

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

К ГЕОХИМИИ РУТЕНИЯ

Геохимия рутения, младшего члена в группе платиновых металлов, должна значительно отличаться от геохимии других ее элементов, так как его свойства имеют несколько отличный от них характер.

1. Свойства рутения

Атомный номер и атомный вес рутения — наименьшие среди шести платиновых металлов. Атомный объем его также наименьший среди них. Кристаллическая решетка рутения, так же как и осмия, построена по иному типу, чем кубические решетки платины, палладия, родия и иридия. Решетка рутения — гексагональная плотная упаковка с параметрами $a = 2.695 \text{ \AA}$; $c = 4.273 \text{ \AA}$; $c/a = 1.586$.

Радиус атома рутения, по Гольдшмидту [1], находится в пределах $1.32\text{--}1.28 \text{ \AA}$, т. е. чрезвычайно близок к радиусам атомов железа, никеля, кобальта, хрома, марганца, т. е. железной группы, а также меди.

Радиусы ионов рутения Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{6+} и Ru^{8+} являются величинами, не измеренными с достаточной степенью точности. Для природных соединений рутения имеет значение радиус Ru^{4+} , который равен по Гольдшмидту $+0.65 \text{ \AA}$, по Паулингу $+0.63 \text{ \AA}$. Он весьма близок радиусам ионов Ti^{4+} , V^{4+} , Mo^{4+} и W^{4+} .

Химический характер рутения резко отличается от характера четырех его собратьев: платины, палладия, иридия и родия, и весьма сходен с осмием. Осмий и рутений являются как бы исключением из шестерки: они проявляют весьма мало «благородства», так как очень легко окисляются, охотно соединяются с серой. По своим химическим свойствам, проявляемым в природных соединениях, они близки к железу. Так, осмий и рутений дают прочные сульфиды OsS_2 и RuS_2 , имеющие кристаллические решетки пирита (FeS_2). Наиболее устойчивым окислом рутения является RuO_2 . Высшие летучие окислы RuO_4 и OsO_4 могут быть получены только искусственно и в природных условиях вряд ли могут существовать. Диссоциация RuO_2 наступает при гораздо более высокой температуре, чем диссоциация окислов платины и палладия.

Особенность рутения — его способность давать соединения, где он может быть в различных степенях валентности; известны соединения двух-, трех-, четырех-, шести- и восьмивалентного рутения. В некоторых соединениях рутений представляет собой катион, в огромном же большинстве входит в состав анионов: RuO_4^{4-} , RuCl_4^{4-} и т. п.

В сплавах с платиной, иридием и осмием рутений дает в них твердые растворы в значительных областях концентраций. С осмием рутений изоморфен. Сплавы с другими металлами не исследовались.

Рутений в виде порошка растворяется в расплавленной соде и других щелочах. Растворы гипохлоритов при комнатной температуре растворяют рутений.

2. Минералы, содержащие рутений

Существует лишь один минерал, образованный в основном рутением,— это лаурит, имеющий состав, приближающийся к RuS_2 . Иногда его формулу обозначают $(\text{RuOs})\text{S}_2$.

Находки этого весьма редкого минерала были на Урале (С.-К.-Девилль), о. Борнео, в Орегоне (США), Колумбии и Трансваале.

Удельный вес лаурита 6—7, твердость по шкале Мооса 7—8, цвет черный с металлическим блеском. Кристаллическая структура пирита, параметры $a = 5.57 \text{ \AA}$, расстояние $c = 2.35 \text{ \AA}$.

Лаурит изучен весьма мало; его образцы никогда не подвергалисьному химическому анализу, что происходит вследствие большой редкости этого минерала.

Все остальные минералы, содержащие рутений, кроме лаурита, не являются рутениевыми минералами, а содержат рутений в форме изоморфной примеси.

Осмистый иридий представляет собой естественный сплав двух металлов: осмия и иридия. Часть иридия может быть в нем замещена платиной или родием. Осмий же замещается рутением. Содержание последнего доходит до 21.08% (Аойама).^{*} Наибольшее количество рутения содержат рутениевый сысертскит и рутениевый невьянскит. К рутениевому сысертскиту я отношу также «рутеносмиридум», открытый в 1936 г. Аойама [6] на о. Хокайдо.

