

УДК 550.424

**ОКИСЛЕННАЯ ФОРМА ЗОЛОТА НА ПОКРОВСКОМ  
ЗОЛОТОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ПРИАМУРЬЯ***В.И. Радомская, С.М. Радомский***Аннотация**

Установлены неравномерность, миграция и формы распределения золота на Покровском золоторудном месторождении Приамурья. Показаны особенности геохимического поведения золота, включая данные по окисленным и восстановленным формам и их отношениям.

**Ключевые слова:** геохимия, золото, миграция, распределение, окисленные формы, восстановленные формы, Приамурье.

**Введение**

Покровское золоторудное месторождение открыто в 1974 г., месторождение среднее по масштабам, запасы утверждены Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых Федерального агентства по недропользованию России. Оно локализовано в меловых гранитоидах Сергеевского массива в зоне его контакта с более молодой вулканогенной структурой. Вулкано-интрузивная структура является частью Умлекано-Огоджинского вулканического пояса, расположенного на территории Приамурья. Оруденение связано с развитием Покровского палеовулкана. Экструзивный купол вулкана и его силообразные апофизы имеют мощность от 10 до 65 м и сложены липаритами, андезито-дацитами и лавовыми продуктами вулканизма. Описаны 5 стадий минералообразования. Средняя концентрация золота в рудах Покровского месторождения 5.5 г/т. Обычные размеры выделений золота 1–100 мкм, форма их губчатая, чешуйчатая, пластинчатая. Цвет золота бледно-желтый, в зоне окисления более густой желтый, проба 625–725 [1].

Цель исследования – определить распределение природных золотин Покровского месторождения по фракциям крупности и установить долю окисленных форм золота в них.

Для проведения анализа на окисленные и металлические формы золота в его минералах необходимым требованием является полное разрушение вмещающей их силикатной матрицы. Это достигается обработкой горной породы фтористоводородной кислотой с последующей отгонкой главного компонента кремниевой матрицы в виде  $\text{SiF}_4$ , при этом освобождаются золотины и не происходит изменение соотношений между их окисленными и восстановленными формами. Навеску горной породы в количестве 10 г помещают в стеклоуглеродный тигель, заливают 100 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты концентрации 55% и оставляют на сутки при комнатной температуре. Далее нагревают под крышками

до кипения и выдерживают в течение 1 ч, после чего крышки снимают, ополаскивают деминерализованной водой крышки и стенки тигля и проводят отгонку  $\text{SiF}_4$  до сухих солей. Затем тигель охлаждают, омывают стенки деминерализованной водой и снова проводят отгонку до получения сухих солей. Из полученных таким способом сухих солей определяли концентрации окисленных форм золота; суммарные концентрации окисленных и металлических форм (нано- и микрочастиц золота).

Окисленные формы золота хорошо растворяются в минеральных кислотах, не являющихся окислителями, тогда как металлические формы в них практически нерастворимы. На этом свойстве было основано извлечение окисленных форм золота кислотной вытяжкой [2, 3]. Сухие соли заливали раствором 2–3 М  $\text{HCl}$  и нагревали под крышками до кипения. Горячий раствор фильтровали через двойной фильтр «синяя лента», дважды промывали осадок горячим раствором 3 М  $\text{HCl}$ . Кислотная вытяжка состоит из наночастиц золота и ионов окисленных форм золота. Концентрации окисленных форм БМ определялись из кислотных вытяжек путем экстракции смесью 0.05 М сульфидов нефти и ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты (Д2ЭГДТОРК) в толуоле.

Суммарные концентрации окисленных форм и металлических форм золота определялись по методике [4] после разрушения силикатной матрицы. Анализ выполнен по III категории точности, максимальная погрешность определения золота равна  $\pm 30\%$ .

Для изучения характера распределения золота по размерам из пробы руды Покровского месторождения, предварительно истертой до частиц размером 100 мкм, отбирались навески по 10 г порошка твердой породы (Т), помещались в стеклянные емкости, заливались дистиллированной водой (Ж) на 2/3 полного объема в соотношении  $T : Ж = 1 : 10$ , герметично закрывались резиновыми пробками и в течение 1 ч подвергались интенсивному перемешиванию с круговой частотой вращения  $1 \text{ с}^{-1}$ . Полученная взвесь отфильтровывалась через стеклянные фильтры, затем на воронке Бюхнера через фильтры «белая лента» (диаметр пор 3 мкм), далее через фильтры «синяя лента» (диаметр пор 1 мкм). Фильтрат после фильтра «синяя лента» последовательно пропустили на приборе вакуумного фильтрования ПВФ-47Б через микрофильтрационные мембраны с размерами пор 0.45, 0.2, 0.1, 0.05 мкм.

