

УДК 550.424

ЕСТЕСТВЕННЫЙ МИГРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МОНГОЛО-ОХОТСКОГО ЗОЛОТОНОСНОГО ПОЯСА

Радомский Сергей Михайлович,

rsm@ascnet.ru

Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, 675000, г. Благовещенск, пер. Рёлочный, 1.

В связи с возрастающим потоком рассеивания благородных металлов по водотокам с высокой скоростью речного транзита представляется актуальным разграничить техногенную и естественную миграции и определить их потенциал.

Основная цель исследования: выполнить оценку миграционного потенциала благородных металлов (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au) Монголо-Охотского золотоносного пояса Верхнего и Среднего Приамурья по отношению окисленных и восстановленных форм компонентов биогеохимической провинции. С этой целью разработаны и опробованы методы определения окисленных $C_{\text{БМ}^{n+}}$ форм, восстановленных $C_{\text{БМ}}$ форм, их отношений $C_{\text{БМ}^{n+}}/C_{\text{БМ}}$ и оценки естественного миграционного потенциала

$$E_{\text{мигр.}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{БМ}^{n+}}^a}{C_{\text{БМ}}^q}.$$

Методы, используемые в исследовании: атомная абсорбция, вольтамперометрия, фотоколориметрия, каталитрия и химического методы анализа, с использованием методик пробирного и экстракционного концентрирования при определении массовых долей благородных металлов в рядовых геохимических пробах с погрешностью по правильности, точности и воспроизводимости результата $\leq 30\%$.

Результаты. Показано, что миграция благородных металлов по речным системам с высокой скоростью транзита испытывает сильное техногенное воздействие, искажающее оценки потока миграции до 5 раз. Поэтому предложена оценка потенциала миграции по сложившемуся термодинамическому равновесию и соотношениям форм благородных металлов в биогеохимической провинции, которая также пригодна для речных систем с малой скоростью транзита. Абсолютные концентрации благородных металлов в биосфере задаются значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E_{\text{Ox/Red}}^0$ химических соединений благородных металлов и имеют практические абсолютные интервальные значения (10 ppm – 0,001 ppb). Эти концентрации также являются равновесными, заданными термодинамическими параметрами состояния природной среды. Поэтому количество окисленных форм благородных металлов не зависит от величины их валовой концентрации в ландшафте, а определяется химической природой индивидуального благородного металла, радиуса его минерала и физико-химическими свойствами биогеохимической провинции. Для геохимической цепи почва–вода–растения–рыбы/животные отмечается увеличение значения миграционного потенциала в звене цепи. При этом: а) речной транзит не может однозначно описывать естественную миграцию благородных металлов, б) отношение окисленных и восстановленных форм благородных металлов является простым и надёжным критерием сложившегося термодинамического равновесия Приамурья, в) потенциал миграции имеет отрицательное значение для всех благородных металлов Приамурской биогеохимической провинции и сдвигает термодинамическое равновесие в область восстановительных значений.

Ключевые слова:

Биогеохимия, термодинамика, благородные металлы, Верхнее и Среднее Приамурье, миграция, потенциал миграции.

Введение

Монголо-Охотский рудный пояс окаймляет юга докембрийскую Сибирскую платформу и Салаиро-Саянскую эпикаледонскую область, протягиваясь в субширотном направлении от юго-восточных отрогов Алтая по течению р. Амур до берегов Охотского моря на расстояние более 4000 км. В нём выделяется восточная область протяжённостью 1000 км при ширине свыше 700 км, называемая Монголо-Охотским золотоносным поясом, включающим 4 золотоносные провинции (Алданскую, Становую, Джагдинскую и Буреинскую), которые начинаются от истоков р. Амур и далее переходят за пределами Амурской области в Тихоокеанский золотоносный пояс, образуя планетарное пересечение крупнейших золотоносных поясов. Основная часть Монголо-Охотского золотоносного пояса располагается на территории Амурской области, где месторождения золота, золотоносные и платиноносные площади обособлены в 46 золотоносных и 7 потенциально платинонос-

ных рудно-россыпных узлах, занимающих 45 % территории региона [1]. Платиновая минерализация преимущественно представлена двумя ассоциациями: сперрилитовой и рутениридосминовой, представленной минералами – сперрилитом, самородной платиной, изоферроплатиной, иридосминами, осмиридами, рутениридосминами, а также лауридом, эрлихманитом, реже другими сульфидами и сульфоарсенидами. В пределах Монголо-Охотского рудного пояса при проявлении платиновой минерализации в месторождениях рудного золота и золотоносных россыпях выявлены минералы платиноидов размером от 1 до 3000 мкм. Металлы группы платины в Амурской области не добываются, поскольку их минерализация представлена сопутствующими формациями золоторудных проявлений в концентрациях ниже рудных значений [2].

