

УДК 550.424

С.М. Радомский, В.И. Радомская

**СООТНОШЕНИЯ ИОННЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ФОРМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ
ПОКРОВСКОЕ (ВЕРХНЕЕ ПРИАМУРЬЕ)**

Представлены результаты исследований распределения благородных металлов над рудными телами во вмещающих породах на Покровском золоторудном месторождении Верхнего Приамурья. Установлена миграция ионных форм серебра, платины и золота в вертикальной и горизонтальной проекции по рыхлым отложениям над рудопроявлениями месторождения. Показаны особенности геохимических соотношений благородных металлов в зависимости от термодинамических и физико-химических параметров состояний вмещающей среды.

Ключевые слова: геохимия, термодинамика, благородные металлы, миграция, распределение, ионные и минеральные формы.

Покровское золоторудное месторождение находится в пределах Монголо-Охотского золотоносного пояса Приамурской рудной провинции в восточном обрамлении Гонжинского выступа метаморфических пород докембрия Буреинского террейна на юго-восточном фланге Сергеевского гранитоидного массива. Оно тесно связано с формированием локальной Тыгда-Улунгинской вулканоструктуры, принадлежащей системе широтного Умлекано-Огоджинского вулканического пояса. На месторождении выявлены 5 рудных тел: Главное, Новое, Зейское, Молодёжное и Озёрное, расположенных на площади 5 кв. км. Они характеризуются средним содержанием золота 7—8 г/т, серебра 6-11 г/т. Руды Покровского месторождения относятся к убогосульфидной формации золото-пиритового минерального типа. Среднее содержание сульфидов в рудах составляет около 0,5 % [1-2].

Благородные металлы, в частности Au, Ag, Pt, обладают свойством гео-

химической двойственности. С одной стороны в ионных формах они подвижны и легко мигрируют во внешней среде, с другой стороны в минеральной форме они устойчивы и проявляют тенденцию к накоплению. Соотношения между ионными и минеральными формами определяют качественный и количественный состав минералов благородных металлов, границы рудных тел и рудного поля месторождения, а также характеризуют особенности технолого-экономической схемы разработки месторождения.

Целью работы явилось изучение отношений концентраций ионных и минеральных форм благородных металлов (БМ): Ag, Pt, Au в рудных телах, вмещающих породах, рыхлых отложениях до (100 м), почвенном покрове до (2 м) и поверхностных водах Покровского месторождения.

Валовые содержания Ag, Pt, Au анализировались из навесок минерального сырья массой 10 г методом атомно-абсорбционного анализа, максимальная погрешность определе-

Таблица 1

Концентрации ионных (числитель) и валовых (знаменатель) форм БМ в рудных телах золото-серебряного месторождения Покровское Верхнего Приамурья, г/т

Рудное тело	Ag	Pt	Au
Новое	1,37/2,43	0,088/0,56	0,016/1,55
Зейское	1,17/2,45	0,062/0,48	0,004/1,22
Молодёжное	2,00/2,45	0,086/0,55	0,14/2,30
Главное	6,68/10,63	0,042/0,52	0,42/5,30
Озёрное	1,27/4,35	0,040/0,56	0,004/1,41
Средние значения	2,498/4,462	0,064/0,534	0,117/2,36

ния БМ $\pm 30\%$. Определение ионных форм основано на том, что металлические формы БМ не растворимы в 3 М HCl. Ионные формы определялись электротермическим атомно-абсорбционным анализом из экстракта получаемого после разрушения кремнекислородного каркаса образцов плавиковой кислотой, отгонке кремния в виде SiF₄, растворения остатка в горячем растворе 3 М HCl и экстракции растворённых БМ смесью 0,025 М растворов пара-алкиланилина и ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты в толуоле.

Содержание БМ в минеральной форме рассчитывалось по разности между валовым содержанием и содержанием их в ионной форме.

На соотношение ионных и минеральных рудных форм БМ оказывают сильное влияние процессы измельчения и нагревания рудного материала [2], поэтому при подготовке образцов к анализам было применено шадящее измельчение до 100 мкм, с целью уменьшения механического и особенно термического воздействия.

Результаты и обсуждения

Ионные формы БМ и в частности золота представлены теллуридами, сульфидами, оксидами и комплексными соединениями, в которых формальный электрический заряд атомов БМ отличен от нуля. К главной мине-

ральной форме относится самородное золото, содержащее в качестве примесей ряд благородных (металлы группы платины) и неблагородных металлов. Сульфоарсениды золота содержат наряду с ионными формами также и минеральные формы Au в различных соотношениях, в зависимости от условий образования. В рудах присутствуют самородное золото и серебро, их теллуриды (калаверит Au₂Te₂, сильванит (Au, Ag)Te, креннерит (Au, Ag)Te₂, петцит Ag₃AuTe₂, гессит Ag₂Te др.), в гораздо меньшей степени селениды, а также различные сульфиды, сульфосоли, сперрилит (PtAs₂), самородная платина (Pt) [1].

