбор многочисленных имеющихся данных по метеоритам сделан в ряде работ (Виноградов, 1962<sub>1,2</sub>, 1971, 1972; Wright, Fleischer, 1965; Явнель, 1964, 1970; Юшко-Захарова и др.— Геохимия, минералогия. . . , 1970). Здесь мы остановимся на этом вопросе кратко.

Оценки средних содержаний элементов в железных и каменных метеоритах, полученные автором в результате статистической обработки (Родионов, Иванов, 1967) всех имеющихся надежных литературных данных, равны (г/т): хондриты — Pd 1,2; Pt 1,2; Os 0,9; Ir 0,4; Rh 0,1; Ru 0,9; сидериты — Pd 3,6; Pt 7,0; Os 2,1; Rh 2,5; Ru 3,4.

Хотя эти величины отличаются от более ранних оценок, они также однозначно свидетельствуют о накоплении всех платиновых металлов в металлической железной фазе по сравнению с силикатной.

Для суждения о возможном распределении платиновых металлов в различных оболочках Земли еще более существенное значение имеют данные по распределению платиновых металлов в сосуществующих фазах метеоритов. Они показывают, что содержание всех платиновых металлов в железной металлической фазе хондритов на два—три порядка выше, чем в силикатной, и увеличивается по мере степени перекристаллизации хондритов от группы L3 к L6 (Виноградов, 1972). Кроме того детальными исследованиями А. П. Виноградова, А. К. Лаврухиной и др. (Распределение платиноидов. . . , 1972) установлено, что троилиты из хондритов L-группы обогащены платиновыми металлами по сравнению с троилитами железных метеоритов, а содержание палладия, осмия и никеля снижается в них по мере увеличения степени перекристаллизации метеоритов. А. А. Явнель (1970) пришел к следующему выводу: в железных метеоритах отношение содержаний платины, рутения, осмия и иридия в металлической и сульфидной фазах наиболее высокое от 10 до 1000. В хондритах рутений распределен более равномерно, что указывает на его халькофильные тенденции. Аналогичный вывод для рутения был сделан ранее Харой (Hara, Sandell, 1960), а относительно платины Боэдекером (Baedeker, Ehmann, 1965).

Вопрос о связях платиновых металлов между собой и с некоторыми другими элементами рассмотрен А. А. Явнелем (1970). Его построения подтвердили вывод о прямой линейной зависимости между иридием и осмием во всех типах железных метеоритов (Геохимия, минералогия. . . , 1970) и выявили такую же

связь в парах Ir—Re и Os—Re. Прямая пропорциональность концентраций установлена им также для платины и рутения, к которым примыкает родий. При сравнении элементов первой (Ir—Os) и второй (Pt, Ru, Rh?) групп между собой выявлена прямая пропорциональность логарифмов концентрации в отдельных группах железных метеоритов. От всех этих элементов отличается палладий, для которого характерна обратная пропорциональность логарифмов концентрации со всеми элементами.

Говоря об общей эволюции распределения платиновых металлов в метеоритном веществе, А. А. Явнель (1970) установил следующее: 1) образование трех стабильных ассоциаций: Os—Ir; Pt—Ru (Rh?) и Pd могло произойти еще на допланетной стадии; 2) прямая пропорциональность в распределении первой и второй групп и обратная между ними и палладием — на ранней планетной и 3) различная степень концентрации в разных группах железных метеоритов — в процессе дифференциации вещества планет.

Прямые определения платиновых металлов в первых космических образцах, доставленных станциями «Аполлон» и «Луна» с Луны, к сожалению, еще малочисленны и не позволяют проводить какие-нибудь аналогии (Вещество Луны... , 1971). Данные по платиновым металлам единичны (Morrison e. a., 1970; Smales e. a., 1970; Reed e. a., 1970, 1971; Виноградов, 1972). Из них следует: в лунных вулканических породах и почве содержится близкое количество палладия, в среднем около 0,1 г/т. Осмия в породах по одним данным содержится примерно в два раза больше, чем в почвах (0,3 г/т), а по другим, более поздним, наоборот, значительно меньше (0,0017 г/т в брекчии и 0,0007 г/т в плагиоклазе) (Reed e. a., 1971). Содержание иридия такого же порядка, а более высокое содержание иридия в почвах Кейз (Keays e. a., 1970) относит за счет примеси метеоритного вещества. Количество рутения в проанализированном на этот элемент анортозите составило 0,013 г/т (Reed e. a., 1971). Опубликованные А. П. Виноградовым (1972) результаты исследования лунного реголита, доставленного автоматической станцией «Луна-16», по платиновым металлам следующие (г/т): Ru < 1; Os 0,03; Ir 0,001; Pt 0,05; Rh < 0,15; Pd < 0,38. В лунном базальте содержание палладия составило 0,027 г/т. Несмотря на малочисленность этих данных, П. В. Гаст (1973) делает заключение о сходстве лунных базальтов с земными по содержанию платиновых металлов.

Данные по распределению платиновых металлов по фазам метеоритов использовались рядом исследователей (Ringwood, 1966; Brett Robin, 1971; Виноградов и др.— Распределение платиноидов... , 1972) для установления распределения этих элементов между ядром и мантией Земли, а также для выяснения условий образования планетного вещества. В частности, Рингвуд (Ringwood, 1966), исходя из предположения, что ядро Земли

не находится в равновесии с мантией, подсчитал, что в мантии, вероятно, содержится всего 4—7% платины. Однако, по мнению Брет Робина (Brett Robin, 1971), нет веских оснований для утверждения о неравновесном распределении платины между ядром и мантией, и оценка Рингвуда может оказаться ошибочной. И несмотря на это значительно более низкое содержание платиновых металлов в глубоких производных Земли — ультраосновных породах — скорее свидетельствует в пользу планетной дифференциации платиновых металлов с обеднением ими силикатных оболочек.

### *Распространенность в породах Земли*

Невозможность непосредственного анализа составов пород наиболее глубоких частей Земли, которые являются первичным субстратом для различных магматических образований, заставляет искать способы выяснения этого косвенным путем. По мнению большинства исследователей, ультраосновные включения в кимберлитовых трубках взрыва являются ксенолитами мантийного вещества. Это предположение подтверждается тем, что состав этих включений имеет промежуточный характер между средними составами хондрита и ультраосновной породы — по А. П. Виноградову, 1962 (Уханов, 1971).

Автором совместно с И. П. Илупиным, И. С. Разиной и С. К. Калининым (Юшко-Захарова, Илупин, 1973) произведено изучение распределения платиновых металлов в различных типах включений ультраосновных пород из трубок крупных кимберлитовых полей Якутии. Содержания родия, иридия и рутения оказались ниже чувствительности определения, данные по платине, палладию и осмию приведены в табл. 78.

Исходя из этих данных, можно сделать некоторые предварительные выводы. Прежде всего содержания осмия такого же порядка, как платины и палладия, или выше, а самые высокие и невыдержанные количества платины и палладия отвечают шпинелевым перидотитам. Средние содержания в них (г/т): Pt  $0,16 \pm 0,14$ ; Os  $0,15 \pm 0,1$ ; Pd  $0,03 \pm 0,02$  при среднем отношении Pd/Pt около 0,2 и крайних от 3 до 0,01. Содержание платины в эклогитах 0,057—0,063 г/т, а палладия от не обн. до 0,043 г/т, при отношении Pd/Pt от близкого к 1 до сотых долей. Содержание осмия в эклогитах (как и в перидотитах)  $0,16 \pm 0,14$  г/т. В пироксенитах и кимберлитах отношение Pd/Pt самое низкое. Содержание платины в кимберлитах довольно высокое (ср. 0,09 г/т), а палладия и осмия — низкое (см. табл. 78).

Включения гранатовых перидотитов, в отличие от шпинелевых, содержат более низкие количества платины, но такие же палладия ( $0,026 \pm 0,02$  г/т) и осмия ( $0,15 \pm 0,13$  г/т). Среднее содержание платины в них, как и в кимберлитах, равно  $0,09 \pm 0,07$  г/т, а палладия и осмия, как в шпинелевых перидотитах,

Содержание платины, палладия и осмия в ультраосновных включениях и кимберлитах трубок взрыва из различных районов Якутии, г/т

Номера образцов	Порода	Трубка	Район	Pt	Pd	Os
1	Гранатовый перидотит	Удачная-Восточная	Далдыно-Алаки- ский	0,056	0,01	Не обн.
2	Гранатовый перидотит с хромшпинелью	Чомур	Средне-Оленёкский	0,084	0,01	0,43
3	Гранатовый перидотит	Кубанская	То же	0,026	0,026	0,27
4	То же	Чолбон	Куонапский	0,22	0,029	Не обн.
5	Шпинелевый перидотит	Удачная-Восточная	Далдыно-Алаки- ский	0,161	Не обн.	0,43
6	То же	Дальняя	То же	0,427	0,05	0,18
7	"	Аномальная	Средне-Оленёкский	0,073	Не обн.	0,06
8	"	Обнаженная	Нижне-Оленёкский	0,147	0,053	0,06
9	"	Дама	Лучанский	Не обн.	0,026	0,02
10	Эклогит	Дружба	Средне-Оленёкский	0,063	Не обн.	0,11
11 (P — 19)	То же	То же	То же	—	—	0,37
12	"	Обнаженная	Нижне-Оленёкский	0,057	0,043	Не обн.
13 (P — 916)	"	То же	То же	—	—	0,09
14	Пироксенит	Чомур	Средне-Оленёкский	0,045	Не обн.	0,11
15	Кимберлит	Муза	Нижне-Оленёкский	0,041	То же	Не обн.
16	То же	Зимняя	Верхне-Муйский	0,037	"	То же
17	"	Русловая	Нижне-Оленёкский	0,220	"	"
18 (K 1/1)	"	То же	То же	—	—	0,026
19 (АЛ — 31)	"	"	"	—	—	0,07
20 (P — 918)	Оливинит	"	"	Не обн.	Не обн.	Не обн.

0,025 и  $0,16 \pm 0,14$  г/т соответственно. Отношение Pd/Pt в гранатовых перидотитах меняется от 1 до 0,1 (ср. около 0,3). Следует отметить, что наиболее высоким содержанием платины выделяются включения из кимберлитов трубок Куойского поля Нижне-Оленёкского района, а также Далдыно-Алакитского района. Отличительной особенностью кимберлитов Куойского поля от остальных кимберлитов Якутии является наибольшая близость к составу метеоритов, а Далдыно-Алакитский район занимает центральное положение среди алмазоносных районов Сибирской платформы. Подобная закономерность отмечалась недавно в отношении алмазоносности кимберлитов, которая на Сибирской платформе по мере удаления от центральных районов к периферийным в общем убывает (Каминский, 1972). Если сказанное в отношении платиновых металлов подтвердится дальнейшими исследованиями, то можно будет провести некоторые параллели между степенью алмазоносности кимберлитов и содержанием платиновых металлов во включениях в них.

Незначительное количество имевшихся образцов различных включений из одних и тех же трубок не дает возможности уверенно провести соответствующие сопоставления. Отметим лишь, следующее: содержание платины и палладия в шпинелевом перидотите из трубки Обнаженная Куойского рудного поля выше, чем в эклогите из этой же трубки. В трубке Чомур Средне-Оленёкского района содержание платины и палладия в пироксените ниже, чем в гранатовом перидотите.

Согласно теоретическим представлениям Рингвуда (Ringwood, 1962), в зависимости от температуры и давления мантийное вещество представлено либо более низкотемпературным шпинелевым перидотитом, либо высокотемпературным гранатовым перидотитом. Изменение геотермического градиента, которое часто происходит в зонах перехода от материковых блоков к океаническим, может вызвать переход значительных масс гранатовых перидотитов в шпинелевые. Твердофазовый гранат-шпинелевый переход приводит к обогащению пород магнием и, как показали приведенные данные, к некоторой концентрации платины, при сохранении тех же количеств палладия и осмия. Интересно, что в эклогитах, которые Грин и Рингвуд (1968) рассматривают как возможное вещество мантии, содержание палладия и осмия такое же, как в шпинелевых и гранатовых перидотитах, а платины — ближе к шпинелевым перидотитам и пироксенитам. Последние, как считают некоторые исследователи, являются низкотемпературными выплавками из гранатовых перидотитов.

Таким образом, вслед за А. П. Виноградовым, А. К. Лаврухиной и др. (Распределение платиноидов. . . , 1972), показавшими наличие миграции платиновых металлов на допланетной стадии изменения и перекристаллизации хондритов, можно сделать вывод, что платина фракционируется и в земных условиях

мантийной эволюции вещества, накапливаясь вместе с магнием в шпинелевых перидотитах. Палладий и осмий ведут себя менее определенно. В одних пробах шпинелевых перидотитов и эклогитов они по сравнению с гранатовыми перидотитами накапливаются, в других, наоборот, их содержание снижается. При этом (по предварительным данным) средние содержания палладия и осмия остаются одинаковыми во всех этих породах.

Сравнение величин отношения Pd/Pt в изученных включениях ультраосновных пород с метеоритовым, которое по различным данным оценивается как 0,5—0,7, показывает, что наиболее близко этой величине Pd/Pt отношение гранатовых перидотитов (0,3) и эклогитов (0,4). Величины абсолютных содержаний платины, палладия и осмия во включениях из кимберлитов по сравнению со средними генеральными оценками для метеоритов оказались примерно в десять раз более низкими.

В наблюдаемых в земной коре ультраосновных интрузивах, как и в мантийных «ксенолитах», содержание платиновых металлов значительно ниже, чем в хондритах (табл. 79). Это подтверждает такой вывод А. П. Виноградова — тугоплавкие продукты дифференциации мантии, вероятно, находятся не непосредственно в подкорковых участках, а на значительно больших глубинах. Вместе с тем общепризнано, что образование наблюдаемых ультраосновных пород дунитов и перидотитов и ассоциированных с ними рудных концентраций связано с выплавлением глубинного материала (Кузнецов, 1964; Хитаров, 1958; Павлов, 1971; Соболев и др. 1970; Шинкарев, 1970 и др.). Кроме перечисленных исследователей вопросы химизма различных разновидностей ультраосновных пород и их генезис рассматривались В. В. Велинским, Г. В. Пинусом и др. (Особенности химизма..., 1970); А. А. Беусом (1971); И. А. Малаховым (1966) и др. Как показали В. В. Велинский, Г. В. Пинус и др., а также А. А. Беус, дуниты и перидотиты платформенных областей существенно обогащены железом и обеднены магнием, по сравнению с этими же породами геосинклинальных зон. Сопоставление имеющихся анализов пироксенитов и габброидов из различных тектоно-магматических зон показывает очень близкие содержания платины, но вероятно несколько более высокие количества палладия в платформенных интрузивах (см. табл. 82). О некоторой обогащенности платиной и палладием ультраосновных пород расслоенных платформенных интрузий Африки свидетельствуют также данные Хагена, 1954 (Wright, Fleischer, 1965). Интересно, что для дунитов и перидотитов платформенных интрузий, по данным Л. Ф. Борисенко и В. В. Лапина, характерна также обогащенность никелем, кобальтом, медью и обедненность хромом.

Данные по распределению платины и палладия в ксенолитах мантийного вещества не указывают на обогащенность ими субстрата платформенных областей, предположительно состоящего

Оценки средних содержаний платиновых металлов в дунитах, перидотитах и пироксенитах из различных формаций ультраосновных пород, г/т

Порода	Формация	Количество анализов	Pd	Pt	Ir	Rh	Os	Ru
Дуниты и перидотиты	Гипербазитовая (данные автора; В. Г. Фоминых и В. П. Хвостовой, 1970)	12	$\frac{0,05^*}{0,04}$	$\frac{0,1}{0,08}$	$\frac{0,015}{0,010}$	$\frac{0,017}{0,013}$	$\frac{0,013}{0,001}$	$\frac{0,0007}{0,0001}$
	Габбро-пироксенит-дунитовая (данные автора; В. Г. Фоминых и В. П. Хвостовой, 1970)	18	$\frac{0,05}{0,03}$	$\frac{0,1}{0,06}$	$\frac{0,014}{0,003}$	$\frac{0,010}{0,010}$	$\frac{0,007}{0,001}$	$\frac{0,002}{0,001}$
Пироксениты	Габбро-пироксенит-дунитовая (данные автора)	5	$\frac{0,03}{0,01}$	$\frac{0,04}{0,02}$	—	—	—	—
	Расслоенных габбро-норитовых интрузий (данные автора)	3	0,025	0,03	—	—	—	—
	Ультраосновная щелочная (данные И. К. Латыш и др., 1970)	11	0,04	0,03	—	—	—	—

\*  $\frac{\bar{X}}{\pm\lambda}$  — учтены анализы пород со шлирами хромшпиннелидов.

из гранатовых перидотитов. Платиной относительно богаче шпинелевые перидотиты, которые считаются материнскими для ультрабазитов складчатых зон, а также некоторых наиболее крупных расслоенных массивов платформ (Бушвельд, Стиллоутер и др.). Вероятность распределения платины и палладия в мантийном субстрате подтверждается их фактическим распределением в конкретных магматических производных. В частности, обогащенностью основных-ультраосновных пород платформенных областей палладием, а складчатых зон платиной. Такое распределение платины и палладия находит некоторое объяснение и с точки зрения термодинамики процессов породообразования. Термодинамические расчеты А. А. Маракушева и др. (1972) показали, что среди силикатов наиболее благоприятны для вхождения элементов, сходных с железом, шпинелиды и силикаты шпинелевой структуры. Для платины более вероятна тенденция к вхождению в решетки силикатов с относительно низкой величиной отношения Fe/Mg (форстерит, Mg-шпинель), а для палладия наоборот — с высокой (гранат, фоялит).

Рассматривая глубины зарождения ультраосновных расплавов различных формаций ультраосновных пород, В. В. Велинский, Г. В. Пинус и др. (Особенности химизма..., 1970), пришли к выводу, что породы гипербазитовой формации складчатых зон имеют наименее глубинное происхождение, за ними следуют породы платформенных ультрабазитовых формаций, а наиболее глубинными являются породы габбро-пироксенит-дунитовой формации.

Как показал В. В. Щербина (1971 г.), на меньших глубинах с железом изоморфны более крупные ионы, а на больших глубинах — ионы меньшего размера. Это соответствует принципу Ле Шателье, согласно которому при увеличении давления физические тела стремятся занять меньший объем: образуются полиморфные модификации, обладающие большей плотностью, а для изоморфных смесей (минералов переменного состава) при высоких давлениях должны формироваться разности с ионами меньшего размера, с меньшими параметрами решетки. По убыванию объемов среди изовалентных элементов могут быть составлены следующие ряды: Ca—Mn—Fe—Mg(2<sup>+</sup>); Fe—Al(3<sup>+</sup>). Поэтому более глубинные разности минералов обогащены Mg<sup>2+</sup> по сравнению с Fe<sup>2+</sup> и т. д. При этом надо учитывать, что влияние химизма среды в ряде случаев может оказаться сильнее фактора давления.

