

© С.М. РАДОМСКИЙ, В.И. РАДОМСКАЯ

rsm@ascnet.ru, radomskaya@ascnet.ru

УДК 550.424

СООТНОШЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ И ВОССТАНОВЛЕННЫХ ФОРМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИАМУРЬЕ

АННОТАЦИЯ. Благородные металлы (БМ) распространены в природе крайне неравномерно. Окисление минералов БМ осуществляется по поверхности и описывается вторым законом термодинамики и уравнением Нернста. Важной задачей является определение индивидуальных форм нахождения БМ окисленной формы — ($C_{ок.}$) характеризующей миграцию и рассеивание в природной среде и восстановленной формы — ($C_{вос.}$), характеризующей минеральное накопление. Для определения ($C_{ок.}$) на практике предложено отделять фильтрованием окисленные формы от восстановленных форм БМ при нагревании навески пробы в растворе 3М HCl до температуры кипения. В фильтрате остаются ($C_{ок.}$), а в осадке ($C_{вос.}$) формы БМ. Концентрации восстановленных форм ($C_{вос.}$) БМ также можно определить и по уравнению $C_{вос.} = C_{валовое} - C_{ок.}$, где $C_{валовое}$ — общая концентрация БМ в пробе. Связь ($C_{ок.}/C_{вос.}$) индивидуального БМ с геометрическими размерами дается уравнением (1), где n — количество минералов, изменяющееся от $i = 1, 2, \dots, n$, i — порядковый номер минерала, r_i — радиус i минерала, \bar{r} — средний радиус минералов в мкм; $\bar{r} = \sum r_i / n$; $S_{ш}$ — площадь шара; $V_{ш}$ — объем

шара: $N_{БМ} = \frac{C_{ок.}}{C_{вос.}} \cong \left(\frac{S_{ш}}{V_{ш}} \right) = \frac{3}{\bar{r}} = 3n \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i}$. Для поверхностных вод, почв, растений были

определены $C_{ок.}/C_{вос.}$, отвечающие преимущественно за протекающий процесс минералообразования (БМ) над их рассеиванием в природных ландшафтах. Показано, что количество окисленных форм БМ зависит от химической природы индивидуального БМ, его валовой концентрации, среднего радиуса его минералов и физико-химических свойств открытой стационарной системы (температуры, давления, pH, Eh).

SUMMARY. Noble metals (NM) are extended in nature extremely unevenly. The oxidation of minerals NM is accomplished over the surface and is described by the second law of thermodynamics and by the equation of Nernst. Important task is the determination of the individual forms of the presence NM of the oxidized form — $C_{ox.}$ characterizing migration and scattering in the natural medium and of the reduced form — $C_{red.}$, that characterizes mineral accumulation. For the determination $C_{ox.}$ in practice, it is proposed to separate by filtration the oxidized forms from the reduced forms NM with heating of the hinge quantity of test in the solution of 3M HCl to the boiling point. In the filtrate remain $C_{ox.}$, while in the sediment $C_{red.}$ the forms NM. The concentrations of the reduced forms $C_{red.}$ of NM also can be determined according to the equation $C_{red.} = C_{gross} - C_{ox.}$, where C_{gross} — general concentration NM in the test. Connection ($C_{ox.}/C_{red.}$) individual NM with the geometric dimensions by us is given by equation (1), where n — quantity of minerals, which is changed from $i = 1, 2, \dots, n$, i — ordinal number of mineral, r_i — radius i of mineral, \bar{r} — the middle

radius of minerals in μm ; $\bar{r} = \sum r_i / n$; S_{sp} — area of sphere; V_{sp} — volume of the sphere:

$$N_{NM} = \frac{C_{ox.}}{C_{red.}} \cong \left(\frac{S_{sp}}{V_{sp}} \right) = \frac{3}{\bar{r}} = 3n \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i}. \text{ For the surface water, the soils, the plants were}$$

determined $C_{ox.}/C_{red.}$, the corresponding for the predominantly elapsing process mineral formations NM above their scattering in the natural landscapes. It is shown that a quantity of oxidized forms NM depends on chemical nature individual NM, its gross concentration, middle radius of its minerals and physical chemistry properties of the open fixed system (temperature, pressure, pH, Eh).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Геохимия, термодинамика, благородные металлы.
KEY WORDS. Geochemistry, thermodynamic, noble metals.

