УДК 552:491:549

### Л.П.ПЛЮСНИНА, Г.Г.ЛИХОЙДОВ

# Поведение платины в гидротермальных условиях

Путем экспериментального моделирования установлено, что активность серы и мышьяка в гидротермальных системах наряду с температурой и редокс-потенциалом контролируют массоперенос платины. Впервые описана кристаллизация металлической платины из водно-хлоридных растворов без S и As в гидротермальных условиях (200–300°C, 1 кбар). Показано, что физико-химические особенности высаживания платины из растворов конкретизируют условия реализации некоторых так называемых геохимических барьеров, на которых в природе формируются соответствующие минерализация и оруденение.

Ключевые слова: эксперимент, платина, растворимость, кристаллизация, сера, мышьяк, редокс-потенциал.

## **Experimental study of the platinum behavior under hydrothermal conditions.** L.P.PLYUSNINA, G.G.LIKHOIDOV (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

By means of experimental modeling it was established that in hydrothermal systems sulfur and arsenic activity controls platinum mass transfer along with temperature and redox potential. Any appearance of S and As in a system, even at comparatively low concentration, sets down platinum sulfides and arsenides due to a drastic drop of the total Pt content in coexisting solutions. Metallic platinum crystallization was described for the first time under hydrothermal conditions (200–300°C). The phenomena were explained by the course of synergetic processes in unstable systems with varying redox potential. And the mechanism itself can be considered as a «method of provoked instability». Physicochemical properties of platinum drop down from solutions show the way of realization of «geochemical barriers» on which platinum deposits are formed in nature.

Key words: experiment, platinum, solubility, crystallization, sulfur, arsenic, redox-potential.

Растущий спрос на металлы платиновой группы (МПГ) ведет к расширению их минерально-сырьевой базы. Сегодня в мире отрабатывают шесть крупных месторождений МПГ (в Бушвельде, Норильске, Стиллуотере, Садбери, Корякии, Зимбабве), которые связаны с гипербазитами и расслоенными комплексами габбро. В России около 90% добычи платиноидов приходится на платино-медно-никелевые руды норильской группы месторождений, запасы которых ограниченны. В этой связи существует проблема поиска и оценки перспектив освоения новых, в том числе нетрадиционных, типов платинометалльного сырья на территории РФ.

В последние годы получили развитие представления о многообразии условий миграции МПГ, включая магматический, флюидный постмагматический и гидротермальный диапазоны минералообразования [3, 5, 19]. К числу последних относятся постмагматические преобразования щелочно-ультраосновных пород [7], процессы в «черных

ПЛЮСНИНА Лаура Павловна – доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией, ЛИХОЙ-ДОВ Георгий Георгиевич – ведущий научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). E-mail: makarovo38@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиумом ДВО РАН (проекты 09-3-А-08-415, 09-2-СО-08-002) и РФФИ (09-05-12060-офи\_м).

курильщиках»\* на субстрате океана, например в пределах Срединно-Атлантического хребта [13], образование железомарганцевых корок и конкреций на дне Тихого океана [1] и др. Для изучения особенностей гидротермальной платиновой минерализации необходимы данные о массопереносе платины рудоносными флюидами и геохимических барьерах, благоприятных для ее осаждения. Количественную информацию такого рода можно получить путем экспериментального моделирования поведения платины в условиях, отвечающих гидротермальным.

Экспериментально изучена растворимость платины под давлением насыщенного пара растворов NaCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в относительно простых системах при температуре до 350°C [14, 15]. Мы изучили поведение платины в сложных флюидах при 200–500°C и P<sub>общ</sub> = 1 кбар. Системы включали лигандообразующие компоненты – хлор, серу и мышьяк, обычно участвующие в процессах рудогенеза. Фугитивность и активность разных компонентов в ходе опытов буферировали минеральными смесями: манганозит (MnO)–гаусманит (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), гаусманит–браунит (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), браунит–пиролюзит (MnO<sub>2</sub>), магнетит–гематит (HM), Ni–NiO– кислород; пирит–пирротин–магнетит (PPM) – кислород и сера, арсенопирит–магнетит–пирротин (As–PPM)–кислород, сера и мышьяк. Широкий спектр оксидов Mn благодаря присутствию его разновалентных форм позволил генерировать в изучаемых системах максимальный диапазон изменения редокс-потенциала. Результаты экспериментов могут быть использованы также при изучении условий формирования абиссальных железомарганцевых корок и конкреций, известных повышенной концентрацией платины и кобальта [1].