Рассматривая с этой же позиции данные по платиновым металлам и другим рудным компонентам, можно сделать вывод, что ультраосновные породы геосинклинальных формаций разных глубин в отношении этих элементов практически не отличаются. Трудно определенно сказать, чем вызвано такое поведение тяжелых металлов. Возможно, это связано с выравнивающим действием двух главных противоположных тенденций — стремле-

ния в верхние выплавки при плавлении и одновременно в нижние зоны системы за счет гравитационного разделения вещества. Как это было, например, показано А. П. Виноградовым и др. (1970), для отношений Fe/Mg и Ni/Fe. Противоположное действие этих сил может привести к тому, что отношения элементов в указанных парах в интрузивных выплавках разных глубин могут оказаться довольно близкими. Вероятно, определяющим могло оказаться общее возрастание энтропийных характеристик системы в связи с повышением температурных градиентов при магмообразовании. По мнению А. А. Маракушева (1972), это приводит к выравниванию составов сосуществующих фаз и сглаживанию различий в распределении элементов. Сходство величины платиноносности одноименных пород гипербазитовой и габбро-пироксенит-дунитовой формаций, вероятно, связано не столько с особенностями генезиса этих пород, которые долгое время дискутируются, сколько с большой близостью тех и других по термодинамическим характеристикам и величинам содержания и отношений главных мафических элементов магния и железа (Кузнецов, 1964; Малахов, 1966; Особенности химизма... , 1970).

Возможно, близость содержаний платины и палладия в породах различных формаций складчатых зон связана с тем, что очаги магмообразования не выходили из зоны шпинелевых перидотитов.

В дунитах и перидотитах различных формаций ультрабазитов отношения Pd/Pt, Rh/Ir, Ru/Os отличаются так: в гипербазитовой формации они составляют 0,5; 1,1 и 0,2; в габбро-пироксенит-дунитовой — 0,5; 0,7 и 0,3. Отношение Pd/Pt и Rh/Ir габбро-пироксенит-дунитовой формации наиболее близко к метеоритному<sup>1</sup>. Если же сравнить величину отношения Pd/Pt этих пород с «мантийным» веществом (гранатовыми, шпинелевыми перидотитами и эклогитами), то к нему наиболее близки ультрабазиты гипербазитовой формации складчатых зон. Отношение Ru/Os во всех формациях ультрабазитов значительно более низкое, чем в метеоритах. Интересно, что пироксениты, ассоциирующиеся с дунитами и перидотитами в этих же формациях ультраосновных пород, характеризуются несколько иным отношением палладия и платины, которое составляет для габбро-пироксенит-дунитовой формации 0,7; для дифференцированных габбро-норитовых интрузий 0,8 и для щелочно-ультраосновных пород 1,3.

Сопоставление оценок средних содержаний платиновых металлов в ультраосновных породах с подсчетами средних содержаний в них главных элементов железа и магния, произведенными И. А. Малаховым (1966) для уральских пород, дают возможность судить о величинах отношений платиновых металлов

<sup>1</sup> Средние отношения Pd/Pt, Rh/Ir, Ru/Os в метеоритах равны соответственно 0,7; 0,7 и 1,3.

с этими элементами. Отношения Fe/Pt равны: для дунитов и перидотитов  $65 \cdot 10^4$ , для пироксенитов  $200 \cdot 10^4$ ; отношения Mg/Pt для тех же пород равны  $280 \cdot 10^4$  и  $270 \cdot 10^4$  соответственно. Оценки для пары Fe/Pd и Mg/Pd оказались для дунитов и перидотитов  $170 \cdot 10^4$  и  $600 \cdot 10^4$ , а для пироксенитов  $265 \cdot 10^4$  и  $350 \cdot 10^4$ . Таким образом, наиболее близкими величинами отношений в различных типах пород характеризуются магний и платина, тогда как для палладия более постоянной, хотя и отличающейся, является величина отношения с железом.

Интересно, что сравнение отношения Mg/Pt в ультраосновных породах (около  $250 \cdot 10^4$ ) оказалось весьма близким подобному отношению для шпинелевых перидотитов из кимберлитов, а в гранатовых перидотитах оно значительно ниже (около  $130 \cdot 10^4$ ).

Важно и следующее: в дунитах и пироксенитах различных формаций ультраосновных пород близкими значениями характеризуются величины отношений платины, палладия, иридия, осмия, и в какой-то мере родия, с хромом и никелем. Это подтверждает справедливость вывода Л. В. Разина и Г. А. Хоменко (1969) о наибольшей вероятности изоморфизма трехвалентного хрома, находящегося в решетке шпинели в октаэдрической координации с четырехвалентными металлами платиновой группы Pt<sup>4+</sup>, Pd<sup>4+</sup>, Ru<sup>4+</sup>, Rh<sup>4+</sup>, Ir<sup>4+</sup>, которые также требуют октаэдрической координации.

Имеющиеся данные по распределению платиновых металлов в мономинеральных фракциях ультраосновных пород говорят об изоморфном вхождении части платиновых металлов, содержащихся в породах, в состав хромшпинелидов (Разин, Хоменко, 1969; Юшко-Захарова и др. Геохимия, минералогия... , 1970). При этом между содержанием платиновых металлов и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по данным Л. В. Разина, устанавливается прямая корреляционная связь. Не менее значительное количество платины и, вероятно, других платиновых металлов может входить в виде изоморфной примеси в оливин и, возможно, пироксены. Для изоморфизма небольших количеств высокоэлектроотрицательных платиновых металлов более благоприятны наименее ионные постройки островных (оливин) и цепочечных (пироксены) силикатов. В существенно ионных каркасных силикатах (полевые шпаты и др.) возможность изоморфного захвата платиновых металлов должна снижаться. Для золота это было показано Ю. Г. Щербаковым (1963).

Если учесть, что островные силикаты наиболее благоприятны для изоморфного вхождения только небольших по размерам ионов, то оливин должен быть особенно благоприятен для захвата рутения и родия (Юшко-Захарова и др.— К геохимии элементов... , 1967). Кроме оливина повышенные содержания некоторых платиновых металлов установлены в амфиболе (Фоминых, Хвостова, 1971), в котором содержание платины доходило до 60 г/т, а осмия до 90 г/т. Если к этому добавить, что незначи-

тельные количества платины и других платиновых металлов установлены в клинопироксенах и титаномagnetитах, то можно сделать вывод — кроме хрома возможен изоморфизм двухвалентной платины и палладия с двухвалентным железом в тетраэдрической координации, а возможно, и с никелем. Еще более характерным может быть признан изоморфизм с закисным железом трехвалентного родия, а с трехвалентным железом в октаэдрической координации — четырехвалентных рутения и осмия. Именно этим, по-видимому, объясняется высокое содержание родия и повышенное рутения и осмия в магнетитах (Фоминных, Хвостова, 1971).

Выводы о изоморфном нахождении платиновых металлов в главных породообразующих минералах справедливы только в случае их низких содержаний, тогда как высокая и неравномерная степень концентрации свидетельствует о неизоморфной форме их нахождения. Это следует из данных А. И. Архиповой и И. А. Наторхина (1971<sub>2</sub>), детально изучавших распределение платиновых металлов в породообразующих минералах Талнахской рудоносной интрузии. Фазовым анализом установлено, что повышенные содержания платины и палладия в пироксенах и оливинах находятся в виде самостоятельных соединений. Платина и палладий установлены (г/т): в магнетитах (в среднем от 0,03—0,1 до 37 Pd), в моноклинных пироксенах (0,08—4,5 Pd и 0,35—0,98 Pt), в клинопироксенах (0,01 Pt и Pd), в оливинах (0,2 Pt и Pd) и в плагиоклазах (0,1 Pt и 0,05 г/т Pd).

Как показал Н. В. Белов (1959), в обычных шпинелях магний находится в тетраэдрах, тогда как в оливинах, а также в метасиликатах (пироксенах и др.) — в октаэдрах. Уже сам фазовый переход к оливиновым породам должен вызвать накопление в них высокозарядных катионов и в первую очередь осмия, рутения, иридия и платины. Последующая перекристаллизация оливина и смена ортосиликатов на метасиликаты может привести к выделению самостоятельных платиновых минеральных фаз.

Для понимания особенностей миграции определеннй интерес представляют данные по корреляционным соотношениям платиновых металлов между собой и с другими элементами в ультраосновных породах. Учитывая, что родоначальным для гипербазитовой магмы является метеоритное вещество, сравним корреляционные связи в метеоритах и различных ультрабазитах. Как показал А. П. Виноградов (1971), дифференциация метеоритного вещества на земные оболочки шла главным образом в пределах силикатной мантии и сопровождалась дегазацией и выплавлением ультраосновных-основных магматических расплавов.

Как уже отмечалось, статистическая обработка анализов по железным метеоритам показала, что в них имеет место прямая функциональная корреляционная зависимость между иридием и осмием. Одновременно наметилась тенденция к обратной

зависимости палладия с осмием и рутением, платины с осмием и иридия с родием, а по А. А. Явнелю (1970), прямая зависимость иридия и осмия и для платины и рутения, к которым примыкает родий.

Геохимические связи платиновых металлов в различных ультраосновных производных мантийного магматизма существенно отличаются от метеоритовых. Для дунитов габбро-пироксенит-дунитовой формации установлена весьма высокая функциональная корреляционная прямая связь между Pt—Pd; Pt—Ir; Pt—Rh; Pd—Ir; Pd—Rh; Rh—Os; Rh—Ru; Os—Ru; Os—Ir; Ir—Rh (табл. 80). Для дунитов гипербазитовой формации сильную положительную корреляционную связь обнаруживают Pt—Pd; Pt—Ir; Ir—Rh; тенденцию к положительной связи Pt—Rh; Pd—Ir; Pd—Rh; Os—Ru (табл. 81). Для дунитов ультраосновных щелочных пород существенная прямая положительная связь ха-

Таблица 80

Значения выборочных парных коэффициентов корреляции \* платиновых металлов в дунитах Нижне-Тагильского, Кытлымского и Хабарнинского массивов габбро-пироксенит-дунитовой формации Урала

Платиновые металлы	Pd	Ir	Rh	Os	Ru
Pt	0,97	0,97	0,89	0,64	0,37
Pd		0,95	0,82	0,65	0,33
Ir			0,88	0,69	0,42
Rh				0,86	0,72
Os					0,87
Ru					

\* Доверительная граница при 5% уровне значимости 0,69. Подсчитаны по анализам В. Г. Фоминых и В. П. Хвостовой (1970).

Таблица 81

Значения выборочных парных коэффициентов корреляции \* платиновых металлов в дунитах Нуралинского и Южно-Краинского гарцбургитовых массивов Урала

Платиновые металлы	Pd	Ir	Rh	Os	Ru
Pt	0,90	0,80	0,74	-0,05	0
Pd		0,71	0,77	-0,14	-0,14
Ir			0,94	0,14	-0,08
Rh				0,09	-0,20
Os					0,66

\* Доверительная граница при 5% уровне значимости 0,80. Подсчитаны по анализам В. Г. Фоминых и В. П. Хвостовой (1970).

рактерна между Pt—Pd; Ir—Rh и отрицательная между Rh—Ru; тенденция к обратной связи у Ir—Ru; Pd—Rh; Pt—Rh (табл. 82).

Таблица 82

Значения выборочных парных коэффициентов корреляции \* различных пар элементов в слабоизмененных дунитах Инаглинского массива

Платиновые металлы	Pd	Ir	Rh	Os	Ru	Ni	Co
Pt	0,752	-0,322	-0,528	0,443	0,425	0,006	0,326
Pd		-0,328	-0,552	0,506	0,129	0,192	-0,673
Ir			0,911	-0,256	-0,520	-0,018	-0,128
Rh				0,272	-0,718	-0,117	-0,579
Os					-0,095	0,158	0,340
Ru							-0,472
Ni							-0,046

\* Доверительная граница выборочного коэффициента корреляции при 5% уровне значимости 0,576. Подсчитаны по анализам Л. В. Разина (1966).

Для основных пород дифференцированных интрузий основных-ультраосновных пород прямой корреляционной зависимостью связаны Pt—Pd; Pt—Rh; Pd—Rh (табл. 83). Видно, что в ультрабазитах и базитах платина и палладий геохимически связаны между собой во всех случаях, независимо от особенностей происхождения этих пород. Для пород габбро-пироксенит-дунитовой и гипербазитовой формаций складчатых зон к паре Pt—Pd тесно примыкает родий, а также иридий, другую группу образуют осмий с рутением, к которым часто тяготеет иридий и иногда родий. В породах платформенных формаций дифференцированных габбро-норитовых интрузий геохимическая связь Pt—Pd остается значительной. Причем для дифференцированных габбро-норитовых интрузий, как и для формаций ультраосновных пород складчатых зон с платиной и палладием, четко

Таблица 83

Значения выборочных парных коэффициентов корреляции \* некоторых металлов группы платины и других металлов в безрудных безоливиновых и оливинсодержащих габбро-диабаззах юго-западной ветви Талнахской интрузии

Платиновые металлы	S	Cu	Ni	Co	Pd	Rh	Au	Ag
Pt	0,483	Н. з.	0,498	Н. з.	0,636	0,424	0,332	0,346
Pd	0,813	0,799	0,842	0,587	—	0,761	0,684	Н. з.
Rh	0,714	0,548	0,662	0,558	0,761	—	0,642	0,469

\* Доверительная граница при 5% уровне значимости 0,334.

положительно коррелируется родий, а для ультраосновных-щелочных пород, наоборот, родий связан с платиной, палладием, а также рутением обратной корреляционной связью.

Тесная положительная связь платины, палладия, родия и иридия, а с другой стороны следующей крайней пары рутения и осмия между собой и с промежуточными родием и иридием свидетельствует о том, что главным фактором миграции платиновых металлов является их вхождение в виде изоморфной примеси в одни и те же главные породообразующие минералы. В рудоносных участках этих пород с появлением значительных количеств собственных минералов платиновых металлов связи между платиновыми металлами, как мы видели, становятся иными.

Выполненные автором всего несколько определений платины и палладия в основных разновидностях пород (табл. 84) не дают каких-либо новых данных по сравнению с прежними (Юшко-Захарова и др.— Геохимия, минералогия. . . , 1970).

Таблица 84

Содержание палладия и платины в основных породах, г/т

Порода	Провинция	Pd	Pt
Базальт	Сибирская платформа	Не обн.	0,017
Долерит	То же	0,2	—
Андезито-базальт	Курильские острова,	0,01	Следы
То же	Кунашир		
	То же	0,02	0,01

Сведения о распределении в основных породах остальных платиновых металлов ограничиваются данными Гринланда (Greenland, 1971) по иридию. Прделанные им активационные анализы этого элемента в 31 пробе долеритов из покрова Грейт-Лейк в Тасмании показали наличие его в количестве от 0,06 до 2,5 г/т, при очень высоком среднем значении (0,6 г/т). Отмечена прямая зависимость между содержанием иридия и хрома.

Интересны данные, полученные С. Л. Терехович (1970) по распределению платины и палладия в комагматических сериях интрузивных и эффузивных пород Средней Азии. В Бошекульском районе повышенными содержаниями палладия и платины характеризовались базальтовые порфириты и диабазы. В андезито-базальтах и андезитах содержание платиновых металлов закономерно ниже. Интересно, что среди интрузивных пород более высокой платиноносностью характеризуются диабазы гипабиссальной фации и габбро. Отношение Pd/Pt изменяется от 1 до 3. В Алмалыкском районе, по данным С. Л. Терехович (1970),

С. Т. Бадалова, С. К. Калинина, С. Л. Терехович (О распределении платины..., 1970) и И. И. Толмачева, С. К. Калинина и др. (Распределение Pd, Pt, Au, 1971), содержание палладия и платины увеличивается, как и в Бошекульском, по мере повышения степени хлоритизации и сульфидизации пород. Величина отношения Pd/Pt в этом массиве составляет 2—7.

Таким образом, геохимические особенности платины в основных породах отличаются от ультраосновных. Прежде всего обращают на себя внимание совершенно иные величины соотношений палладия и платины. Так, для рудоносных расслоенных интрузий основных-ультраосновных пород средние величины отношений легких и тяжелых платиноидов значительно выше, чем в ультраосновных породах и равны: Pd/Pt=4, Rh/Ir=2, Ru/Os=6. В базальтоидных породах палладий часто преобладает над платиной. Причем если основываться на имеющихся ограниченных данных, в эффузивных основных породах отношение Pd/Pt несколько выше, чем в интрузивных. При этом, если судить по дифференцированным сериям базальтов Сибирской платформы, то содержание палладия увеличивается в оливин-гиперстеновых железисто-магнезиальных сериях. Так, в ранних субщелочных андезитовых базальтах содержание палладия в среднем 0,013 г/т, а в самых поздних пикритовых базальтах и океанитах 0,12 г/т. Независимо от типа основной породы между палладием и платиной, как и в случае ультраосновных пород, устанавливается положительная корреляционная связь:  $r_{Pt-Pd}$  изменяется от 0,83 (подсчитаны по данным Crocket, 1966) до 0,78 (подсчитаны по данным И. К. Латыш и Н. В. Бутурлинова, 1970). Подсчет возможных значений отношений Mg/Pt, Mg/Pd, Fe/Pt, Fe/Pd подтвердил вывод, сделанный для ультраосновных пород,— наиболее постоянны отношения Mg и Pt.

Некоторое представление об особенностях распределения платины в кислых и средних породах можно составить по материалам о платиноносности гранитоидов Чаткальской зоны Киргизии, любезно предоставленных нам И. К. Давлетовым (табл. 86). Детально изученные и проанализированные на платину радиоактивационным методом массивы изверженных пород приурочены к палеозойской складчатой области Среднего Тянь-Шаня и возникли в течение средне-верхнекарбонового и пермо-триасового интрузивных циклов (Давлетов, Джакшибаев, 1970). Наибольшим количеством анализов охарактеризованы крупные батолитоподобные массивы средне-верхнекарбонового интрузивного комплекса. Среднее содержание платины во всех разновидностях пород этого возраста всех массивов равно 0,002 г/т. Такой же величиной (0,002 г/т), правда, по гораздо меньшему числу проб, характеризуется среднее содержание платины в породах трещинных интрузий пермо-триасового возраста. Общим для всех изученных проб также является весьма равномерное распределение платины. Лишь в одной пробе незначительно

Содержание платины в гранитоидных породах Киргизии, г/т

Тип породы	Количество анализов	Содержание	
		от—до	среднее
Граниты лейкократовые	3	0,001—0,003	0,001
Граниты биотитовые	7	0,001—0,003	$0,0015 \pm 0,0005$
Граниты биотит-роговообманковые	26	0,001—0,005	$0,0017 \mp 0,0002$
Граниты роговообманковые	21	0,001—0,030	$0,002 \pm 0,001$
Гранодиориты	12	0,001—0,006	$0,002 \pm 0,0008$
Кварцевые диориты	7	0,001—0,003	$0,002 \pm 0,0005$
Диориты	8	0,001—0,003	$0,0012 \pm 0,0005$
Граносиениты	4	0,001—0,003	0,002

измененного роговообманкового гранита установлено повышенное содержание платины (0,03 г/т), на порядок отличающееся от обычного.