Основное промышленное значение имеют месторождения золота гидротермального типа, которые образовались вследствие кристаллизации металла из горячих водных растворов, сформировавшихся в результате застывания магмы [1]. Рудная минерализация благородных металлов (БМ) Приамурья в рамках Амурской области в основном представлена месторождениями золота коренного и россыпного типов. Рудные проявления БМ включаются в биогеохимический круговорот вещества. Наибольшую степень вовлечения в процесс круговорота имеют минеральные ассоциации БМ россыпного типа, взаимодействующие с окружающей средой по границе раздела фаз. БМ обладают низкой реакционной способностью в реакциях окисления и замыкают электрохимический ряд активности металлов со значениями стандартных электродных окислительных потенциалов $E^\circ = + (0,45-1,85)$ В для водных растворов при стандартных термодинамических условиях (давлении 10^5 Па и температуре 25°C). Значение ΔG° — изобарно-изотермического потенциала — определяет направление протекания реакции $\Delta G^\circ = - E^\circ zF$, где z — количество электронов, участвующих в реакции, F — число Фарадея 96500 Кл/моль. Поскольку все значения величин в правой части уравнения реакций окисления БМ положительны, то для них ΔG° принимает отрицательные значения, что характеризует термодинамически возможное и самопроизвольное протекание реакций окисления. Для случаев, отличных от термодинамически стандартных, потенциал реакции окисления принято записывать следующим образом $E = E^\circ + (0,059/z) \lg(C_{ок.}/C_{вос.})$, где $(C_{ок.}/C_{вос.})$ — отношения концентраций окисленной формы ($C_{ок.}$) к восстановленной форме ($C_{вос.}$), z — количество электронов, участвующих в реакции [2]. Однако константы равновесия таких реакций малы и характеризуются небольшими значениями скоростей процесса окисления.

Целью данной работы являлось определение равновесного соотношения концентраций окисленных и восстановленных форм БМ, необходимого для термодинамического расчета параметров процессов растворения и минералообразования БМ.

Валовое содержание БМ определялось авторами в лаборатории химического анализа Института геологии и природопользования ДВО РАН из навески 10 г, после ступенчатого озоления до 600°C , со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{час}$. Массовые доли определялись: Au, Ag, Rh, Pd, Pt атомно-абсорбционным методом, Os кинетическим методом, Ir кинетическим методом, Ru каталитическим методом. Определение окисленных форм ($C_{ок.}$) БМ осуществляли по методике, основан-

ной на растворении минерального сырья в кислотах, не являющихся окислителями (соляной), основываясь на нерастворимости восстановленных форм БМ в них и дальнейшем стандартном анализе кислотной вытяжки экстракционными методами атомно-абсорбционного анализа. Анализ выполнен по III категории точности, максимальная погрешность определения БМ $\pm 30\%$ [3].

Концентрации восстановленных форм ($C_{вос.}$) БМ были рассчитаны по уравнению $C_{вос.} = C_{валовое} - C_{ок.}$.

При протекании необратимых процессов рассеивание энтропии — S является минимальным и скорость ее производства во времени принимает для данных условий минимальное положительное значение в соответствии с теоремой И. Пригожина $\Delta S/\Delta\tau \rightarrow 0$, где ΔS — изменение энтропии системы за $\Delta\tau$ — промежуток времени [4]. Для термодинамической системы соотношение окисленной и восстановленной форм БМ имеет вид $1 = T\Delta S/\Delta H$, где T — абсолютная температура в градусах °К, ΔH — изменение энтальпии системы. Тогда физический смысл искомого выражения определяется отношением сумм атомов БМ, обладающих избыточной энергией (характерной для окисленных форм) и недостаточной энергией активации (присущей для восстановленных форм) процесса растворения минерала. Атомы, находящиеся внутри объема минерала, имеют значения $H = 0$ кДж·моль⁻¹ и $S = 8-29$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, а для атомов, находящихся на поверхности кристалла, соответствующие значения составляют $H = 13-394$ кДж·моль⁻¹ и $S = 29-47$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [2].

При уменьшении размеров минерала БМ до наноразмерного уровня его форма стремится к шарообразной, поэтому отношение количества атомов, находящихся на поверхности, к количеству атомов, заключенных в объеме, будет пропорционально отношению площади поверхности к объему. Эта величина имеет физический смысл, характеризующий степень дисперсности и размерность [м⁻¹] в системе СИ. Принимая во внимание значения этих величин: $S_{ш} = 4\pi r^2$, $V_{ш} = 4\pi r^3/3$, где $S_{ш}$ — площадь шара, $V_{ш}$ — объем шара, π — отношение длины окружности к диаметру, r — радиус шара, имеем их соотношение: $S_{ш}/V_{ш} = 3/r$.