Опыты выполнены ампульно-автоклавным методом. Стенки герметизированных платиновых ампул служили источником платины в ходе эксперимента [9–11]. Буферные смеси (~200 мг) помещали непосредственно в исследуемый раствор ( $H_2O$ , 1 m NaCl, 0,1 m HCl), так как ниже 500°С двухампульная методика неэффективна [2]. Концентрацию платины анализировали методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Твердые фазы продуктов опыта идентифицировали рентгеном (ДРОН-3), химический состав новообразованных фаз определяли на подложке с помощью рентгеновского микроанализатора Camscan MV 2300.

Изучение особенностей растворения платины в водно-хлоридных растворах без серы и мышьяка позволило оценить влияние редокс-потенциала на ее поведение в гидротермальных условиях. Максимумы концентрации платины (lg m Pt = -4,12 и -1,8 при 300 и 500°C соответственно) измеряли в растворе 0,1 m HCl в присутствии наиболее окислительной ассоциации  $Mn_2O_3$ – $MnO_2$  [8, 9]. Однако, несмотря на столь высокую концентрацию, платина при закалке растворов не осаждалась, тогда как в наиболее восстановительной среде, поддерживаемой ассоциацией  $MnO-Mn_3O_4$ , при 200 и 300°C формировались мелкие (менее 2 мкм) кубические кристаллы самородной платины (d/n 2,65; 2,036; 1,444; 1,183; 1,133 Å). Будучи в этих P–T условиях неустойчивым, MnO окисляется до  $Mn_3O_4$  путем спонтанного образования пирохроита  $Mn(OH)_2$ , кемпита  $Mn(OH)_2$ Cl и фейткнехтита (MnOOH) (рис. 1). Метастабильный характер их формирования выявили кинетические опыты с экспозицией от 3 до 60 сут. Промежуточные фазы исчезали в ходе длительных опытов вслед за полным окислением  $Mn^{2+}$ . Этот процесс сопровождали резкое уменьшение содержания платины в растворах и спонтанная кристаллизация платины.

Связь эволюции интермедиатов Mn с концентрацией Pt в сосуществующих растворах установили кинетические опыты. При этом концентрационный максимум Pt на кинетических кривых ее растворения в воде, 1 m NaCl и 0,1 m HCl соответствовал периоду

<sup>\*</sup> Черные курильщики – высокотемпературные гидротермальные источники на дне океанов, приуроченные к срединно-океаническим хребтам. Жерла этих конических построек выделяют струи горячей воды, насыщенной газами (H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и др.) и взвесью, главным образом, тонкодисперсных сульфидов. Они напоминают черный дым из трубы, что и определило название феномена в отличие от низкотемпературных «белых курильщиков», взвесь которых определяют сульфаты белого цвета.



Рис. 1. Новообразованные по MnO тонкопризматические кристаллы β-MnOOH и кубические Pt<sub>мет</sub> при 300°C и P<sub>общ</sub> = 1 кбар в растворе 0,1 m HCl (просвечивающий электронный микроскоп, ×19000)

кристаллизации промежуточных гидроксидов Mn (рис. 2). Совпадение амплитуд кристаллизационной и концентрационной волн говорит о существовании синергетического эффекта, что объясняет резкий рост концентрации платины в растворе. Установленный нами эффект очевиден при сравнении с кривой рассмотренной кинетической серии опытов со стабильным при 300°C буфером HM.

На изотерме 400°С MnO устойчив и платина с гидрооксидами марганца отсутствуют в продуктах опытов. Установленное высокое содержание платины в водно-хлоридных растворах свидетельсвует о возможном ее соосаждении с гидроксидами Mn при разгрузке на дне океана окисленных гидротермальных растворов и смешении их с морской водой. Минеральный состав железомарганцевых корок (ЖМК) характеризуется широкими вариациями разновалентных форм марганца, что говорит о частой сме-

не процессов окисления-восстановления в ходе формирования ЖМК.

