



Порпецит подпоручика Черника

Генералов М.Е., Паутов А.А.

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН

При изучении образцов порпецита, переданных в 1909 г. в коллекцию Минералогического музея Г.П. Черником, выяснено, что кроме собственно порпецита (палладистого золота пробностью 600–700) в них присутствует самородный палладий и сульфидные фазы состава Pd₄S. Выяснено также, что россыпи, где в конце XIX века были найдены минералы платиноидов, расположены не в Грузии, как указывается в литературе, а на территории Турции, близ города Артвин.

Ключевые слова: порпецит, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Г.П. Черник, россыпи, Артвин.

В коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана есть образцы, переданные в 1909 г. полковником Г.П. Черником, для которых указано место добычи Кавказ, Батумская область, река Тальгом-Су.

Образцы это неординарные – порпецит (палладистое золото) и родит (родистое золото). Впрочем, неординарен и их автор Георгий Прокофьевич Черник (рис. 1), прошедший всю карьеру военного – от кадетского корпуса до звания генерал-майора, повоевавший на фронтах Русско-японской и Первой мировой войн, талантливый химик, сотрудничавший с Вернадским и Ферсманом, член Русского физико-химического, Императорского Минералогического, Русского географического обществ (Мохова, Генералов, 2007).

Сведения о сделанной Черником находке платиновых минералов на Кавказе кочуют с начала XX века по различным геолого-минералогическим источникам. У Н.К. Высоцкого указано: «Из шести образцов шайхов магнитного железняка с рч. Тальгомсу, исследованных Г.П. Черником, в одном преобладал осмистый иридий над золотом, в трех содержалось Au 65% и Pd 35% и в двух Au 88.4% Rh и 11.6%, при чем, по мнению Черника, в россыпи содержалась не простая механическая смесь этих металлов, а соединения, соответствующие в первом случае Au₃Pd₃, а во втором Au₄Rh» (Высоцкий, 1933).

В книге Бетехтина говорится: «На Кавказе мине-

ралы платиновой группы впервые были обнаружены в Закавказье, в системе р. Чороха... в золотоносных россыпях по рч. Тальгом-Су, в окрестностях Сасун и в урочище Окрохана были найдены осмистый иридий, палладистое золото (порпецит), родистое золото (родит), иридийское золото и платиновое золото. Вопрос о первоисточнике платиновых минералов пока остается неразрешенным. Сама рч. Тальгом-Су берет начало и протекает по гранитам, роговообманковым биотитовым и мусковитовым, пересеченным жилами сиенитов, диоритов и др. пород, а также кварцевыми жилами с вкрапленностью серного и медного колчедана. В верховьях же р. Чороха имеются выходы ультраосновных пород послемелового возраста» (Бетехтин, 1935).

Везде, где указан топоним Тальгом-Су, он привязан к Грузии, окрестностям Батуми, часто указано, что находится эта река в системе реки Чорох. В базе данных Геологической службы США Тальгом-Су помещена в окрестности Кобулету в Аджарии (USGS, 2008).

В других источниках этот топоним обнаружить не удастся. Попробуем уточнить место, обратившись к первоначальным сообщениям, сделанным Черником в том числе к статье, опубликованной в Журнале Русского физико-химического общества.

Здесь говорится, что первые сообщения о находке платиновых металлов в образцах с Кавказа Черник сделал в 1893 году: «Большое количество моих прямых служебных занятий не позволили мне в то время обратиться к производству тщательного

качественного и количественного анализа, тем более, что я имел решить в то время вопрос лишь принципиально: заключает ли шлах сколько-нибудь значительное количество золота... содержание ценных металлов было настолько мало, что не может быть и речи о сколько-нибудь неубыточной эксплуатации шлахов... Все они получены из залеженных в различных местах и на разных глубинах шурфов, и все дали приблизительно одинаково неутешительные результаты.



Рис. 1. Георгий Прокофьевич Черник (1864–1942).

Все сорта шлаха были добыты промывкой ручным способом в обыкновенных вашгердах песков ручьев, впадающих в речку Тальгом-Су – правый приток реки Чороха. Местность, где промывался шлах, носит общее название «Окро-Хана», что на местном гурийском наречии означает «месторождение золота». Неподалеку проходят Батумо-Ардаганская дорога и тропа того же имени. Тут же расположено на высоте 4 1/2 тысячи футов над уровнем моря селение Тальган, возле которого местами видна масса медных шлаков – остатков бывших, вероятно, здесь когда-то медноплавильных печей.

Горные породы этой местности, насколько об этом можно судить, не углубляясь ниже земной поверхности, преимущественно змеевиковые, затем имеются гранит и хлоритовые сланцы, местами наблюдаются выходы базальтических и порфирированных пород» (Черник, 1895).