В последнее время техногенная миграция золота и серебра по речным системам с высокой скоростью транзита заметно увеличилась, что связано с

возросшей интенсивностью работы золотодобывающих предприятий, приводящей к увеличению потоков рассеивания мелкодисперсных частиц [3]. Это вносит искажения в оценки процесса естественной геохимической миграции химических элементов с территории. В связи с этим представляется актуальным изучить непосредственную геохимическую миграцию группы благородных металлов, без учёта техногенной составляющей по биогеохимическим компонентам ландшафта естественных природных провинций и поверхностным водотокам затишных мест с низкой скоростью речного транзита.

Целью работы явилось определение естественных миграционных потенциалов группы благородных металлов (БМ): Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au в биогеохимических компонентах ландшафта Монголо-Охотского золотоносного пояса.

Теория вопроса

Теоретические основы метода – идеи В.И. Вернадского о связи геохимической среды обитания с процессами жизнедеятельности, взаимобменами химическими элементами и энергиями, сопровождающими эти процессы в биогеохимических цепях «материнская порода–почва–растения–фитофаги» [4]. БМ встречаются в природе редко и характеризуются низкой миграционной способностью. Миграционная способность элементов определяется как формами поступления, так и окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами природных сред, их солевым составом, присутствием природных комплексобразующих веществ, процессами коагуляции и сорбции химических элементов на взвешенном веществе и донных осадках, гидродинамическими характеристиками водных систем и многими другими факторами [5]. Известно, что БМ проявляют двойственность поведения в геохимической среде. С одной стороны они проявляют склонность к рассеиванию, а с другой – к минеральному концентрированию. Склонностью к миграционному рассеиванию обладают окисленные ионизированные формы, обозначаемые $C_{БМ^{n+}}$, где $(n+)$ – степень окисления (количество отданных электронов), они характеризуются термодинамической функцией $T\Delta S$, имеющей энергетическую размерность Дж/моль. А склонность к минеральному концентрированию проявляют восстановленные формы $C_{БМ}$, характеризующиеся термодинамической функцией ΔH , также имеющей энергетическую размерность Дж/моль. Для теоретической оценки сложившегося в Приамурье равновесия между рассеиванием и концентрированием БМ требуется выполнить оценку отношения термодинамических функций $T\Delta S/\Delta H$, критерием которого на практике в первом приближении можно считать величину отношения концентраций $C_{БМ^{n+}}/C_{БМ}$ окисленных и восстановленных форм индивидуальных БМ, поэтому оценка миграции сводится к отысканию отноше-

ния $C_{БМ^{n+}}/C_{БМ}$ и подстановки найденного значения в уравнение Нернста, определяющего электрохимическую форму записи закона сохранения энергии – 2 закона термодинамики. Тогда потенциал миграции в Вольтах для простейшего случая, приведённого к одному электрону, будет равен

$$E_{\text{мигр.}} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{БМ^{n+}}^a}{C_{БМ}^q}$$

где n – количество отданных электронов, a – стехиометрический коэффициент при окисленной форме БМ, q – стехиометрический коэффициент при восстановленной форме БМ.

Материалы и методы анализа

Возможность исследования геохимического поведения БМ и их роли в геохимических процессах связана с надёжным определением их следовых количеств в природных объектах. Эффективность аналитических схем при определении следовых количеств элементов определяется предварительной подготовкой, отделением от матрицы и концентрированием, что позволяет избавиться от матричного эффекта и значительно повысить соотношение сигнал/шум [6]. Эти объекты характеризуются сложным матричным составом и разнообразием химических форм. Современные прецизионные аналитические методы не позволяют в большинстве своём прямых определений БМ и требуют комбинированного подхода, сочетающего в себе следующие принципы – предварительного концентрирования, отделения от химической матрицы, растворения, концентрирования и экстракции в сочетании с выбором завершающего аналитического определения методами пламенной и электротермических атомизаций атомно-абсорбционного анализа, фотометрических, электрохимических, химических и каталитических анализов [7].

Были проанализированы образцы усреднённых биогеохимических компонентов ландшафтов Верхнего и Среднего Приамурья: грунты, почвы, вода, мох, трава укоса, кустарники, ихтиофауна, мышечная ткань диких зверей (косули) по территориально-административным районам Амурской области. Для определения количеств БМ были использованы методы пробирного микроконцентрирования при помощи сплавления на никелевый штейн и методы экстракционного атомно-абсорбционного анализа (спектрофотометры ААА «Hitachi 180–50» и «SOLAAR M-6»); инверсионного вольтамперометрического анализа (анализатор «ТомьАналит» ТА-4), а также фотометрические, каталитические и химические методы. Расхождение между результатами двух параллельных определений по правильности, точности и воспроизводимости методики не превышало 30 % [8].

Валовые содержания золота и серебра определяли после отжига проб при 600 °С в течение 1,5 часа и вскрытия аналитической навески раствором смеси кислот HCl и HNO₃ в отношении

3:1, с последующим экстракционным атомно-абсорбционным определением золота в растворе 0,05 дибутилсульфида в метилбензоле и иодидных комплексов серебра в растворе 3-метилбутанола-1 в вариантах определений: а) атомизации в пламени горелки и б) электротермической атомизации в углеродной печи [9].