Сен-Клер-Девилль и Дебре высказывали предположение, что в осмистом иридии рутений содержится в виде включений лаурита. Как показали исследования О. Е. Звягинцева и Б. К. Бруновского [7], рутений является составной частью сплава металлов, а не включением. Атомы рутения замещают часть атомов осмия в решетке этого сплава, т. е. находятся там в виде твердого раствора.

Из аналитического материала следует, что рутений, являясь почти обязательной примесью в осмистом иридии, составляет примерно 7—8% веса этого минерала.

Осмириди ауросмирид — минералы с кубической и кристаллической решеткой, представляющие иридиевую ветвь твердых растворов в системе осмий — иридий. Редкие зерна этих минералов были открыты О. Е. Звягинцевым [8] в остатках от растворения уральской платины в царской водке.

В состав одного из этих минералов также входит рутений, замещающий часть иридия в этом твердом растворе. Состав осмирида и ауросмирида приведен в табл. 1.

Осмит — минерал неизвестной структуры, найденный на Урале. По единственному анализу, произведенному Черником, содержит: 80% осмия, 10% иридия и 5.5% рутения. Существование и состав этого минерала сомнительны.

Самородная платаина, представляющая собой природный сплав платины, железа, иридия и других металлов VIII группы, содержит также и рутений. Надо различать две формы рутения, заключающегося в платине: 1) рутений в сплаве с платиной и 2) рутений во включениях

* Детальные сведения о химическом составе минералов группы осмистого иридия. См. справочники [2—5].

Таблица 1

Состав иридевых минералов, содержащих рутений (в %)

Элементы	Осмирид	Ауросмирид
Иридий	65.4	51.7
Осмий	31.2	25.5
Рутений	—	3.5
Родий	1.8	—
Золото	—	19.3
Железо	—	Следы

осмистого иридия, чешуйки которого, подобно графиту в стали, находятся в платине.

Рутений во включениях осмистого иридия содержится в количестве примерно 7—8%, что по отношению к платине составляет цифры около сотых долей процента, иногда доходящих до десятых. В анализах природной платины этот рутений обычно не указывается, так как там фигурирует осмистый иридий, выделяемый из нерастворимого остатка платины в царской водке.

Рутений, находящийся собственно в платине, в большинстве анализов уральской, бразильской и другой платины отсутствует, так как составляет очень малую величину — около сотых или даже тысячных долей процентов. Лишь в платине некоторых месторождений рутений находится в заметных количествах. Единственный анализ рутенийсодержащей самородной платины приведен в табл. 2, из которой видно, что содержание рутения в самородной платине, даже богатой рутением, не превышает 2.32%.

Таблица 2

Состав самородной платины, содержащей рутений

(Удельный вес 14.65. Аналитик
Б. Г. Карпов [2])

Элементы	%
Осмистый иридий	10.70
Платина	65.43
Иридий	0.40
Родий	3.90
Палладий	0.87
Рутений	2.32
Золото	0.22
Медь	0.40
Железо	10.70
Никель	0.18
Песок	4.25
Сумма	99.37

Интересно отметить, что самородная платина из сульфидных месторождений не содержит рутения.

3. Типы месторождений рутения

Все месторождения являются продуктами дифференциации интрузий ультраосновных магм. Если эти магмы содержат большое количество серы, то халькофильные металлы: никель, медь, свинец, палладий, рутений и др., в момент расслаивания расплава на два слоя — сульфидный и силликатный, попадают почти нацело в сульфиды (месторождения медно-никелевых руд).

В том случае, если серы в магматической массе мало, происходит кристаллизацияprotoэлементов: осмия, рутения, иридия, платины, хрома и др., ранее того, как сульфиды достигнут точки насыщения и выделятся из расплава (месторождение уральского типа).

В обоих типах месторождений платиновых металлов присутствует рутений.