Следуя указаниям Черника и двигаясь по карте от Батуми по дороге на Ардаган (Ардахан), находим село Tolgomi, находящееся на левом борту правого притока Чороха. Очевидно, эта речка и является той самой Тальгом-Су. Находится это место по прямой в 54 км от Батуми, место впадения этого правого притока в Чорох имеет координаты 41.1794 с.ш. 41.8456 в.д. Однако это ныне вовсе не Грузия. Это территория Турции.

Обратимся к истории XIX–XX веков, чтобы

лучше понять географию находок Черника. Судя по его послужному списку, он в период 1884–1886 гг. проходил в чине подпоручика действительную воинскую службу в составе 2-го Кавказского саперного батальона. Известно, что он участвовал в саперных работах по возведению береговых батарей в Батуме (Мохова, Генералов, 2007).

Батумская область оказалась в составе Российской империи лишь 6 лет ранее того, по результатам Русско-турецкой войны 1877–1878 гг. В 1883 году Батумская область была включена в состав Кутаисской губернии (Брокгауз, Ефрон 1890–1907). На ее территории существовало два пограничных округа, управлявшихся наряду с гражданской еще и военной администрацией, – Батумский и Артвинский. Как раз рядом с административным центром последнего городом Артвин и расположено место, которое стало источником минералов платиноидов, добытых Черником. Увидеть, как Артвин выглядел в начале XX века, можно на уникальных цветных снимках пионера цветной фотографии в России Сергея Михайловича Прокудина-Горского (рис. 2), побывавшего здесь в марте 1912 г. (Наследие С.М. Прокудина-Горского).



Рис. 2. Общий вид Артвина с местечка Свет. Март 1912 г. С. М. Прокудин-Горский.

Понятно, что в годы, когда в этих краях служил подпоручик Черник, велась активная работа по фортификационному укреплению новой границы империи. И, очевидно, служба Черника проходила не только на береговых укреплениях Батумского округа.

Но история распорядилась так, что граница эта просуществовала только 40 лет. По Брестскому договору 1918 года, а после по Московскому и Карсскому договорам 1921 года часть Батумской области, а в том числе Артвинский округ и россыпи, которые когда-то изучал Черник, оказались на территории Турции.

Как рудный район эта территория известна и сейчас. С 2016 года появляются сообщения о столкновениях жителей Артвина с полицией и жандармерией. Жители протестуют против планов добычи

здесь золота компанией Cengiz Holding Mining, что может угрожать окружающей среде (Guardian, 2016; Middle East Eye, 2017).

Теперь приведем данные изучения трех небольших (0.5–0.8 мм) зерен из образца 326 систематической коллекции, записанного как порпецит от Г.П. Черника в 1916 г. Указано, что материалы были переданы в Музей в 1909 г., когда он уже являлся штаб-офицером Главного инженерного управления при штабе армии, был избран действительным пожизненным членом Русского географического общества.

Приполюрованные зерна были изучены при помощи микросондового анализа (табл. 1). Первое, что можно заметить, диагностика материала, сделанная Черником в XIX веке, полностью подтверждается. Основным материал зерен – действительно порпецит, палладистое золото с пробностью в диапазоне 600–700.

Таблица 1. Составы фаз, отмеченных на рис. 1

Фото/ точка	Au, мас.%	Pd, мас.%	S, мас.%	Сумма, мас.%
1.1	68.0	30.6	-	98.6
1.2	61.2	37.8	-	99.0
1.3	59.2	38.5	-	97.7
2.1	1.3	91.1	6.9	99.2
2.2	1.2	92.3	6.9	98.0
2.3	60.3	36.6	-	96.9
2.4	10.2	88.2	-	98.4
3.1	1.5	95.5	4.5	101.5
3.2	69.5	26.5	-	96.0
3.3	10.6	88.4	-	99.0
3.4	66.7	30.5	-	97.2
3.5	7.7	92.4	-	100.1
4.1	0.7	91.8	6.7	99.2

Примечание. Исследования проведены на электронном микроанализаторе JXA-733 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА с помощью Si(Li)-полупроводникового детектора и системы анализа INCA Energy350.

«-» – не обнаружено.

При этом, в обратно-рассеянных электронах хорошо заметна неоднородность зерен, проявление зональности с разным соотношением золота и палладия (рис. 3). Выявлены узкие зоны, где содержание палладия резко повышено. Даже с учетом влияния матрицы измеренное содержание палладия в некоторых участках превышает 90 мас.%. То есть можно констатировать присутствие в порпеците такой минеральной фазы, как самородный палладий.

