

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ПЛАСТИНОК САМОРОДНОГО ОСМИЯ В ЗЕРНАХ ФЕРРОПЛАТИНЫ

Г.Г. Щека, Н.И. Екимова

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

В результате изучения широко распространенных в природе пластинок-включений соединений Os-Ir в железистой платине показано, что часть из них является реликтами более ранней фазы ряда иридоосмин-осмирид. Мелкие (менее 100 мкм) сетчатые, закономерно ориентированные включения представлены чистым осмием (более 96 мас.%) и являются продуктами распада твердого раствора Os в ферроплатине. Отмеченные явления объясняются ограниченной смесимостью в системе Os-Pt, которая снижается при возрастании в платине концентраций железа. Распаду на осмий и ферроплатину подвержены составы Pt₃Fe при содержании осмия более 1.3 ат.% в матричной платине. Максимальная растворимость осмия в платине изученных составов (по результатам площадного подсчета пластинок осмия) достигает 14 ат.% Os. Отмеченные закономерности подтверждаются экспериментальными исследованиями.

Ключевые слова: осмий самородный, ферроплатина, химический состав, Приморье.

Известно, что в природе все элементы платиновой группы (Pt, Os, Ir, Pd, Ru, Rh) встречаются в виде самородных металлов. Чаще всего это характерно для осмия, что обусловлено его повышенной летучестью [2]. Как следствие этого, осмий и его минералы преобладают в вулканических гипербазитах [1, 4]. По химической природе осмий проявляет большее сродство к кислороду, чем к сере, поэтому его месторождения приурочены к хромитоносным гарцбургитам и дунитам офиолитового комплекса, а сульфидные медно-никелевые руды обеднены этим элементом. В наиболее продуктивных габбро-пироксенит-дунитовых комплексах доля осмиевых минералов не превышает 15 %, а главенствующим соединением является ферроплатина.

Характерной кристаллографической формой зерен самородного осмия являются гексагональные пластинки, толщина которых колеблется от долей микрона до нескольких миллиметров. Наблюдения показывают, что они могут находиться в сростании с любым из магматических минералов вмещающих гипербазитов (хромит, оливин, пироксен, магнетит), однако очень часто пластинки образуют густую сетку включений в зернах железистой платины. Из анализов следует, что самостоятельные пластинки, как правило, сложены сплавами (твердыми растворами) осмия и иридия со значительной примесью рутения, в то время как пластинчатые включения в ферроплатине обнаруживают более узкие вариации состава. С целью установить причину этого проведено изучение состава и природы пластинчатых включений осмирида в зернах ферроплатины из россыпи р. Фадеевки и кл.Золотого (юго-западное Приморье).

Преыдушими исследованиями [6] показано, что коренным источником россыпи послужили мелкие хромитоносные пироксенит-дунитовые массивы уральского типа, которые в районе россыпи нацело переработаны гранитами. Как следствие этого, большинство зерен первичных платиноидов окружены каемками вторичных минералов с As, Sb, Bi, Te. Главенствующим минералом россыпи (85-90%) является изоферроплатина, единичны зерна тетраферроплатины, на долю осмиридов приходится не более 10%. Среди последних преобладают промежуточные по составу соединения, редкие разности обогащены крайними членами ряда. Пластинки осмиридов встречены только в изоферроплатине и отсутствуют в зернах тетраферроплатины.

По морфологии отмечают два вида пластинок. Более крупные (более 100 мкм) из них единичны и хаотически распределены в пределах зерна ферроплатины; они могут выходить во вмещающую матрицу или причленяться к зернам платины (рис. 1). Мелкие (менее 100 мкм) близразмерные пластинки обычно концентрируются в ядрах зерен платины и образуют ромбическую сетку (рис. 2). Если в количественном отношении (по площади поперечного среза пластинок) доля крупных включений не лимитируется (они могут преобладать над платиной), то содержание сетчатых включений колеблется в пределах 7-12 об.%.

С помощью рентгеновского микроанализатора JXA-5a проанализировано более 100 зерен осмиридов и ферроплатины. Процедура анализа пластинок осложняется их малыми размерами и неизвестной толщиной (в продольном срезе), поэтому в ряде случаев не исключен незначительный "захват" пла-

тиновой матрицы при анализе пластинок. Частично это устраняется вычетом содержания платины (по примеси железа). Кроме того, на точности анализа негативно сказывается и рельеф более твердой Os фазы в Pt матрице. Поэтому в таблице приведены только анализы пластинок, не вызывающие сомнений.