Среди сильно известковистых, натриевых пород карбонового интрузивного комплекса И. К. Давлетовым выделяется несколько интрузивных фаз, незначительно отличающихся по всем геохимическим параметрам и величинам средних содержаний платины. Так, незначительно распространенные диориты первой фазы и лейкократовые и аляскитовые граниты третьей фазы несут одинаковое количество платины (0,0015 г/т), а гранитоиды основной второй интрузивной фазы содержат ее в среднем 0,002 г/т. Весьма близки также оценки средних содержаний платины, подсчитанные для отдельных интрузивных массивов. Для массивов, охарактеризованных достаточным количеством анализов, они колеблются от 0,001 до 0,002 г/т.

Интересные тенденции выявились при рассмотрении распределения платины по различным петрохимическим разновидностям пород (см. табл. 85). Несмотря на ограниченное количество данных, вероятно, можно сказать, что самые низкие содержания платины характерны для лейкократовых гранитов (0,001 г/т) и диоритов (0,0012). Эти разновидности пород в изученной провинции характеризуются также и самыми низкими содержаниями золота (0,002 и 0,0018 г/т соответственно, И. К. Давлетов, Джакшибаев, 1970). Среди гранитов содержания платины как будто несколько увеличиваются от биотитовых (0,0015 г/т) к биотит-роговообманковым (0,0017 г/т) и к роговообманковым (0,002 г/т) разностям.

Изучение близких по составу пород, отличающихся степенью изменения, показало некоторое отличие их по содержанию пла-

тины. В наименее измененных разностях содержание платины оказалось более высоким (0,003 г/т) по сравнению с измененными (0,0018 г/т) и сильно измененными (0,0018 г/т). Эта тенденция выявилась как при рассмотрении материалов по отдельным наиболее крупным массивам, так и при изучении пород района в целом.

На примере Нижнечаткальского массива удалось проследить распределение платины по различным участкам. Среднее содержание платины в глубинной части интрузии оказалось в два раза выше, чем в апикальной. В то же время распределение платины в центральной и краевой частях массива не отличается и характеризуется одними и теми же величинами средних содержаний и крайними пределами содержаний.

Данные по платинности гранитоидных пород других районов ограничиваются анализами четырех проб Хагена, 1954 г. (Wright, Fleischer, 1965), а также выполненными автором несколькими спектрохимическими анализами частных и средних проб (табл. 86). Все они указывают на довольно низкое содержание платины и палладия. При этом по имеющимся единичным анализам содержание палладия, вероятно, превышает содержание платины. Однако недостаточное количество данных не дает возможности для окончательных выводов о генеральных средних содержаниях этих элементов в кислых и средних изверженных породах. Можно лишь высказать следующее предположение: в гранитоидных породах различных районов содержание платины подвержено значительным колебаниям. Об этом свидетельствуют анализы объединенных средних проб гранитоидов, составленных В. В. Ляховичем (см. табл. 86). В мезозойских

Таблица 86

Содержание палладия и платины в гранитоидах некоторых районов, г/т

Порода	Район, массив	Pd	Pt
Диоритовый порфирит	Забайкалье, Балецкий район	Следы	Следы
Гранит биотитовый порфиroidный	То же	0,015	"
Диорит	Канада, Садбери	0,011	Не обн.
Гранит (средняя проба гранитоидов Урала)	Мурзинский, Рефтинский, Верхнесетский, Сысертский, Шилово-Коновский, Ильменогорский, Челябинский, Джобьк-Карагайский, Кочкарский	Следы	0,035
Гранит (средняя проба гранитоидов Дальнего Востока)	Вознесенский, Шмаковский, Гродековский, Синегорский, Ольгинский, Владимирский, Даурский	Не обн.	0,045

гранитоидах Дальнего Востока содержание Pt 0,045 г/т, Pd — не обн.; в палеозойских гранитоидах Урала Pt 0,035 г/т, Pd — следы; в гранитоидах Восточного Забайкалья содержание платины, как и для Северного Тянь-Шаня, гораздо более низкие.

Таким образом, несмотря на существенные колебания содержания платины и палладия, можно сказать, что в кислых разностях изверженных пород содержание платиновых металлов снижается. По уменьшению тенденции к накоплению элементов в породах кислого состава В. И. Рехарский (1971) составил следующий теоретический ряд: Au 1,04; V 1,63; Cu 1,72; Mn 1,91; Os < 2; Ru 2; Fe 2,21; Ir 2,51; Pt 2,68; Rh < 4; Pd 5,12; Mg 13,74; Co 14,44; Cr 27,05; Ni 51,16, в котором положение платиновых металлов относительно друг друга требует уточнения на конкретном фактическом материале. К сожалению, фактический материал по соотношению Pd:Pt в гранитоидных породах еще недостаточен, а по другим платиновым металлам вообще отсутствует. Можно лишь отметить, что палладием по сравнению с платиной (судя по единичным данным) в массивах Восточного Забайкалья и Средней Азии несколько обогащены породы поздних интрузивных фаз. Платина же в основном увлекается в породы главной интрузивной фазы, преимущественно обогащая глубинные части массивов и неизменные разновидности пород.

Заключив рассмотрение особенностей распределения интересующих нас элементов в магматических породах, отметим, что фракционирование платиновых металлов в магматических процессах, вероятно, связано с различной их валентностью. Например, накопление палладия относительно платины в более поздних низкотемпературных магматических производных может быть связано с тем, что для него более предпочтительно двухвалентное состояние, а это может способствовать захвату его не островными, как высоковалентных осмия, иридия и др., а каркасными силикатами (полевыми шпатами). Такое объяснение, в частности, использовано Л. А. Хэскиным и др. (Распределение редких земель..., 1968) для европия, который при окислении до двухвалентного состояния, в отличие от других редкоземельных элементов, концентрируется в полевых шпатах, а не в темноцветных минералах.

Таким образом, общие особенности фракционирования платиновых металлов в процессах магматизма заключается в том, что более легкие платиноиды по сравнению с тяжелыми их гомологами накапливаются к конечным стадиям. В связи с этим величины отношения легких платиновых металлов к тяжелым от ультраосновных пород к менее основным а, как увидим далее, и в ходе рудных процессов нередко увеличиваются. Подобная тенденция характерна и для лучше изученной редкоземельной группы элементов (Распределение редких земель..., 1968).

Рассмотрим некоторые геохимические особенности платиновых металлов в процессах рудообразования, причем вначале для медно-никелевых месторождений, связанных с расслоенными интрузиями основных-ультраосновных пород.

Различными исследователями отмечалось, что в отличие от пород, не несущих оруденения, для рудоносных массивов основных-ультраосновных пород характерна повышенная магнезиальность, наиболее полная дифференциация и своеобразный ход процессов в отношении химических потенциалов FeO и SiO<sub>2</sub> (Годлевский, 1968<sub>1</sub>). Для лучше других изученного Норильского рудного района, рудоносные интрузии которого наиболее богаты платиновыми металлами и который может считаться эталонным, особенностью магматизма является его антидромность (В. К. Катульский, М. Н. Годлевский, Н. Н. Урванцев), т. е. излияние базальтов начинается с субщелочных, обогащенных кремнеземом их разновидностей и идет с увеличением роли оливина и гиперстена вплоть до пикритовых базальтов и океанитов (Урванцев и др., 1971). Для конечных продуктов и особенно рудоносных интрузивных тел типично также повышенное содержание хорошо поляризуемых ионов S<sup>-2</sup>, которые образуют с халькофильными рудными элементами энергетически выгодные и прочные ионно-дипольные связи. Последние способствуют накоплению металлов до масштабов рудных концентраций сульфидной вкрапленности (Шипулин, 1971). Этим, по-видимому, и объясняется значительная обогащенность руд, связанных с основными изверженными породами, платиновыми металлами.

Содержание палладия и платины, а также серы в рудоносных интрузивах Норильско-Талнахской группы Сибирской платформы во много раз выше, чем в интрузивах Печенгско-Мончегорской группы Кольского полуострова. В свою очередь в Мончегорском рудоносном массиве содержание палладия и платины (как и серы) выше, чем в Печенгском. Как показали изотопические исследования, проведенные Л. Н. Гриненко в массивах Норильского района, избыток серы, по сравнению с Кольским полуостровом, связан здесь с заимствованием значительных ее количеств из сульфатсодержащих осадочных пород, на что указывает высокое значение содержания тяжелого изотопа серы (Норильский район от +0,82 до +1,08%; Печенгский — всего +0,22%). На основании этого можно сделать следующий вывод; связь халькофильных платиновых металлов с серой зависит не только от первичной ювенильной мантийной ассоциации этих элементов, но и обязана сере вообще как катализатору рудных процессов.

Величина отношения Mg/Pt в магматических породах весьма постоянна, в связи с чем можно ожидать, что при прочих равных

условиях расплавы, обогащенные магнием, потенциально будут более платиноносны. Благоприятное влияние высокой степени дифференциации пород на появление рудных концентраций платиновых металлов также не вызывает сомнений, так как только в таких условиях может происходить достаточное разделение широко распространенных пороодообразующих и рудных элементов, а следовательно, концентрация последних. Как отмечал Л. Н. Овчинников (1971), главная черта рудного процесса — это разделение вещества по мере его развития. Влияние железа и серы на поведение платиновых металлов, характеризующихся ярко выраженными сидерофильными или сидерофильно-халькофильными свойствами, также очевидно.

В соответствии с этим для накопления платиновых металлов наиболее благоприятен такой ход эндогенных процессов пороудообразования, когда накопление железо-магниевого составляющей происходит к поздним фазам, и создаются условия для разделения сульфидного и силикатного расплава и тяжелых и легких элементов. Именно такие условия, как мы видели, характерны для магматических и рудных процессов Норильского района. Накопление оливин-гиперстеновой составляющей к поздним порциям базальтоидных производных, близкий к пикритовому состав материнского для рудоносных интрузий расплава и, наконец, высокая насыщенность серой — все это создало условия для рудной концентрации платиновых металлов. Этому же в большой мере способствовали особенности внутрикамерной дифференциации рудоносных интрузий — обогащенность расплава железом и ранний вывод его при кристаллизационной дифференциации. При этом сначала кристаллизовались шпинели, а затем оливин и плагиоклаз, с образованием пикритового габбро-долерита, обогащенного одновременно магнием и железом, что также способствовало концентрации платиновых металлов. Четко выраженная направленность процесса обусловила раннее отделение халькофильных элементов от литофильных и создала благоприятные условия для накопления рудных компонентов в сульфидном расплаве и поздних газово-жидких растворах.

Геохимические особенности рудоносных габбро-норитовых интрузий Норильского района свидетельствуют, что процесс их образования шел в относительно стационарных условиях закрытой системы, в связи с чем характер распределения всех элементов четко определяется периодическим законом Менделеева и соответствует некоторым общим геохимическим правилам (Юшко-Захарова и др. Элементы-примеси... , 1973). В частности, степень концентрации элементов, выраженная величинами средних содержаний малых и редких элементов для рудоносных габбро-норитовых массивов, строго согласуется с правилом А. П. Виноградова (1971) — распространенность в земной коре гомологов в менделеевских группах снижается с увеличением атомного

номера, т. е. в более низких периодах. Подобная же закономерность установлена и для каждого массива в отдельности. Например, при сопоставлении оценок средних содержаний элементов в юго-западной ветви Талнахской интрузии (рис. 49).

В Талнахской интрузии наибольшие содержания характерны для элементов четвертого периода Менделеевской таблицы, а среди них для переходных металлов с достраивающимся  $d$ -электронным уровнем. Для пятого и шестого периодов эта же закономерность выражается в том, что кларк элемента соответствующей группы пятого периода всегда выше по сравнению

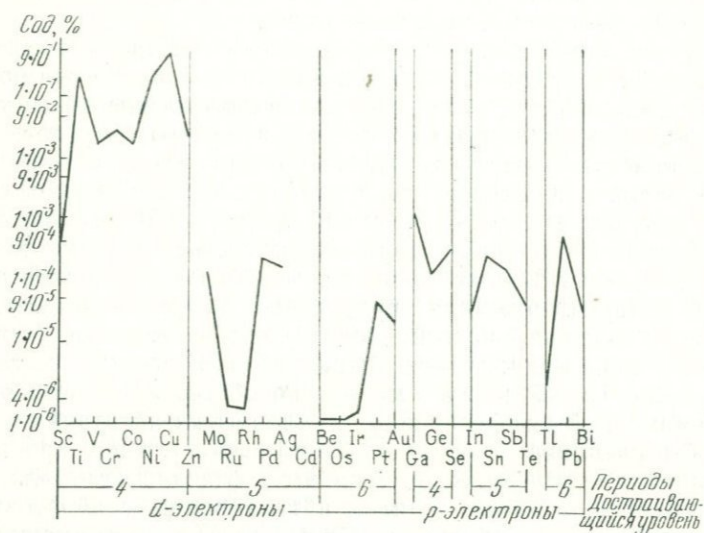


Рис. 49. Сопоставление оценок средних содержаний элементов Талнахской интрузии в периодической системе Менделеева

с кларком своего гомолога из шестой группы. Исключение составляет свинец, кларк которого в интрузии оказался выше по сравнению с более тяжелым оловом. Это может быть связано с наложенными процессами, о чем, возможно, также говорит и факт значительной обогащенности свинцом, а также сурьмой и стронцием гидротермально измененных околоинтрузивных осадочных пород.

Можно также отметить, что распространенность элементов в Талнахской интрузии для  $d$ -элементов согласуется с правилом Оддо—Гаркинса—Ферсмана, согласно которому кларки четных элементов выше, чем соседних нечетных.

Для всех изученных медно-никелевых месторождений установлены некоторые общие черты поведения платиновых металлов, а также свои большие или меньшие отличительные

особенности. Общим для всех сульфидных месторождений этого типа является преимущественное накопление платиновых металлов в сульфидном расплаве; преобладание палладия над платиной; обособление крайней правой пары палладия и платины от остальных платиновых металлов в ходе рудного процесса; минеральная форма нахождения значительной части платины и палладия и рассеянная для остальных платиновых металлов; накопление платины и особенно палладия в поздних производных рудного процесса, при обратной тенденции для остальных платиновых металлов.

Все это четко связано с физико-химическими особенностями атомов платиновых металлов. Поскольку характер фазы, в которой должен концентрироваться элемент, зависит от его сродства с кислородом и, следовательно, от величины  $\Delta F^\circ$ , обратимся к свободным энергиям образования окислов металлов. Все платиновые металлы (как и никель, кобальт и медь) имеют величину свободной энергии образования окислов ниже, чем железо. Известно, что элементы, окислы которых характеризуются меньшей свободной энергией по сравнению с  $\text{FeO}$ , в ликвационных условиях должны концентрироваться в сульфидном расплаве. У палладия величина  $\Delta F^\circ$  более всего отличается от железа, поэтому теоретически он должен наиболее полно захватываться сульфидным расплавом, у осмия и рутения эти величины почти равны железу, а у иридия близки к нему, в силу чего все они должны наиболее слабо разделяться между силикатным и сульфидным расплавами и накапливаться в первом.

Платина по величине  $\Delta F^\circ$  занимает промежуточное положение между рассмотренными платиноидами и близка к меди. В соответствии с этим она будет частично входить в сульфидный, а частично в силикатный расплав, а сульфидный расплав будет относительно обогащаться палладием. Такое же заключение сделано Кейзом и Кроккетом (Keays e. a., 1970) на основании сравнения ковалентных комплексов платиновых металлов, исходя из положения, что стабильность их увеличивается по мере заполнения у элементов  $d$ -орбит.

Палладий ( $\text{Pd}^{2+}$ ), как и золото ( $\text{Au}^{3+}$ ) с  $8d$ -электронами, образует более стабильные комплексы, чем иридий ( $\text{Ir}^{3+}$  и  $\text{Ir}^{4+}$ ) с  $6d$  и  $5d$ -электронами или осмий ( $\text{Os}^{4+}$ ) и рутений ( $\text{Ru}^{4+}$ ) с  $4d$ -электронами. Отсюда следует, что палладий и золото более растворимы в расплаве, чем рутений, осмий и иридий, и могут концентрироваться в поздних остаточных жидкостях, что полностью подтверждается данными автора по конкретным рудоносным интрузиям, а также материалами других исследователей (Keays Reid e. a., 1970; Генкин, Дистлер и др.— Поведение элементов. . ., 1971).

Что касается более широко распространенных элементов, ассоциирующихся с платиноидами, то, как считают В. В. Щербина, В. С. Урусов и В. И. Герасимовский (1971), на основе теории

кристаллического поля по степени уменьшения стремления покинуть магматический расплав и образовать кристаллическую фазу они образуют следующий ряд:  $Ni^{2+} - (Cr^{2+}) - Cu^{2+} - Co^{2+} - Fe^{2+}$ . Этим, а также количеством серы и других летучих компонентов определяется возможность отделения рудных компонентов от петрогенных и накопления их в позднем сульфидном расплаве.

Большой интерес представляет также вполне закономерный характер фракционирования платиновых и других металлов непосредственно в процессе сульфидного магматического рудообразования. При сопоставлении расчетных коэффициентов распределения элементов в различных типах талнахских руд на основе

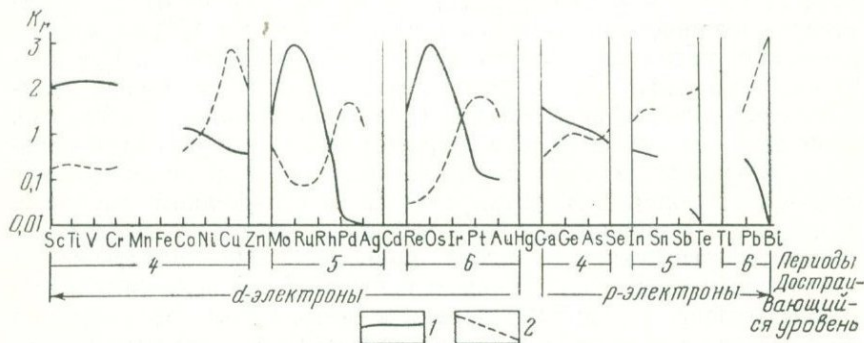


Рис. 50. Сопоставление коэффициентов распределения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, в соответствии с их электронным строением

$K_r$  — расчетные коэффициенты распределения: 1 — пирротинных руд; 2 — халькопиритовых руд. Разрыв кривых приходится на элементы, для которых коэффициенты не подсчитывались

периодического закона Менделеева автором были установлены некоторые общие зависимости (рис. 50).

На рис. 50 для изученных элементов-примесей показаны коэффициенты распределения ( $K_r$ ) для различных главных минеральных типов массивных руд. Элементы расположены в последовательности периодической системы Д. И. Менделеева. В начале в порядке увеличения номеров помещены переходные  $d$ -металлы (от Sc до Au), затем  $p$ -металлы (от Ga до Bi) также в последовательности увеличения порядковых номеров. Линии, соединяющие коэффициенты распределения элементов в пирротинных и халькопиритовых рудах, имеют противоположную кривизну. В целом можно сказать, что для ранних более высокотемпературных пирротинных руд коэффициенты распределения многих  $d$ -элементов значительно выше, чем у большинства  $p$ -элементов. Наоборот, в поздних халькопирит-талнахитовых рудах коэффициенты распределения большого числа  $d$ -элементов много ниже, чем  $p$ -элементов.