С самородным палладием связаны мелкие (до 8 мкм) фазы с четкими границами и округлыми

очертаниями, более темные в обратно-рассеянных электронах даже на фоне палладия. В них кроме Au и Pd выявлено присутствие серы. Там, где зерна позволяют определить их состав без существенного влияния матрицы (2.1, 2.2, 4.1), стехиометрия однозначно указывает на фазу состава Pd₄S. Присутствие такой фазы отмечалось ранее в платиновых минералах из россыпей Мадагаскара (Legendre, Augé, 1992), но как минеральный вид она не зарегистрирована.

О чем могут говорить эти данные? Присутствие фаз системы Au–Pd, а тем более самородного палладия генетически связывается с телетермальными месторождениями золота, сформированными при повышенной фугитивности кислорода (Спиридонов, Плетнев, 2002). Физико-химическое моделирование аналогичной системы (Васильев, Дамдинов, 2013) показывает, что для ассоциаций рудитов и других эпизабитовых метасоматитов (вполне вероятных для района обнаружения порпецита) наличие самородного палладия в равновесии с сульфидными фазами является индикатором очень низких температур (50–100 °С). Впрочем, наблюдаемая зональность зерен порпецита скорее говорит о геохимической неравновесности минералообразования.

Сведения по системе золото-палладий (Диаграммы... 1996–2000) указывают, что Au и Pd неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях, однако изучение изменения физических свойств сплавов (электросопротивление, термоЭДС) и рентгеновские исследования позволили наблюдать образование упорядоченных структур в области концентраций 15–80 % (ат.) Pd. Обнаружена область существования сверхструктуры Pd₃Au типа Cu₃Au. В изученных зернах границы между зонами с разным содержанием компонентов нерезки, участков со стехиометрией Pd₃Au не наблюдалось, что не дает основания подозревать формирование упорядоченных стехиометрических золото-палладиевых интерметаллидов в данном порпеците.

Надо сказать, что процессы, очевидно, происходившие в зернах, добытых из россыпей в конце XIX века подпоручиком Черником, стали в последнее время очень актуальными для физической химии в связи с разработкой мембранных катализаторов, наноматериалов, водородной энергетики, которая обещает заметно изменить самые разные отрасли техники. Поведение серы, водорода в сплавах системы золото-палладий, возникновение и растворение в них сульфидных фаз рассматривается в ряде исследований (напр. Rivalta и др., 2008; Li-Yong Gan и др., 2010; Sohn, 2010).

Так, увлечение подпоручика армии Российской империи XIX века встретилось с самыми современными разработками в области материаловедения, способными серьезно повлиять на будущее человечества.