Из предыдущих работ [6] и наших данных (таблица) следует, что состав ферроплатины в россыпи колеблется в пределах Pt_9Fe - $Pt_{1,8}Fe$. Причем с ростом ее железистости возрастает содержание Ir (до 12 мас.%) и Rh (до 2 мас.%). По-иному ведет себя осмий. В целом концентрации его низки (0,01-3,09 мас.%). На диаграмме (рис. 3) отчетливо видно, что точки состава ферроплатины с сетчатыми пластинками располагаются вдоль линии Pt_9Fe выше линии $Pt_{76}Os$, в то время как зерна без пластинок или с единичными крупными включениями осмия занимают область $Pt_{6,4}Fe$ - $Pt_{2,7}Fe$ ниже линии $Pt_{76}Os$. Следовательно, сетчатые тонкие включения появляются в зернах ферроплатины пониженной железистости при содержании Os более 1.3 ат.%. Большинство проанализированных зерен гомогенно по площади, исключая небольшие вариации содержаний Os и Ir (обр. 1-6 в таблице).

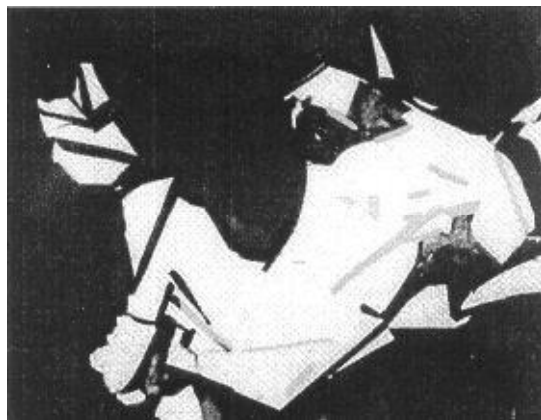


Рис. 1. Зерно ферроплатины с незакономерно ориентированными пластинками осмирида (серое), выходящими за его пределы. Аншлиф. Увел.20х.

Анализ крупных пластинок-включений (в таблице не приводятся) показал, что по вариациям состава они аналогичны самостоятельным зернам группы иридосмин-осмирид. Тонкие сетчатые включения оказались практически чистым осмием (94-99.5 ат.%), лишь иногда включающим до 3.5 ат.% Ir и практически не содержащим рутения. Устойчивая примесь Pt, скорее всего, обусловлена малой толщиной пластинок Os и возбуждением Pt из матрицы, о чем можно судить по обр.18, где одновременно присутствуют пластинки с содержанием 0,19 и 3,75 мас.% Pt. На профиле сканирования электронным зондом (рис.4) отчетливо видно отсутствие аномалий состава ферроплатины вокруг пластинок Os. При этом пологий спад кривых, скорее всего, обусловлен диффузионным механизмом образования пластинок, хотя не исключено и влияние их рельефа.

Полученные данные позволяют утверждать, что крупные (более 100 мкм), хаотически распре-

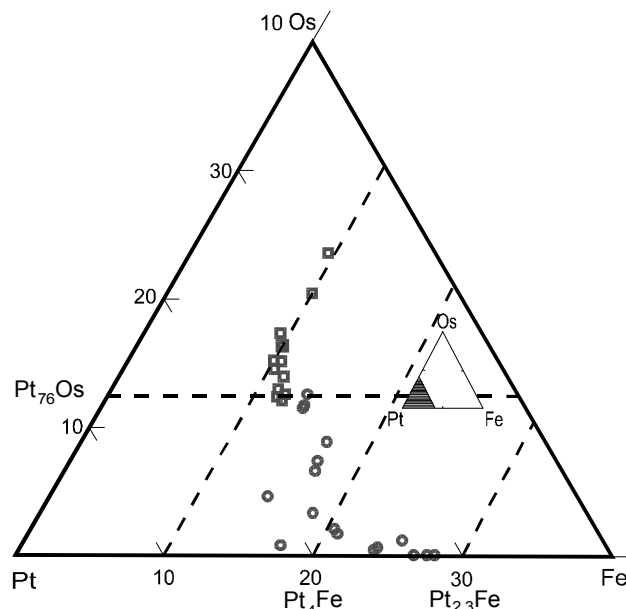


Рис. 3. Диаграмма состава однородных зерен ферроплатины (кружки) и вмещающих пластинки самородного осмия (квадраты), ат.%.