Для стационарной открытой системы значение отношений концентраций окисленной формы к восстановленной индивидуального БМ, обозначенного через $N_{БМ}$, равно утроенному обратному среднему арифметическому радиусу минералов, где n — количество минералов, изменяющееся от $i = 1, 2, \dots, n$, i — порядковый номер минерала, r_i — радиус i минерала, \bar{r} — средний радиус минералов в мкм, где $\bar{r} = \sum r_i/n$. Тогда искомые отношения можно представить в виде уравнения:

$$N_{БМ} = \frac{C_{ок.}}{C_{вос.}} \cong \left(\frac{S_{ш}}{V_{ш}} \right) = \frac{3}{\bar{r}} = 3n \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \quad (1)$$

Атомы БМ, находящиеся на поверхности, обладают избытком потенциальной энергии и повышенной реакционной способностью по сравнению с атомами, расположенными внутри объема кристаллической решетки, а окисленные формы индивидуальных элементов БМ, находящиеся в стационарной открытой системе вне минералов, обладают еще более повышенными запасами энергии по сравнению с атомами, находящимися на поверхности кристалла.

Поэтому по принципу энергетической выгодности Томсена-Бертло процесс восстановления атомов БМ на поверхности минерала БМ будет проходить с выделением энергии ($\Delta H < 0$) и осуществляться самопроизвольно. Процесс восстановления БМ находится в равновесии с процессом их окисления, также происходящем на поверхности, но требующим больших затрат энергии для своего осуществления.

Влияние промышленной составляющей на природную систему Приамурья проявляется в извлечении золота в количестве 13-18 т в год и рассеивании наноминералов БМ в природной среде, что приводит, по принципу консервативности Ле-Шателье-Брауна, к смещению природного равновесия между окисленными и восстановленными формами в сторону образования восстановленных форм. Этому также способствует восстановительный характер геохимической обстановки в поверхностных водах региона в соответствии с отрицательным значением окислительно-восстановительного потенциала в них $Eh = - 0,250$ В [5].

Анализ термодинамических констант БМ показал преимущественную энергетическую выгодность самородного минерального состояния в природных геохимических системах по сравнению со всеми прочими, по которому они располагаются в ряд $Pt > Rh > Ru > Os > Ir > Pd > Au > Ag$. Наиболее распространенными и относительно стабильными в природе являются ионы, обладающие валентностью, приведенной в скобках Ru (IV, V), Rh (III), Pd (II), Ag (I), Os (IV, VI), Ir (III), Pt (II), Au (I, III), устойчивость которых определяется потенциалом ионизации [6].

В пределах Верхнеамурской провинции установлены проявления платиновой минерализации в месторождениях рудного золота и золотоносных россыпях. Были выявлены различные минералы платиноидов размерами от 1 до 3000 мкм [7]. Самородное золото экзогенных образований отличается своими большими размерами от золота эндогенных рудопроявлений. Так, для Покровского рудного месторождения с проявлениями двух типов минерализации — выделений коренного и россыпного золота, установлены средние размеры золотинок — 6,7 мкм и 115 мкм соответственно [8]. Применяв к ним формулу (1) расчета, получаем значения $(N_{Au})_k = 0,9$ для коренного типа и $(N_{Au})_p = 0,05$ для россыпного типа. По-видимому, эта оценка сложилась из установившегося равновесия между окисленными и восстановленными формами БМ и размерами минералов по уравнению (1) для природной системы Приамурья. Мы предположили, что это равновесное соотношение должно выполняться и для неметаллорудных объектов, в которых осуществляется биогеохимический круговорот веществ, в виде рассеянных мелкодисперсных форм БМ. Были рассчитаны отношения окисленных и восстановленных форм БМ для поверхностных вод, почв и растительности Приамурья (табл. 1).

Впервые обратил внимание на существование качественной связи между самородным золотом и его концентрациями в произрастающих над ним растениях А.Л. Ковалевский, изучая кристаллы Pt и Pd в магматическом и биологическом материале Забайкалья. Он не установил значимых отличий между минералами, имеющими различные генетические корни происхождения [9]. Это подтверждает приоритетные принципы термодинамического трактования процессов минералообразования, которые зависят от физико-химических пара-