В табл. 1 приведены средние данные по соотношению окисленных и восстановленных форм золота в первичной руде Покровского месторождения по классам крупности выделений золота с учетом статистических весов фракций.

По размерам золотин, находящихся в рудных зонах, сложилось следующее распределение: на долю крупного золота ( $> 80$  мкм) приходится 3% частиц, основная часть относится к классу мелкого золота ( $< 80$  мкм), на ее долю приходится 95%, и к классу ультрамикродисперсного ( $< 1$  мкм) относится 2% частиц. Степень дисперсности закономерно возрастает с уменьшением размеров золотин. С уменьшением размеров происходит увеличение удельной площади поверхности минералов природного золота и пропорционально возрастает соотношение окисленных и восстановленных форм от 0.0016% у крупных золотин до 0.144% у ультрамикродисперсных частиц. Суммарная доля отношений окисленных форм золота к восстановленным для руд Покровского месторождения составляет 0.9%.

Табл. 1

Соотношение окисленных и восстановленных форм золота (%) в интервалах классификации размеров частиц золота (мкм) с учетом их статистических весов (%)

Интервал фракции, мкм	Статистический вес фракции, %	Доля соотношения окисленных и восстановленных форм золота, %
80–1000	3.0	0.0016
40–80	1.7	0.00065
20–40	3.1	0.00235
10–20	4.9	0.00735
5–10	21.3	0.064
3–5	38.5	0.1925
1–3	25.5	0.306
0.45–1.0	1.0	0.015
0.2–0.45	0.64	0.096
0.1–0.2	0.14	0.028
0.05–0.1	0.10	0.036
0.0–0.05	0.12	0.144
$\Sigma$	100.0	0.89345

Табл. 2

Соотношение окисленных и восстановленных форм золота в рудах Покровского месторождения, %

Проба	Валовое содержание, г/т	Соотношение окисленных и восстановленных форм золота в водных ( $A_1$ ) и кислотных вытяжках ( $A_2$ ) и прокаленных рудах ( $A_3$ ), %		
		$A_1$	$A_2$	$A_3$
Руда 1	1.55	0.001	1.0	69
Руда 2	1.22	0.0037	0.32	100
Руда 3	2.45	0.0002	1.5	55
Руда 4	1.65	0.003	0.98	98
Руда 5	3.41	0.005	0.28	74

С целью изучения форм нахождения золота были исследованы водные и солянокислые вытяжки руд Покровского месторождения различной степени окисления (табл. 2). Пробы руды были предварительно высушены до постоянного веса при 100 °С.

Водная вытяжка ( $A_1$ ) была получена в результате активирования пробы в дистиллированной воде в течение 0.5 ч на лабораторной мешалке и последующего отделения твердой части на фильтре «синяя лента» с размерами пор 1 мкм. Доля окисленных форм золота в водорастворимой фракции составляет < 0.01% от валового его содержания, и находится в интервале 0.0002–0.005%. Это доля ионного золота участвующего в процессе миграции.

Кислоторастворимая вытяжка ( $A_2$ ) получена при кипячении проб в растворе 2М HCl течение 0.5 ч. Соотношение окисленных и восстановленных форм золота варьирует от 0.28% до 1.5%. Эти показатели находятся около среднего значения для руд Покровского месторождения (табл. 1), превышая его в отдельных измерениях в зависимости от степени окисленности руды. Кислоторастворимая вытяжка содержит миграционную форму и поверхностно-окисленную

форму золота, элюирующуюся с поверхности горячим раствором соляной кислоты. Рассчитанная из данных табл. 1, 2 средняя массовая доля кислорода в золоте Покровского месторождения составляет 0.1%.

Предварительный отжиг проб Покровского месторождения при 600 °С в течение всего 0.3 ч с последующей обработкой 2М HCl при нагревании показал, что кислоторастворимая вытяжка (А<sub>3</sub>) содержала уже значительно возросшие доли окисленных форм золота, стремившиеся к 100% (табл. 2).

