

**ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ МИНЕРАЛОВ  
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ  
PECULIARITIES OF PLATINUM-GROUP MINERAL MORPHOLOGY  
IN DIFFERENT OCCURRENCES**

**Евстигнеева Т. Л.**

**Evstigneeva T. L.**

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy, and Geochemistry of  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, evst@igem.ru*

Platinum-Group Minerals, PGM, from different geological occurrences are studied using ore microscopy and SEM. PGM in nature form separate crystals, twins, shapeless grains, and complex aggregates. Therefore, the detail investigation of PGM morphology could help to understand conditions and mechanism of PGM crystallization. There is the notable similarity of “macro” characteristics. However, in spite of this some established peculiarities will allow to speculate how so-called PGM “metacrystals” or complex PGM intergrowths are formed in Pt-Cu-Ni sulfide ores. The products of synthesis under various conditions (from melt, from hydrothermal solutions at 400 - 85°C) have been carried out for check the results obtained and for precise the conclusions made. These investigations serve a basis for discuss the application of available crystallization models to: 1) the PGM formation in high temperature geological occurrences, and 2) PGM crystal growth from saturated and diluted hydrothermal solutions.

Методами минералогии и сканирующей электронной микроскопии изучены минералы платиновых металлов (МПМ) из платино-медно-никелевых сульфидных руд (месторождения Норильского района), аллювиальных отложений (Юбдо, Эфиопия; Ю.Германия и др.) и некоторых других геологических обстановок. Одни и те же МПМ (например, Pt-Fe природных сплавы) встречаются как в виде отдельных кристалликов, двойников, бесформенных зерен, так и в сложных сростаниях. Поэтому с помощью результатов детального изучения таких образований можно попытаться выяснить условия и механизмы кристаллизации МПМ. Дополнительный материал дают публикации последних лет [1–3].

Несмотря на значительное сходство морфологических характеристик выделений МПМ на макро уровне, выявлены и некоторые особенности. Полученные данные позволяют предположить, как образуются так называемые «метакристаллы» Pt-Fe, (Pd,Pt)<sub>3</sub>Sn и др. в сульфидных рудах; с чем связано блочное строение «кристаллов» отдельных минералов; как формируются закономерные сростания МПМ и т.д.

С целью проверки полученных результатов и уточнения сделанных заключений изучены продукты синтеза соединений-аналогов МПМ в различных условиях (из расплава и в гидротермальных условиях в температурном интервале 400 – 85 °С). Показано, что при кристаллизации из растворов при 350 – 400 °С образуются хорошо ограниченные кристаллики соединений системы Pd-Sn-Cu. При более низких темпера-

турах (240 °С) соединения Pd-Sn, Pd-Bi и др. образуют бесформенные агрегаты кристаллитов размером до десятка микрон. В экспериментах по низкотемпературному синтезу (85 °С) из разбавленных растворов продукты представляют собой агрегаты (до первых микрон) тончайших субмикро- и наночастиц металлических палладия и платины, PtS, PtAs<sub>2</sub> и др.

На базе проведенного исследования рассмотрены 1) применение существующих моделей кристаллизации соединений из расплава и субсолидных превращений высокотемпературных твердых растворов к объяснению формирования МПМ в высокотемпературных геологических образованиях; и 2) особенности роста кристаллов МПМ в насыщенных и разбавленных гидротермальных растворах.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы ОНЗ РАН-9.*

[1] A.R. Cabral, B. Lehmann, R. Kwitko-Ribeiro, C.H. Cravo Costa. Palladium and platinum minerals from the Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás mineral province, Northern Brazil // *Canadian Mineralogist*, Vol. 40, 2002, p.1451-1463.

[2] A.R. Cabral; G. Beaudoin, M. Choquette, B. Lehmann, J. C. Polđnia. Supergene leaching and formation of platinum in alluvium: evidence from Serro, Minas Gerais, Brazil // *Mineralogy and Petrology* (2006) Short Communication DOI 10.1007/s00710-006-0171-3.

[3] J.J. edwab. Observationa on a concentrate sample from Moore Creek // [http://www.moorecreek.com/forms/moore\\_creek\\_report.pdf](http://www.moorecreek.com/forms/moore_creek_report.pdf).

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ БРОНЗОВЫХ  
ПАМЯТНИКОВ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ)  
PHASE FORMATION ON THE SURFACE OF BRONZE MONUMENTS IN  
THE URBAN ENVIRONMENT (RESULTING OF EXPERIMENT AND  
THERMODYNAMIC CALCULATIONS)**

**Золотарева А.В., Пономарева Н.И., Франк-Каменецкая О.В.**

**Zolotareva A.V., Ponomareva N.I., Frank-Kamenetskaya O.V.**

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, zoloto555@mail.ru*

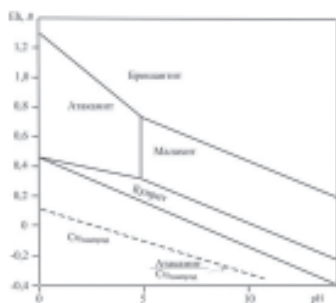
Corrosion films' formation on a surface of bronze monuments in urban environment in experimental condition ( in the chamber of an artificial climate) and by thermodynamic calculations has been studied. The obtained results supported the strong influence of HCl vapour pressure on phase formation on copper alloys surface and allow to specify the protective function of a cuprite layer of corrosion film..