Валовые содержания металлов группы платины определяли после отжига проб при 600 °С в течение 1,5 часов и последующем пробирном концентрировании БМ сульфидом никеля (II) при сплавлении в течение 25 минут при 1000 °С, далее королёк штейна отделяли от шлака, измельчали до размеров <100 мкм и растворяли при нагревании под крышками в течение 3 часов в разбавленном растворе 1:1 концентрированной HCl. Образовавшийся осадок, содержащий БМ, отделяли на фильтре «синяя лента», сушили, озоляли и сплавливали с пероксидом натрия в течение 5–7 минут при 750 °С. Остывший сплав растворяли в горячей воде и переводили в мерную колбу 0,025 дм³, откуда отбирали аликвоты на экстракции смесью 0,025М растворов

1,4-алкиланилина и ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты в метилбензоле [9].

Отделение мигрирующих форм БМ ($C_{БМ^{n+}}$) от металлических ($C_{БМ}$) осуществляли нагреванием проб в стеклоуглеродных тиглях под фторопластовыми крышками 2–3М HCl до кипения с последующим охлаждением и фильтрованием через фильтр «синяя лента» с размерами пор 1–2 мкм. Фильтрат содержал мигрирующие формы металлов, а на фильтре оставались БМ в металлической форме.

Валовое содержание БМ определяли по формуле $C_{валовое}(БМ) = (C_{БМ^{n+}}) + (C_{БМ})$. В работе использовали две методики: 1) последовательное определение $C_{БМ^{n+}}$ и $C_{БМ}$ из одной навески с определением их суммы $C_{валовое}(БМ)$ и 2) определение из различных навесок $C_{валовое}(БМ)$ и с последующим определением по разности $(C_{БМ}) = C_{валовое}(БМ) - (C_{БМ^{n+}})$.

Обсуждение результатов

Монголо-Охотский пояс сложен разнообразными магматическими, метаморфическими порода-

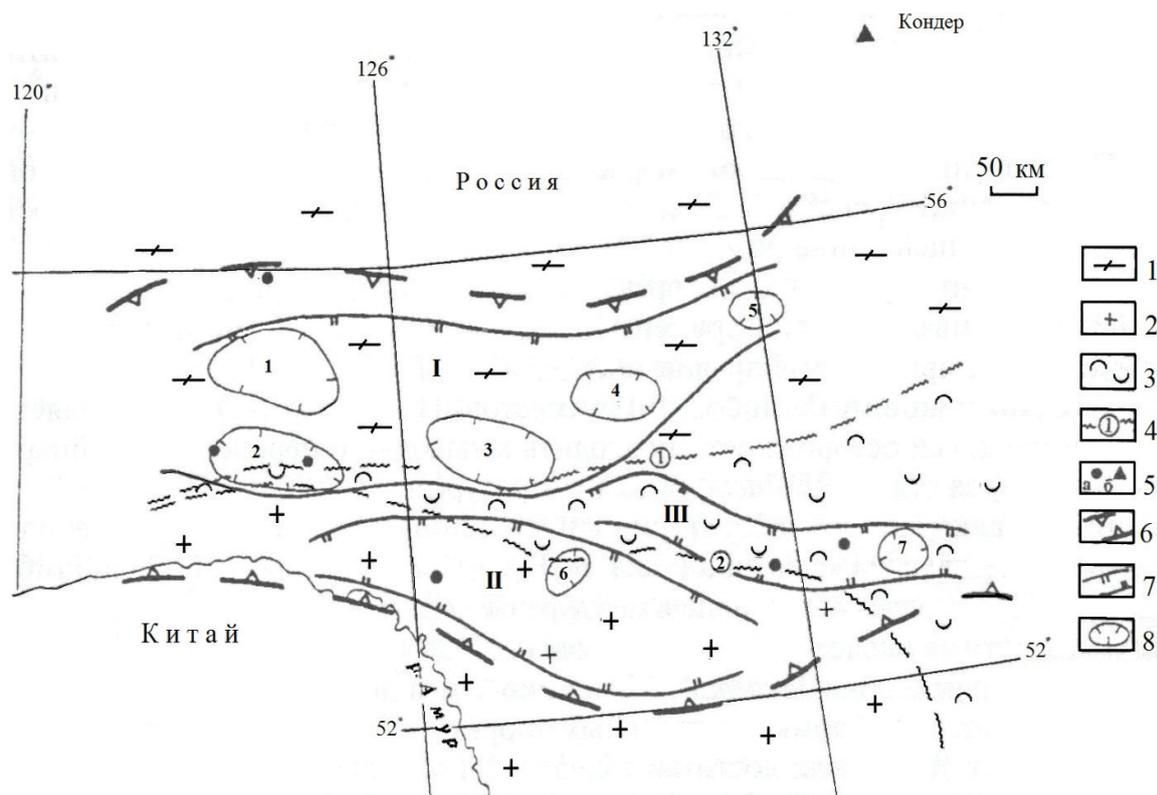


Рисунок. Схема золотоносности и платиноносности Приамурья (по В.А. Степанову, 2004): 1 – Алдано-Становой геоблок; 2 – Керулено-Аргуно-Мамынский срединный массив; 3 – Амуро-Охотская геосинклиально-складчатая система; 4 – границы геоблоков, представленные глубинными разломами: Монголо-Охотским и Южно-Тукурингским; 5 – основные месторождения золота (а) и платины (б); 6 – граница Приамурской ветви Алтае-Амурского платиноносного пояса; 7 – границы платиноносных металлогенических зон; 8 – границы потенциальных платиноносных рудно-россыпных узлов