Если рассмотреть характер изменения величины коэффициентов распределения элементов в пределах периодов таблицы Д. И. Менделеева, то для *d*- и *p*-элементов всех групп характерна единая периодическая закономерность. При этом в пирротиновых и халькопиритовых рудах имеют место противоположные тенденции. Так, для пирротиновых руд *d*-элементы в пределах пятого и шестого периодов характеризуются единой тенденцией. Элементы каждого из периодов с меньшими порядковыми номерами имеют сначала небольшие (Mo, Re), потом высокие значения коэффициентов распределения (Ru, Os, Rh, Ir), которые закономерно снижаются с дальнейшим увеличением атомного веса (Pt, Pd, Ag, Au). Последний элемент каждого периода (элементы I и II групп) характеризуются самыми низкими коэффициентами (Ag, Au). Те же самые закономерности характерны для *p*-элементов IV, V и VI групп (см. рис. 50). В связи с этим в каждом из периодов кривые имеют сходную конфигурацию. Наоборот, для халькопиритовых руд легкие элементы начальных частей каждого из периодов имеют сначала значительные, потом более низкие и, наконец, высокие величины коэффициентов распределения. В связи с этим кривые для халькопиритовых руд похожи на перевернутые пирротиновые. Это типично как для *d*-элементов, так и для *p*-элементов всех периодов. Для реакционных кубанитовых руд таких четких закономерностей в характере изменения коэффициентов распределения не устанавливается. Поэтому в большинстве случаев линия, соединяющая коэффициенты распределения различных элементов в кубанитовых рудах, займет промежуточное положение между кривыми  $K_r$  элементов пирротиновых и халькопиритовых руд. При этом в целом кривая, соединяющая коэффициенты распределения кубанитовых руд, идет ближе к таковой халькопиритовых, чем пирротиновых руд.

Установленная закономерность тесно связана с особенностями электронного строения элементов. Изменение коэффициентов распределения, а следовательно степени концентрации в различных типах руд, происходят в соответствии с заполнением дстраивающихся *d*- или *p*-уровней. Снижение коэффициентов распределения элементов для пирротиновых руд и увеличение их для халькопиритовых идет по мере заполнения *d*- и *p*-уровней и является предельным у элементов с полностью заполненными соответствующими уровнями. Наилучшим образом эта зависимость увязывается с термическими свойствами элементов. Наибольшие коэффициенты распределения в пирротиновых и самые низкие в халькопиритовых рудах характерны для элементов платиновой группы с самыми высокими температурами плавления (осмий — около 2700° С, иридий — около 2500° С, рутений — около 2400° С, родий — около 2000° С); для элементов с относительно более низкими температурами плавления (палладий 1500° С, платина 1700° С) — картина обратная.

Изучение корреляционных связей между платиновыми металлами, а также между ними и другими элементами в талнахских, печенгских и мончегорских рудах показало, что они в процессе рудообразования меняются. Например, для сплошных талнахских руд изменение корреляционных связей происходит следующим образом. В ранних пирротиновых рудах платина и палладий связаны наиболее сильной положительной корреляционной зависимостью ( $r_{Pd-Pt}=0,96$ ), в пирротин-кубанитовых она снижается ( $r_{Pd-Pt}=0,78$ ) по мере уменьшения содержания пирротина и в кубанитовых рудах эта связь также незначительна, как и в поздних халькопиритовых рудах ( $r_{Pd-Pt}=0,52$ ).

Меняются связи платиновых металлов и с другими элементами. Причем платина и палладий в пирротиновых рудах связаны существенными положительными корреляционными зависимостями с довольно большим количеством элементов Pt—Cu, Au, Ag, Ni; Pd—Cu, Au, Ag, Se, а в халькопиритовых рудах оба они ведут себя совершенно независимо и лишь палладий проявляет незначительную корреляцию с золотом ( $r_{Pd-Au}=0,53$ ). Родий в пирротиновых рудах положительно коррелируется с серой и кобальтом, а в халькопиритовых проявляет обратную корреляционную зависимость с медью. Необходимо отметить, что в халькопирит-миллерит-борнитовых рудах корреляционные связи между платиновыми и другими металлами нарушаются и в целом близки к характерным для халькопиритовых руд.

Не остаются постоянными связи и во вкрапленных сульфидных рудах по сравнению с безрудными габбро-диоритами. В породах платина, палладий и родий проявляют положительные связи с большим числом элементов: Pt—Pd, Rh, S, Ni, Au, Se, Ag; Pd—Pt, Rh, S, Cu, Ni, Co, Au, Se, Zn; Rh—Pt, Pd, S, Cu, Ni, Co, Au, Se, Ag, Zn. Во вкрапленных сульфидных рудах часть из этих связей нарушается, однако платина сохраняет положительную корреляционную зависимость с палладием, свинцом и золотом, а палладий с серой, никелем, золотом, серебром и свинцом. Совершенно по-другому выглядят геохимические связи родия, который во вкрапленных рудах связан отрицательной корреляцией с палладием, медью, никелем, золотом, селеном и свинцом.

Величины отношений платиновых металлов в различных типах руд также меняются. Так, в самых верхних безрудных габбро-диоритовых дифференциатах Талнахской интрузии отношение Pd/Pt меньше 1, а в слабо оруденелых габбро-диабазовых немного выше 1. Во вкрапленных сульфидных рудах оно увеличивается, а в массивных, оставаясь высоким, составляет в пирротиновых около 1 : 2, в кубанитовых, халькопиритовых и в талнахитовых 1 : 3 и более. Отношения Rh/Ir и Ru/Os с учетом всех разновидностей руд Талнахского месторождения составляют около 10 и 20. Содержание родия и остальных платиновых

металлов Талнахского месторождения максимальное в пирротиновых рудах и снижается по мере уменьшения количества последнего.

Сходная общая картина относительного распределения корреляционных связей элементов, как было показано ранее, имеет место и в других изученных медно-никелевых месторождениях. В каждом конкретном случае характер распределения платиновых металлов в рудах зависит от особенностей изоморфизма платиновых металлов в главных рудообразующих минералах и типоморфных особенностей их собственных минералов и минеральных парагенезисов.

По характеру распределения и формам нахождения в рудах платиновые металлы сульфидных медно-никелевых руд можно четко разделить на две группы. К первой относятся платина и палладий, ко второй родий, иридий, осмий и рутений. Минералого-геохимические особенности этих групп настолько отличаются, что их целесообразно рассмотреть раздельно.

Вследствие наибольшей общности структурных, энергетических и размерных характеристик атомов — платина и палладий проявляют сходство в стремлении к образованию единых или различных, но тесно ассоциированных минеральных фаз и характеризуются приуроченностью их повышенных концентраций к поздним медистым рудам. Как показало сравнительное изучение распределения платины и палладия в главных рудообразующих минералах сплошных и вкрапленных магматогенных руд, содержание палладия в халькопирите до 1—2 г/т, а платины до 0,1—0,2 г/т не сопровождается видимыми под микроскопом включениями их собственных минералов. Такова, по-видимому, оптимальная изоморфная емкость этого минерала в отношении платины и палладия. Об этом же косвенно свидетельствуют оценки значений в халькопирите генеральных средних содержаний платины и палладия (0,15 и 1,0 г/т).

Особенности распределения более высоких концентраций платины и палладия в породах и рудах практически полностью зависят от характера и закономерностей распределения минеральных форм этих элементов. Во всех случаях первичные платиновые и палладиевые минералы представляют собой двух- и более компонентные системы, что связано с большей энергетической выгодой образования многокомпонентных соединений, так как они являются более экзотермическими. Причем в наиболее высокотемпературных условиях обычно первыми начинают образовываться селективные, обогащенные платиной, минералы; ферроплатина и сперрилит ( $Pt, Fe$  и  $PtAs_2$ ). Оба эти минерала обнаружены в ранних пирротиновых рудах. Встречаются они очень редко. Отношение  $Pd/Pt$  в сульфидах железа — пирротине и пирите обычно самое низкое среди сульфидов и в большинстве месторождений близко к единице, а иногда снижается до 0,4 в пирротине и 0,1 в пирите (Талнахское м-ние). Эта величина,

вероятно, отражает соотношение платины и палладия в ранних порциях сульфидного расплава.

В ходе рудного процесса идет относительное накопление палладия, который не образует минеральных фаз в пирротин-пентландитовой ассоциации. Отношение  $Pd/Pt$  в халькопиритах в среднем для большинства месторождений близко к 3—5. По мере снижения температуры создаются условия для образования комплексных минералов платины и палладия и селективных минералов палладия. Если судить по талнахским и норильским кубанит- и троилитсодержащим рудам, то относительно раннее образование более характерно для обогащенных палладием ( $Pt, Pd, Cu$ )<sub>3</sub> ( $Cu, Sn$ ) фаз, а также ферроплатины с высоким отношением  $Pt/Fe$  и сплавов золота, серебра, содержащих несколько процентов платины и палладия. К концу процесса сульфидообразования начинается массовое выпадение из остаточных порций расплава — раствора минералов палладия, среди которых больше всего многокомпонентных фаз. Самыми последними в процессе медно-никелевого рудообразования формируются обогащенные висмутом, а иногда и теллуrom палладиевые фазы.

Сульфиды платины и палладия в талнахских и норильских рудом, приурочены к внеинтрузивным самым поздним гидротермальным минеральным ассоциациям. Более ранняя кристаллизация обогащенных платиной и палладием интерметаллических фаз по сравнению с халькогенидами платины и палладия соответствует температурным условиям образования искусственных фаз (Хансен, Андерко, 1962; Эллиот, 1970; Keays; Crockett et al., 1970). Платино-палладиевые минералы часто ассоциируются с парой халькопирит—галенит или борнит—галенит. Ж. Краг и Г. Куллеруд (1971) произвели детальное экспериментальное изучение системы  $Cu-Fe-Pb-S$  и показали, что пределы наибольшей устойчивости ассоциации халькопирит+галенит и борнит+галенит в присутствии водяного пара составляют соответственно 680 и 600°С. Анализ парагенетических минеральных ассоциаций медно-никелевых руд показывает, что основная масса минералов платины и палладия образуется в конце формирования различных типов медных руд. Совместно с минералами платины и палладия часто встречаются апатит, джерфишерит (Генкин, 1968), а также повышенные концентрации хлоридов (Горяинов, Андреева, 1972).

Рассматривая энергетическую сторону изоморфизма, В. С. Урусов (1971) показал, что при образовании твердых растворов пределы изоморфной смесимости при данной температуре тем больше, чем меньше разность электроотрицательности и различие размеров радиусов изоморфной пары атомов, что подтверждается на примере платины и палладия.

Особенности изоморфизма этих элементов были рассмотрены в предыдущей части работы и здесь лишь отметим, что на

примере платиновых минералов еще раз подтверждается большая энергетическая выгодность и более широкие пределы замещения больших по размерам атомов меньшими (Пятенко, 1967; Щербина, 1965; Урусов, 1971); платины — палладием, свинца — висмутом, свинца — оловом, платины — железом, висмута — теллуром.

Платина и палладий образуют совместные минеральные фазы с большим количеством элементов, но наиболее часто и в больших количествах с ними взаимодействуют элементы, имеющие близкие значения электроотрицательности, что отвечает стремлению металлов платиновой группы к образованию ковалентных направленных связей. Для атома палладия это чаще более крупные атомы свинца, висмута, к которым присоединяются олово, теллур, а для платины — железо, медь, никель, около и т. д.

Позднее образование платино-палладиевой минерализации выявляется не только при изучении сульфидных руд, но и подтверждается распределением платины и палладия в силикатных породах. В частности, А. И. Архипова и И. А. Натюрхин (1971<sub>2</sub>) отмечают повышенные содержания благородных металлов в породах метаморфического ореола рудоносных интрузий на 200—300 м дальше по сравнению с ореолами никеля и меди. Эти измененные зоны образовались в результате привноса щелочей в конце интрузивного процесса, а зональное распределение в них металлов согласуется со степенью растворимости сульфидов тяжелых металлов в сернистых соединениях щелочей.

Платиновые металлы второй группы (Rh, Ir, Os, Ru) характеризуются при образовании медно-никелевых руд совершенно другим поведением. Их главная отличительная особенность значительно большая, чем для платины и особенно палладия, способность изоморфно входить в пирротин и отсутствие в сульфидном процессе четкой тенденции к накоплению во времени. Для этих элементов самостоятельные минеральные фазы в медно-никелевых рудах пока представлены единичными находками. Октаэдрическая дефектная решетка пирротина более благоприятна для изоморфного вхождения  $Rh^{3+,4+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $Os^{4+}$ ,  $Ir^{3+,4+}$ , требующих октаэдрического окружения, чем  $Pd^{2+}$ , для которого более благоприятны тетраэдрические структуры (халькопирит). Это делает пирротин одним из основных минералов-концентратов всех этих элементов.

Для выяснения форм нахождения рутения и осмия в высокотемпературных разностях главного их минерала-носителя пирротина Ю. А. Малевским синтезированы искусственные сплавы  $Fe_n S_{n-1}$  с заданными количествами примеси чистых металлов этих элементов. Порошки осмия и рутения спрессовывались в таблетки и прокаливались в токе водорода. Они готовились из такого расчета, чтобы при введении их в пирротин в нем оказалось 0,5% каждого элемента. После сплавления и отжига заданных смесей полученный сплав оказался лишенным осмиевых

фаз. По данным Ю. А. Малевского, он содержал 0,41% Os, а микронзондового анализа — 0,45% Os.

Распределение рутения оказалось более сложным. Как показали определения автора, в пирротин вошло по данным рентгеноспектрального анализа на приборе УХА-3А только 0,099% этого элемента. Остальное его количество выделилось в виде сульфида рутения, сходного с лауритом, и металлического рутения. Низкая чувствительность микронзонда не позволила изучить распределение рутения в различных участках образца. Несмотря на это, качественным анализом установлено, что в непосредственной близости от контакта лаурита содержание рутения в пирротине выше, чем в удалении от него. Таким образом, предельная изоморфная емкость пирротина в отношении рутения выше, чем количество элемента, которое вошло в него в нашем случае.

К. Куллеруд и Иодер (1971), производившие плавление ферробаббро при температуре 1100—1500°С в присутствии серы в платиновых тиглях, установили наличие твердых растворов между новообразованиями пирротина и PtS; PtS<sub>2</sub>. Обогащенный платиной пирротин отличался от обычного более серым цветом.

Если судить по геологическим данным, наиболее велики содержания в пирротине родия, за ним следует рутений и остальные платиновые металлы. Однако самые высокие содержания родия, достигающие иногда целых процентов, характерны также для минералов платиновых металлов. Так, в минеральной фазе (Au, Pt, Pd)<sub>3</sub>Cu нами установлено 1,6% Rh, в Pd<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub> и Pd<sub>3</sub>Pb до 0,8% Rh; в сплаве золота—серебра до 0,9% Rh. А. Д. Генкин (1968) установил до 1% родия в сперриллите, к которому были приурочены включения и каймы сульфоарсенида родия и платины — холлингвортита.

Интересно, что по данным А. Д. Генкина и др. (Поведение элементов... , 1971), а также по выполненным нами анализам по мере развития рудного процесса происходит снижение концентраций рассматриваемой группы элементов. Причем для пары Rh—Iг эта закономерность проявляется довольно четко. В халькопирите содержание родия и иридия снижается более значительно, чем осмия и рутения. Такая же картина намечается и для месторождения Садбери (Keays, Crocket e. a., 1970).

Таким образом, фракционирование платиновых металлов происходит в полном соответствии с их геохимическими особенностями не только в процессе разделения силикатных и сульфидных фаз, но и в процессе эволюции сульфидного медно-никелевого расплава — раствора. Еще раз подчеркнем, что в этом процессе не только палладий преобладает над платиной, но и остальные легкие платиновые металлы (Rh, Ru) преобладают над тяжелыми (Ir, Os).

Кратко остановимся теперь на характере поведения платиновых металлов в процессе рудообразования, связанном с ультра-

основным-основным магматизмом складчатых зон. Как отмечал Ю. А. Кузнецов (1964), с дифференцированными интрузиями основных пород платформ по ряду признаков могут сравниться рудоносные габбро-пироксенит-дунитовые интрузии складчатых зон. Однако характер рудного процесса в них существенно отличается — вместо сульфидных медно-никелевых руд в связи с ними образуются окисные титаномагнетитовые и хромитовые рудные концентрации.

Поведение платиновых металлов в процессе образования хромитов давно привлекало внимание исследователей. На ранних этапах изучения платиноносности гипербазитовых пород одни исследователи считали, что платиновая минерализация образовалась в собственно магматический этап при кристаллизации дунитового расплава (Жемчужный, 1920; Заварицкий, 1928; Бетехтин, 1935; Vogt, 1927), другие относили ее образование к послемагматической стадии (Карпинский, 1926; Звягинцев, 1936 и др.). Н. В. Белов (1959) и А. Г. Бетехтин (1935, 1964) предполагали, что минералы платиновой группы выпадали в результате распада тех же соединений, из которых формировались хромшпинелиды, причем основная их масса образовалась после кристаллизации хромшпинелидов и оливина. Отмечалось также наличие более поздней переотложившей платины (Бетехтин, 1935; Звягинцев, 1936).

Были выявлены региональные особенности в распределении платиновых концентраций. Установлена значительно более частая встречаемость минералов платины в связи с ультраосновными породами дифференцированных массивов габбро-пироксенит-дунитовой формации, чем с выходами ультрабазитов гипербазитовой формации. При наличии тесной связи платиновой и хромитовой минерализации такое распределение казалось странным, так как практически все крупнейшие хромитовые месторождения приурочены к гипербазитовым, а не к габбро-пироксенит-дунитовым массивам платиноносной формации.

Оценки средних содержаний платины и палладия в ультраосновных породах той и другой магматических формаций одинаковы, следовательно дело, по-видимому, не в первичной обогащенности или обедненности исходного расплава платиновыми металлами, а в поведении их в процессе образования пород. В процессе кристаллизации ультрабазитов гипербазитовой формации платина и палладий не накапливаются в каком-либо из поздних остатков и полностью рассеиваются в главных породо- и рудообразующих минералах. Этому, вероятно, способствует образование в процессе застывания расплавов составов соответствующих гипербазитовой формации, оливин-хромитовой котектики (Базилевский, 1968). Платиновые металлы полностью увлекаются в эту систему, равномерно рассеиваются в массе хромшпинелидов и лишаются возможности образования самостоятельных минеральных концентраций.