В табл. 1 приведены валовые концентрации и содержание ионных форм в рудных телах Покровского месторождения.

Согласно табл. 1, на Покровском месторождении доля ионных форм серебра в среднем составляет 55,98 %, платины — 11,99 %, золота — 4,96 %. По данным авторов [1, 3] на месторождении количество ионного золота в первичных рудах достигает — 0,9 %, а в окисленных — 3,1 %, что укладывается в полученный нами ряд значений.

На основании данных, приведенных в табл. 1 была получена приближённая оценка соотношений основных минералов БМ на Покровском

месторождении. Согласно данным [4], для Au в первичных рудах количество ионных форм в оксидной плёнке — 0,9 %, разность (4,96 — 0,9)% = 4,06 % отвечает количеству теллуридов и соответственно соотношению минералов: самородное золото / теллуриды золота — 95 / 4. Отношение минералов самородная платина / сперрилит составляет 88 / 12, самородное золото / теллуриды серебра — 71 / 28.

Самородное золото — основной полезный минерал рудных тел Покровского месторождения представляет собой механическую смесь металлических форм золота и серебра в нулевой степени окисления Au^0 и Ag^0 в широком интервале концентраций с характерным средним значением пробы золота 670-720 ‰. Поверхность индивидуальных минералов самородного золота закрыта 1-3 защитными оксидными слоями и имеет толщину порядка 1,2 нм. Крайний слой имеет степени окисления для атомов золота Au^{+3} и серебра Ag^{+1} , а внутренне — Au^{+1} и Ag^{+1} . Массовая доля ионного золота Au_2O_3 , сосредоточенного в плёнке индивида самородного золота из первичных руд составляет — 0,9 %. В самородном же золоте из зоны окисленных руд массовая доля оксидов возрастает до 2,5 %, а толщина плёнки увеличивается до 3 нм в зависимости от значения окислительно-восстановительного потенциала вмещающей среды (Eh) [2,4].

Теллуриды, селениды, арсениды, оксиды и сульфиды БМ руд имеют молекулярные кристаллические решётки, где атомы БМ находятся в следующих степенях окисления — Ag^{+1} ; Pt^{+2} ; Au^{+1} ; Au^{+3} [5].

Ионные формы растворяются в горячих растворах 3 М HCl, образуя

комплексные соединения $[AgCl_2]^-$; $[PtCl_4]^{2-}$; $[AuCl_2]^-$; $[AuCl_4]^-$, при соответствующей растворимости в стандартных условиях (моль/дм³) — $4 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-1}$; $7 \cdot 10^{-3}$; $6 \cdot 10^{-1}$. В качестве комплексообразователей в природных водах могут быть ионы $[OH]^-$, $[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[I]^-$, $[SH]^-$, $[S]^{2-}$, $[S_2O_3]^{2-}$, $[SO_3]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[H_3O]^+$, которые при взаимодействии с ионами БМ образуют термодинамически выгодные устойчивые соединения. Поверхностные воды Верхнего Приамурья относятся к щелочному гидрокарбонатному типу, имеют pH 7-8 и малую ионную силу I — 0,0034 моль/1кг $[H_2O]$, поэтому при термодинамических расчётах величины активностей химических компонентов могут быть заменены их молярными концентрациями — моль/дм³ [2].

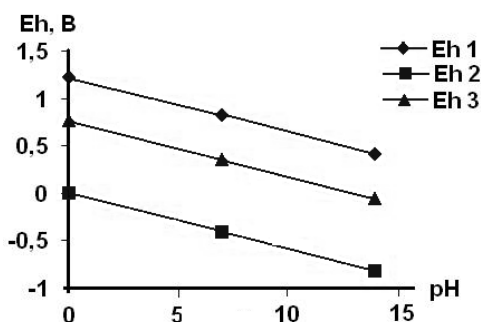
Основные ионы в поверхностных водах имеют следующие средние концентрации (мг/дм³): 140 $[HCO_3]^-$; 7 $[Ca]^{2+}$; 20 $[Cl]^-$; 12 $[SO_4]^{2-}$; 0,7 $[Br]^-$; 1,0 $[I]^-$; 10,0 $[O_2]^0$, 0,1 $[O_3]^0$ [6]. В зоне окисления сульфиды, теллуриды, селениды и арсениды БМ становятся метастабильными и разрушаются с образованием устойчивых форм комплексных соединений БМ, равновесные концентрации при $pH=7$ составляют для стабильных форм: $[AgCl_2]^-$; $[PtCl_4]^{2-}$; $[AuCl_2]^-$; $[AuCl_4]^-$, соответственно (в моль/дм³) — $2 \cdot 10^{-10}$; $5 \cdot 10^{-25}$; $3 \cdot 10^{-20}$; $1 \cdot 10^{-50}$. Поэтому по степени способности легко окисляться БМ образуют убывающий ряд серебро-платина-золото.