Figure. Map of gold and platinum content in Amur region (by V.A. Stepanov, 2004): 1 is the Aldano-Stanovoy geoblock; 2 is the Keruleno-Arguno-Mamynsky median mass; 3 is the Amur-Okhotsk geosynclinal-fold system; 4 is the border of geoblocks introduced by deep fractures: Mongol-Okhotsk and Uzhno-Tukuringrskim; 5 is the major gold deposits (a) and platinum (b); 6 is the border of Amur branch of Altay-Amur platinum-bearing belt; 7 is the border of platinum metallogenic zones; 8 is the border of potential platinum ore-placer sites

ми общей мощностью до 10 км, которые сильно дислоцированы, перемяты, разорваны и имеют возраст образования докембрий и палеозой. Осадочные породы представлены мезозойскими отложениями, а обломочные породы и торфяники характеризуют кайнозойские маломощные отложения.

Верхнее и Среднее Приамурье – это регион восточной Азии, уникальный своим структурно-тектоническим положением, находится в пределах Монголо-Охотской ветви Тихоокеанского рудного пояса. Месторождения золота, золотоносные и платиноносные площади располагаются в пределах орогенных областей, а также вдоль периферии Амуро-Зейской равнины, охватывая разновысотные ландшафты (рисунок).

Общая добыча золота в Амурской области с 1867 по 2010 гг. составила 922 т и только 123 т приходится на рудное золото, в то время как перспективы территории по рудному и россыпному золоту оцениваются по геохимическим данным в 6200 т [10]. Соотношение между месторождениями золота коренного и россыпного типов составляло 0,7/1 для разведанных запасов [1], а вследствие добычи золота в основном из россыпных месторождений изменилось до 10/1 по оценкам различных исследователей и привело к сокращению сроков прогнозной эксплуатации россыпей до 10–30 лет. Впервые масштабы техногенной миграции золота в Приамурье оценил О.Е. Звягинцев в 1941 г. Он указал на перенос золота в р. Амур и вынос его в море в количестве 8,5 т в год [11]. Современное состояние миграции было оценено автором в 2010 г. Установлено, что миграция золота и серебра осуществляется с территории Амурской области за 5–7 дней по поверхностным водотокам речных систем с высокой скоростью транзита. Коллектором стока БМ является река Амур. Через поперечный створ водного потока в черте г. Благовещенска ежегодно выносятся водами рек Амуром и Зеей золота и серебра соответственно: р. Амур 5,3 и 1,1 т; р. Зeya 16,1 и 3,0 т; при общем суммарном выносе в Средний Амур 21,4 и 4,1 т [12]. Существует проблема оценки масштабов техногенной миграции БМ, и в частности золота, водными системами, в связи с использованием технологий гравитационного обогащения, где преобладающими способами добычи россыпного золота, имевшего размер частиц 0,5–5000 мкм в 50 % случаев приходилось на фракцию размерности 100–200 мкм. При этом добывались в основном частицы размерности ≥ 100 мкм, тогда как тонкое, пылевидное и мелкодисперсное золото рассеивалось в окружающем пространстве и далее появлялось в различных природных объектах, нередко находящимся на значительном удалении от разрабатываемого ареала, что приводило к увеличению уровней концентраций БМ в фоновых компонентах природных ландшафтов в 4,8 раза, вследствие разработки месторождений полезных ископаемых [8].

Кларки БМ в земной коре представлены данными [13] и размещены в табл. 1, характеризующей их уровни в биогеохимических компонентах Верхнего и Среднего Приамурья. Биогеохимические компоненты являются звеньями геохимической цепи: горные породы–почвы–вода–растения–рыбы/животные. Почва является крайним звеном земной коры и базовым элементом для биогеохимических компонентов природной среды. Давление концентраций БМ в звеньях цепи передаётся пропорционально коэффициентам переноса, тождественным в первом приближении коэффициентам биологического поглощения (КБП). В почвах Приамурья средние значения концентраций БМ превышают их значения в земной коре, кроме Ag, что является характерной особенностью региона [1]. Исследуемый ареал имеет площадь 363,7 тыс. км² и содержит месторождения золота россыпного и коренного типов, приуроченные к разломам древнего заложения, разделяющим структурные элементы земной коры. По климатическим условиям относится к районам с проявлениями многолетней и сезонной мерзлоты [14].

