

УДК 553:491:549

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЛАТИНЫ В САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

© 2008 г. Л. П. Плюснина, Г. Г. Лихойдов, В. С. Коржинская

Представлено академиком А.И. Ханчуком 26.02.2007 г.

Поступило 28.03.2007 г.

В последние годы становится известным все большее число месторождений с гидротермальной платиновой минерализацией [1]. Для изучения подобных месторождений необходимы данные о массопереносе платины гидротермальными растворами и о геохимических барьерах, благоприятных для ее осаждения. В связи с этим ранее была изучена растворимость Pt в сложных флюидах, включающих серу и мышьяк, при 300–500°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар [2]. В результате было показано, что сера и мышьяк, присутствующие в природных гидротермальных системах, способствуют осаждению сульфидов и арсенидов Pt даже из растворов с низкой концентрацией Pt. При этом их кристаллизация осуществляется путем генерации промежуточных метастабильных комплексов, диспропорционирующих с последующей кристаллизацией сперрилита и куперита. Однако до сих пор отсутствуют экспериментальные данные о кристаллизации самородной платины в гидротермальных условиях.

В связи с этим целью данной работы является синтез кристаллической платины из воднохлоридных растворов при 200–400°C, 1 кбар и отсутствии серы и мышьяка в системе. Существующие экспериментальные данные по растворимости Pt в хлоридных средах свидетельствуют, что хлоридные комплексы обеспечивают высокую растворимость Pt при низких и умеренных температурах только в условиях высокого окислительного потенциала (в поле устойчивости гематита), в растворах высокой солености и/или необычайно кислых ($pH < 4$) [3–6]. Максимальная растворимость Pt была измерена в растворе 0.1 *m* HCl, буферированном наиболее окислительной минеральной ассоциацией MnO_2 – M_2O_3 , $lg m Pt = -4.12$ и -1.8 при

300 и 500°C соответственно [7]. Несмотря на столь высокую концентрацию, осаждение Pt в закаленных растворах не наблюдалось.

Кристаллическая платина синтезирована в опытах при 200 и 300°C в воде, растворах 1 *m* NaCl и 0.1 *m* HCl, буферированных ассоциацией MnO – Mn_3O_4 . В качестве источника Pt при растворении использовали платиновую ампулу (9 × 80 × 0.2 мм), в которую вводились 200 мг буферной смеси вместе с раствором, поскольку при температурах ниже 500°C двухампульная методика не эффективна [8, 9]. Оказалось, что при температурах ниже 400°C MnO неустойчив и окисляется до гаусманита Mn_3O_4 с образованием промежуточных гидроксидов: пирохроита $Mn(OH)_2$, кемпита $Mn_2(OH)_3Cl$ и фейткнехтита β - $MnOOH$, диагностируемых рентгеном на аппарате ДРОН-3 [10]. Наряду с ними наблюдается спонтанная кристаллизация мелких (<2 мкм) кубических кристаллов самородной платины с d/n 2.65, 2.036, 1.444, 1.183, 1.133 Å (рис. 1).

В зависимости от длительности опытов при 200°C установлена следующая смена фаз: $MnO + Mn_3O_4 \rightarrow \beta$ - $MnOOH + Mn_3O_4$ (9 сут) $\rightarrow Mn(OH)_2 + Mn_3O_4$ (15 сут) $\rightarrow Mn_2(OH)_3Cl + \beta$ - $MnOOH + Mn_3O_4$ (30 сут) $\rightarrow Mn_3O_4$ (60 сут). На изотерме 300°C отмечена аналогичная смена минеральных ассоциаций с той лишь разницей, что переход интермедиатов в гаусманит происходит быстрее, завершаясь в течение 15 сут. Отсутствие гидроксидов в длительных опытах свидетельствует о промежуточном характере их кристаллизации в неравновесных условиях. В то же время наличие метастабильных фаз отражает низкую степень синергетичности системы на фоне ее более высокой энергонасыщенности. Согласно теории фазовых превращений, растворение исходных фаз и генерация зародышей новых ведут к увеличению удельной поверхности кристаллов и, как следствие, к росту суммарной поверхностной энергии. Флюидизация такого тонкодисперсного субстрата способствует эволюции химически высокоактивной системы, склонной к бифуркации [11]. Данные кинетических опытов позволили установить взаимосвязь между спонтанной эволюцией