В водной среде поверхностные атомы минералов БМ взаимодействуют с ионами гидроксония $[H_3O]^+$, гидроксила $[OH]^-$ и ионами-комплексообразователями органической и неорганической природы. И если сила этих взаимодействий велика и пре-

восходит энергию связи атомов БМ в минерале или в его поверхностной плёнке, то они отрываются и мигрируют в водной среде, создавая ореолы рассеивания. Наиболее активно растворяются частицы нано- и микро-размерного золота с большой удельной поверхностью, насыщенной избыточной внутренней энергией.

Характеристикой окислительно-восстановительных свойств водной среды является показатель Eh , выраженный в Вольтах. Дождевая вода имеет реальный окислительно-восстановительный потенциал $Eh = +0,6-0,8$ В. На земной поверхности, в зависимости от состава контактирующих с ней подстилающих пород, вода приобретает слабокислый $pH = (5-7)$ или слабоосновной $pH = (7-9)$ характер. Атмосферный кислород, растворяясь в таких водах, повышает их окислительно-восстановительный потенциал для слабоосновной среды до значений $Eh = +1,24$ В, для слабокислой среды до $Eh = +1,23$ В. Дальнейшее насыщение кислородом слабокислых поверхностных вод повышает Eh до $+2,07$ В за счёт образования озона, делая термодинамически возможными электрохимические реакции окисления с меньшими значениями E° для окислительно-восстановительных реакций [7]. Область термодинамически устойчивого состояния воды ограничена наклонными прямыми линиями в координатах $Eh-pH$ (рисунок).

Прямую ($Eh 1$), выше которой вода разлагается в стандартных условиях с выделением кислорода (H_2O+O_2), проходящую через точки с координатами ($Eh; pH$): $(+1,23; 0)$; $(+0,82; 7)$; $(+0,40; 14)$ и прилегающую к ней область принято считать полем окислителей, а прямую ($Eh 2$), ниже которой



Поля устойчивости $Eh-pH$ водных растворов при стандартных условиях по [8, 9]: $Eh 1$ — граница равновесия H_2O+O_2 ; $Eh 2$ — граница равновесия H_2O+H_2 ; $Eh 3$ — граница равновесия окисленных и неокисленных сульфидных минералов $[Fe]^{3+}=[Fe]^{2+}$

вода разлагается с выделением водорода (H_2O+H_2), проходящую через точки с координатами $(0; 0)$; $(-0,41; 7)$; $(-0,82; 14)$ и участок, прилегающий к ней, считают полем восстановителей. Для сульфидных месторождений граница между полем окислителей и полем восстановителей определяется фазовым анализом при условии равенства концентраций минералов железа $[Fe]^{3+}=[Fe]^{2+}$, характеризующих равновесие $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ и прямая ($Eh 3$) проходит через точки с координатами: $(+0,77; 0)$; $(+0,36; 7)$; $(-0,06; 14)$. Стабильными являются соединения и ионы, для которых значения $Eh-pH$ находятся внутри области ограниченной прямыми ($Eh 1$) — ($Eh 2$), а метастабильными — соединения и ионы со значениями, выходящими за указанные границы, в этих областях $Eh-pH$ они будут водой разлагаться.

Фильтруясь через почву, поверхностные воды проникают вглубь по геологическому разрезу, окисляя на своём пути минералы рудных тел и вмещающих пород, образуя зону окисления. По мере продвижения по-

верхностных вод вглубь, Eh понижается, вследствие расхода на поддержку реакций окисления. Границу зоны окисления находят в зависимости от степени проницаемости горных пород. При окислительном растворении сульфидов, ион Fe^{2+} окисляется до иона Fe^{3+} при $E^\circ = +0,77$ В, поддерживая при этом Eh среды на уровне $+0,77$ В, обеспечивая необходимый потенциал для реакций окисления золота до $[H_2AuO_3]^-$, которое происходит при $E^\circ = +0,70$ В и серебра до Ag_2O при $E^\circ = +0,34$ В. При этом образуется устойчивая плёнка Au_2O_3 , которая и предохраняет золото от дальнейшего окисления [4].