Вода является элементом связи между звеньями геохимической цепи. Гидрографическая сеть биогеохимической провинции развита хорошо и представлена мелкими реками, озёрами и болотами. Заболоченные почвы территории Верхнего и Среднего Приамурья, ограниченной рамками Амурской области, занимают 13,6 % общей площади, формируются под сфагновыми мхами и частично осоками, а в зоне хвойно-широколиственных лесов – из различных трав. Часто торф присутствует в отвалах вскрышных пород, образующихся при эксплуатации месторождений БМ, в которых отмечаются их повышенные концентрации до значений десятков ppm, так как он является хорошим сорбентом [15].

Растения являются основным элементом биосферы и поглощают из земной коры различные химические элементы вместе с питающими их почвенными растворами, содержащими БМ и концентрирующими их в течение жизненного периода. Концентрации БМ в растениях Приамурья уступают аналогичным показателям для растений Южной Африки [16] в среднем в 2 раза и для растений Центральной Африки – в 2–4 раза [17]. Разницу в наблюдаемых концентрациях БМ можно объяснить воздействием климатического фактора, главным действующим элементом которого является средняя температура, характеризующая зоны сезонной мерзлоты, умеренных широт и экваториального пояса соответственно.

Поглощение БМ живыми объектами является барьерным и осуществляется только для их окисленных форм. На месторождениях БМ их концентрации могут достигать значений первых десятков ppm в базовой основе трофических цепей – почвах, что приводит к возрастанию концентраций БМ и в последующих звеньях геохимической цепи [8]. Од-

нако это не приводит к изменению отношений окисленных и восстановленных форм БМ для биогеохимических компонентов ландшафта в связи с тем, что термодинамические параметры равновесия обусловлены физико-химическими параметрами состояния среды. Данные отношения лишь незначительно возрастают при изменении качественного статуса геохимических цепей (табл. 2).

Таблица 1. Уровни фоновых концентраций БМ в биогеохимических компонентах ландшафта Верхнего и Среднего Приамурья (на сухое вещество), в ppb (*m* – число проб)

Table 1. Levels of noble metal background concentrations in biogeochemical components of landscape in Upper and Middle Amur region (on a dry matter basis), in ppb (*m* is the number of samples)

Проба Sample	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Земная кора Earth's crust [13]	0,1	0,06	0,4	70	0,05	0,05	0,4	2,5
Вода/Water, <i>m</i> =32	0,002	0,001	0,001	0,015	0,003	0,002	0,002	0,02
Почвы/Soil, <i>m</i> =74	4	2	1	41	3	4	5	25
Укос трав Mowing, <i>m</i> =107	0,2	1	2	4	3	5	7	9
Торф фона Peat back- ground, <i>m</i> =23	3	2	1	80	2	7	5	24
Рыбы/Fish, <i>m</i> =15	0,8	0,4	1,0	0,05	0,7	0,8	0,9	1,0
Животные Animals, <i>m</i> =12	0,3	0,2	0,3	0,9	0,5	0,5	0,85	1,1

Таблица 2. Отношения $C_{БМ^{n+}}/C_{БМ}$ окисленных и восстановленных форм благородных металлов в природных объектах Верхнего и Среднего Приамурья (*m* – число проб)

Table 2. Relationship $C_{NM^{n+}}/C_{NM}$ between oxidized and reduced forms of noble metals in the natural objects in Upper and Middle Amur region (*m* is the number of samples)

Проба Sample	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Вода/Water, <i>m</i> =22	0,004	0,001	0,001	0,01	0,005	0,003	0,004	0,02
Почвы/Soil, <i>m</i> =48	0,001	0,001	0,001	0,02	0,003	0,003	0,005	0,01
Растения Plants, <i>m</i> =25	0,01	0,005	0,007	0,07	0,015	0,012	0,06	0,15
Рыбы/Fish, <i>m</i> =25	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,09	0,19
Животные Animals, <i>m</i> =31	0,04	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,08	0,18

Для БМ биогеохимических компонентов Приамурья значение отношений $C_{БМ^{n+}}/C_{БМ} < 0,2$ (табл. 2), что свидетельствует о преобладании процессов восстановления и минерального концентрирования над процессами окисления, рассеивания и миграции.

Окисление минералов БМ в зоне гипергенеза осуществляется кислородом в мягких условиях, приближающихся к термодинамически стандартным при определённом участии органического вещества. Для биосферы отмечается сезонность в процессе окисления: ускорение в летний период и затухание в зимний период, вследствие изменения температур. Окисленные формы стабилизируются во времени комплексным состоянием вещества. Максимальной устойчивостью характеризуются комплексные соединения БМ с органическими лигандами. Окисленные формы БМ высокотоксичны для живых организмов, тогда как металлические формы для них индифферентны [18]. С одной стороны БМ мало распространены в природе и относятся к группе ультра микроэлементов, с другой, их соединения – опасные токсиканты для живых организмов с высокой физиологической активностью. Физиологически опасным следует считать длительное воздействие концентраций на организм порядка единиц ppb, но в реальности в ландшафтах Приамурья абсолютные значения достигают лишь сотых долей ppb для мягких тканей организмов и жидких биосред. Серебро является сильным ферментным токсикантом и при высоких его концентрациях в почве у растений в определённый момент наступает порог поглощения (5 ppb) из-за нарушения проницаемости клеточных мембран и гибель [19]. В практике золотодобычи Приамурья отмечаются явления отсутствия образования травяного покрова на вскрышных отвалах рудных тел в течение 100 лет и отсутствие поросли деревьев в течение 25–30 лет. Что, по-видимому, является одной из причин суммарного десятикратного превышения порога фитотоксичности окисленных форм БМ в торфе, который находится во вскрышных породах месторождений.