Аналогию рассмотренной способности систем к саморегуляции редокс-потенциала мы наблюдали и при изучении процессов растворения колумбита-танталита (КТ) в комплексной хлоридной среде [9]. Особенностью методики этих опытов является то, что буферные смеси (Ni–NiO или Co–CoO), помещенные во внешний контейнер из нержавеющей стали, находились вне герметизированного рабочего пространства платиновых ампул (10 × 60 × 0,2 мм). В ампулу вводили солевой раствор 0,33 m KCl + 0,33 m NaCl + 0,33 m HCl или HCl в разной концентрации вместе с пластинкой монокристалла КТ длиной 2–3 мм, массой 0,05–0,2 г. Состав КТ по данным микроанализа (Cameca, ИЭМ РАН) был следующим



Рис. 2. Кинетические кривые растворения платины в опытах с неустойчивой буферной ассоциацией MnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при 300°C и P<sub>общ</sub> = 1 кбар. 1 – вода; 2 – 1 m NaCl; 3 – 0,1 m HCl; 4 – вода в присутствии стабильной ассоциации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

(% macc.):  $Nb_2O_5 - 58,99$ ;  $Ta_2O_5 - 17,7$ ; MnO - 13,51; FeO - 4,42; TiO<sub>2</sub> - 2,59; SnO<sub>2</sub> - 1,54; WO<sub>3</sub> - 1,24 [9].

Закаленные после опытов растворы анализировали методами атомной эмиссии и масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы в ИПТМ РАН (г. Черноголовка Московской обл.). Результаты приведены в табл. 1. На подложке КТ в продуктах опытов с ультракислыми солевыми растворами (рН 0,78–1,02) наблюдали кристаллизацию призматических кристаллов KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub> и идиоморфных крупных

t,⁰C	Раствор	Буфер	lg mPt	Новые фазы	
300	0,33 m KCl + + 0,33 m NaCl + + 0,33 m HCl		< ПО	NaNbO <sub>3</sub> , KNbO <sub>3</sub> , Pt <sub>kp</sub>	
	0,01 m HCl	Co–CoO	-4,50		
	0,1 m HCl		-1,54	Harr	
	0,4 m HCl		-1,44	ner	
	1 m HCl		-1,52		
400	0,33 m KCl + + 0,33 m NaCl + + 0,33 m HCl	Ni–NiO		NaNbO <sub>3</sub> , KNbO <sub>3</sub> , Pt <sub>kp</sub>	
	0,01 m HCl		< 110	Нет	
	0,1 m HCl	Co–CoO			
	0,4 m HCl				
	1 m HCl				
	0,1 m HCl	NE NEO	-6,42		
	0,4 m HCl	INI-INIO	-5,93		

Содержание Pt (молей на 1 кг воды) в закаленных растворах, взаимодействовавших с колумбит-танталитом

Примечание. ПО – порог обнаружения (0,003 мг/л).

(20–200 мкм) додекаэдров, ромбододекаэдров кристаллической платины (рис. 3). Микрозондовым анализом обнаружена необычная чистота кристаллов металлической платины. Несмотря на высокую концентрацию железа (lg mFe = -1,72 при 400°C) и других компонентов в сосуществующих растворах, кристаллы новообразованной платины примесей не содержали. В то же время концентрация Pt в солевых растворах оказалась ниже предела чувствительности анализа (0,003 мг/л). Это позволяет считать, что в гидротермальных

условиях ферроплатина не образуется. Иные новообразования твердых фаз в продуктах опытов с HCl не наблюдались, а содержание Pt в растворах варьировало от 10-8 до 0,0366 молей на 1 кг воды (табл. 1). Такие флуктуации концентрации Pt свидетельствуют о неустойчивости гидротермальной системы в этих условиях и саморегуляции ее содержания в процессе перехода от изначально неравновесного состояния к конечному равновесию. Скорость адаптации летучести кислорода внутри ампулы к равновесному ее значению определяется в условиях внешнего буфера скоростью диффузии водорода через стенки платиновых ампул, весьма низкой при 300 и 400°С [2]. Этим объясняется постепенное уменьшение летучести кислорода от изначально сравнительно высоких его значений к низким, свойственным ассоциациям Ni-NiO или Co-CoO. Раствор



Рис. 3. Кристаллы платины (додекаэдры) и ниобатов К и Na (призмы). Раствор 0,33 m KCl + 0,33 m NaCl + 0,33 m HCl, подложка колумбит-танталит, внешний буфер Ni-NiO, 400°C/1 кбар

вследствие такого изменения редокс-потенциала пересыщается платиной, что и ведет к ее спонтанной кристаллизации. В пользу подобного механизма говорят идиоморфизм кристаллов Pt, их размер и чистота состава, что для закалочных фаз не характерно.