Л. В. Разин (1968), подробно рассмотревший условия образования платинового оруденения в одном из дунитовых массивов, сходных с массивами габбро-пироксенит-дунитовой формации (Инаглинском), показал, что количество примесной формы платиновых металлов в хромшпинелидах и форстерите составляет от  $\frac{2}{5}$  до  $\frac{3}{4}$  от общего их содержания в дунитах. Образование примесной формы, по его данным, связано с собственно магматическим этапом, в конце которого из остаточного расплава образовались иридиевая платина и поликсен. В более поздний этап, под воздействием газовой-водных растворов на более ранние платиноносные минералы, существенно за счет последних формировались рутениевый невянскит, сперриллит, куперит, лаурит, сысертскит. Причем многие из этих минералов развиваются непосредственно по более ранним платиновым минералам. В следующий этап автосерпентинизации дунитов происходило преобразование части платиновых минералов с образованием вторичной ферроплатины, никелистой и медистой платины. Интересно, что если также судить по Инаглинскому массиву, то в пространственном распределении сходные черты проявляют платина с палладием, осмий с рутением, а родий с иридием, причем концентрация последних двух элементов нередко выше, чем остальных.

Отношение Pd/Pt в платиносодержащих хромитовых породах составляет около 0,2; Rh/Ir=0,65; Ru/Os=0,6. Таков возможный процесс формирования платиноносной минерализации, протекающий при отсутствии значительных количеств серы и воды. При этом концентраты рассеянной формы платиновых металлов — хромшпинелиды в разных массивах могут иметь свои содержания и наборы платиновых металлов в зависимости от геохимической специализации магмы.

Для формирования платиносодержащего оруденения, как отмечалось, первостепенное значение имеет вопрос на какой глубине первичный магматический расплав начинает кристаллизоваться. Как показали Н. И. Хитаров, Е. Б. Лебедев, А. А. Кадин (1971), чем больше воды в базит-ультрабазитовом расплаве, тем при более низкой температуре при давлении 1000 ат (3 км) начнется дифференциация расплава и отделение  $H_2O$ . Содержание воды в ультраосновном расплаве при одних и тех же параметрах в два раза ниже, чем в базальтовом, т. е. ультраосновной расплав будет удерживать легколетучие компоненты более длительное время, что должно способствовать более полному захвату малых и редких элементов и рассеянию их в породообразующих минералах. Возможно поэтому в менее магнезиальном расплаве имеется больше условий для фракционирования платиновых металлов даже при весьма низких их исходных содержаниях.

Изучение платиноносности титаномагнетитового оруденения, связанного с габбро-пироксенитами, показывает, что с ходом

процесса отношение Pd/Pt увеличивается, и в оруденелых породах содержание платины становится даже более низким, чем в безрудных пироксенитах, а палладия, наоборот, в несколько раз выше. При этом между палладием и железом устанавливается существенная положительная корреляционная связь, что связано с полным равномерным рассеянием его в железосодержащих минералах.

Также полностью лишается самостоятельной геохимической истории в рассматриваемом процессе на поздних этапах родий. Он соосаждается титаномагнетитом, в связи с чем в этом минерале содержание родия достигает высоких значений. Отношение Rh/Ir в нем поднимается до 40—80. Кроме родия в титаномагнетите концентрируются рутений и осмий (до 0,03—0,07 г/т). Это связано с тем, что титаномагнетит является минералом весьма благоприятным для изоморфного вхождения перечисленных элементов. Он обеспечивает необходимое октаэдрическое окружение для  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{4+}$ ,  $Os^{4+}$ , при геохимическом родстве родия с железом и близости размеров атомов этих элементов. Столь благоприятных минералов-концентраторов платины как у родия не имеется, вследствие чего даже при весьма низком общем содержании в исходном рудообразующем остатке она имеет возможность обособляться в виде правда редких, самостоятельных минералов поликсена и ферроплатины. Вместе с ними образуется некоторое количество минералов иридия, осмия (невьянскит, сысертскит, самородный осмий) и рутениево-осмиевый сульфид  $(Ru, Os)S_2$ . Отметим также, что в этих условиях платиновые металлы тесно ассоциированы с золотом.

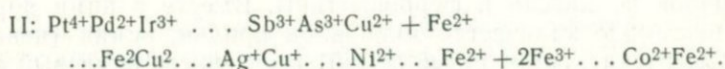
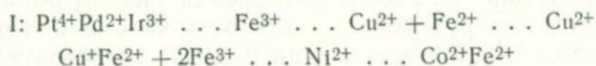
В титаномагнетитовых рудах, связанных с пироксенитами, отмечается изменение состава поликсенов при наложении более поздних пневматолито-гидротермальных растворов. Появление в титаномагнетитовых рудах сульфидов и апатита приводит к уменьшению в поликсене железа и к увеличению палладия, иридия, осмия и родия.

Таким образом, рассмотрение магматогенных процессов рудообразования показывает следующее: в ходе сульфидного и окисного рудных процессов, также как и в магматических, в общем происходит относительное накопление легких платиновых металлов (Ru, Rh, Pd) по сравнению с тяжелыми (Os, Ir, Pt). Вместе с тем формы их проявления в рудах меняются.

Сведения о геохимических особенностях платиновых металлов в послемагматических осадочных и других генетических типах месторождений еще более ограничены. Можно только предполагать, что в поздних послемагматических процессах, вследствие общей тенденции элементов к разделению по мере их развития (Овчинников, 1971) могут создаваться условия, благоприятные для их более полного разделения, как это имеет место для других элементов, близких геохимически, например редкоземельной группы элементов (Семенов, 1963). Но каковы условия

концентрации каждого из них, на основании имеющихся данных, сказать довольно трудно, и еще рано делать окончательные выводы о геохимических закономерностях поведения всех платиновых металлов в процессах гидротермального и сходного с ним рудообразования. Можно только довольно определенно сказать, что основные геохимические тенденции платиновых металлов сохраняются. При этом во всех известных случаях содержания платиновых металлов в послемагматических месторождениях на один-два и более порядков ниже, чем в рассмотренных магматических.

В целом поведение платиновых металлов в послемагматическом процессе, вероятно, подчиняется известным общим теоретическим моделям. Как показали А. А. Маракушев и др. (1971) на основе термодинамических расчетов, миграционная способность платиновых металлов является наименьшей среди всех остальных. Выведенные расчетные ряды снижения миграционной способности элементов для окисного (I) и сульфидного (II) процессов выглядят следующим образом (при температуре 800° К).



В этих рядах остальные платиновые металлы должны занять место за иридием.

Аналогичный вывод о весьма слабой миграционной подвижности платиновых металлов в послемагматических процессах вытекает из анализа расчетных значений ионной плотности элементов. Как показали Садецки-Кардош (Szadeczky-Kardoss, 1953) и Ю. Г. Щербаков (1963, 1967), эта величина может служить примерной характеристикой подвижности металлов в послемагматических процессах. По Ю. Г. Щербакову (1967), ряд уменьшения ионной плотности и соответственно увеличения миграционной способности выглядит следующим образом: Pt, Ir, Os, Ru, Pd, Rh, V, Ni, Co.

Для многих металлов миграция осуществляется в виде различных комплексов (Беус, 1958; Щербина, 1962; Маракушев и др., 1971). Как показал В. В. Щербина (1962) и как известно из аналитической химии платиновых металлов, особенно большое значение для их переноса могут иметь хлоркомплексы. Широкое распространение внемагматических геологических источников хлора (Соколов, 1969) и наличие благоприятных условий для восстановления металлов при распаде комплексов вызывает необходимость изучения платиноносности сульфидных образований, связанных с районами пространственного сочетания

соленосных и битуминозных толщ. Имеющиеся единичные анализы медистых битуминозных отложений в таких районах свидетельствуют о возможности существенного накопления в них некоторых платиновых металлов.

Вследствие стремления к вхождению в самые ранние производные процессов платина и палладий встречаются в послемагматических рудах, более тесно связанных с различными стадиями эволюции основных пород.

Общей характерной особенностью платиноносности руд почти всех изученных нами типов месторождений гидротермального и осадочно-метаморфического генезиса является отсутствие собственных минералов платиновых металлов, а также низкие и довольно равномерные содержания платины, палладия и родия в главных рудообразующих минералах. Исключение представляют лишь некоторые золоторудные и медно-молибденовые месторождения, в которых, по литературным данным, иногда устанавливаются микровключения платиновых и осмиево-иридиевых минералов.

Для сравнения платиноносности различных типов послемагматических и магматических месторождений автором были изучены образцы и концентраты халькопирита, одного из главных минералов-носителей платины и палладия (табл. 87). Чтобы объективно судить о степени накопления платиновых металлов в различных типах месторождений, для халькопирита, как отмечалось, были вычислены генеральные оценки средних содержаний платины, палладия и родия. Их величины, с учетом всех типов месторождений, следующие (г/т): Pd 1; Pt 0,15; Rh 0,05. Сравнение с этими оценками кларкового характера оценок содержаний платиновых металлов в халькопиритах различных послемагматических месторождений показывает, что для всех их типов коэффициент концентрации интересующих нас элементов значительно ниже единицы. При этом относительно более высокие содержания платины, однако обычно не поднимающиеся выше десятых долей грамм на тонну, характерны для халькопиритов медноколчеданных месторождений Урала, а палладия и иногда платины — для молибденитов медно-молибденовых руд.

По величине отношения Pd/Pt все изученные месторождения можно разделить на две группы. К первой, с отношением этих элементов в халькопирите  $< 1$ , относятся кобальто-арсенидные, медно-колчеданные, колчеданно-полиметаллические, а также некоторые золото-сульфидные и касситерт-сульфидные месторождения. Ко второй группе (Pd:Pt  $> 1$ ) относятся все остальные типы месторождений, перечисленные в табл. 87, а также ртутно-сурьмяные руды (Тимофеева и др., 1970). Кроме халькопирита, платина, палладий и родий примерно в таких же концентрациях (0,0 n, реже 0, n) установлены в пирите, пирротине, молибдените, а по данным Э. А. Дунин-Барковской (Бадалов и др., 1971), в некоторых висмутовых минералах и борните. В сфалерите

Содержание палладия, платины и родия в минералах из различных типов месторождений, г/т

Тип месторождения	Минералы	Pd		Pt		Rh	
		от—до	среднее $\pm \lambda$	от—до	среднее $\pm \lambda$	от—до	среднее $\pm \lambda$
Платиновые хромитовые шпильки в дунитах	Хромит	0,05—0,33	0,19 $\pm$ 0,05	0,1—5,7	2,1 $\pm$ 0,1	Не обн. —0,06	0,03
Хромитовый в серпентинитах	То же	0,03—0,55	0,2 $\pm$ 0,005	0,08—0,56	0,2 $\pm$ 0,005	Не обн. —0,04	0,01 $\pm$ 0,001
Медно-никелевые в основных ультраосновных	Халькопирит	Не обн. —96	21,7	Не обн. —50	6,14	Не обн. —0,2	0,1 $\pm$ 0,08
Магнетитовый в скарнах	Магнетит	0,02—0,15	0,08 $\pm$ 0,04	Следы —0,05	0,03 $\pm$ 0,02		
Кобальто-арсенидный в серпентинитах	Халькопирит	Не обн.		0,05—0,07	0,06	Не обн.	
Медный в скарнах	То же	0,02—0,5	0,09 $\pm$ 0,03	Не обн. —0,11	0,02 $\pm$ 0,02	0,03—0,04	0,02 $\pm$ 0,01
Медно-молибденовый в монцонитах	„	0,03—0,32	0,05 $\pm$ 0,03	Не обн. —0,22	0,09 $\pm$ 0,08	0,02—0,06	0,04 $\pm$ 0,01
Медно-колчеданный	„	0,02—0,05	0,03 $\pm$ 0,01	Не обн. —0,18	0,07 $\pm$ 0,06	0,01—0,05	0,03 $\pm$ 0,003
Медно-свинцово-цинковый колчеданный	То же	0,03—0,05	0,03 $\pm$ 0,004	Не обн. —0,14	0,05 $\pm$ 0,02	0,02—0,03	0,02 $\pm$ 0,003
Железистые кварциты	Мартит	Следы — 0,4	0,07 $\pm$ 0,01	Следы —0,42	0,2 $\pm$ 0,01	—	

и галените из колчеданно-полиметаллических и стратиформных свинцово-цинковых месторождений автором установлены только весьма низкие содержания палладия (0,00 *n* г/т), а в стратиформных медных рудах Приуралья 0,013—0,017 г/т Os, который вероятно, имеет радиогенное происхождение.

Высокая химическая устойчивость платиновых металлов и их концентрация в геологических образованиях, связанных с базит-ультрабазитовым магматизмом, может привести к обогащенности железорудных (см. табл. 87), а также марганцевых месторождений, так или иначе связанных с этими процессами. В частности, большой интерес представляют первые находки повышенных содержаний платины и палладия в железистых кварцитах Русской платформы, что вместе с указанием на благоприятность древних платформ в отношении поисков золота (Моисеенко и др., 1971; Геохимические особенности... , 1971) может представить практический интерес. Возможность концентрации платиновых металлов в древних обогащенных железом породах платформенных областей становится очевидной, если учесть, что на ранних этапах развития земной коры производные ультраосновного и основного магматизма явно преобладали над остальными (Ронов, Мигдисов, 1970).

Таким образом, несмотря на то что платиновые металлы в геохимических процессах по сравнению с другими элементами более инертны, в определенных условиях каждый из них может проявлять индивидуальность и способность к миграции и концентрации.

### 3. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Сопоставление физико-химических характеристик атомов платиновых металлов, обобщение данных по метеоритам и определение содержаний платины и палладия в различных типах и формациях магматических пород («мантийных ксенолитах», ультраосновных, основных, щелочных и кислых), наряду с данными по рудным месторождениям, позволило установить некоторые общие геохимические закономерности поведения платиновых металлов в геологических рудно-магматических процессах.

1. Подсчитаны предварительные генеральные оценки средних содержаний платины и палладия в различных типах изверженных пород и в земной коре. Получены генеральные оценки средних содержаний платины и палладия в главном минерале-носителе этих элементов — халькопирите.

2. Содержание платины среди мантийных включений снижается от шпинелевых к гранатовым перидотитам и к эклогитам, а палладия и осмия остается неизменным. В интрузивных ультрабазитах земной коры содержания платины и палладия имеют тот же порядок и ту же общую закономерность — концентрация платины снижается от дунитов к пироксенитам и к габбро-до-

леритам, а палладия остаются на одном и том же уровне. Наиболее устойчива во всех случаях величина отношения  $Mg/Pt$ , и менее устойчива величина отношения  $Fe/Pd$ . Наиболее существенные корреляционные положительные связи между всеми платиновыми металлами характерны в ультрабазитах габбро-пироксенит-дунитовой формации; в породах гипербазитовой и габбро-норитовой формации они значимы для меньшего числа элементов  $Pd-Pt$ ;  $Pt-Ir$ ;  $Ir-Rh$ , в первой и  $Pt-Pd$ ;  $Pd-Rh$  и  $Pt-Rh$  во второй.

3. Накопление платиновых металлов до размеров рудных концентраций происходит в хорошо дифференцированных массивах с относительно замкнутым характером системы. Поведение легких ( $Pd, Rh, Ru$ ) и тяжелых ( $Pt, Ir, Os$ ) платиновых металлов в процессах магматизма различно. Отношение легких и тяжелых гомологов ( $Pd/Pt, Rh/Ir, Ru/Os$ ) в дифференцированных массивах основных ультраосновных пород складчатых зон в несколько раз ниже, чем в расслоенных интрузиях платформенных областей.

4. Поведение платиновых металлов в процессах становления конкретных массивов изверженных пород зависит от поведения магния, железа, серы и других летучих. Резко обогащены, особенно легкими платиновыми металлами, рудные производные гомологов ( $Pd/Pt, Rh/Ir, Ru/Os$ ) в дифференцированных массивах в виде ортосиликатов, высоким потенциалом серы, хлоридов и щелочей и ранней ликвацией расплава на сульфидную и силикатную составляющие.

5. Поведение платиновых металлов в процессах породо- и рудообразования тесно связано с электронным строением их атомов и подчиняется основным законам геохимии.

а. Общее сходство размеров и строения атомов приводит к природной ассоциации платиновых металлов с элементами группы железа, а иногда также с медью, золотом и серебром. При этом наибольшее ядерное сходство элементов в пределах каждой из платиновых триад создает возможность более тесной ассоциации в мантийных геологических процессах платины с иридием и осмием, а палладия с родием.

б. Наиболее близкие по термическим свойствам атомов платина, палладий и родий, а с другой стороны, рутений, осмий и иридий разделяются в глубинных геохимических процессах.

в. Сходство по электронной структуре атомов в парах  $Ru-Ir$ ;  $Rh-Pt$ ;  $Pd-Au$  и их существенное отличие от других элементов семейства железа может способствовать разделению каждой из этих пар в процессах породо- и рудообразования в условиях земной коры.

г. Наибольшее сходство структурных, размерных и энергетических показателей атомов в парах  $Pd-Pt$ , а также  $Rh-Ir$ ,  $Ru-Os$  определяет кристаллохимические закономерности распределения и сочетания этих элементов в породах, рудах и

минералах, а также наличие тесных корреляционных положительных связей элементов в этих парах.

6. Распространение металлов платиновой группы в процессе образования конкретных рудоносных медно-никелевых интрузивов вполне закономерно. Степень концентрации элементов в ходе эндогенных процессов увеличивается по мере заполнения у элементов электронных  $d$ -орбит (Os— $d^6$ , Ir, Ru— $d^7$ , Rh— $d^8$ , Pt— $d^9$ ), являясь максимальной у палладия с полностью заполненным  $d^{10}$  уровнем. Аналогичная зависимость характерна и для всех остальных ассоциированных с платиновыми металлами не только  $d$ — (Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Re, Au), но и  $p$ -элементов-примесей (Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi). Важно также, что в ранних наиболее высокотемпературных производных сульфидного процесса в основном концентрируются  $d$ -элементы, а в поздних чаще  $p$ -элементы.

Распределение платиновых металлов в послемагматическом рудном процессе, судя по полученным данным, подчиняется сходным закономерностям, в связи с чем ряд преимущественного накопления их в ходе единого гидротермального процесса для платины и палладия отвечает теоретическому ряду миграционной способности элементов. Как и при магматическом рудообразовании, величина отношения Pd/Pt повышается в месторождениях, формировавшихся в наиболее устойчивых участках земной коры.

Агеев Н. В. Периодический закон Менделеева — основа науки о металлических сплавах.— В кн.: Сборник докладов по теории металлических сплавов. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 130—137.

Архипова А. И., Наторхин И. А. Проблема металлогенической спецификации верхнепалеозойских отложений Игарского поднятия и поисков рудных месторождений.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 123—125.

Архипова А. И., Наторхин И. А. Распределение платиноидов в породообразующих минералах Талнахской интрузии.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 179—181.

Афанасьева Л. И. Металлы платиновой группы.— В кн.: Минеральные ресурсы пром. развитых капит. и развивающихся стран. М., ВГФ МГ СССР, 1971, с. 289—307; 1972, с. 250—255.

Бадалов С. Т., Терехович С. Л. К геохимии элементов платиновой группы в Алмалыкском рудном районе (Узб. ССР).— «Докл. АН СССР», 1966, т. 168, № 6, с. 1397—1400.