4. Рутений в сульфидных медноникелевых рудах

Наличие рутения в медноникелевых рудах Седбери в Канаде устанавливается по составу остатков, получаемых при очистке никеля. Так, анализ остатка от получения чистого никеля по способу Монда * дал следующие результаты [9] (в %):

Платина . . .	1.85	Иридий	0.04
Палладий . . .	1.91	Родий	0.19
Золото	0.56	Рутений	0.15
Серебро	15.42		

Если принять во внимание, что этот остаток составляет $1/16000$ часть руды, содержание рутения в руде составит $1 \times 10^{-5}\%$, и отношение никеля к рутению около $400\,000 : 1$.

И. и В. Ноддак [10] дают среднее содержание рутения в первичных сульфидах, равное $1 \times 10^{-4}\%$, т. е. в 10 раз выше, чем указанное содержание в седберийских рудах. Такое расхождение объясняется, вероятно, тем, что руда не является чистыми сульфидами и что при металлургических процессах, предшествующих выделению остатка благородных металлов, возможны значительные потери последних, в их числе и рутения.

Наличие рутения в сульфидных медноникелевых рудах СССР было впервые констатировано мной в 1944 г. и в дальнейшем изучено Н. К. Пшеницыным. Отношение рутения к содержанию никеля в этих рудах примерно то же, что и в канадских рудах.

Известно, что платиновые металлы находятся в сульфидных металлах в двух формах [11]: 1) в форме минералов (самородная платина, сперрилит, куперит и др.) и 2) в форме изоморфной примеси в никельсодержащих сульфидах (пентландит, хальконирит и др.). Рутений отсутствует в самородной платине. В сперрилите и других минералах платиновой группы он не определялся.

Вторая форма его нахождения является наиболее вероятной, хотя не исключена возможность существования в сульфидных рудах и лаурита. Этот вопрос остается до сих пор открытым.

5. Рутений в процессе дифференциации основных магм дунитопироксенитогаббранных массивов

Рутений, как и все другие металлы платиновой группы, является элементом протокристаллизации. Будучи составными элементами интру-

* Чрез карбонил никеля.

дировавшей в толще земной коры ультраосновной магмы, платиновые металлы, в том числе рутений, при дифференциации магмы имеют неодинаковую судьбу.

Прежде всего магма в жидком еще состоянии подвергалась действию гравитационных сил, причем происходила ликвация оливина и хромшигелидов в нижнюю, тяжелую, дунитовую часть, а более легких силикатов — в пироксенитовую и еще более легких в габбровую часть массива. Одновременно с ликвацией происходила кристаллизация минералов, которые и образовали современные габбропироксенитоводунитовые массивы Урала и других стран. В глубине и центре этих интрузий находится дунит, далее кольцом вокруг дунита и выше его располагаются перидотиты и еще далее пироксениты и габбро.

Платиновые металлы распределяются между всеми тремя поясами, но далеко неравномерно: дунитовая сердцевина сосредоточивает в себе главную массу их, перидотиты беднее дунитов, а пироксениты и габбро еще беднее. Для вывода количественных соотношений содержания платиновых металлов во всех трех поясах, к сожалению, нет материалов.

Известно, что россыпи, расположенные у пироксенитов и габбро, гораздо беднее россыпей, питаемых дунитовыми выходами.

Состав минеральной платины из месторождений, приуроченных к дунитам и к пироксенитам, различается весьма мало. Так, по Н. К. Высоцкому [12], та и другая имеют состав, приведенный в табл. 3.

Таблица 3

Состав минеральной платины (в %)

Элементы	Дунитовая платина	Пироксенитовая платина
Платина	80—82	85.5—88.5
Железо	9.5—12	7.5—10.5
Палладий	0.6—0.7	1.2
Иридий и родий	3—4.7	1.4—2.1
Осмистый иридий	1.3—2.7	0.3—0.6
Медь	0.4—2.2	0.6

Из этих данных видно, что осмистый иридий содержится в дунитовой платине в несколько большем количестве, чем в пироксенитовой. Следовательно, рутений, содержащийся в осмистом иридии, является продуктом ранней протокристаллизации дунитопироксенитогаббровых плутонических комплексов.

6. Рутений в основных породах восточного склона Урала

Помимо дунитовых массивов центральной части Уральского хребта, вытянутых в цепочку с севера на юг, восточнее расположена полоса ультраосновных пород. Массивы этих пород составлены главным образом перидотитами в центре и габбро на периферии. С этой полосой связаны многие месторождения хромистого железняка, а с некоторыми из них — месторождения платиновых металлов.