Анализ термодинамических констант БМ показал преимущественную энергетическую выгодность самородного минерального состояния в природных геохимических системах для них по сравнению со всеми прочими. При этом наиболее благоприятно электронейтральное состояние для Pt, Rh, Ru, Os, Ir, затем идёт Pd, к которому приближаются Au и Ag. Из окисленных форм БМ наиболее распространёнными и относительно стабильными в природе являются ионы обладающие валентностью, приведённой 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 [20].

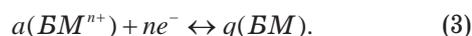
Взаимодействие окружающей среды с минералами БМ осуществляется по границе раздела фаз

на поверхности их зёрен и заключается в окислительной деструкции частиц. БМ включаются в биогеохимический круговорот вещества и энергии в пространстве и времени, который имеет цикличность в своём проявлении. Наибольшую степень вовлечения в процесс круговорота имеют минеральные ассоциации БМ россыпного типа, находящиеся в биосфере на границе раздела твёрдой, жидкой и газообразной фаз. Кристаллы БМ месторождений коренного типа находятся внутри вмещающих пород, в окружении плотного кольца атомов силикатной или железо-сульфидной матрицы и поэтому мало взаимодействуют с атмосферой, гидросферой и биосферой. Для них включение в круговорот становится возможным лишь при разрушении «матрицы» в процессе эрозии. Окисленные миграционные формы БМ, находящиеся в стационарной открытой термодинамической системе как на поверхности кристалла, так и вне её, обладают повышенными запасами энергии по сравнению с восстановленными атомами БМ, находящимися внутри кристалла. Сильную корреляционную связь окислительно-восстановительных, термодинамических и геометрических размеров минералов БМ предложено оценивать отношением $3/r_{cp} = 3m\sum 1/r_i$; где $r_{cp} = \sum r_i/m$ – средний радиус минералов в мкм; r_i – радиус i минерала; m – количество минералов в первом приближении уравнения (1) [21]:

$$C_{BM^{n+}} / C_{BM} \approx T\Delta S / \Delta H \approx 3/r_{cp} \approx 3m \sum 1/r_i. \quad (1)$$

Как правило, на практике невозможно оценить суммарные геометрические и термодинамические параметры минералов БМ, а оценочное отношение концентраций $C_{BM^{n+}}/C_{BM}$ получить довольно легко для каждого компонента биогеохимического ландшафта биосферы. Экспериментальная оценка миграционного потенциала (второго слагаемого уравнения 2) для объектов исследования Приамурья была получена и представлена в табл. 3, на основании решения упрощённого уравнения Нернста, приведённого к одному электрону, для процесса восстановления описываемого уравнением (3), где ne^- – количество присоединяемых электронов; a – стехиометрический коэффициент окисленной формы БМ; q – стехиометрический коэффициент восстановленной формы БМ [22]:

$$E_{BM^{n+}/BM} = E_{BM^{n+}/BM}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{BM^{n+}}^a}{C_{BM}^q}, \quad (2)$$



Параметрические решения уравнения (2) для почво-грунтов геохимических цепей Приамурья представлены в табл. 3.

Для всех БМ миграционный потенциал имеет отрицательное значение и сдвигает термодинамическое равновесие в восстановительную область. На наш взгляд это обусловлено действием молекулярного водорода, который образуется в процессе анаэробного распада органических веществ в анаэробных участках почвы [23] и естественными природными причинами, связанными с процессами выделения водорода при дегазации земной коры по местам геотектонических разломов земной коры, которыми являются русла рек [24]. Эти выделения $\uparrow H_2$ определяют динамику быстро меняющихся свойств почвы: окислительно-восстановительного потенциала, содержания подвижных форм питательных элементов, численности и активности почвенных микроорганизмов, состава почвенных растворов, которые, в свою очередь, влияют на значения термодинамических характеристик биогеохимической провинции.