Бадалов С. Т., Голованов И. М., Дунин-Барковская Э. А. Геохимические особенности рудообразующих элементов Чаткало-Кураминских гор. ФАН Узб.ССР, Ташкент, 1971, 228 с.

Баймухамедов Х. Н., Юсупов О. Г., Абдурахманов Г. А. Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. Ташкент, 1971, с. 60—63.

Бакенов М. М. Платина и палладий в Майкаинском золото-баритополиметаллическом месторождении.— «Вестник АН КазССР», 1962, № 9, с. 48—51.

Белов Н. В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы.— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 95—100.

Бетехтин А. Г. Платина и другие минералы платиновой группы. М., Изд-во АН СССР, 1935, 148 с.

Бетехтин А. Г. Минералы группы самородной платины.— В кн.: Минералы СССР, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1940, с. 43—86.

Бетехтин А. Г. Коренные месторождения платины на Урале.— В кн.: Минералогия Урала, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954, с. 25—57.

Бетехтин А. Г. Платиновые руды.— В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М., «Недра», 1964, с. 21—64.

Беус А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах.— «Геохимия», 1958, № 4, с. 307—313.

Беус А. А. Распределение железа и магния в ультраосновных породах, как вероятный показатель дифференциации верхней мантии. Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докл., т. 1. М., «Наука», 1971, с. 134—135.

Бирке Л. С. Микроанализ с помощью электронного зонда. М., Металлургия, 1966, 193 с.

Бокий Г. Б. Кристаллохимические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, 170 с.

Борисенко Л. Ф., Усков Е. Д., Лучин Н. С. Аксессуары минералы и малые элементы в горнблендитах Гусевогорского массива.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 1, с. 83—96.

Боровский И. Б., Деев А. Н., Марчукова И. Д. Применение метода локального рентгенспектрального анализа к исследованию минералов платиновой группы.— «Геология рудных месторождений», 1959, № 6, с. 68—73.

Бородин Л. С., Минеев Д. А. Новый метод изучения эволюции состава р. з. э. в геохимических процессах на основе тройной диаграммы (La—Nb) — (Sm—Ho) — (Er—Lu).— «Информ. сообщ. ОНТИ ВИЭМС», вып. 76, № 5, 1965, с. 35—41.

Вагнер П. А. Месторождения платины и рудники Южной Америки. М., Цветметиздат, 1932, 326 с.

Вещественный состав медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений и закономерности его изменения.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 182—185. Авт.: Додин Д. А., Байкова Л. А., Батуев Б. Н. и др.

Вещество Луны по материалам «Аполлона—II». М., ВИНТИ, 1971, 160 с. Авт.: Бершов Л. В., Борсук А. М., Виноградов В. И., Кондаков Л. А., Чернышев И. В.

Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. I чтение им. В. И. Вернадского. М., Изд-во АН СССР, 1959, 44 с.

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— «Геохимия», 1962, № 7, с. 555—671 (641—664).

Виноградов А. П. Атомные распространенности химических элементов Солнца и каменных метеоритов.— «Геохимия», 1962, № 4, с. 291—295.

Виноградов А. П. Высокотемпературные протопланетные процессы.— «Геохимия», 1971, № 11, с. 1283—1296.

Виноградов А. П. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией «Луна-20».— «Геохимия», 1972, № 7, с. 763—776.

Виноградов А. П., Ярошевский А. А., Ильин Н. П. Физико-химическая модель разделения элементов в процессе дифференциации мантии.— «Геохимия», 1970, № 4, с. 389—402.

Власов К. А. Проблема редких элементов и народное хозяйство.— «Вестник АН СССР», 1961, № 1, с. 10—19.

Волченко Ю. А. Состав платиноидов и золота Гусевогорского габбро-пироксенитового массива (Средний Урал). В кн.: Ежегодник Института геологии и геохимии. УФАН, Свердловск, 1970, с. 188—192.

Волченко Ю. А., Вилесов Н. Г. Генетическая природа корреляционных связей Pd, Pt и Fe в платиноносных клинопироксенитах Урала. В кн.: Ежегодник Ин-та геол. и геох. им. А. Н. Заварицкого за 1970. Свердловск, 1971, с. 87—91.

Высоцкий Н. К. Платина и районы ее добычи. Л. Изд-во АН СССР, 1933, 240 с.

Вяльсов Л. Н. Опыт систематики рудных минералов на основе изменения коэффициентов отражения в видимой области спектра.— «Геология рудных месторождений», 1973, № 1, с. 88—97.

Гаст П. В. Химия земных и лунных базальтовых пород. М., «Наука», 1973, 32 с.

Генезис эндогенных рудных месторождений. Ред. В. И. Смирнов. М., «Недра», 1968, 719 с.

Генкин А. Д. Условия нахождения и особенности минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения.— «Геология рудных месторождений», 1959, № 6, с. 74—84.

Генкин А. Д. Природные формы нахождения металлов платиновой группы.— «Тр. ЦНИГРИ», вып. 57, 1963, с. 99—110.

Генкин А. Д. Медно-никелевые руды.— В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М., «Недра», 1964, с. 65—95.

Генкин А. Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М., «Наука», 1968, 106 с.

Генкин А. Д., Басова Г. В. О тетрагональной ферроплатине из Норильского месторождения.— «Тр. Минералогич. музея АН СССР», вып. 16, 1965, с. 209—219.

Генкин А. Д., Звягинцев О. Е. Высоцит — новый сульфид палладия и никеля.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1962, вып. 6, ч. 91, с. 718—725.

Генкин А. Д., Королев Н. Б. К методике определения небольших зерен минералов в рудах.— «Геология рудных месторождений», 1961, т. 3, № 5, с. 64—79.

Генкин А. Д., Журавлев Н. Н., Смирнова Е. М. Новые минералы — мончит и котульскит, и состав майценерита.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1963, ч. 92, вып. 1, с. 33—50.

Генкин А. Д., Логинов В. П., Органова Н. И. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах.— «Геология рудных месторождений», 1965, т. 7, № 3, с. 3—24.

Генкин А. Д., Муравьева И. В., Тронева Н. В., Звягинцевит — природное интерметаллическое соединение палладия, платины, свинца и олова.— «Геология рудных месторождений», 1966, № 3, с. 94—100.

Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины.— М., «Недра», 1970, 200 с. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Иванов В. В., Разина И. С., Черняев Л. А.

Геохимические особенности распределения золота в породах Тихоокеанского пояса. М., «Наука», 1971, 207 с. Авт.: Моисеенко В. Г., Щека С. А., Фатьянов И. И., Иванов В. С.

Годлевский М. Н. К геохимии благородных металлов в месторождениях Норильск—I.— «Бюлл. техн. инф. Норильского комбината», № 2, 3, 1958.

Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М., Госгеолтехиздат, 1959, 68 с.

Годлевский М. Н. Магматические месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968, с. 7—83.

Годлевский М. Н. Проблемы формирования медно-никелевых месторождений.— В кн.: Эндогенные рудные месторождения. М., «Наука», 1968, с. 7—14.

Годлевский М. Н., Лихачев А. П. Физико-химические условия образования сульфидных руд норильских месторождений.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 238—242.

Горбунов Г. И. О закономерностях размещения сульфидных медно-никелевых месторождений в Печенгском районе (Кольский п-ов).— «Геология рудных месторождений», 1959, № 1, с. 56—69.

Горбунов Г. И. Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М., «Недра», 1968, 352 с.

Горяев С. М., Колотилов Л. И. Новые данные о сульфидной минерализации ультраосновных пород Тургайского прогиба.— В кн.: Геол., разв. и методы изуч. мест. пол. ископ. Алма-Ата, № 58, 1969, с. 51—55.

Горяинов И. Н., Андреева Г. Б. Хлориды Fe, Ni и Al в медно-никелевых рудах Талнахского месторождения.— «Докл. АН СССР», т. 204, № 6, 1972, с. 1456—1459.

Горяинов И. Н., Ушаков В. И. Закономерности распределения платины и палладия в богатых рудах Талнахского месторождения.— «Уч. зап. н.-и. ин-та геологии Арктики. Региональная геология», вып. 17, 1970, с. 67—83.

Грин Д., Рингвуд А. Экспериментальное изучение перехода габбро в эклогит и применение результатов этого изучения в петрологии.— В кн.: Петрология верхней мантии. М., «Мир», 1968, с. 9—77.

Давлетов И. К., Джакшибаев Ш. Минеральный баланс и особенности поведения золота в процессе становления интрузивного тела.— «Геохимия», 1970, № 12, с. 1446—1454.

Диагностические свойства рудных минералов. М., «Недра», 1969, с. 215. Авт.: Юшко С. А., Юшко-Захарова О. Е., Лебедева С. И., Максимюк И. Е.

Додин Д. А., Шатков В. А. О составе клинопироксенов Талнахской никеленосной интрузии (Норильский район).— «Докл. АН СССР», т. 200, N 2, 1971, с. 435—438.

Додин Д. А., Шатков В. А. Некоторые закономерности распределения платиновых металлов и золота в траппах и рудах Норильского горно-промышленного района.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 208—211.

Дю Тойт. Геология Южной Африки. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1957, 490 с.

Евзикова Н. З. О структурных плотностях минералов.— Львовский минерал. сб., № 20, вып. 3, 1966, с. 352—358.

Ершов В. В. Минерало-генетические типы руд Талнаха.— «Тр. ЦНИГРИ», вып. 62, 1964, с. 89—103.

Ершов В. В., Попова Г. Б., Гитис С. Х. Статистический анализ зональности рудных тел Талнахского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1971, т. 197, № 4, с. 929—932.

Жемчужный С. Ф. Исследования структуры самородной платины.— «Тр. платинового отдела КЕПС России», вып. 38, 1920, 44 с.

Журавлев Н. Н. Рентгенографическое исследование  $\gamma$ -фазы системы висмут — палладий.— «Кристаллография», 1958, т. 3, вып. 4, с. 503—504.

Заварицкий А. Н. Коренные месторождения платины на Урале. Геолог. материалы по общей и прикл. геол., вып. 108, 1928, 56 с.

Звягинцев О. Е. О формах нахождения Pt и ее спутников в природе. Проблемы Урал-Кузбасс. Комбината I. Изд. АН, 1932, с. 194—215.

Звягинцев О. Е. Геохимия платины. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1936, 96 с.

Звягинцев О. Е. Новые минеральные виды группы платины.— «Докл. АН СССР», 1940, № 8, с. 26.

Звягинцев О. Е. Твердые растворы в самородных минералах группы платины. Изв. сектора физ.-химич. анализа. ИОНХ АН СССР, т. 16, вып. 1, 1943, с. 199—205.

Звягинцев О. Е. К геохимии палладия.— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1946, с. 199—208.

Звягинцев О. Е., Брукаловский Б. К. Об осмистом иридии.— «Изв. Ин-та по изуч. платины и других благородных металлов АН СССР», 1932, вып. 7, с. 31—48.

Золотухин В. В. Основные закономерности прототектоники и вопросы формирования рудоносных трапповых интрузий (на примере Норильской). М., «Наука», 1964, 177 с.

Иванов А. А., Лизунов Н. В. Платиноиды в ультраосновных породах Урала.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1944, № 5, с. 78—86.

Иванов А. А. Месторождения осмистого иридия.— «Тр. Горно-геол. ин-та УФАН СССР», вып. 6, 1944.

Изоморфизм платиновых металлов.— «Геохимия», 1970, № 10, с. 1155—1164. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Быков В. П., Кулагов Э. А., Авдонин и др.

Ирарсит — новый минерал иридия, рутения и платины.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1966, вып. 6, ч. 95, с. 700—712. Авт.: Генкин А. Д., Журавлев Н. Н., Тронева Н. В. и др.

Искюль Е. В. К минералогии платины и палладия в норильских сульфидных рудах.— «Докл. АН СССР», 1940, 27, № 3.

Калинин С. К., Митряева Н. М., Юнусова Л. Г. О содержании палладия и платины в рудах Бошекуля.— «Вестник АН КазССР», 1963, № 3 (216), с. 55—59.

Калинин С. К., Щерба Г. Н., Терехович С. Л. Элементы платиновой группы в молибденитах послемагматических месторождений.— «Докл. АН СССР», т. 202, № 1—3, 1972, с. 187—189.

Каминский Ф. В. Закономерности размещения кимберлитовых (разнофациальных) и родственных им пород на Сибирской платформе.— «Докл. АН СССР», т. 204, № 4, 5, 6, 1972, с. 1187—1191.

Карпинский А. П. О вероятном происхождении коренных месторождений платины уральского типа.— «Изв. АН СССР», 1926, т. 2, с. 123, 170.

К геохимии элементов группы платины.— «Геохимия», 1967, № 11, с. 1381—1394. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Иванов В. В., Разина И. С., Черняев Л. А.

Кашин С. А. Коренная платина уральских дунитов.— «Тр. НИГРИЗолото», вып. 21, 1956, с. 93—102.

К геохимии элементов платиновой группы в эндогенных месторождениях Средней Азии.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 2, с. 437—440. Авт.: Бадалов С. Т., Бадалова Р. П., Калинин С. К., Терехович С. Л., Турсебеков А.

Козлов Е. К. Закономерности размещения сульфидных медно-никелевых месторождений на территории Кольского полуострова.— В кн.: Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон, ч. 1. Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 142—149.

Кравченко С. М. К геохимии дифференцированного тешенитового силла Каменка (Сахалин).— «Докл. АН СССР», т. 180, № 2, 1968, с. 462—465.

Краг К., Куллеруд Г. Система Fe—Ni—Cu—S.— В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. М., «Недра», 1971, с. 272—278.

Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М., «Мир», 1971, 304 с.

Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., «Недра», 1964, 387 с.

Кулагов Э. А. Особенности минерального состава руд месторождений Норильск—I. Автореферат канд. дисс. МГУ, 1968.

Кулагов Э. А., Евстигнеева Т. Л., Юшко-Захарова О. Е. Новый сульфид никеля—годлевскит.— «Геология рудных месторождений», т. 11, № 3, 1969, с. 115—121.

Куллеруд Г., Иодер Г. Сульфидно-силикатные взаимоотношения.— В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. М., «Недра», 1971, с. 306—307.

Кэй Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматгиз, 1962, 247 с.

Латыш И. К. Формы нахождения платины в рудах качканарского типа на Урале.— «Тр. Горно-геол. ин-та УФАН СССР», вып. 42, 1959, с. 3—15.

Латыш И. К., Бутурлинов Н. В. Платиноиды в магматических породах зоны сочленения Донбасса с Приазовьем.— «Геохимия», 1970, № 7, с. 866—869.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. М., Изд-во ЛГУ, 1957, 342 с.

Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963, 123 с.

Лихачев А. П. Условия образования пентландита.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 248—249.

Лихачев А. П. О природе талнахита.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 249—250.

Малахов И. А. Петрохимия ультрабазитов Урала. Тр. Ин-та геологии УФАН, вып. 79, Свердловск, 1966, 234 с.

Маракушев А. А. Термодинамические аспекты концентрации и рассеяния металлов в эндогенных процессах.— В кн.: Научные основы геох. методов поисков и оценки потенциальной рудоносности магмат. и метам. комплексов докембрия. Апатиты, 1972, с. 211—216.

Маракушев А. А., Безмен Н. И. Термодинамика сульфидов и оксидов в связи с вопросами рудообразования. М., «Наука», 1972, 229 с.

Маракушев А. А., Безмен Н. И., Сорокин В. И. Миграционная способность металлов и образование рудных ореолов.— «Геология рудных месторождений», 1971, № 2, с. 3—29.

Масленицкий И. Н. Новые платиновые минералы в сульфидных медно-никелевых рудах.— «Зап. ЛГИ», 1948, т. 22, ч. 2, с. 199—211.

Масленицкий И. Н., Фалеев П. В., Искюль Е. В. Оловосодержащие минералы в сульфидных медно-никелевых рудах.— «Докл. АН СССР, нов. сер.», 1947, т. VIII, № 6, с. 1137—1140.

Металлохимические свойства элементов периодической системы. М., «Наука», 1966, 351 с. Авт.: Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Прякина Л. И., Полякова Р. С.

Минералы. Справочник, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960, 617 с.

Минералы теллура в сульфидных медно-никелевых рудах Талнахского и Октябрьского месторождений (Норильский район).— «Изв. АН СССР, Сер. геол.», 1972, № 11, с. 85—97. Авт.: Коваленкер В. А., Лапутина И. П., Вьяльсов Л. Н., Ленкин А. Д., Минеева Т. Л.

Михеев В. И., Калинин А. И., Сольдау Э. П. Рентгенометрическое исследование платины Норильского месторождения.— «Зап. ЛГИ», 1961, т. 38, № 2, с. 99—106.

Никелевые и никельсодержащие сульфиды в сплошных рудах месторождений Талнахского рудного узла.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 195—199. Авт.: Митенков Г. А., Шишкин Н. Н., Михайлова В. А., Карпенков А. М.

Новые данные по минералогии платиновых металлов Норильского и Талнахского месторождений.— «Минералогические сообщения», № 2, ИМГРЭ, 1972, с. 58—69. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Лебедева С. И., Быков В. П. и др.

Обручев В. А. Рудные месторождения. М., ОНТИ, 1935, 596 с.

Овчинников Л. Н. Геохимические условия рудообразования. Междунар. геохим. симпозиум. Тез. докл., т. 1, ГЕОХИ, АН СССР, М., 1971, с. 306—307.

Осетров О. А. О некоторых элементах-примесях в рудах Верхнеаршинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Южном Урале.— В кн.: Сборник материалов по геологии цветных, редких и благородных металлов. Тр. НИГРИЗолото, вып. 4, 1959, 175 с.

О вещественном составе сплошных пирротиновых руд южной части Талнахского рудного узла.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Л., НИИГА, 1971, с. 41—52. Авт.: Додин Д. А., Изюитко В. М., Шатков В. А., Бурков Ю. К.

О мончените и майченерите из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1972, ч. 101, с. 112—118. Авт.: Генкин А. Д., Вьяльсов Л. Н., Евстигнеева Т. Л., Марчукова И. Д.

О распределении платины и палладия в сиенито-диоритовом массиве Алмаькского рудного района.— «Узбекский геологический журнал», 1970, № 6, с. 44—47. Авт.: Бадалов С. Т., Калинин С. К., Терехович С. Л., Туресебеков Л.

Особенности химизма гипербазитов различных магматических формаций и их парагенетическое значение.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 1, с. 203—206. Авт.: Велинский В. В., Пинус Г. В., Леснов Ф. П., Васильев Ю. Р.

О составе и свойствах минералов ряда Pt—Fe.— «Докл. АН СССР», т. 195, № 1, 1970, с. 185—187. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Лебедева С. И., Быков В. П., Савон А. Д.

О составе сульфидов Талнахского медно-никелевого месторождения.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Л., НИИГА, 1971, с. 75—79. Авт.: Додин Д. А., Шатков В. А., Изюитко В. М. и др.

Павлов Н. В. Современное состояние проблемы генезиса хромитовых руд геосинклинальных областей. Сб. «Мат. совещ. по состоянию прогнозно-металл. карт на хромиты». М., 1971, с. 24—33.