Выделения платиновых металлов и состав минералов платиновой группы в перидотитогаббровых массивах восточного склона Урала изучались А. А. Ивановым и Н. В. Лизуновым [13]. Эти исследователи установ-

вили, что в перидотитогаббровых массивах платиновые металлы представлены осмистым иридием; самородной платины установлено не было. «Повидимому, учитывая цвет и форму зерен, минералы этих месторождений следует отнести к рутениевой разновидности невьянского и сысертского», — пишут авторы. Сказанное подтверждается ими данными спектрального анализа минералов.

Изученные коренные месторождения осмистого иридия [14] не являются промышленными. Но многие россыпи, главным образом на Южном Урале, содержащие осмистый иридий, находятся в прямой генетической связи с ультраосновными породами упомянутой полосы.

Таким образом, параллельно с дунитовым платиновым поясом средней части Уральского хребта тянется на востоке вторая, перидотитовая, осмистово-рутениево-иридиевая полоса ультраосновных пород.

Ввиду очень широкого распространения этих пород по восточному склону Урала надо думать, что главная масса рутения на Урале находится именно там.

Имеется значительное число интрузий ультраосновных пород перидотитогаббрового типа и вне Урала. К некоторым из них приурочены находки осмистого иридия, зарегистрированные в различных частях Союза ССР и в других странах. Таким образом, осмистый иридий (а, следовательно, и рутений, входящий в его состав) является значительно распространенным в весьма рассеянном виде в земной коре.

7. Рутений в кислых породах

Анализы гранитов и других кислых горных пород, проделанные И. и В. Ноддак [10], качественно показывают присутствие в них чрезвычайно малых количеств рутения. Это означает, что нахождение рутения не ограничивается исключительно месторождениями, которые генетически связаны с основными горными породами, но в рассеянном состоянии он находится в гранитных породах и может быть сконцентрирован в остаточных расплавах и растворах кислых магм.

Имеется лишь несколько анализов О. Берга, опубликованных А. Е. Ферсманом [15] и указывающих на правильность предположения о некоторой концентрации рутения в остаточных фациях кислых магм. Эти данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Содержание платиновых металлов в минералах пегматитовых жил
(по Ноддак) (в мг/кг)

Минерал	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Колумбит (Норвегия)	+	+	—	0.1	0.8	1
» (Мадагаскар)	0.01	+	0.04	0.4	0.1	2
Ильменит (Норвегия)	0.004	+	+	+	+	0.01
Танталит (Ю. Африка)	0.002	+	—	—	+	0.03
Рутил	0.01	+	—	—	+	0.01

Примечание. Знак + обозначает, что элемент содержится в количествах менее 0.002 мг/кг.

Кроме перечисленных в табл. 4 минералов рутений качественно был открыт в норвежских гадолинитах, геляндите, малоконе, монаците (Мадагаскар), цирконе (Норвегия) и некоторых других редких минералах.

Анализы Люнде и Иенсен (1928 г.) подтверждают данные И. и В. Ноддак [10].

Несколько анализов И. и В. Ноддак, относящихся к продуктам гидротермальных жил, являющихся дериватами кислых магм, указывают на незначительное содержание рутения. Так, молибденовый блеск из Телемарка в Норвегии содержит весьма малые количества платиновых металлов, в том числе 0,006 мг/кг рутения; сурьмяный блеск из Тюрингии содержит 0,4 мг/кг рутения, оловянный камень из Циннвальда — следы рутения. Однако концентрация рутения в дериватах кислых магм настолько мала, что практического интереса, разумеется, не имеет.

8. Рутений в осадочных горных породах

Вопрос о рассеянии рутения при разрушении коренных горных пород и его дальнейшей судьбе совершенно не изучен. Несомненно, что трудная растворимость рутения и его окислов должна способствовать переходу его в нерастворимые остатки разрушаемых денудацией пород. Накопление рутения в россыпях это доказывает.