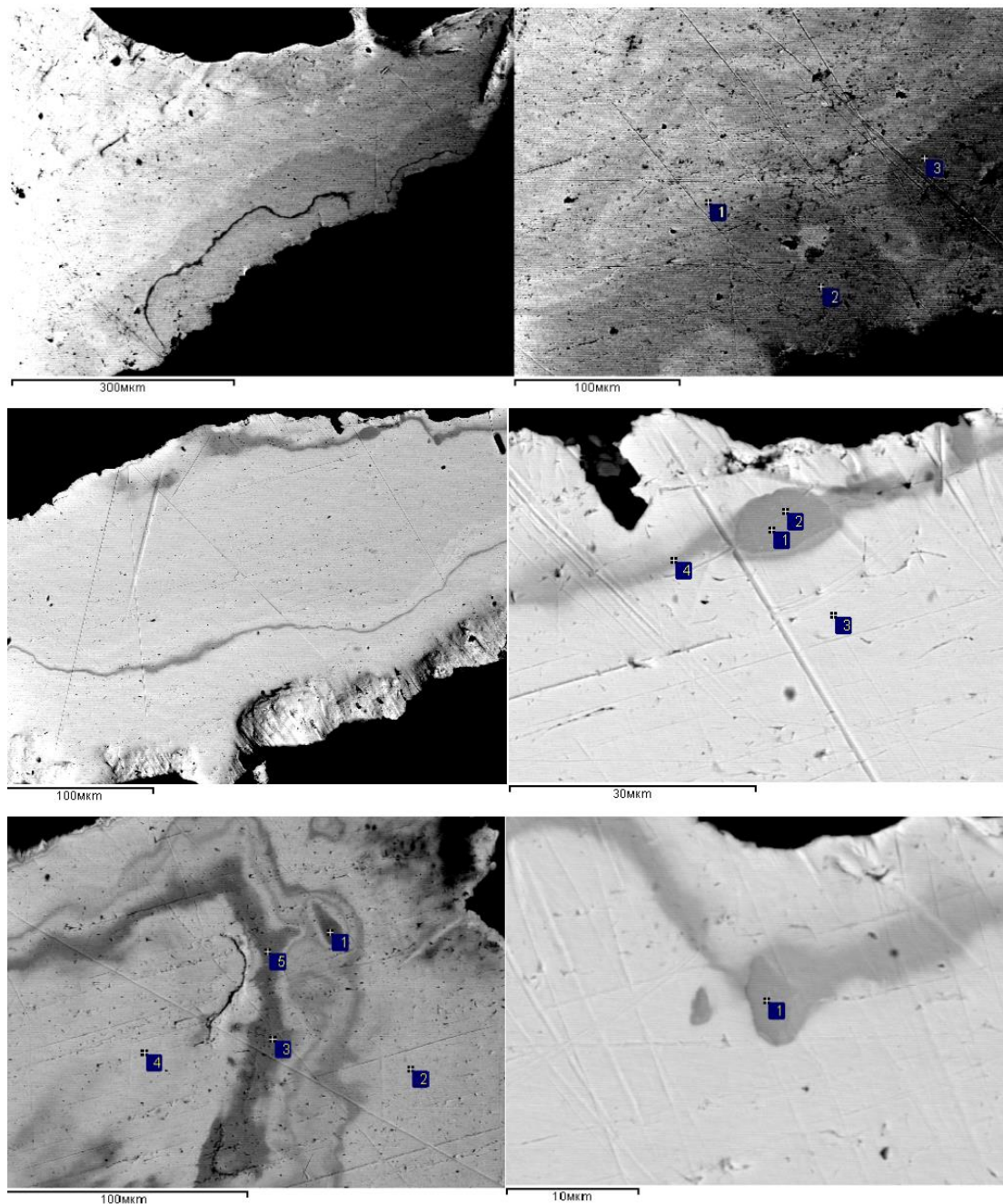


Рис. 3. Изображения зерен корунда с нанесенными точками микросондовых анализов, указанных в табл. 1. Ряд 1 – зерно 1, ряд 2 – зерно 2, ряд 3 – зерно 3 (разные участки, справа – область анализа 4.1).

Список литературы:

Берберова Н.Н. (1997) Люди и ложки // М., Прогресс-Традиция. 400 с.
 Бетехтин А.Г. (1935) Платина и другие минералы платиновой группы // Изд. АН СССР. С. 86–87.
 Васильев В.И., Дамдинов Б.Б. (2013) Физико-химическая модель образования рудоносных родингитов и магнетит-хлорит-эпидотовых метасоматитов Восточного

Саяна // Литосфера. № 5. С. 75–92.
 Высоцкий Н.К. (1933) Платина и районы ее добычи. // Л.: Изд. АН СССР. с. 17–18.
 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Лякишева Н.П. // М.: Машиностроение. 1996–2000г. Т. 1. С. 384.
 Мохова Н.А., Генералов М.Е. (2007) Генерал и его

коллекция. Собрание минералов Г.П. Черника в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН // Новые данные о минералах. Вып. 42. С. 120–128.

Наследие С.М. Прокудина-Горского // Интернет-публикация: <http://prokudin-gorskiy.ru/>

Спирidonov Э.М., Плетнев П.А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая гора (О "золото-родингитовой" формации). // М.: Научный Мир. 220 с.

Черник Г.П. (1895) Результаты исследования химического состава двух редких минералов, найденных на Кавказе в Батумской Области. // Журнал русского физико-химического общества. Т. 27. С. 492–496.

Энциклопедический словарь Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона. 1890–1907. Т. 3. С. 190–191.

Legendre O., Augé T. (1992) Alluvial platinum-group minerals from the Manampotsy area, east Madagascar. // Australian Jour. Earth Sci. 39. P. 389–404.

Li-Yong Gan, Yu-Xia Zhang, Yu-Jun Zhao J. (2010) Comparison of S Poisoning Effects on CO Adsorption on Pd,

Au, and Bimetallic PdAu (111) Surfaces // J. Phys. Chem. C. 114 (2). P. 996–1003.

Rivalta I., Russo N., Sicilia E. (2008) Interaction of CO with PdAu(111) and PdAu(100) Bimetallic Surfaces: A Theoretical Cluster Model Study Gloria Mazzone // J. Phys. Chem. C. 112 (15). P. 6073–6081.

Sohn Y., Pradgan D., Leung K.T. (2010) Electrochemical Pd Nanodeposits on a Au Nanoisland Template Supported on Si(100): Formation of Pd-Au Alloy and Interfacial Electronic Structures // ACSNANO, 4. 9. P. 5111–5120.

U.S. Geological Survey (2008) Mineral Resources Data System (MRDS) // Интернет-публикация https://mrdata.usgs.gov/nicrpgc/show-nicrpgc.php?site_id=12162857

Интернет-публикация: <https://www.theguardian.com/environment/2016/feb/17/turkish-police-fire-tear-gas-on-gold-mine-protesters>

Интернет-публикация: <http://www.middleeasteye.net/news/mining-dispute-turkeys-artvin-province-exposes-rifts-1337225532>