Перельман А. И. Атомы в природе и геохимия ландшафта. М., «Наука», 1965, 91 с.

Пироксениты Качканара. Ин-т геологии и геохимии УФАН, Свердловск, 1967, 84 с. Авт.: Фоминых В. Г., Самойлов П. И., Максимов Г. С., Макаров В. А.

Пирротины сплошных руд Талнахского и Октябрьского месторождений.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 192—193. Авт.: Михайлова В. А., Шишкин Н. Н., Митенков Г. А. и др.

Плюмбопалладинит —  $Pd_3Pb_2$ —новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд.— «Геология рудных месторождений», 1970, т. 12, № 5, с. 63—68. Авт.: Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Вяльсов Л. Н., Лапутина И. П., Тронева Н. В.

Поваренных А. С. Твердость минералов. Изд-во АН УССР, 1963, 403 с.

Поведение элементов группы платины в процессах формирования медно-никелевых руд Норильских месторождений. Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докл., т. 1, 1971, М., ГЕОХИ, с. 181—182. Авт.: Генкин А. Д., Дистлер В. В., Хитаров В. Г., Филимонова А. А.

Полярит—новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1969, ч. 98, вып. 6, с. 708—715. Авт.: Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Тронева Н. В., Вяльсов Л. Н.

Пономарева М. Н. Кристаллохимический анализ отражательной способности рудных минералов и основы ее определения. Автор. докт. дисс. Киев, 1970.

Попова Г. Б., Ершов В. В. Физико-химические условия кристаллизации сплошных руд сульфидных медно-никелевых месторождений.— «Геология рудных месторождений», 1966, т. 8, № 1, с. 3—5.

Проблемы генезиса ультрабазитов Урала.— В кн.: Глубинное строение Урала. М., «Наука», 1968, с. 183—199. Авт.: Штейнберг Д. С., Булькин Л. Д., Ефимов А. А., Малахов И. А., Фоминых В. Г.

Пудовкина И. А. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов.— В кн.: Современные методы минер. исслед. горных пород, руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 139—183.

Пятенко Ю. А. Об изоморфизме атомов и некоторых его минералогических следствиях.— «Геохимия», 1967, № 4, с. 414—420.

Радиоогенный осмий в ренийсодержащих рудах.— «Геохимия», 1970, № 5, с. 610—615. Авт.: Есенов Ш. Е., Егизбаева К. Е., Калинин С. К., Файн Э. Е.

Разин Л. В. Геохимия и минералогия металлов платиновой группы и золота в платиноносных породах габбро-гипербазитового ряда. Свердловск, 1964, 37 с.

Разин Л. В. Платиновая металлоносность Инаглинского массива ультраосновных и щелочных пород (Алданский щит). Автор. канд. дисс. МГУ, 1966, 38 с.

Разин Л. В. К вопросу о генезисе платинового оруденения форстеритовых дунитов.— «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 6, с. 10—25.

Разин Л. В. К минералогии железо-платиновых природных твердых растворов (поликсена, ферроплатины и купроплатины).— «Тр. ЦНИГРИ», вып. 93, 1970, с. 130—152.

Разин Л. В., Боришанская С. С. Минеральные формы нахождения платиновых металлов и золота во вкрапленных рудах месторождений Норильск-1.— В кн.: Вопросы формирования и закономерности размещения месторождений золота и платины.— «Тр. ЦНИГРИ», вып. 87, 1970, с. 209—237.

Разин Л. В., Быков В. П. Новые природные твердые растворы Pt, Pd, Sn, Pb в рудах Норильского месторождения.— «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», 1971, ч. 100, вып. 2, с. 171—177.

Разин Л. В., Хвостова В. П. О содержании и закономерностях распределения металлов группы платины в ультраосновных и щелочных горных породах.— «Докл. АН СССР», т. 162, № 4, 1965, с. 918—921.

Разин Л. В., Хвостова В. П., Новиков В. А. Металлы группы платины в породообразующих и аксессуарных минералах ультраосновных пород.— «Геохимия», № 2, 1965, с. 159—174.

Разин Л. В., Хоменко Г. А. Особенности накопления осмия, рутения и остальных металлов группы платины в хромшпиннелидах платиноносных дунитов.— «Геохимия», 1969, № 6, с. 659—672.

Разин Л. В., Юркина К. В. Минералы платиновых металлов в рудах Гусевгорского титаномагнетитового месторождения (Средний Урал).— «Геология рудных месторождений», т. 13, № 2, 1971, с. 102—109.

Разина И. С., Викторова М. Е. Применение метода распределительной хроматографии на бумаге для определения элементов платиновой группы и золота в минеральном сырье. (Тез. докл. на 8-ом совещ. по хим., анал. и техн. благородных металлов.) Новосибирск, 1969, 72 с.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962, 1132 с.

Распределение платиноидов и золота между различными фазами метеоритного вещества.— «Геохимия», 1972, № 12, с. 1461—1470. Авт.: Виноградов А. П., Лаврухина А. К., Гамиев Ю. А. и др.

Распределение Pd, Pt, Au в магматических породах рифей и кембрия Бошекульского района (Казахстан).— «Геохимия», 1971, № 3, с. 325—331. Авт.: Толмачев И. И., Калинин С. К., Терехович С. Л. и др.

Распределение редких земель в литосфере и космосе. М., «Мир», 1968, 187 с. Авт.: Хэскин Л. А., Фрейф А., Шмитт Р. А., Смит Р. Х.

Редкие и рассеянные элементы в рудах Дзержинского месторождения.— В кн.: Большой Дзержинский. Геология и металлогения. Алма-Ата, АН КазССР, 1961, с. 75—81. Авт.: Джаминов К. Д., Сатпаева Т. А., Калинин С. К., Файн Э. Е., Аркаев Е. К.

Рехарский В. И. Поведение главных рудных элементов молибденовых месторождений в процессе магматической дифференциации.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 8, с. 16—27.

Решитько В. А. Платиновое оруденение в брахисинклиналиях Качканарского габбро-перидотитового массива на Урале.— «Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка», № 5, 1967, с. 33—42.

Роговер Г. Б. Месторождение Норильск-1. М., Госгеолтехиздат, 1959, 168 с.

Рожков И. С., Кицул В. И., Разин Л. В. Платина Алданского щита. М., Изд-во АН СССР, 1962, 119 с.

Рожков И. С., Харьков А. Р., Мельник Ю. М. Древняя кора выветривания кимберлитов трубки им. XXIII съезда КПСС (Якутия).— «Докл. АН СССР», 1969, № 5, с. 1130—1133.

Родионов Д. А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. М., «Недра», 1968, 158 с.

Родионов Д. А., Иванов В. В. Статистические оценки кларков по совокупности наблюдений разной представительности.— «Геохимия», 1967, № 1, с. 109—117.

Ронов А. Б., Мигдисов А. А. Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ.— «Геохимия», 1970, № 4, с. 403—438.

Рубинович Р. С., Эпштейн Р. Я., Сошальская О. Н. Спектрохимическое определение платины, палладия и золота в горных породах.— «Аналитическая химия», т. 18, 1963, вып. 2, с. 216—221.

Рыдник В. И., Боровский И. Б. К методике количественного локального рентгеноспектрального анализа.— «Заводская лаборатория», 1967, № 8, с. 955—961.

Рябчиков И. Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., «Наука», 1965, 120 с.

Сатпаева Т. А., Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектрографическое изучение медных руд Джекказгана на редкие и рассеянные элементы.— *Изв. АН КазССР*, вып. 2, 1959, с. 68—74.

Семенов Е. И. Связь состава редких земель с составом и структурой минералов.— *«Геохимия»*, 1958, № 5, с. 452—461.

Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., «Наука», 1963, 412 с.

Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М., «Мир», 1968, 344 с.

Систематика и свойства природных интерметаллических соединений палладия и платины с оловом, свинцом и медью.— В кн.: Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М., ИМГРЭ, 1973, с. 123—140. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Малевский А. Ю., Лебедева С. И., Дубакина Л. С.

Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., «Недра», 1969, 687 с.

Смирнов М. Ф. Строение норильских никеленосных интрузий и их сульфидные руды. М., «Недра», 1966, 59 с.

Сравнительное геохимическое изучение ультраосновных массивов в связи с их ромитоносностью.— *«Советская геология»*, 1970, № 1, с. 88—101. Авт.: Соболев Н. Д., Уханов А. В., Смирнова Т. А., Алиева О. З.

Соколов Г. А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распределения. Изд-во АН СССР, 1948, 128 с. (Тр. ИГН, вып. 97).

Соколов Г. А. Развитие теории эндогенного рудообразования и научных основ прогноза эндогенного оруденения.— В кн.: Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии, т. 1. М., «Наука», 1969, с. 7—31.

Сухов Л. Г. О рациональной классификации сплошных сульфидных руд Талнахского месторождения.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 185—187.

Суханова Е. Н. О некоторых факторах, определяющих рудоносность интрузивов норильского типа, имеющих значение при поисках медно-никелевых руд.— *«Геология рудных месторождений»*, т. 5, вып. 1, 1963, с. 75—83.

Суханова Е. Н., Коваленкер В. А. Элементы-примеси в рудах Норильских месторождений.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Норильск, 1971, с. 212—214.

Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М., Госхимиздат, 1946, 588 с.

Сыроватский В. В., Бальтер Б. Л., Манаева А. В. Антигенное золото в сростании с осмистым иридием и платиной в россыпях Кузнецкого Алатау.— *«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва»*, 1969, ч. 98, вып. 3, с. 338—340.

Терехович С. Л. Исследование распределения элементов платиновой группы в рудах некоторых месторождений спектрографическим методом. Автореф. канд. дисс. Алма-Ата, 1970, 25 с.

Тимофеева Т. С. Минералы платины и палладия в рудах золото-колчеданного месторождения.— *«Зап. Всесоюз. минерал. о-ва»*, ч. 97, вып. 4, 1968, с. 461—469.

Тимофеева Т. С. К геохимии платины и палладия в зоне окисления некоторых золотосодержащих месторождений.— *«Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва»*, вып. 22, 1970, с. 147—152.

Тимофеева Т. С., Протодьяконова З. М. К геохимии элементов платиновой группы в ртутно-сурьмяных рудах.— *«Зап. Узб. отд. Всесоюз. минерал. о-ва»*, вып. 23, 1970, с. 159—161.

Уэджер, Браун. Расслоенные изверженные породы. М., «Мир», 1970, 360 с.

Уклонский А. С., Протодьяконова Т. С., Тимофеева Т. С. Находка поликсена и перпецита в Средней Азии.— *«Докл. АН Узб. ССР»*, 1965, № 11, с. 40—45.

Урванцев Н. Н., Старицина Г. Н., Томановская Ю. И. Геологические основы классификации пород трапповой формации Сибирской

платформы.— В кн.: Геология и полезные ископаемые Норильского района. Л., НИИГА, 1971, с. 5—24.

Урусов В. С. Энергетическая теория пределов изоморфных замещений. Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докл., т. 1. М., ГЕОХИ, 1971, с. 29—30.

Уханов А. В. Включения ультраосновных пород в кимберлитах и некоторые вопросы геохимии верхней мантии. Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докл., т. 1. М., ГЕОХИ, 1971, с. 173—174.

Фарамазян А. С., Калинин С. К., Терехович С. Л. Особенности геохимии элементов группы платины в рудах медно-молибденовых месторождений Армении.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, № 6, с. 1455—1457.

Ферсман А. Е. К геохимии платиновых месторождений Урала.— Тр. Уральского ФАН СССР, вып. 1, 1923, с. 35—39.

Ферсман А. Е. Геохимия, т. 4. Л., НКХП СССР, 1939, 355 с.

Филимонова Л. Е., Терехович С. Л. Платина и палладий в породах и минеральных ассоциациях месторождения Бошекуль.— Тр. Ин-та геол. наук АН КазССР, № 31, 1971, с. 152—157.

Филимонова Л. Е., Терехович С. Л. Некоторые вопросы геохимии и минералогии элементов группы платины в рудах месторождения Бошекуль.— «Изв. АН КазССР. Сер. геол.», 1972, № 2, с. 60—67.

Фоминых В. Г. Некоторые закономерности распределения металлов группы платины в ультрабазитах Урала. Ежегодник Ин-та геологии и геох. УФАН. Свердловск, 1970, с. 150—154.

Фоминых В. Г., Хвостова В. П. О платиноносности дунитов Урала.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 2, с. 443—445.

Фоминых В. Г., Хвостова В. П. Особенности распределения металлов группы платины в породообразующих минералах Гусевогорского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1971, т. 200, № 2, с. 443—445.

Фоминых В. Г., Юшко-Захарова О. Е. Состав минералов платиновой группы Гусевогорского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 3, с. 663—666.

Фосс Г. В. Платина.— В кн.: Металлы в осадочных толщах. Благородные металлы, радиоактивные, рассеян. элементы. М., «Наука», 1966, с. 82—101.

Хамрабаев И. Х., Мусаев А., Лихойдов Г. Г. О хромовой минерализации в гипербазитах Тамдынского массива.— «Узб. геол. журнал», № 4, 1962, с. 87—90.

Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов, т. 2. М., Металлургиздат, 1962, с. 609—1488.

Хитаров Н. И. Вопросы петрогенезиса в свете экспериментальных данных.— «Геохимия», 1958, № 6, 224—234 с.

Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Кадик А. А. Растворимость воды в расплавах основного и ультраосновного состава. М., «Наука», 1971, с. 282—287.

Черняев Л. А., Юшко-Захарова О. Е. Диагностика микровключений минералов платиновой группы с помощью рентгеновского микроанализатора ИХА-ЗА.— В кн.: Физические свойства редкометаллических минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968, с. 80—101.

Шинкарев Н. Ф. Физико-химическая петрология изверженных пород. Л., «Недра», 1970, 248 с.

Шипулин Ф. К. Об источниках веществ при эндогенном рудообразовании.— В кн.: Проблемы геол. минеральных месторождений, петрологии и минералогии, т. 1. М., «Наука», 1969, с. 32—65.

Шипулин Ф. К. О кинетике процессов кристаллизации магмы и рудоносности интрузий.— «Геология рудных месторождений», 1971, № 1, с. 3—16.

Щербаков Ю. Г. О парагенетических ассоциациях и ионных плотностях элементов в рудных месторождениях.— «Геохимия», 1963, № 7, с. 702—707.

Щербаков Ю. Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях. М., «Наука», 1967, 268 с.

Щербина В. В. Способы выяснения форм переносов химических элементов в геохимических процессах.— «Геохимия», 1962, № 11, с. 945—952.

Щербина В. В. О разделении изоморфных элементов.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965, с. 109—114.

Щербина В. В. Проблема геохимии редких элементов.— «Геохимия», 1970, № 4, с. 439—445.

Щербина В. В., Урусов В. С., Герасимовский В. И. Изоморфные пути марганца.— «Геохимия», 1971, № 12, с. 1403—1412.

Элементы-примеси в Талнахской интрузии.— «Геохимия», 1973, № 4, с. 516—528. Авт.: Юшко-Захарова О. Е., Воробьева М. С., Иванов В. В. и др.

Эллиот О. Двойные сплавы, т. 2. М., «Мир», 1970, 472 с.

Юшко-Захарова О. Е. Геохимия и минералогия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях. М., «Наука», 1964, 112 с.

Юшко-Захарова О. Е., Бурова З. Н. Селен и теллур в медно-никелевых месторождениях Кольского полуострова.— «Труды ИМГРЭ», вып. 3, 1959, с. 61—68.

Юшко-Захарова О. Е., Илупин И. П. Распространение платины и палладия в мантийных включениях из кимберлитов и некоторые вопросы глубинного фракционирования этих элементов.— «Докл. АН СССР. Сер. геол.», 1973, т. 212, № 5, с. 1213—1215.

Юшко-Захарова О. Е., Малевский А. Ю. Исследование природных и искусственных интерметаллических соединений для определения их возможных минеральных микровключений в медно-никелевых рудах. Тезисы докл. Юбилейная сессия. 20 лет ИМГРЭ МГ и АН СССР, 1973, с. 68—69.

Юшко-Захарова О. Е., Черняев Л. А. О составе и свойствах ниглита из медно-никелевых руд Мончегорского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 170, № 5, с. 1164—1166.

Юшко-Захарова О. Е., Черняев Л. А. О форме вхождения палладия в состав медно-никелевых руд Талнаха.— «Зап. Всесоюзн. минерал. о-ва», серия 2, ч. 96, вып. 4, 1967, с. 432—434.

Явнель А. А. О распространении элементов в металлической фазе железных метеоритов и в хондритах.— «Метеоритика», вып. 25, 1964.

Явнель А. А. Распределение элементов платиновой группы и рения в веществе железных метеоритов.— «Геохимия», 1970, № 2, с. 228—242.

Adam H. R. A note on a new palladium mineral from the Potgietersrust platinum fields. *J. Chem. Metall. Min. Soc. S. Afr.*, vol. 27, 1927, p. 249—250.

Baedecker P. A., Ehmman W. D. The distribution of some noble metals in meteorites and natural materials. *Geochim et Cosm. Acta*, vol. 29, N 4, 1965, p. 329—342.

Bannister F. A., Hey M. N. Determination of minerals in platinum concentrates from the Transvaal by X-ray methods. *Min. Mag.*, 1932, 23, p. 188—206.

Brett Robin. The earth's core: speculations on its chemical equilibrium with the mantle. *Geochim. et Cosm. Acta.*, 35, N 2, 1971, p. 203—221.

Brunet C. La decouverte au Hoggar d'un filon de platine marque une des reussites du Bureau des recherches minieres d'Algerie "Algerie industr. et commerc", N 5, N 47, 1958, p. 9—10; 27—28.

Burr S. V., Peacock M. A. A preliminary study of the alloys of palladium and bismuth. University of Totonto studies, *Geol. series*, N 47, 1942, p. 19—31.

Cabri L. J. The Mineralogy of the Platinum group Elements. *Min. Sci. and Eng.*, vol. 4, N 3, July, 1972, p. 3—29.

Cabri L. J., Traill R. J. New palladium minerals from Norilsk. *Western Siberia. The Canadian Mineralogist*, vol. 8, 1966, p. 541—550.

Cabri L. J., Harris D. C. The new mineral insizwaite ( $PtBi_2$ ) and new data on niggilite ( $PtSn$ ). *Min. Mag.* vol. 38, N 3, 1973, p. 794—800.

Castaing R. The fundamentals of quantitative electron—probe microanalysis. *Adv. X-ray Analysis*, vol. 4, 1961, p. 351.

Claringbul G. F., Hey M. H. Arsenopalladinite ( $Pd_3As$ ) a new mineral from Jtabira. *Brazil. Min. Abst.*, vol. 13, N 5, 1957, p. 237.

Crocket J. H., Skippen G. B. Radioactivation determination of palladium in basaltic and ultrabasic rocks. *Geochim. et Cosm. Acta*, vol. 30, N 1, 1966, p. 129—141.

Feitknecht J., Herr W., Hoffmeister W. Isotope composition of Ru in meteorites: *Helvetica Phis. Acta*, vol. 35, 1962, p. 289—291.