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

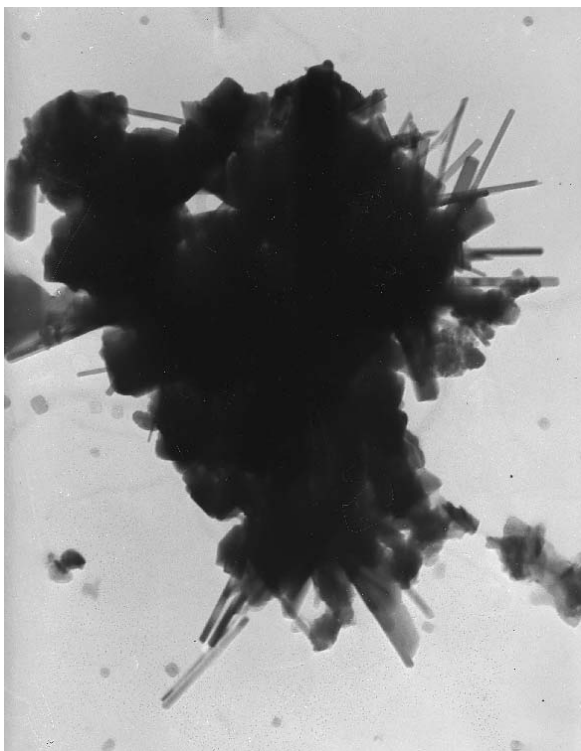


Рис. 1. Новообразования тонкопризматических кристаллов β -MnOОН по MnO и кубических кристаллов платины в растворе 0.1 *m* HCl при 300°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар (просвечивающий электронный микроскоп, 19000 \times).

интермедиатов Mn и концентраций Pt в сосуществующих растворах. На кинетических кривых растворения Pt в воде, 1 *m* NaCl и 0.1 *m* HCl концентрационный максимум совпадает с периодом кристаллизации промежуточных гидроксидов Mn (рис. 2). Для сравнения приведена кинетическая кривая растворения Pt в опытах с гематит-магнетитовым (НМ) буфером, стабильным при 300°C.

На изотерме 400°C MnO устойчив, и новообразования промежуточных фаз и платины в продуктах опытов отсутствуют. В экспериментах с буферными смесями MnO–Mn₃O₄ и НМ, задающими идентичный редокс-потенциал [9], наблюдается совпадение кинетических кривых в пределах точности анализа Pt, что подтверждает достижение в этих опытах равновесной концентрации (рис. 3). Наблюдаемое совпадение кристаллизационной волны Mn-содержащих фаз и концентрационной для Pt отражает проявление кооперативного (эмерджентного) эффекта в самоорганизующейся системе с соподчинением одних макропеременных другим [12]. Кристаллизация платины вследствие способности системы к саморегуляции и адаптации в изменяющихся условиях редокс-потенциала наблюдалась также при изучении растворимости колумбит-танталита (КТ) в хлоридных растворах при

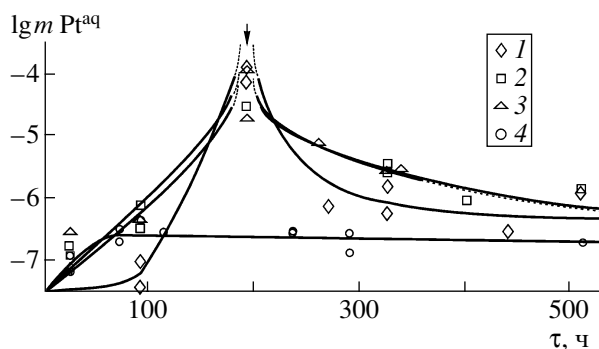


Рис. 2. Кинетические кривые растворения платины в опытах с неустойчивой буферной ассоциацией MnO–Mn₃O₄ при 300°C. 1 – вода, 2 – 1 *m* NaCl, 3 – 0.1 *m* HCl, 4 – вода в присутствии стабильной ассоциации Fe₃O₄–Fe₂O₃.

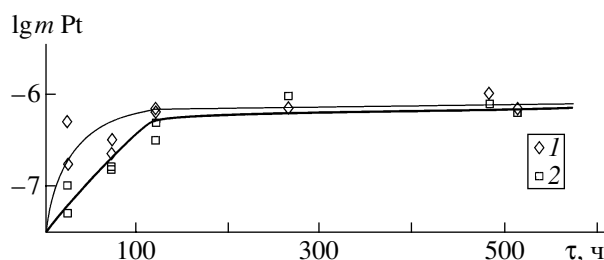


Рис. 3. Кинетические кривые растворения платины в воде в условиях устойчивой работы буферов MnO–Mn₃O₄ (1) и Fe₃O₄–Fe₂O₃ (2) при 400°C.