В присутствии на разных уровнях зон окисления различных комплексообразователей, таких как галогены, халькогены, гидроксиды и специфических органических комплексообразователей — гуминовых и фульвокислот, растворимости БМ возрастают при изменении значения pH от нейтрального ($pH=7$). Это объясняется понижением соответствующих значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в присутствии комплексообразователей. Эти значения E° варьируют в интервалах для ионных форм БМ: Ag $E^\circ = (-0,71 \div +0,74)$ В; Pt $E^\circ = (+0,15 \div 0,98)$ В; Au $E^\circ = (+0,11 \div 0,99)$ В [8-10].

Рудные тела Покровского месторождения находятся под чехлом аллювиально-делювиальных отложений сазанковской свиты и четвертичных отложений различной мощности, с проявлениями сезонной и многолетней мерзлоты не образующих сплошного покрова. Аллювиально-делювиальные отложения неоднородны по структуре содержат обломки пород различных размеров, относятся к бурым лесным почвам [11] и имеют вы-

раженную вертикальную и горизонтальную зональность по концентрации БМ.

Верхний горизонт почвенного профиля A имеет pH 5-7 и представлен двумя подгоризонтами A_0 — гуминовым и A_1 — фульватным, в которых увеличение концентраций ионных форм БМ происходит за счёт образования комплексов хелатного типа с гуминовыми кислотами и фульвокислотами, имеющими большие константы устойчивости. Далее при движении вниз по почвенному профилю следует промежуточный, песчано-глинистый слой B , в котором показатели pH повышаются и в щелочной среде значения концентраций ионных форм БМ ещё более возрастают, за счёт увеличения растворимости с гидроксокомплексами $[OH]^-$: $[Ag_2(OH)_2]^0$ ($E^\circ = +0,34$ В); $[Pt(OH)_2]^0$ ($E^\circ = +0,15$ В); $[Au(OH)_2]^-$ ($E^\circ = +0,65$ В) [8, 10], образуя на своей нижней границе зоны вторичного золотого обогащения, на глинистом адсорбционном геохимическом барьере.

Концентрации ионных форм БМ в верхних горизонтах рыхлых отложений могут достигать средних значений по месторождению, при незначительной мощности своих проявлений [12]. За ними следует горизонт подстилающих почву пород C , представленный подгоризонтами C_0 — пустыми по БМ материнскими породами почвы, именуемыми отрицательным экзоконтактным ореолом рудного тела и C_1 — породами рудного тела БМ. Подгоризонт C_0 характеризуется промежуточными формами окисления серы в области положительных значений Eh — сульфитами и тиосульфатами: $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ ($E^\circ = +0,11$ В); $[Au(S_2O_3)_2]^{2-}$ ($E^\circ = +0,15$ В); $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ ($E^\circ = +0,43$ В); $[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$ ($E^\circ = +0,01$ В) [2, 4] и имеет по ионным формам БМ экстремально минимальные значения кон-

Таблица 2

Содержание благородных металлов (min-max) в почвенном профиле сверху вниз над рудными телами золото-серебряного месторождения Покровское, мг/т

Объект	Формы БМ	Ag	Pt	Au
почвенный горизонт А, мощность 0,0-0,4 м	Ионные водо- растворимые	0,35 — 0,76	0,69 — 0,91	0,17 — 0,51
почвенный горизонт А ₀ , мощность 0,0-0,1 м	валовые	67,44 — 102,5	0,80 — 4,41	5,59— 12,82
почвенный горизонт А ₁ , мощность 0,1-0,4 м	валовые	0,51 — 5,26	6,89— 12,25	8,93— 44,64
почвенный горизонт В, мощность 0,4-2,0 м	валовые	34,2 — 174,4	11,3 — 19,5	24,1— 185,8
почвенный горизонт С ₀ , мощность 2,0-10,0 м	валовые	11,68 — 17,30	0,38 — 9,18	0,63— 16,49
почвенный горизонт С ₁ , 10-100 м (рудное тело) [1]	валовые	8500	600	7500

центраций. Подгоризонт С₁ характеризуется средними концентрациями БМ по рудам Покровского месторождения (табл. 2).