Поверхностные воды рек принадлежат к термодинамически нестабильному водному объекту, существующему в следующих интервалах рН (5,00–8,10); Eh – (0,22–0,15) В. Зона существования данной категории природных вод на диаграмме Пурбэ смещена к нижней водородной границе области существования воды [25], что наряду с естественными причинами имеет и техногенные, связанные с активностью горнодобывающей (Амурская область занимает 2 место в России по золотодобыче) и строительной промышленности, при работе которых извлекаются из недр земли подстилающие горные породы, содержащие в качестве примесей сульфиды металлов, при взаимодействии с водой из последних также выделяется газообразный водород [26]. Прямые измерения концентрации водорода в воде не были выполнены из-за большой сложности определения таких концентраций. Направление транзита водорода направлено из земной коры в атмосферу, и его восходящий поток пре-

Таблица 3. Параметрические данные решения уравнения Нернста наиболее распространённых и устойчивых электродных пар благородных металлов для почво-грунтов Верхнего и Среднего Приамурья, приведённых к одному электрону

Table 3. Parametric data for solving the Nernst equation of the most common and stable electrode pairs of noble metals for soils in Upper and Middle Amur regions, cast to one electron

Компонент/Component	Ru ²⁺ /Ru	Rh ³⁺ /Rh	Pd ²⁺ /Pd	Ag ⁺ /Ag	Os ²⁺ /Os	Ir ³⁺ /Ir	Pt ²⁺ /Pt	Au ⁺ /Au
$C_{BM^{n+}}/C_{BM}$	0,001	0,001	0,001	0,02	0,003	0,003	0,005	0,01
$E_{BM^{n+}/BM}^\circ$	0,45	0,8	0,915	0,799	0,85	1,15	1,2	1,68
$E_{BM^{n+}/BM}$	0,361	0,741	0,826	0,699	0,776	1,10	1,132	1,562
$\frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{BM^{n+}}^a}{C_{BM}^q}$	-0,089	-0,059	-0,089	-0,100	-0,074	-0,05	-0,068	-0,118

восходит встречный нисходящий поток кислорода, направленный в воду из атмосферы, встречающий большое сопротивление водной и минеральной горной среды, ограничивающей проникновение кислорода в земную кору 150–300 метрами. Концентрации растворённого кислорода в поверхностных водах рек 8–11 мг/дм³ поддерживают процесс окисления и существования миграционных форм БМ. Для застойных, заболоченных поверхностных вод с малой скоростью транзита основной миграционной составляющей в биогеохимическом ландшафте является окисленная форма БМ, поскольку снижение скорости потока нивелирует техногенную составляющую миграции.

Заключение

Абсолютные концентрации БМ в биосфере задаются значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов $E_{Ox/Red}^{\circ}$, где Ox/Red – выбранная окислительно-восстановительная пара [22] химических соединений БМ, и имеют практические абсолютные интервальные значения 10^{-5} – 10^{-12} (10 *ppm* – 0,001 *ppb*). Эти концентрации также являются равновесными, определяющимися термодинамическими параметрами состояния природной системы. В геохимической цепи: горные породы–почва–вода–растения–рыбы/животные отмечается абсолютное увеличение значения миграционного потенциала по ее звеньям. Количественные значения потенциала ми-

грации БМ для последующих звеньев геохимической цепи – растений, рыб и животных – могут быть получены путём подстановки соответствующих значений (табл. 2) в уравнение Нернста (2). В живых организмах фиксируются повышенные значения окисленных форм БМ, статистически значимо превосходящие расчётные соотношения, представленные в данных работы [18]. Поэтому количество окисленных форм БМ в геохимической провинции Приамурья не зависит от величины их валовой концентрации в ландшафте, а определяется химической природой индивидуального БМ, радиуса его минерала и физико-химическими свойствами природной среды.