300 и 400°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар. Методика этих опытов отличалась от описанной выше тем, что буферные смеси Ni–NiO и Co–CoO были вынесены за пределы герметизированных платиновых ампул (10 \times 60 \times 0.2 мм) во внешний контейнер из нержавеющей стали. В ампулу вводили концентрированный солевой раствор 0.33 *m* KCl + 0.33 *m* NaCl + 0.33 *m* HCl или растворы HCl переменной кислотности с пластинкой монокристалла КТ размером 2–3 мм и массой 0.05–0.2 г. Монокристалл КТ по данным микрозондового анализа “Самеса”, ИЭМ РАН) имеет состав, мас. %: Nb₂O₅ 58.99, Ta₂O₅ 17.7, MnO 13.51, FeO 4.42, TiO₂ 2.59, SnO₂ 1.54 и WO₃ 1.24 [13].

Закаленные растворы после опытов длительностью 15–20 сут анализировали с использованием методов масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы и атомно-эмиссионного в ИПТМ РАН, Черноголовка. Результаты определений содержания платины приведены в табл. 1. В продуктах опытов с ультракислыми солевыми растворами (pH 0.78–1.02) на подложке КТ установлена кристаллизация призматических кристаллов KNbO₃, NaNbO₃ и идиоморфных (додекаэдров, ромбододекаэдров) крупных (20–200 мкм) кристаллов

платины (рис. 4). Микронзондовый анализ показал необычайную чистоту кристаллов самородной платины, не содержащих примеси других элементов, несмотря на высокое содержание железа в закаленных растворах ($\lg m \text{ Fe} = -1.72$ при 400°C). При этом концентрация Pt в солевых растворах оказалась ниже предела чувствительности анализа (<0.003 мг/л). В продуктах опытов с растворами HCl отсутствовали новообразования других фаз, а содержание Pt варьировало в широком диапазоне от 10^{-8} до 0.0366 молей Pt на 1 кг раствора (табл. 1). Подобные флуктуации растворимости Pt свидетельствуют о саморегуляции неустойчивой гидротермальной системы с переходом от начального неравновесного состояния к конечному равновесию. Приближение летучести кислорода внутри ампулы к равновесной, задаваемой внешним буфером, зависит от низкой скорости диффузии водорода через стенки платиновых ампул при 300 и 400°C [8, 9]. В описываемых опытах наблюдается постепенное уменьшение летучести кислорода от изначально достаточного высоких значений до низких, генерируемых буферными ассоциациями Ni–NiO и Co–CoO. Этого явления можно избежать при снаряжении и герметизации ампул в вакууме. Но в таком случае отсутствовала бы кристаллизация самородной платины, которая происходит в условиях постепенно уменьшающегося редокс-потенциала и сопутствующего понижения растворимости Pt. В результате создается концентрация пресыщения раствора по Pt, что приводит к ее спонтанной кристаллизации. В пользу этого механизма свидетельствуют идиоморфизм кристаллов, их крупные размеры и чистота составов, что не характерно для закаленных фаз. На диаграмме f_{O_2} –pH [5] устойчивость комплексов PtCl₂ при 300°C и pH < 2 ограничена значениями $\lg f_{\text{O}_2}$ от -20 до -5 , значительно более окисленными по сравнению с генерируемыми смесями Ni–NiO и Co–CoO.

Известно, что восстановление – наиболее эффективный механизм осаждения Pt, что объясняет высокую концентрацию элементов платиновой группы в сильно восстановленных горизонтах осадочных бассейнов [3, 6]. Данная методика экспериментов позволила моделировать геохимический барьер при переходе от окислительных условий к восстановленным. Аналогичный скачок редокс-потенциала может быть реализован в природе при взаимодействии сильно окисленных гидротермальных растворов с вмещающими углеродсодержащими толщами. Таким образом, кристаллизация самородной платины возможна в неустойчивых гидротермальных системах, в которых внутренние и внешние флуктуации физико-химических параметров в процессе саморегуляции способствуют переходу системы в новое состояние. При низкой скорости реакций мета-

Таблица 1. Содержание платины (моль на 1 кг воды) в закаленных растворах, взаимодействующих с колумбит-танталитом