Известно, что восстановление – наиболее эффективный механизм осаждения Pt, объясняющий, в частности, высокую концентрацию элементов платиновой группы в горизонтах осадочных бассейнов с сильно восстановительным редокс-потенциалом [14, 16]. Описанная здесь методика «спровоцированной неустойчивости системы» позволяет моделировать геохимические барьеры, возникающие при переходе от окислительных условий к восстановительным. Природная аналогия наблюдается при взаимодействии сильно окисленных гидротермальных растворов с вмещающими углеродсодержащими толщами. Кристаллизация самородной платины, таким образом, возможна в неустойчивых гидротермальных системах, когда флуктуация внутренних и внешних физико-химических параметров осуществляется путем саморегуляции при переходе систем в новое состояние.

Фактором, определяющим количество и формы миграции платины в гидротермальных условиях, служит, наряду с температурой и окислительно-восстановительным потенциалом, присутствие в системе таких лигандобразующих компонентов, как хлор, сера и мышьяк. Влияние их на массоперенос в большей степени характерно для золота, тогда как в отношении платины, судя по результатам и расчетов, и экспериментов в закритической (по воде) области параметров, чрезвычайно мало [17].

Для сближения условий моделирования с деталями естественных процессов мы, как показано выше, буферировали фугитивность кислорода, активности серы и мышьяка с помощью минеральных ассоциаций. Модельное взаимодействие рудоносных хлоридных растворов с ассоциациями сульфидов и сульфоарсенидов позволяет оценить роль хлора, серы и мышьяка в массопереносе платины.

При изучении поведения металлической платины в системе Pt-Fe-Cl-S-O-H летучесть серы и кислорода поддерживали пирит-пирротин-магнетитовой (РРМ) ассоциацией. Вода, растворы 1 m NaCl и 0,1 m HCl служили исходными при формировании флюида в Р-Т-условиях эксперимента. По завершении опытов наблюдали образование черного налета на стенках и мелких обрезках (подложках) платиновых ампул, которые использовали для микроанализа новообразованных минералов. Налет, как оказалось, представлен мелкозернистым куперитом (Coop) состава (% масс.): Pt –  $85,2 \pm 0,5$ ; S –  $14,7 \pm 0,3$ ; Fe – до 0,2, что соответствует Pt<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.01</sub>S<sub>1.05</sub>. Следует заметить, что с ростом температуры скорость кристаллизации Соор заметно растет. Если при 300°С толщина прерывистого слоя Соор за 3 нед составила ~3 мкм, то при 500°С уже за 10-12 сут образовался сплошной налет толщиной 10-15 мкм. Концентрация Рt в растворах, сосуществующих с Соор, оказалась несколько ниже, чем в присутствии металлической платины [10]. Кристаллизация Соор, таким образом, даже при низкой активности серы, задаваемой присутствием пирита и пирротина, значительно снижает концентрацию бисульфидных комплексов Pt в гидротермальном флюиде. Результаты наших экспериментов подтвердили высказанное ранее предположение о том, что бисульфидные комплексы Pt значительно инертнее AuHS, [13]

Влияние мышьяка на поведение платины в гидротермальных условиях мы оценили, изучив валовую концентрацию Pt в мышьяково-сульфидно-хлоридных растворах при 300–500°C (1 кбар). Исходным служил раствор 0,1 m HCl, буферируемый в ходе опытов смесью арсенопирит–пирротин–магнетит (АРуРМ). Для насыщения системы мышьяком добавляли ~5 мг As<sub>мет</sub>. Состав исходного арсенопирита (% масс.): As – 42,05; Fe – 35,90; S – 20,97; Ni – 0,59.