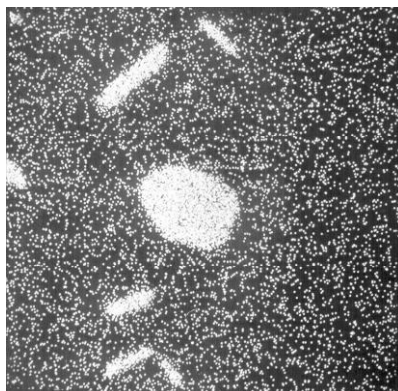
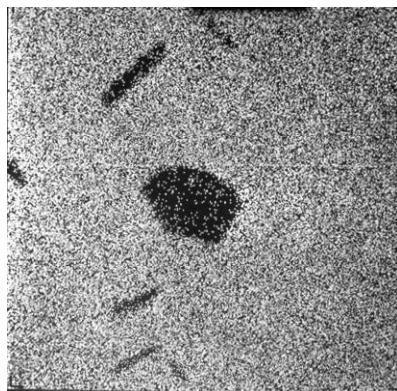


Рис. 2. Пластинки самородного осмия (поперечные и продольные сечения) в OsLa (а) и PtLa (б) излучении. Увел. 280х.

Таблица. Химический состав ферроплатины и пластинок осмия из россыпей р. Фадеевки (№ 1-26, 31-42) и кл. Золотого (№ 27-30).

№ п/п	№ обр.	Pt	Ir	Os	Pd	Rh	Ru	Cu	Fe	Сумма
	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1-3	90,09	0,97	0,17	0,41	1,27	0,01	0,67	6,93	100,52
		74,64	0,82	0,14	0,62	1,99	0,02	1,70	20,06	100,00
2	1-4	92,25	0,10	1,43	0,40	1,06	0,16	0,35	4,14	99,89
		82,07	0,09	1,30	0,65	1,79	0,27	0,96	12,87	100,00
3	1-4/1	91,62	0,06	1,66	н.а	1,15	0,47	н.а	3,88	98,84
		83,27	0,06	1,55		1,98	0,82		12,32	100,00
4	1-4/2	2,9	0,98	96,01	н.а	н.а	н.а	н.а	н.а	99,89
		2,84	0,97	96,19						100
5	1-5	89,43	0,01	0,01	н.а	н.а	н.а	н.а	10,01	99,46
		71,88	0,01	0,01					28,10	100,00
6	1-5/1	90,04	0,01	0,01	н.а	н.а	н.а	н.а	9,84	99,90
		72,36	0,01	0,01					27,62	100,00
7	1-5/2	89,32	0,01	0,01	0,01		0,01	0,05	9,40	98,81
		72,99	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,13	26,83	100,00
8	1-6	93,94	0,18	2,68	н.а	0,95	0,36	н.а	4,74	102,85
		81,04	0,16	2,37		1,55	0,60		14,28	100,00
9	1-6/1	93,60	0,41	1,51	н.а	н.а	н.а	н.а	4,20	99,72
		84,91	0,38	1,41					13,31	100,00
10	1-6/2	2,95	3,60	93,84	н.а	н.а	н.а	н.а	н.а	100,39
		2,87	3,55	93,58						100,00
11	1-6/3	2,65	3,57	94,55	н.а	н.а	н.а	н.а	н.а	100,77
		2,57	3,51	93,92						100,00
12	1-7	92,43	0,34	1,99	0,21	0,93	0,16	0,27	3,50	99,83
		83,78	0,31	1,85	0,35	1,60	0,28	0,75	11,08	100,00
13	1-7/1	93,82	0,29	1,86	н.а	н.а	н.а	н.а	3,72	99,69
		86,06	0,27	1,75					11,92	100,00
14	1-7/2	95,16	0,44	1,79	н.а	н.а	н.а	н.а	3,68	101,07
		86,28	0,40	1,66					11,65	100,00
15	1-7/3	94,00	0,29	1,86	н.а	н.а	н.а	н.а	3,52	99,67
		86,64	0,27	1,76					11,33	100,00
16	1-8	90,33	0,01	3,09	н.а	0,4	0,34	н.а	3,56	97,73
		84,12	0,01	2,95		0,71	0,61		11,59	100
17	1-8/1	0,19	0,26	98,71	н.а	н.а	н.а	н.а	н.а	99,16
		0,19	0,26	99,56						100
18	1-8/2	3,75	1,05	95,92	н.а	н.а	н.а	н.а	н.а	100,72
		3,63	1,03	95,33						100
19	2-1	91,29	0,56	0,08	0,27	0,54	0,06	0,09	8,33	101,22
		74,25	0,46	0,07	0,4	0,83	0,09	0,23	23,67	100
20	2-2	91,67	0,68	1,45	0,36	1,16	0,34	0,38	3,92	99,96
		81,69	0,62	1,33	0,59	1,96	0,59	1,04	12,2	100
21	2-2/1	2,53	0,31	97,19	0,01	0,35	0,38	0,01	0,01	100,79
		2,43	0,3	95,83	0,02	0,64	0,7	5,08	10,17	100