Elliston J. Platinoides in Tasmania. *Publs. 5-th Mining and Metallurg. Congr. Australia and N. Z.*, 1953, p. 1250—1254.

Greenland J. P. Variation of iridium in a differentiated tholeiitic dolerite. *Geochim. et Cosm. Acta*, vol. 35, N 3, 1971, p. 319—322.

Grimaldi F. S., Schnepfe M. M. Mode of occurrence of platinum, palladium and rhodium in chromitite. *Geol. Surv. Pr. Paper. N 650-C*, 1969, p. 149—151.

Desborough G. A., Finney J. J., Leonard B. F. Mertieite, a new palladium mineral from Goodnews Bay, Alaska. *The Amer. mineralogist*, vol. 58, N 1, 2, 1973, 1—11.

Hawley J. E. The Sudbury ores—Their mineralogy and origin. *Can. Mineralogist*, vol. 7, 1962, p. 1—207.

Hara T., Sandell E. B. Meteoritic abundance of ruthenium. *Geochim. et Cosm. Acta*, N 1—1, vol. 21, 1960, p. 145—150.

Hawley J. E. Upside-down zonindat at Froid, Sudbury, Ontario.—“*Econ. Geol.*”, vol. 60, 1965, p. 529—575.

Hawley J. E., Berry L. G. Michenerite and froodite palladium bismuthide minerals. *The Canadian mineralogist*, vol. 6, part 2, 1958, p. 200—209.

Hawley J. E., Lemis C. L., Wark W. J. Spectrographic study of platinum and palladium in common sulfides and arsenides of the Sudbury district Ontario.—“*Econ. Geol.*”, vol. 46, N 2, 1951, p. 149.

Hey M. R. The nomenclature of the natural alloys of osmium and ruthenium. *Min. Mag.*, vol. 33, 1963, p. 712—717.

Johan Z., Picot P., Pierrot R., Verbeck T. LL'oosterbosschite (Pd, Cu)<sub>7</sub>Se<sub>5</sub> une nouvelle espece minerale et la trogtalite cupro-palladifere de Misonii (Katanga). *Bull. Soc. Frans. min. et crst.*, vol. 93, N 4, 1970, p. 476—481.

Keays Reid R., Crocket P., James H. A study of precious metals in the Sudbury Nickel Irruptiv Ores.—“*Econ. Geol.*”, vol. 65, N 4, 1970, p. 438—450.

Keays R. R., Ganapathy R., Zaul J., Andres E. Trace elements and radioactivity in lunar rocks implications for meteorite infall, solar-wind flux and formation conditions of moon.—“*Science*”, vol. 167, N 3918, 1970, p. 490—493.

Kenneth G., Snetsinger A. A platinum metal nugget from Trinity country California. *Amer. Min.*, vol. 56, t. 3, 1971, 197 p.

Kingston G. A. The occurrence of platinoid bismuthotellurides platinum mine in the western Bushveld. *Min. Mag.*, vol. 35, June, 1966, p. 815—834.

Kussmann A., Rittberg G. G. V. Untersuchung über die umwandlungen im system Platin—Eisen. *Z. Metallkde.*, vol. 41, 1950, S. 470—477.

Leonard B. F., Desborough G. A. Ore microscopy and chemical composition of some laurites. *Amer. Min.*, vol. 54, N 9—10, 1969, p. 1330—1346.

Levy C., Picot P. Nouvelles données sur les composés iridium osmium; existence de l'osmium natif. *Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr.*, vol. 84, N 3, 1961, p. 312—317.

Meindre M. Principales mineralizations du Haggar (Sahara algerien). *Chronique mines outre—mer*, 27, N 271, 1959, p. 9—22.

Molly E. W. Platinum deposits of Ephiopia.—“*Econ. Geol.*”, vol. 54, N 3, 1959, p. 464—477.

Mertie J. Economic Geology of the Platinum Metals. U. S. Geol. survey prof. Paper 630. Washington, 1969, p. 1—120.

Morrison G. H., Gerard J. T. e. a. Multielement analysis of lunar soil and rocks.—“*Science*”, 167, N 3918, 1970, p. 505—507.

Murari Krishna. Geochemical and economic study of platinum group metals. *J. Mines, Metals and Fuels*, 8, N 9, 1960, p. 9—13.

Nady Béla, Zentai Peter. Recski ermintak platinatarlmanak virsgalata. *Mady allami földt. ertes. evi jelent.* 1967, p. 351—353.

Noddak I. u W. *Naturwisa.* N 18, 1930, 757 S.

Noddak I. u W. *Die Geochemie des Rheniums.* *Z. Phys. Chem.*, vol. 54, 1931, S. 207—244.

Noddak J. d. a. Über die Allgegenwart der chemischen Elements. *Angew. Chem.*, vol. 49, 1936, S. 835—841.

Nowothy H., Schubert K., Dettinger U. Zur Kenntnis des Aufbaus und der Kristallchemie einiger Edelmetallsysteme Palladium—Blei, Palladium—Zinn, Indium—Zinn, Rhodium—Zinn, Platin—Blei. *Z. Metallkd.* Vol. 37, N 4/5, 1946, S. 137—145.

Ramdohr P. *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.* Berlin, 1960, 1089 S.

Reed G. W., Jovanovic S., Fuchs L. H. Trace elements and accessory minerals in lunar samples.—*Science*, 167, N 3918, 1970, p. 501—503.

Reed G. W., Jovanovic S., Fuchs L. H. Fluorine and other trace elements in lunar plagioclase concentrates. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 11, N 5, 1971, p. 354—358.

Rudman P. S. Zattice parameters of some h. c. p. binary alloys of rhenium and osmium: Re—W, Re—Jr, Re—Pt, Os—Jr, Os—Pt. *J. less—common Metals*, vol. 12, 1967, p. 79—81.

Ringwood A. E. A model for the upper mantle. *J. Geophys. Res.*, 67, N 2, 1962, p. 857—867.

Ringwood A. E. *The chemical composition and origin of the earth.* *Advances Earth Sci.* Cambridge, Mass—London, M. I. T. Press, 1966, p. 287—356.

Rucklidge J. Electron microprobe investigations of Platinum metal minerals from Ontario. *Can. Min.*, vol. 9, part. 5, 1969, p. 617—628.

Sales R. H. Critical remarks on the genesis of ores as applied to future mineral exploration.—*Econ. Geol.*, vol. 55, 1960.

Sarma B., Sen B. N., Chowdhuty A. N. Studies on geochemistry of platinum.—*Econ. Geol.*, vol. 61, N 3, 1966, p. 592—597.

Smales A. A., Mapper D. e. a. Elemental composition of lunar surface material.—*Science*, 167, N 3918, 1970, p. 509—512.

Seaborg G. T., Perlman J. Table of isotopes. *Rev Modern Physics*, vol. 20, 1948, p. 585—667.

Sites J. R. Consolazio, George, Baldock, Russell, Isotope abundances of palladium: *Phys. Rev.*, vol. 92, 1953, p. 1096.

Suess H. E., Urey H. C. Abundances of the elements: *Rev. Modern Physics*, vol. 28, 1956, p. 53—74.

Snetsinger K. G. Erlichmanite ( $\text{Os}_2\text{S}_2$ ) a new mineral. *Amer. Min.* vol. 56, N 9—10, 1971, p. 1501—1506.

Snetsinger K. G. Osarsite a new osmium—rutenium sulfarsenide from California. *Amer. Min.*, vol. 57, N 7—8, 1972, p. 1029—1036.

Stumpfl E. F. Some new platinumoid—rich minerals, identified with electron microanalyses. *Mineral Mag.*, vol. 32, N 254, 1961, p. 333—347.

Stumpfl E. F., Clark A. M. Hollingworthite, a new rhodium mineral, identified by electron probe analysis. *Amer. Min.*, vol. 50, N 78, 1965, p. 1068—1074.

Stumpfl E. F., Clark A. M. Electron-probe microanalyses of gold-platinum concentrates from South—East Borneo. *Trans. Ins. Mining Metall.* vol. 74, 1966, p. 933—946.

Szadeczky-Kardoss E. Die Jonenwichte und ihre geochemisch-geologische Rolle. *Acta Geol. Acad. Sci. Hung. T. N. Fase.* 1—2, 1953.

Tischendorf G. Zur Genesis einiger Selenidvorkommen, insbesondere von Tilkerode in Hazz; c. 168. *Freiberger Forschungshfte.* c. 69, 1959, S. 1—168.

Vacher H. C., Bechtoldt C. J., Maxwell E. Structure of some iridiumosmium alloys. *J. Metals*, vol. 6, 1954, p. 80.

Vogt H. L. Geology of the platinum metals.—"Econ. Geol.", vol. 22, N 4, 1927.

Waber J. T., Cromer D. G. Orbital radii of atoms and ions. J. Chem. Phys., vol. 42, N 12, 1965.

Wagner P. A. The platinum deposits and mines of South Africa. London Oliver and Boyd, 1929, 326 p.

Westland A. D., Beamish F. E. Chemical analysis of iridosmines and other platinum—metal minerals. Amer. Min., 43, N 5—6, 1958, p. 503—516.

White F. A., Collins T. L. and Rourke F. M. Search for possible naturally occurring isotopes of low abundance: Phys. Rev., 101, 1956, p. 1786—1791.

Wright T. L., Fleischer M. Geochemistry of the platinum metals. Geological Survey bulletin, 1214-A, 1965, 24 p.

Young B. B., Millman A. P. Microhardness and characteristics of ore minerals. Trans. Inst. Min. Metall, vol. 73, N 689, 1964, p. 437—466.

Zurbigg H. F. Froid stobie mine: Structural Geology of Canadian ore deposits. vol. 2 (Congress Volume), 1957, p. 341—350. (Canadian, Inst. Min. Metal).

## УКАЗАТЕЛЬ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И РУДНЫХ РАЙОНОВ

- Агарак, м-ние 182  
 Агбар, м-ние 113, 181  
 Айгедзор, м-ние 178  
 Алдан 179  
 Алданский щит 172  
 Александровское, м-ние 188  
 Алмалык, м-ние 182  
 Алтай 178, 179  
 Анджен, м-ние 179  
 Ахагар, район 174  
 Ахтала, м-ние 113, 185
- Балеийский, район 210  
 Белоусовское, м-ние 113, 185, 186  
 Бельтауский, массив 165  
 Березовское (Урал), м-ние 178  
 Березовское (Алтай), м-ние 186  
 Бир-Бир, м-ние 174  
 Бихар, район 176, 186  
 Бичанзор, м-ние 179  
 Блявинское, м-ние 113, 185  
 Богемия, район 186  
 Бошекуль, м-ние 180, 182, 207, 208  
 Бу—Аззер, м-ние 113, 181  
 Бургунда, м-ние 179  
 Бушвельдский, комплекс 114, 162, 174, 177
- Великая Дайка, интрузия 174  
 Вернер—Лейк, м-ние 162  
 Верхне-Муйский, район 113, 198  
 Виктория, м-ние 159  
 Витватерсранд, м-ние 178, 180  
 Воронежский массив 113
- Гарсон, рудник 159  
 Гарц, район 187  
 Ганьсу, провинция 176  
 Горная Шория, район 179  
 Грейтон, м-ние 160  
 Гусевогорское, м-ние 113, 170  
 Далдыно-Алакатинский, район 113, 197, 198  
 Джезказганское, м-ние 186
- Донское, м-ние 113  
 Дрейкопф, м-ние 163, 175
- Ждановское, м-ние 155
- Забайкалье, район 112, 210, 211  
 Золотушинское, м-ние 186  
 Зырянское, м-ние 186
- Им. III Интернационала, м-ние 113, 185  
 Инаглинский, массив 172, 225  
 Инсизва, м-ние 89, 113
- Каджаран, м-ние 113  
 Калимантан (Борнео), остров 171, 176, 180  
 Кальмакыр, м-ние 181  
 Каммикиви, м-ние 155  
 Карабашское, м-ние 113, 185  
 Кассанский, район 179  
 Каула, м-ние 155  
 Качканарский, массив 113, 166  
 Кашмир, район 176  
 Квайса, м-ние 113, 178  
 Кемпирсайский, массив 168  
 Кызылалма 179  
 Кируна, м-ние 187  
 Колар, м-ние 176  
 Кольский, п-ов 112, 152  
 Кондерский массив 173  
 Коппер-Клиф, м-ние 159  
 Косьвенский, массив 113  
 Котсельваара, м-ние 155  
 Коунрад, м-ние 113, 182  
 Кочбулак, м-ние 179  
 Крейтон, м-ние 159  
 Криворожский, район 113, 187  
 Кунашир 207  
 Куойский, район 198  
 Куонапский 197  
 Кургашинокан, м-ние 186  
 Курильские, о-ва 207  
 Кытлымский, массив 166

Лениногорское, м-ние 113, 185, 186  
Линденбург, м-ние 163  
Лучанский, район 197

Маднеули, м-ние 113, 185  
Майкаинское, м-ние 178  
Майсур, м-ние 176  
Макола, м-ние 113  
Маяк, рудник 149  
Медет, м-ние 113  
Миргалимсай, м-ние 113, 187  
Мозамбик, м-ние 186  
Мойхоек, м-ние 163  
Мончегорское, м-ние 77, 113, 114, 152,  
153, 212

Наньшань, хр. 176  
Нижне-Тагильский, массив 113  
Нижне-Чаткальский массив 210  
Ниттис—Кумужья—Травяная, м-ние  
153  
Норильское, м-ние 69, 113, 114, 149,  
152, 212, 213  
Нюд, м-ние 153

Октябрьское, м-ние 88, 89, 121  
Оленегорское, м-ние 113, 188  
Оленекский, район 113, 198, 208  
Оливин, массив 176  
Онвервахт, м-ние 163, 175

Печенгское, м-ние 113, 114, 152, 155,  
212  
Плакалница, м-ние 113  
Приуралье, район 113, 229

Речское, м-ние 186  
Риам Каньон Ривер 175  
Риф Меренского, м-ние 158, 163  
Рудный Алтай, район 184  
Рустенбург, м-ние 163

Салаир 178, 179  
Сандалакшский хребет 178  
Сарановское, м-ние 113  
Саяны, горы 172  
Садбери, м-ние 77, 83, 113, 158, 210,  
222

Сибирская платформа 112, 114, 198,  
208, 212  
Скаергардская, интрузия 127  
40 лет Казахской ССР, м-ние 113  
Стиллуотер, м-ние 176  
Стрэткона, м-ние 160, 161, 162  
Сьерра-Леоне, м-ние 165, 174

Тагило-Баранчинский, массив 113, 166  
Тагильский, синклинорий 167  
Талнахское, м-ние 69, 113, 114, 115,  
152, 214, 219  
Тасказган, м-ние 165  
Таштагольское, м-ние 188  
Текели, м-ние 186  
Терек-Кан, м-ние 179  
Тибеджид, массив 174  
Трансвааль центральный 177, 180  
Тургайский, прогиб 158  
Тхмори, м-ние 113, 178  
Тянь-Шань, горы 211

Удокан, м-ние 186  
Унгава, м-ние 3  
Урал 112, 113, 165, 178, 179, 184, 186

Фелконбридж, м-ние 160, 161, 162  
Фруд, м-ние 159, 160, 161, 162

Хоккайдо, остров 176, 180  
Худесское, м-ние 113, 185

Центрально-Уральский антиклинорий  
167

Чайбес, район 176  
Чатыркуль, м-ние 186  
Черный риф 180  
Чоко, м-ние 176

Шмидта, м-ние 185

Эвье, м-ние 113  
Эль-Граара, массив 180

Юбдо, м-ние 174  
Южная Крака, массив 169  
Юнион, м-ние 163

# О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
Глава I. Некоторые физико-химические особенности платиновых элементов и методы их исследования	8
Глава II. Минеральные формы нахождения платиновых металлов в рудах и их диагностические признаки	19
1. Общие сведения	19
2. Сравнительные данные по составу и свойствам природных и искусственных минеральных фаз	30
Минералы состава Pt, Fe	31
Минералы состава Os, Ir	38
Минералы состава Pt, Pd, Sn, Pb	43
Минералы состава Pd, Bi, Pb	69
Минералы состава Pd, Pt, Bi, Te	77
3. Диагностические свойства минералов платиновых металлов	101
4. Основные выводы	110
Глава III. Платиноносность различных типов рудных месторождений	112
1. Платиноносность медно-никелевых сульфидных месторождений	113
Сибирская платформа	114
Талнахское месторождение	115
Норильское месторождение	149
Фенио-Скандинавский щит	152
Мончегорский район	153
Печенгский район	155
Платиноносность зарубежных медно-никелевых месторождений	158
Район Садбери, Канада	158
Бушвельдский интрузивный комплекс, ЮАР	162
2. Платиноносность хромитсодержащих и титаномагнетитовых месторождений	165
Урал	165
Платино-хромитовые концентрации в дунитах и перидотитах	166
Хромитовые месторождения в серпентинитах	168
Платиноносность титаномагнетитовых руд в габбро-пироксенитах	170
Другие рудные провинции СССР	172
Зарубежные месторождения в хромитсодержащих ультраосновных породах	174
3. Платиноносность золоторудных, медно-молибденовых, медных и других месторождений различного генезиса	177
4. Основные выводы	188
Глава IV. Геохимия платиновых металлов в эндогенных процессах	191
1. Генеральные оценки средних содержаний платиновых металлов	191
2. Геохимические особенности платиновых металлов в эндогенных процессах	193
Распространенность в космосе	193
Распространенность в породах Земли	196
Геохимия элементов группы платины в процессах рудообразования	212
3. Основные выводы	229
Список литературы	232
Указатель месторождений и рудных районов	246

Оксана Евгеньевна Юшко-Захарова

## Платиноносность рудных месторождений

Редактор издательства З. Д. Соломатина. Переплет художника М. И. Гозенпут.  
Художественный редактор В. В. Евдокимов. Технический редактор Н. В. Жидкова.  
Корректор К. И. Саенкова

Сдано в набор 17/1 1975 г. Подписано в печать 2/X 1975 г. Т-15058. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага № 1. Печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 16,67. Тираж 1250 экз. Заказ № 216/4681-4.  
Цена 1 р. 81 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.

## ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
77	15 снизу	висмута над свинцом	свинца над висмутом
199	12 снизу	содержания платины	содержания палладия
199	11 снизу	палладия в платформенных интрузиях (см. табл. 82).	платины в платформенных интрузиях (см. табл. 79).
208	15 снизу	(табл. 86).	(табл. 85).
218	4 снизу	1 : 2	2
218	3 снизу	1 : 3	3
220	21 сверху	луром, приурочены к вне- интрузивным самым позд- ним гидротер-	рудах куприт и высокоцит, так же как и большинство соединений с тел-
224	15 снизу	А. А. Кадин	А. А. Кадик
226	16 сверху	снижения	увеличения
230	23 сверху	лых гомологов (Pd/Pt, Rh/Ir, Ru/Os) в дифференцирован- ных мас-	магматических систем с быст- рым обособлением железа и маг-

1 р. 81 к.

1470

НЕДРА