В продуктах опытов при 300, 400 и 500°С наблюдали появление сперрилита (Sper) –  $PtAs_2$  в виде налета светло-серого цвета на внутренних стенках платиновых ампул и подложках. Sper диагностирован рентгеном в камере Гандольфи, состав подтвержден рентгеноспектральным анализом (табл. 2). Наряду со Sper при 400°С сформировались призматические идиоморфные кристаллы арсенопирита с примесью Pt. На изотерме

Минерал (t,°C)	Pt	Fe	S	As	Σ
Sper (400)	60,40	2,61	2,14	34,12	99,27
APy (400)	4,96	34,30	18,10	42,34	99,70
Sper (500)	54,78	5,21	5,01	33,82	98,82
Coop (500)	79,50	3,26	16,00	1,65	100,41
Po (500)	2,20	57,82	37,59	2,36	99,97

Состав новообразованных фаз (% мас.), Робит = 1 кбар

500°С, судя по микрозондовым определениям, преобладают призматические кристаллы куперита и пирротина уже с примесью Fe и As.

В составе платиновой минерализации обычно присутствуют и другие металлы, в числе которых следует отметить никель и кобальт. Мы оценили влияние сопутствующих металлов на перенос платины в арсенидно-сульфидно-хлоридной среде, добавив в систему никель: известно, что и сульфиды, и арсениды никеля нередко сопутствуют платиновой минерализации [4, 18]. Исходной минеральной ассоциацией в нашем случае служила смесь Ni-NiO-APy-As<sub>мет</sub>. Анализ твердых продуктов опытов обнаружил новообразованные магнетит, сульфиды и арсениды Ni (хезлвудит Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и никельарсенид Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub>) при полном отсутствии собственных соединений платины. На стенках ампул и платиновых подложках в ходе опытов сформировался светло-серый налет стерильно чистого никеля. Изменение состава твердой навески после опытов позволяет описать буферную реакцию следующей схемой: 6FeAsS + 6NiO + 12Ni +  $O_2 = 2Fe_3O_4 + Ni_3S_2 + 3Ni_5As_2$ . Эта реакция контролирует активности серы, мышьяка и поддерживает летучесть кислорода на более низком по сравнению с исходной смесью арсенопирит-пирротин-магнетит уровне. Данным обстоятельством подтверждается снижение валовой концентрации платины в закаленных растворах (табл. 3). Новообразование куперита и сперрилита отсутствует в продуктах опытов, что обусловлено, скорее всего, крайне низкой растворимостью платины в этих условиях и более высоким сродством никеля к сере и мышьяку.

Для более корректной оценки влияния мышьяка на поведение платины в отсутствие серы мы рассмотрели систему Pt–Ni–Cl–As–O–H. В этом случае с раствором 0,1 m HCl взаимодействовала исходная смесь твердых фаз Ni–NiO–As<sub>мет</sub>. В продуктах опытов оказалась ассоциация Ni–NiO–Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub>, на стенках ампул появился налет металлического никеля, и также отсутствовали Pt-содержащие фазы. Все это определяет наиболее вероятную схему реакции: 4Ni + NiO + 2As  $\leftrightarrow$  Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub> + 0,5O<sub>2</sub>. Расчетная летучесть кислорода в растворе 0,1 m HCl в присутствии металлического мышьяка составляет lgf<sub>02</sub> = -47,9 при 300°C [12]. Растворимость платины в этом случае оказалась на пределе чувствительности спектрофотометра AA-6200, что подтверждает незначительное влияние хлоридных и арсенидных комплексов Pt на ее массоперенос в восстановительных условиях.