ленные пластинки осмиридов являются более ранними выделениями, захваченными в процессе роста зернами изоферроплатины. Об этом свидетельствуют не только аналогия их состава с составом самостоятельных зерен осмиридов-иридоосминов, но и выход пластинок за пределы изоферроплатины. И.Я.Некрасовым и др. [3] отмечена также зональность по составу зерен ферроплатины вокруг таких пластинок, что несомненно подтверждает их взаимодействие с формирующейся позднее ферроплатиной.

Моноэлементный состав тонких пластинок наряду с их закономерной кристаллографической ориентировкой, скорее всего, указывают на появление их в результате распада Os-Fe-Pt твердого ра-

створа. Действительно, обработка массового аналитического материала по природным платиноидам показывает [7], что со всеми элементами Pt группы платина образует непрерывные ряды твердых растворов, и лишь в ряду Os-Pt смесимость ограниченная (рис. 5): Os в Pt до 20 ат.%, Pt в Os до 11 ат.%. Это же подтверждается и экспериментальными данными [5] для бинарной системы Pt-Os: растворимость Os в Pt падает от 25 ат.% (1955°C) до 20 ат.% (1400°C), а Pt в Os - от 16 до 10 ат.% в том же интервале температур. Конечно, в поликомпонентных системах (особенно с иридием и рутением), а также при вариациях флюидного режима эти пределы могут быть шире, однако общая тенденция сохранится.

Продолжение таблицы.