Однако нельзя думать, что минеральные и поверхностные воды совсем не растворяют рутения. Частично он все же должен переходить в раствор и рассеиваться. Сильные адсорбенты и биохимические агенты могут снова концентрировать рутений из растворов. Подобного рода процессы никогда не были предметом изучения. Анализ пиролюзита, приведенный И. и В. Ноддак, подтверждает мою мысль. Пиролюзит и псиломелан, являющиеся хорошими адсорбентами, показали наличие рутения (качественно) паряду с другими металлами платиновой группы.

9. Кларки рутения

Кларк (вес. %) рутения для земной коры установлен лишь ориентировочно работами В. и М. Гольдшмидта, И. и В. Ноддак и А. Е. Ферсмана. По сравнению с кларками других металлов платиновой группы кларк рутения выше кларков родия и иридия, имеющих нечетные номера, и равен кларкам платины и палладия.

В табл. 5 приведены цифровые величины кларков платиновых металлов для земной коры и для метеоритов.

Таблица 5

Кларки металлов платиновой группы

(по А. Е. Ферсману)

Атомный номер	Элементы	Земная кора	Метеориты
44	Рутений	5×10^{-6}	5×10^{-4}
45	Родий	1×10^{-6}	1.2×10^{-4}
46	Палладий	5×10^{-6}	4×10^{-4}
76	Осмий	5×10^{-6}	2×10^{-4}
77	Иридий	1×10^{-6}	5×10^{-5}
78	Платина	5×10^{-6}	5×10^{-4}

10. Геохимическая диаграмма рутения

Подводя итоги изложенному, можно сказать, что проследить всю геохимическую историю рутения с начала до конца пока нельзя. Для этого нет еще



1 — Ru в осмистом иридии и самородной платине; 2 — Ru в сульфидах Fe, Ni, Cu; 3 — Ru в россыпях осмистого иридия и платины; 4 — Ru в молибденовом блеске, минералах Sb и Sn; 5 — Ru в марганцевых минералах и других осадочных породах; 6 — Ru в колумбите, ильмените и др.

полных данных. Но его местонахождения в земной коре, его распространенность и место среди других элементов платиновой группы в общих чертах определены.

Прилагаемая диаграмма кратко суммирует сказанное.

Поступило в редакцию
13 октября 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Goldschmidt u. Ch. Peters. Nachr. Ges. Göttingen, Nat.-Phys. Kl. 4, 38, 331 (1933).
2. А. Г. Бетехтина. Платина. Изд. АН СССР, М.—Л., 1935.
3. П. Вагнер. Месторождения платины и рудники Ю. Африки. Металлургическое издательство, 1932.
4. Минералогия Урала, т. II. Статьи А. Г. Бетехтина, А. А. Иванова и С. Г. Завозчикова. Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.

5. А. Г. Б е т е х т и н . Минералы СССР, т. I. Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
6. S. Ao yama. Science Reports of the Tôhoku Univ., Ser. I, Vol. dedicated to prof. K. Honda, p. 527, Sendai, Japan, 1936.
7. О. Е. З вягинцев и Б. К. Б р у г о в с к и й . Геохимия платины. Л., 1935.
8. О. Е. З вягинцев . Исследования в области естественных сплавов основных магм. Труды УФ АН СССР, Свердловск, вып. 4, 19 (1935).
9. C. L a n d e g a . C. J o n s o n . Trans. Canad. Inst. Min. a. Metallurgy **30**, 903, 9, 14 (1927).
10. W. u. J. N o d d a k . Z. f. phys. Chem. **154**, 214 (1931).
11. В. К. К а т у л ь с к и й . К вопросу о происхождении магматических медно-никелевых месторождений. ДАН СССР **51**, № 5, 381 (1946).
12. И. К. В ы с о ц к и й . Платина и районы ее добычи. Книги 1—5, Изд. АН СССР, 1923—1933.
13. А. А. И в а н о в и Н. В. Л и з у н о в . Платиноиды в ультраосновных породах Урала. Изв. АН СССР, ОГН № 5, 28—86 (1944).
14. А. А. И в а н о в . Месторождения осмистого иридия. Труды Горно-геологического ин-та УФ АН СССР, Свердловск, вып. 6, 1944.
15. А. Е. Ф е р с м а н . Труды УФ АН СССР, вып. 1, 35 (1933).