Порядок образования минералов в системе Pt–Fe–Cl–S–As–O–H по мере роста температуры следующий: Sper (300°C)  $\rightarrow$  Sper + APy (400°C)  $\rightarrow$  Coop + Sper + Po (500°C). Растворимость Pt на изотермах и эволюция состава твердых фаз в продуктах опытов,

Таблица 3

Связь концентрации Pt в 0,1 m HCl с температурой и эволюцией состава твердой навески

lg m Pt <sup>aq</sup>			lg m As <sup>aq</sup>	Исходная	Новообразованные
300°C	400°C	500°C	400°C	ассоциация	фазы
$-6,28 \pm 0,15$	$\textbf{-6,}40 \pm 0,\!20$	$\textbf{-7,60} \pm 0,10$	-5,60	APyPM	PtAs <sub>2</sub> , PtS
$-6,78 \pm 0,30$	$\textbf{-6,80} \pm \textbf{0,30}$	-	-4,82	NNO + APy + As	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> , Ni <sub>5</sub> As <sub>2</sub>
$-7,08 \pm 0,30$	$\textbf{-7,}49 \pm 0,\!30$	-	-	NNO + As	Ni <sub>5</sub> As <sub>2</sub>

Примечание. Прочерк – не определялось.

установленные экспериментально, свидетельствуют об увеличении роли серы в сравнении с мышьяком по мере роста температуры. Так, в системе без мышьяка куперит появляется уже вблизи 300°С [10]. Полученные результаты позволяют связать подвижность платины в гидротермальной среде и появление ее собственных минеральных форм не только с составом и активностью лигандобразующих компонентов, но и с присутствием других металлов. В этом отношении показателен никель. Куперит и сперрилит в Ni-содержащей гидротермальной среде, как сказано выше, не образуются, тогда как в рудах магматического генезиса куперит обычно ассоциирует с сульфидами никеля [18].

#### Заключение

В ходе исследований получены количественные характеристики физико-химических процессов, форм миграции платины и факторов, определяющих особенности ее концентрирования или рассеивания гидротермальными растворами во вмещающих породах. Установлено, что осаждение сульфидов и арсенидов платины из раствора происходит даже при низкой концентрации в последнем серы и мышьяка. Это способствует рассеиванию платины на пути миграции гидротермальных растворов сквозь породы, содержащие сульфиды и/или арсениды, в чем и состоит одно из главных геохимических различий в поведении платины и золота. Для золота, в частности, установлено, что рост активности S и As в гидротермальных условиях увеличивает концентрацию Au в растворах, при этом ведущую роль в его транспорте наряду с серой играет мышьяк [6]. Данное обстоятельство является одной из причин преобладания числа гидротермальных месторождений золота по сравнению с таковым платины.

Таким образом, появление серы и мышьяка в системе вызывает кристаллизацию сульфидов и арсенидов платины; в хлоридной среде осаждение металлической платины провоцирует изменение редокс-потенциала. Этим объясняется, в частности, формирование в гидротермальных условиях минералов, которые ранее считались исключительно магматогенными. Следовательно, гидротермальные процессы способны мобилизовать платину в дренирующий раствор и переотложить ее в благоприятной геологической обстановке. Представленные результаты описывают геохимические барьеры и условия их реализации в соответствующих природных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богданов Ю.А., Горшков А.И., Богданова О.Ю. Низкотемпературная железомарганцевая фаза в металлоносных осадках поля ТАГ // Океанология. 1998. Т. 38, № 1. С. 114-121.

2. Граменицкий Е.И., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Е.Н. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. 418 с.

3. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Прокофьев А.А., Мун Я.В. Гидротермальное платиновое оруденение месторождения Ватерберг, Трансвааль // Геол. рудн. месторожд. 2000. Т. 42, № 4. С. 365-376.

4. Дистлер В.В., Филимонова А.А., Гроховская Т.Л., Лапутина И.П. Платиновые металлы в медно-никелевых рудах Печенгского рудного поля // Геол. рудн. месторожд. 1998. Т. 31, № 6. С. 3-17.

5. Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкович Б.А. Платинометалльные месторождения России. СПб.: Наука, 2000. 729 с.

6. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 302 с.

7. Некрасов И.Я., Ленников А.М., Октябрьский Р.А. и др. Петрология и платиноносность кольцевых щелочноультраосновных комплексов. М.: Наука, 1994. 380 с.

8. Плюснина Л.П. Влияние фазовых переходов в системе Mn–O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O на растворимость платины и золота при 200–400°С и 1 кбар // Геохимия. 2002. № 1. С. 80-86.

9. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Коржинская В.С. Кристаллизация платины в саморегулирующихся гидротермальных системах // Докл. АН. 2008. Т. 419, № 5. С. 677-680.

10. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я. Поведение платины в водной сульфидно-хлоридной среде при 300–500°С и 1 кбар // Докл. АН. 2000. Т. 370, № 1. С. 99-101.

11. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Щека Ж.А. Поведение платины в гидротермальных условиях по результатам экспериментов (300–500°С, 1 кбар) // Геохимия. 2007. № 11. С. 1216-1222.

12. Тихомирова В.И., Чичагов А.В., Ахмеджанова Г.М. Экспериментальное моделирование парагенезиса самородных благородных металлов с интерметаллидами // Экспериментальная минералогия. М.: Наука, 2004. Т. 1. С. 364-375.

13. Crocket J.M. Noble metals in seafloor hydrothermal mineralization from the Juan de Fuca and Middle-Atlantic Ridges // Can. Mineral. 1990. Vol. 28. P. 639-648.

14. Gammons C.N., Bloom C.S., Yu Y. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium. I. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in  $NaCl/H_2SO_4$  solutions at 300°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1992. Vol. 56. P. 3881-3894.

15. Gammons C.N. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium. IV. The stoichiometry of Pt(IV) and Pd(II) chloride complexes at 100 to 300°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59. P. 1665-1668.

16. Jareth S. The calculated solubility of Pt and Au in oxygen saturated fluids and the genesis of Pt–Pd and Au mineralization in the conformity-related uranium deposits // Miner. Deposita. 1992. Vol. 27. P. 42-54.

17. Likhoidov G.G., Plyusnina L.P., Scheka J.A., Aphanas'eva T.B. Experimental study of gold and platinum solubility in a complex fluid // Res. Geol. 2000. Vol. 50, N 2. P. 83-92.

18. Verryn S.M., Merkle R.K. Cooperite, braggite, and vysotscoite in the system PtS-PdS-NiS at 1100, 100, and 900°C // Mineral. Petrol. 2000. Vol. 68. P. 63-73.

19. Watkinson D.N., Melling D.P. Hydrothermal origin of the platinum mineralization, Alaska // Econ. Geol. 1992. Vol. 87. P. 175-184.

#### Новые книги

#### *Моисеенко В.Г.* От атомов золота через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла.

Благовещенск: Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 2007. - 187 с.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН 675000, Благовещенск-на-Амуре, пер. Релочный, 1 Fax: (4162) 52-59-31. E-mail: science@ascnet.ru

В монографии приводится рассчитанная автором космическая шкала фрактальных временных периодов, которая сравнивается с геологическими периодами и геохронологической шкалой. Характеризуется поведение золота в открытой гетерогенной системе в зависимости от направления развития системы – от порядка к хаосу или наоборот.

Онтогенез золота от атомов через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла рассматривается на фоне изменения фазового состояния вещества, энтропии, внутренней энергии, размерности и проявления квантово-механических эффектов.

Приводится составленная автором классификация природного золота от свободных атомов до самородков. Особое внимание уделено классу нанозолота, так как основные параметры вещества, явлений и процессов природа «программирует» на молекулярном и наноуровне.

Характеризуется роль железа, углерода и кварца в концентрации золота в земных условиях. Для всех крупных и гигантских мировых месторождений золота общей чертой является преобладание в рудах выделений самородного золота нано- и микроскопических размеров с широким развитием минералов и элементов с низкой энтропией.

Установленные на месторождениях закономерности изменения состава золотин, размеров их выделений и структуры при изменении параметров среды подтверждены экспериментами. Приведены результаты опытов, подтверждающие необычно высокие скорости диффузии золота даже при температурах 200–300°С по поверхности минералов и в межзерновом пространстве, а также перемещение золота слоевым механизмом подобно «растеканию жидкости». Заслуживают внимания опыты сопряженного развития порядка и хаоса. В процессе опыта в расплаве росли ячейки Бенара со стенками из золота (порядок), а в золотых ячейках бурлил расплав (хаос). При этом энтропия системы в целом возрастает, так как доля кристаллического золота, имеющего низкую энтропию, составляет около 5% от бурлящей массы соединений элементов с высокой энтропией. Описываются опыты по выращиванию самородков золота из наночастиц благородного металла.

Результаты исследований будут востребованы специалистами по рудообразованию, а также инженерами, разрабатывающими нанотехнологии переработки минерального сырья.