№ п/п	№ обр.	Pt	Ir	Os	Pd	Rh	Ru	Cu	Fe	Сумма
22	2-3	91,78	0,01	2,11	0,02	0,76	0,2	1,87	3,29	100,04
		81,18	0,01	1,91	0,04	1,27	0,34	5,08	10,17	100
23	2-5	91,56	0,14	1,54	0,55	0,84	0,25	0,35	3,86	99,09
		82,54	0,13	1,42	0,91	1,44	0,44	0,97	12,16	100
24	2-5/1	2,22	0,67	97,88	0,01	0,28	0,49	0,01	0,01	101,57
		2,12	0,65	95,75	0,02	0,5	0,9	0,03	0,03	100
25	2-5/2	2,53	0,31	97,64	0,01	0,35	0,38	0,01	0,01	101,24
		2,42	0,3	95,86	0,02	0,64	0,7	0,03	0,03	100
26	2-6	91,17	0,07	0,06	0,65	0,96	0,06	0,57	8,23	101,76
		72,98	0,06	0,05	0,95	1,46	0,09	1,4	23,01	100
27	3-1	0,99	-	97,95	-	-	-	-	-	98,94
		0,97	-	99,03	-	-	-	-	-	100
28	3-2	1,38	-	96,33	-	-	-	-	-	97,7
		1,37	-	98,63	-	-	-	-	-	100
29	3-3	1,41	0,5	96,73	-	-	-	-	-	98,65
		1,39	0,51	98,1	-	-	-	-	-	100
30	4	2,77	-	99,4	-	-	-	-	-	102,12
		2,64	-	97,36	-	-	-	-	-	100
31	1-1	91,22	0,21	0,01	0,21	0,01	0,01	0,11	9,53	101,3
		72,69	0,17	0,01	0,31	0,02	0,02	0,27	26,53	100
32	2-14	88,64	0,06	0,09	1,43	2,23	0,23	0,10	5,41	98,19
		76,88	0,05	0,08	2,27	3,67	0,39	0,27	16,39	100,00
33	2-14/1	87,50	0,27	0,23	1,28	2,01	0,14	0,08	6,60	98,11
		74,32	0,23	0,20	1,99	3,24	0,23	0,21	19,58	100,00
34	2-14/2	90,11	0,01	0,38	1,38	1,80	0,04	0,08	6,03	99,83
		76,47	0,01	0,33	2,15	2,90	0,07	0,21	17,87	100,00
35	2-15	87,14	3,50	0,14	0,01	0,74	0,01	0,13	8,62	100,29
		70,97	2,89	0,12	0,01	1,14	0,02	0,33	24,52	100,00
36	2-20	91,35	1,47	1,27	0,10	1,29	0,11	0,07	4,76	100,42
		80,25	1,31	1,14	0,16	2,15	0,19	0,19	14,61	100,00
37	2-20/1	91,76	0,55	1,53	0,24	1,41	0,01	0,07	4,75	100,32
		80,61	0,49	1,38	0,39	2,35	0,02	0,19	14,58	100,00
38	2-20/2	89,53	0,78	1,37	0,20	1,33	0,26	0,07	4,66	98,20
		80,22	0,71	1,26	0,33	2,26	0,45	0,19	14,58	100,00
38	2-20/2	89,53	0,78	1,37	0,20	1,33	0,26	0,07	4,66	98,20
		80,22	0,71	1,26	0,33	2,26	0,45	0,19	14,58	100,00
39	2-21	90,66	1,76	0,76	0,03	0,75	0,32	0,06	5,72	100,06
		78,50	1,55	0,68	0,05	1,23	0,53	0,16	17,30	100,00
40	2-21/1	91,99	0,93	1,07	0,02	0,94	0,01	0,11	5,82	100,89
		78,94	0,81	0,94	0,03	1,53	0,02	0,29	17,45	100,00
41	2-22	92,71	0,69	0,87	0,01	0,35	0,02	0,32	5,81	100,78
		79,72	0,60	0,77	0,02	0,57	0,03	0,84	17,45	100,00
42	2-10	93,20	0,94	0,53	0,26	1,09	0,04	0,11	4,85	101,02
		81,33	0,83	0,47	0,42	1,80	0,07	0,29	14,78	100,00

Примечание. №/№ 1,5-7,19,26, 31-42 - без пластинок, н.а. - не анализировано, прочерк - ниже предела обнаружения (0.05-0.15). Верхнее значение - в мас. %, нижнее в ат. %.

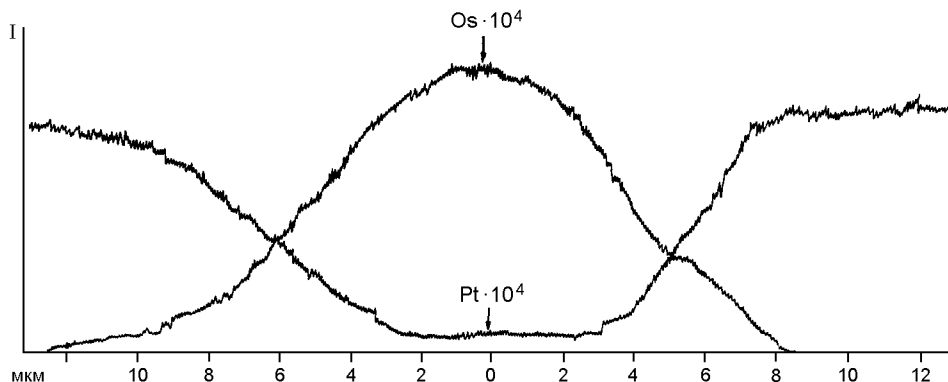


Рис. 4. Профили сканирования электронным зондом (OsLa и PtLa) через включение самородного осмия в ферроплатине.