При стандартных условиях окисленная доля поверхности золота составляет не более 7%. Реагируют самые активные участки поверхности, образуя перекисные мостиковые структуры  $[O_2]^{2-}$  за 1 с. Кислородная пленка, состоящая из оксида золота Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пассивирует поверхность, предохраняя ее от дальнейшего окисления. Термодинамические параметры Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: стандартная энтальпия образования  $\Delta H = -12.9$  кДж/моль, стандартная энергия Гиббса  $\Delta G = 78.6$  кДж/моль, стандартная энтропия  $S = 125.52$  Дж/(моль·К) [5]. Температура 100 °С не оказывает заметного влияния на соотношение окисленных и восстановленных форм при сравнительном анализе табл. 1 и 2.

При измельчении минерального сырья происходит разогрев истираемого материала и осуществляется локальный перегрев отдельных частиц до 250 °С. Окисление золота возможно при воздействии на него смеси кислорода и озона при нагревании [6]. По расчетам [6], реакция образования озона из кислорода при нагревании становится термодинамически возможной при температуре свыше 230 °С. Согласно окислительным потенциалам ионизации  $Au^{3+}/Au = 1.5$  В,  $Au^{3+}/Au^+ = 1.29$  В,  $Au^+/Au = 1.7$  В (данные [6]) легче образуется окисленная трехвалентная форма Au<sup>3+</sup> в виде соединения Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> коричневого цвета, тогда как многочисленные гидроксоаураты золота(III) имеют желто-красно-коричневые оттенки, которые практически не искажают цвет металлического золота. Под действием восстановителей золото(III) диспропорционирует на одновалентную Au<sup>+</sup> и металлическую Au<sup>0</sup> формы золота. Согласно термодинамическим расчетам [7], разрешенная температура начала реакции массового окисления золота составляет 458 °С. Золото относится к мягким металлам, его твердость по шкале Мооса равна 2.5, и оно очень пластично. При истирании мелкого золота его удельная поверхность увеличивается, и соответственно возрастает доля атомов, способных окисляться. При кратковременном нагревании до 600 °С доля окисленных форм золота принимает значения 55–100% (табл. 2). Остальная часть золота должна приходиться на частицы крупного размера (> 80 мкм). Образование окисленной формы Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у таких частиц происходит только в поверхностном слое.

Окисленная форма золота химически активной металлической формы, легко вступает в химические взаимодействия, легче поддается технологическому переделу и требует меньших затрат энергии при его осуществлении.

Таким образом, массовая доля окисленной формы золота в рудах Покровского месторождения в виде Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 0.9%. Массовая доля примеси кислорода в золоте Покровского месторождения равна 0.1%. При отжиге руды более половины всех атомов золота окисляется, что облегчает дальнейшую технологическую переработку.

### Summary

*V.I. Radomskaya, S.M. Radomskii.* Oxidized Forms of Gold in the Pokrovskoe Gold-Ore Deposit of the Amur Region.

Irregularity, migration, and distribution of gold in the Pokrovskoe gold-ore deposit of the Amur Region are determined. Peculiarities of geochemical behavior of gold, including its oxidized and metallic forms and their rotations, are shown.

**Key words:** geochemistry, gold, migration, distribution, oxidized forms, reduced forms, the Amur Region.

### Литература

1. *Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В.* Золоторудные месторождения Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 352 с.
2. *Радомский С.М., Радомская В.И., Моисеенко Н.В., Моисеенко В.Г.* Благородные металлы в ландшафтах Амуро-Зейской равнины Приамурья // Докл. РАН. – 2008. – Т. 422, № 5. – С. 665–667.
3. *Радомский С.М., Радомская В.И., Моисеенко Н.В., Моисеенко В.Г.* Наночастицы благородных металлов в торфе Верхнего и Среднего Приамурья // Докл. РАН. – 2009. – Т. 426, № 2. – С. 232–234.
4. *Цимбалист В.Г.* Метод определения золота и серебра при геохимических исследованиях: метод. указ. – Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО РАН, 1984. – 53 с.
5. Курс физической химии: в 2 т. / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 624 с.
6. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия: в 2 т. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 872 с.
7. *Карпетьянц М.Х.* Введение в теорию химических процессов. – М.: Высш. шк., 1975. – 320 с.

Поступила в редакцию  
06.08.10

---

**Радомская Валентина Ивановна** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наногеохимии Института геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск.

E-mail: [radomskaya@ascnet.ru](mailto:radomskaya@ascnet.ru)

**Радомский Сергей Михайлович** – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наногеохимии Института геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск.

E-mail: [rsm@ascnet.ru](mailto:rsm@ascnet.ru)