Настоящая работа посвящена изучению образования патины –

пленки из продуктов атмосферной коррозии на поверхности памятников из бронзы. Скорость коррозии напрямую зависит от климата, агрессивности воздушной среды, состава и однородности медного сплава, структуры поверхности памятника [1,2]. В воздушной атмосфере Санкт-Петербурга содержится большое количество серы, хлора, углекислого газа. В результате в составе патины присутствуют оксиды, хлориды, сульфиды и карбонаты меди. Наличие плотной однородной патины, в целом, улучшает декоративные свойства памятника и защищает его от воздействия окружающей среды. Однако, присутствие на его поверхности хорошо растворимых хлоридов меди приводит к проникновению коррозии в глубь сплава и поэтому очень опасно.

Патинообразование – очень сложный многофакторный процесс, выявить закономерности которого, изучая только природную патины, очень сложно. В настоящей работе изучение этого процесса проводили в условиях эксперимента и путем термодинамических расчетов.

Эксперимент проходил в камере искусственного климата, в которой



A parity water stability of copper minerals at activity of ions of chlorine  $10^{-1}$ , pressure of  $\text{CO}_2$  -  $10^{-2}$  and pressure of  $\text{SO}_2$  -  $10^{-40}$

имитируются условия морской и промышленной атмосферы (по ГОСТам 15150 и 9.509). Эти условия создаются путем воздействия нейтрального соляного тумана и сернистого газа с периодической конденсацией влаги,  $\gamma/\phi$  лучей, а также изменения температуры (от  $-20$  до  $+40$  градусов). Существенное ускорение коррозионного процесса достигается в результате дополнительного введения в воздушную атмосферу аэрозоля водных растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , а также сернистого газа при  $\text{pH}=6.8$ . Для проведения эксперимента были приготовлены пластинки из художественной

бронзы, покрытые однослойной патиной из закиси меди (куприта)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которая всегда образуется на медных сплавах в начале природного коррозионного процесса, и двуслойной патиной из куприта и малахита  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ . Пластинки помещали в камеру на общее время, соответствующее 1, 3, 5 10 и 20 годам. Фазовый состав синтетической патины после каждого цикла испытаний определяли методом рентгенофазового анализа.

Результаты эксперимента показали, что во всех проведенных опытах образовался основной хлорид меди – атакамит  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , являющийся индикатором язвенной болезни памятников. На однослойной пленке из

куприта образование атакамита шло существенно медленнее, чем на двуслойной, что, вероятно, связано с неравномерным распределением кристаллов малахита по поверхности куприта. Из других фаз, являющихся основными для природной патины, в ряде опытов в незначительном количестве образовался основной сульфат меди – брошантит  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ .

Для полученных в результате эксперимента аналогов минералов патины и фаз, входящих в состав подложек, – куприта, атакамита, брошантита малахита и меди – были выполнены термодинамические расчеты ( $T = 25^\circ$ ,  $P = 1$  атм., активность ионов  $\text{Cl}^- = 10^{-1}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ ,  $P_{\text{SO}_2} = 10^{-40}$ ). Соотношение полей устойчивости этих минералов приведено на рисунке.

Как следует из диаграммы, построенной в координатах  $\text{pH} - \text{Eh}$ , атакамит очень агрессивен по отношению к меди. Однако, куприт, образующийся по самородной меди, достаточно устойчив в кислой среде. При  $\text{pH}=5$  и  $\text{Eh}=0.35$  возможно равновесное сосуществование атакамита, брошантита и куприта. Появление на подложке атакамита и брошантита свидетельствует о том, что  $\text{pH} > 5$  и  $\text{Eh} > 0.3$ .

Таким образом, термодинамические расчеты подтвердили зависимость фазового состава патины от концентрации паров  $\text{HCl}$ , а также предположение о защитной функции купритового слоя.

Изучение условий современного минералообразования на поверхности бронзовых памятников Санкт-Петербурга будет продолжено.

*Авторы благодарят В.Г. Сорина за предоставление возможности проведения уникальных экспериментов, а также зав.лабораторией ингибиторов коррозии ОАО «ВНИИНефтехим», д.т.н., профессора А.И. Алцыбееву и ведущего научного сотрудника лаборатории ингибиторов коррозии «ВНИИНефтехим», к.х.н., с.н.с. Т.М. Кузину за практическую помощь при их осуществлении.*

[1] М.К. Калиш. Естественные защитные пленки на медных сплавах. 1971, М.: Металлургия, 200 с.

[2] Е.В. Мещанова. Современное минералообразование на бронзовых памятниках Санкт-Петербурга, диплом специалиста, СПб, 2004.