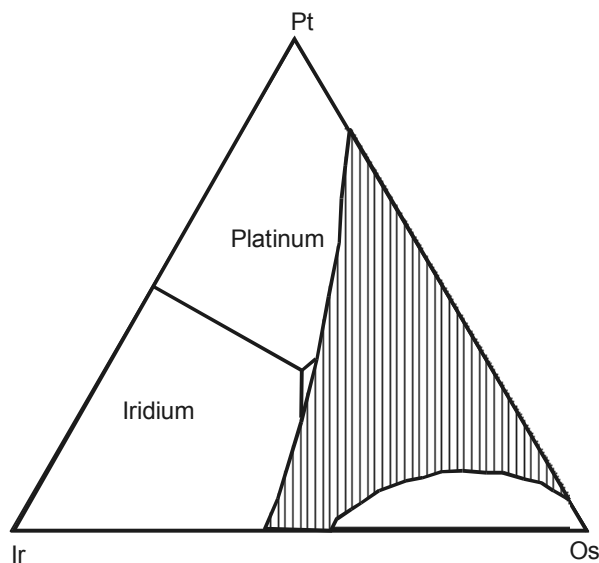


Рис.5. Области несовместимости (заштриховано) в системе Pt-Os-Ir, по [7].

Обращаясь к полученным результатам, можно утверждать, что растворимость Os в изоферроплатине в природных условиях резко повышается при снижении ее железистости, достигая максимума при составе Pt₉Fe. Учитывая полученные значения (3,1 ат.% Os) для матрицы, а также объемное содержание пластинок (подсчитанное площадным методом), максимальную растворимость Os в указанном составе платины можно оценить в 14 ат.%. Содержание Pt в продуктах распада (в осмии) оценить трудно ввиду малых размеров пластинок и захвата Pt из вмещающей матрицы. Значительные отличия этих данных от экспериментальных (20-25% Os в Pt) вполне объяснимы более низкими температурами и специфическим флюидным режимом природного минералообразования. Следует также отметить, что в субвулканических комплексах гипербазитов (меймечиты, субвулка-

нические дуниты Маймеча-Котуйской провинции), где самородный осмий выпадает в раннюю самостоятельную фазу, его содержание в ассоциирующей ферроплатине составляет 0,01-0,05 мас.% [1,4], что, возможно, указывает на специфику флюидного режима этих магм.

В заключение подчеркнем, что все сказанное выше действительно лишь для высокотемпературного магматического этапа и не приложимо к гидротермальному процессу, когда за счет метасоматической переработки ранних платиноидов могут создаваться разнообразные графические сростания минералов, подобные структурам распада твердых растворов. В частности, описанные пластинки часто замещаются сульфидами и арсенидами Os, Ir, Ru, Rh с полным сохранением их морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихачев А.П., Кириченко В.Т., Лопатин Г.Г. и др. Особенности платиноносности массивов щелочно-ультрасосновной формации // Зап. ВМО. 1997. Ч. 116, вып. 1. С. 122-125.
2. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1962. 975 с.
3. Некрасов И.Я., Ленников А.М., Октябрьский Р.А. и др. Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультрасосновных комплексов. М.: Наука, 1994. 321 с.
4. Сазонов А.М., Романовский А.Э., Гринев О.М. и др. Благороднометаллическая минерализация Гулинской интрузии // Геология и геофизика. 1994. № 9. С. 51-64.
5. Савицкий Е.М., Полякова В.П. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 423 с.
6. Щека С.А., Вржосек А.А., Сапин В.И. и др. Преобразование минералов платиновой группы из россыпей Приморья // Минерал. журн. 1991. Т. 13, № 1. С. 31-40.
7. Cabri L.J., Harris D.C., Weiser T.W. Mineralogy and distribution of platinum mineral (PGM) placer deposits of the world // Explor. Min. Geol. 1996. V. 5. P. 73-167.

Поступила в редакцию 15 июля 1999 г.

Рекомендована к печати Л.П.Карсаковым

G.G.Shcheka, N.I.Ekimova

On genetic nature of the native osmium in ferroplatinum

The investigation of widespread plate inclusions in grains of the ferroplatinum showed that part of these belongs to relics of the earlier iridosmin-osmirid phases, enriched in Ru. Others are thin (less than 100nm) and net-like composed of a pure osmium (more than 96 wt% Os). We consider it to be a result of a breakdown of solid solution of osmium in the ferroplatinum. As to the authors' opinion, it is due to limited miscibility at the Pt-Os range, which decreases along with the iron-enriched platinum. The compositions suffered to solid solution decay are near Pt₉Fe with Os content above 1.3 at.% in enclosed platinum. The highest solubility of osmium within the studied composition of platinum (according to square measurements of the osmium plates) reaches as much as 14 at% of Os. The regularities above are sufficiently supported by the experimental investigations on the solubility of Os at the Pt.