При дальнейшем движении вглубь по геологическому разрезу в рудном теле в поле восстановителей, имеющем отрицательные значения Eh , концентрации ионных форм БМ начинают возрастать. При $pH < 7$ более устойчивыми являются гидросульфидные комплексы $[HS]^-$, такие как $[Ag_2S + H^+]^+$ ($E^\circ = -0,27$ В); $[AuHS]^0$ ($E^\circ = -0,14$ В); $[Au(HS)_2]^-$ ($E^\circ = -0,02$ В), а при $pH > 7$ более устойчивы сульфидные $[S]^{2-}$ и теллуридные комплексы БМ $[AuS]^-$ ($E^\circ = -0,47$ В), $[Ag_2S]^0$ ($E^\circ = -0,69$ В), $[Ag_2Te]^0$ ($E^\circ = -1,12$ В) [8, 10].

Горизонтальная зональность распределения БМ в верхних слоях почвенного покрова характеризуется градиентом концентраций над зонами рудных тел. По векторам нормали по отношению к рудному телу, концентрации золота убывают до значений 0,05 г/т, являющегося границей рудного поля Покровского месторождения. Границы вытягиваются в направлении естественного стока поверхно-

стных вод. За пределами рудного поля концентрации золота в почве убывают до значений региональных кларков 0,01 г/т [13].

Заключение

Таким образом, в области существования первичных руд происходит растворение БМ с образованием халькогенных комплексных соединений, которые самопроизвольно начинают мигрировать из рудного тела в водной среде, в направлениях противоположных градиентам концентраций БМ. При вертикальной миграции происходит смена окислительно-восстановительных условий, обусловленных влиянием атмосферного кислорода на поверхностные воды, вследствие которого Eh возрастает. Концентрации ионных форм БМ возрастают при увеличении активностей органических и минеральных лигандов. Работа сил испарения влаги при восходящей миграции БМ повышает их концентрации в поверхностных слоях почв, в результате над выходами рудных тел концентрации ионов БМ достигают средних значений, характерных для руд месторождения, и уменьшаются от центра к периферии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеенко В.Г., Степанов В.А., Эйриш А.В., Мельников А.В. Платиноносность Дальнего Востока Владивосток: Дальнаука, 2004. 176 с.
2. Радомский С.М., Радомская В.И. Параметры процесса минералообразования золота на Покровском золоторудном месторождении Приамурья // Естественные и технические науки. 2011. № 1. С. 129-132.
3. Степанов В.А. Геология золота, серебра и ртути. Ч. 2. Золото и ртуть Приамурской провинции. Владивосток: Дальнаука, 2000. 161 с.
4. Радомская В.И., Радомский С.М. Окисленная форма золота на Покровском золоторудном месторождении Приамурья // Учёные записки Казанского государственного университета. Серия естественные науки. 2011. Т. 153, кн. 1. С. 225-229.
5. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия, и генезис золоторудных месторождений. – М.: Наука, 1991. 302 с.
6. Радомский С.М., Радомская В.И., Матюгина Е.Б., Гусев М.Н. Основные физико-химические параметры состояния поверхностных вод Верхнего Амура // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, №1. С. 68-77.
7. Радомская В.И., Радомский С.М., Кулик Е.Н. Свойства поверхности минералов золота на Пионерном золоторудном месторождении Верхнего Приамурья // Естественные и технические науки. 2011. № 2. С. 245-248.
8. Лурье Ю.Ю. / Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
9. Паддефет. Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
10. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. / Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
11. Голов Г.В. Почвы и экология агрофитоценозов Зейско-Буреинской равнины. Владивосток: Дальнаука, 2001. 162 с.
12. Радомский С.М., Радомская В.И. Геохимические аспекты поиска месторождений благородных металлов по их концентрациям на физико-химических барьерах ореолов потоков рассеивания рудных тел // Руды и металлы. 2011. № 3-4. Москва. ЦНИГРИ, С. 140.
13. Радомский С.М., Радомская В.И., Моисеенко Н.В., Моисеенко В.Г. Благородные металлы в ландшафтах Амура-Зейской равнины Приамурья // ДАН. 2008. Т. 422, №5. С. 665-667. **ЦАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Радомский Сергей Михайлович — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, rsm@ascnet.ru,

Радомская Валентина Ивановна — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, radomskaia@ascnet.ru,

Институт геологии и природопользования ДВО РАН.



ГОРНАЯ КНИГА



Проектирование и организация взрывных работ

Б.Н. Кутузов, В.А. Белин

2012 год

416 с.

ISBN: 978-5-98672-283-2

UDK: 622.233:622.235

Приведены основные положения проектирования взрывных работ в горнодобывающей промышленности, гидротехническом, промышленном и гражданском строительстве, в сельском и лесном хозяйстве, на болотах и реках, при ремонтах доменных и мартеновских печей, разрушении металлических конструкций. Изложены данные по расчету опасной зоны, параметров расположения зарядов, а также подготовке проектной документации. В издании учтены изменения в области проектной документации, а также в расчетных формулах.