Раствор	Буфер	$\lg m \text{ Pt}$	Новые фазы
300°C			
A	Co–CoO	<П.о.	NaNbO ₃ , KNbO ₃ , Pt _{кр}
0.01 m HCl	»	–4.50	Нет
0.1 m HCl	»	–1.54	»
0.4 m HCl	»	–1.44	»
1 m HCl	»	–1.52	»
400°C			
A	Ni–NiO	<П.о.	NaNbO ₃ , KNbO ₃ , Pt _{кр}
A	Co–CoO	»	»
0.01 m HCl	»	»	Нет
0.1 m HCl	»	»	»
0.4 m HCl	»	»	»
1 m HCl	»	»	»
0.1 m HCl	Ni–NiO	–6.42	»
0.4 m HCl	»	–5.93	»

Примечание. A – раствор $0.33 \text{ m KCl} + 0.33 \text{ m NaCl} + 0.33 \text{ m HCl}$; п.о. – предел обнаружения Pt 0.003 мг/л.

стабильное равновесие, включающее твердые фазы и растворимые комплексы, может преобладать в природе при низких температурах. В качестве примера можно привести железо-марганце-

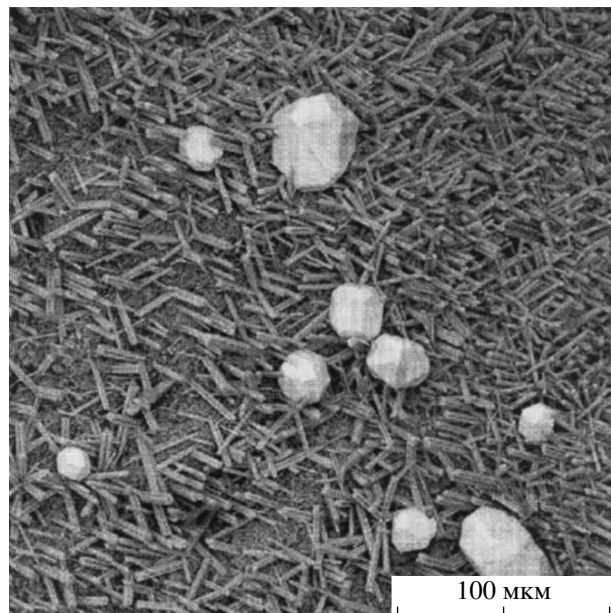


Рис. 4. Кристаллизация платины (додекаэдры) с ниобатами K и Na (призмы) в растворе $0.33 \text{ m KCl} + 0.33 \text{ m NaCl} + 0.33 \text{ m HCl}$ при 400°C , 1 кбар на подложке колумбит-танталит с внешним буфером Ni–NiO.

вые конкреции в осадках Тихого океана, обогащенные кобальтом и платиной. В заключение следует отметить, что процессы самоорганизации и саморегуляции геологических и химических систем максимально проявляются в неравновесных условиях, отражением которых является кристаллизация промежуточных метастабильных фаз в соответствии с известным правилом ступеней Оствальда. Изложенные материалы свидетельствуют, что гидротермальные процессы способны осуществить регенерацию, мобилизацию и перетложение платины в благоприятных геологических условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Прокофьев В.А., Мун Я.В. // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 4. С. 363–376.
2. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Ханчук А.И. // ДАН. 2005. Т. 405. № 1. С. 105–107.
3. Jairett S. // Miner. deposita. 1992. V. 2. P. 42–54.
4. Wood S.A., Mountain B.W., Pan P. // Canad. Miner. 1992. V. 30. P. 955–982.
5. Gammons C.H., Bloom M.S., Yu Y. // Geochim. et cosmochim. acta. 1992. V. 56. P. 3881–3894.
6. Gammons C.H. // Geochim. et cosmochim. acta. 1996. V. 60. P. 1683–1694.
7. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я., Щекина Ж.А. // ДАН. 1997. Т. 353. № 5. С. 631–633.
8. Chou I. M. In: Hydrothermal Experimental Techniques. N.Y.: Wiley, 1987. P. 1849–1871.
9. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Науч. мир, 2000. 418 с.
10. Плюснина Л.П. // Геохимия. 2002. № 1. С. 80–86.
11. Летников Ф.А. Синергетика геологических систем. Новосибирск: Наука, 1992. 230 с.
12. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
13. Зарайский Г.П., Коржинская В.С. В кн.: Новые идеи в науках о Земле. VII Международная конференция. Тез. докл. М.: Наука, 2005. Т. 2. С. 86.