метров среды, являющейся вмещающей для образующихся минералов группы БМ. Максимальные концентрации Pt и Pd в золе растений имеют величины одного порядка с их содержанием в платиноносных горных породах и рудах, достигая $1\text{-}30\cdot 10^{-4}\%$ для Pt и $1\text{-}15\cdot 10^{-4}\%$ для Pd. Размеры минералов БМ микробиолитов Au, Pt и других металлов платиновой группы составили: 2-20 мкм в старых частях растений и корнях; в ветвях и других надземных частях они более мелкие $<0,2\text{-}2$ мкм; в листьях не обнаружены [9], [10]. Для микробиолитов платиновой группы с размерами 2-20 мкм отношение окисленных и восстановленных форм БМ $N_{\text{БМ}} = 0,27$, а для мелких кристаллов $N_{\text{БМ}} = 2,73$. В соответствии с данными табл. 1, где представлены экспериментально полученные значения $N_{\text{БМ}}$ для растительности, которые варьируют от 0,01 до 1,26. Близкие значения N_{Au} указывает на одинаковую размерность микробиолитов золота, платины и палладия [9], [10].

Таблица 1

Соотношение концентраций $N = C_{\text{ок.}}/C_{\text{вос.}}$ окисленных форм к восстановленным формам благородных металлов в природных объектах Приамурья

Проба	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au	Среднее
Вода, $n = 32$	0.011	0.001	0.045	0.025	0.25	0.005	0.01	0.357	0.088
Почва, $n = 78$	0.10	0.20	0.05	0.28	0.37	0.02	0.10	0.03	0.18
Растения, $n = 125$	0.01	0.28	1.26	0.56	0.54	0.01	0.06	0.35	0.38

Примечание: n — число опытов.

Усредненные значения $N_{\text{БМ}} = C_{\text{ок.}}/C_{\text{вос.}}$ для поверхностных вод имеют значения выше расчетного, несмотря на восстановительный характер геохимической обстановки в поверхностных водах бассейна реки Амур потому, что миграция БМ осуществляется в основном со взвешенным веществом в виде диспергированных мельчайших интерметаллических наноразмерных частиц. Самородное золото визуально отмечается в донных отложениях р. Амур во фракциях 0,063-0,1 мм и 0,1-0,25 мм. На долю растворенной составляющей золота приходится $\sim 4,5\%$ от его валового количества [5].

Усредненные значения $N_{\text{БМ}}$ для почв имеют значения, превышающие расчетные и обусловлены стабилизацией окисленных форм БМ фульватными комплексами почв в соответствии с данными [11]. Для системы вода-почва-растения отмечается увеличение значения $N_{\text{БМ}}$ по мере увеличения статуса звена цепи, обусловленного стабилизацией окисленных форм БМ комплексами с органическими лигандами хелатного типа, имеющими максимальную устойчивость. В биогеохимических объектах фиксируются повышенные значения окисленных форм БМ, статистически значимо превосходящие расчетные соотношения $N_{\text{БМ}}$ для минеральных форм проявления благороднометалльной минерализации Приамурья. С уменьшением размера минералов возрастает доля окисленных форм БМ.

Физико-химические параметры вмещающей природной среды благоприятны для процессов восстановления, минералообразования и скорости реакции восстановления превышают скорости реакции окисления для поверхностных вод, почв и растений $C_{ок.}/C_{вос.} < 1$.

Таким образом, количество окисленных форм БМ зависит от химической природы индивидуального БМ, его валовой концентрации $C_{ок.} = (C_{валовое} - C_{вос.})$, среднего радиуса его минералов (\bar{r}) и физико-химических свойств открытой стационарной системы и может быть представлено формулой: $N_{БМ} = C_{ок.}/C_{вос.} \cong 3/\bar{r} = 3n \sum 1/r_i$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых М.: Недра, 1982. 669 с.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия М.: Мир, 1968. 368 с.
3. Радомский С.М., Радомская В.И., Моисеенко Н.В., Моисеенко В.Г. Наночастицы благородных металлов в торфе Верхнего и Среднего Приамурья // ДАН. 2009. Т. 426. № 2. С. 232-234.
4. Prigogine, I., Wiame, J.M. Biologie et thermodynamique des phenomenes irreversibles // Experientia. 1946. V. 2. P. 451-453.
5. 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.
6. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах М.: Наука, 1983. 287 с.
7. Моисеенко В.Г., Степанов В.А., Эйриш А.В., Мельников А.В. Платиноносность Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2004. 176 с.
8. Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В. Золоторудные месторождения Востока России. Владивосток: Дальнаука, 1996. 352 с.
9. Ковалевский А.Л., Ковалевская О.М., Татьянкина Э.М., Биогеохимия платины в системе «растение-почва-горная порода» // Прикладная геохимия. 2002. Вып. 3. С. 538-550.
10. Ковалевский А.Л. Литобиогеохимические поиски платиноидов // Отечественная геология. 1993. № 8. С. 27-35.
11. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814-823.