Выводы

1. Естественную миграцию невозможно описать, используя только параметры речного транзита БМ.
2. Соотношение окисленных и восстановленных форм БМ является простым и надёжным критерием оценки сложившегося термодинамического равновесия в базовых и последующих звеньях геохимической цепи Приамурья.
3. Потенциал миграции имеет отрицательное значение для всех БМ Приамурской биогеохимической провинции, в результате электрохимического равновесия, описываемое уравнением Нернста, смещается в направлении усиления процесса восстановления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В. Золоторудные месторождения Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 352 с.
2. Платиноносность Дальнего Востока / В.Г. Моисеенко, В.А. Степанов, А.В. Эйриш, А.В. Мельников. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 176 с.
3. Gold and silver in a system of sulfide tailings. P. 1: Migration in water flow / I.N. Myagkaya, E.V. Lazareva, M.A. Gustavtis, S.M. Zhmodik // Journal of Geochemical Exploration. – 2016. – V. 160. – P. 16–30.
4. Подлипский И.И. Зооиндикация в эколого-геологической оценке состояния грунтов селитренных территорий // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2016. – № 1. – С. 69–80.
5. Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах / И.В. Кубракова, А.В. Никулин, И.Я. Кошечева, О.А. Тютюнник // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 6. – С. 645–656.
6. Analysis of palladium concentrations in airborne particulate matter with reductive co-precipitation, He collision gas, and ID-ICP-Q-MS / H. Alsenz, F. Zereini, C.L.S. Wiseman, W. Püttmann // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 395. – № 6. – P. 1919–1927.
7. Balcerzak M. Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials // Critical reviews in analytical chemistry. – 2011. – V. 41. – Iss. 3. – P. 214–235.
8. Благородные металлы в ландшафтах Амуро-Зейской равнины Приамурья / С.М. Радомский, В.И. Радомская, Н.В. Моисеенко, В.Г. Моисеенко // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 422. – № 5. – С. 665–667.
9. Радомский С.М., Радомская В.И. Баланс форм благородных металлов на золоторудном месторождении Покровское (Верхнее Приамурье) // Георесурсы. – 2015. – Т. 1. – № 4 (63). – С. 85–89.
10. Степанов В.А. Перспективы золотого оруденения Приамурской провинции // Вестник Амурского государственного университета. – 2011. – № 55. – С. 77–86.
11. Звягинцев О.Е. Геохимия золота. – М.; Л.: АН СССР, 1941. – 121 с.
12. Радомский С.М., Радомская В.И. Особенности геохимического поведения золота и серебра в поверхностных водах Верхнего Приамурья // Естественные и технические науки. – 2010. – № 2. – С. 249–254.
13. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – № 2. – P. 1217–1232.
14. Амурская область. Опыт энциклопедического словаря / под ред. В.В. Воробьева, А.П. Деревянко, ред.-сост. Н.К. Шульман. – Благовещенск: Амурское отд. Хабаровского кн. изд-ва, 1989. – 416 с.
15. Interactions of peat and its components with gold and palladium ions in aqueous solutions / V.I. Radomskaia, L.M. Pavlova, L.P. Noskova, V.V. Ivanov, A.V. Poselyuzhnaya // Solid Fuel Chemistry. – 2015. – Т. 49. – № 3. – P. 156–166.
16. Rauch S., Fatoki O.S. Antropogenic platinum enrichment in the vicinity of mines in the Bushveld igneous complex, South Africa // Water Air Soil Pollut. – 2013. – № 11. – 224:1395.
17. Essumang D.K., Adokoh C.K., Boamponsem L. Levels of platinum group metals in selected speies (Sarotherodon melanotheron, Chonophorus lateristriga, Macrobrachium vollenhovenil and Crassostrea tulipa) in some estuaries and lagoons along the coast

- of Gana // The Scientific World Journal. – 2010. – № 10. – P. 1971–1987.
18. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников и др. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
19. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. – London; New York: CRC Press, 2001. – 403 p.
20. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах – М.: Наука, 1983. – 287 с.
21. Radomskiy S.M., Radomskaya V.I Ratio oxidized and reduced forms of noble metals in the Amur River basin // Tyumen State University Herald. – 2012. – № 12. – P. 44–48.
22. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
23. Klishin V.I., Patrakov Yu.F., Mandrov G.A. Integrated processing of brown coal and coal sludge (short communication) // Solid Fuel Chemistry. – 2013. – Т. 47. – № 5. – P. 303–305.
24. Changes in the humus status and the structure of the microbial biomass in hydrogen exhalation places / N.I. Sukhanova, S.Y. Trofimov, L.M. Polyanskaya, N.V. Larin, V.N. Larin // Eurasian Soil Science. – 2013. – V. 46. – № 2. – P. 135–144.
25. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, Minerals and Equilibria. – New York: Harper & Row, 1965. – 450 p.
26. Gold and silver in a system of sulfide tailings. P. 2: Precipitation on natural peat / I.N. Myagkaya, E.V. Lazareva, M.A. Gustavtis, S.M. Zhmodik // Journal of Geochemical Exploration. – 2016. – V. 165. – P. 8–22.

Поступила 09.12.2016 г.

Информация об авторах

Радомский С.М., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рудогенеза Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук.

UDC 550.424

NATURAL MIGRATION POTENTIAL OF NOBLE METALS OF MONGOL–OKHOTSK GOLD BELT

Sergey M. Radomskiy,

rsm@ascnet.ru

Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences,
1, Roelochny Lane, Blagoveshchensk, 675000, Russia.

In connection with increasing flow of noble metals dispersion in river waterways at high transit speed, it seems relevant to distinguish between man-made and natural migration and determine its potential.

The main aim of the study is to assess noble metals (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au) migration potential of Mongol–Okhotsk gold belt in relation to oxidized and reduced forms of biogeochemical components in the Upper and Middle Amur region province. To this effect, the author has developed and tested the methods for determining the oxidized $C_{NM^{n+}}$ forms, reduced C_{NM} forms, their relations $C_{NM^{n+}}/C_{NM}$,

and evaluating the natural migration potential $E_{migr.} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{NM^{n+}}^a}{C_{NM}^q}$.

The methods used in the study: atomic absorption, electrochemistry, photometry, catalysis and chemical analysis methods, using techniques of extraction and assay concentration in determining the mass of ordinary shares in noble metal geochemical samples with an error for the correctness, accuracy and reproducibility of ≤ 30 %.

The results. It is shown that the migration of noble metal on river systems with high transit speed is subjected to strong technological impact, distorting the flow of migration assessment up to 5 times. Therefore the author proposed the assessment of migration potential for thermodynamic equilibrium and established relations in the form of noble metal biogeochemical province, which is also suitable for river systems with low transit speeds. Noble metal absolute concentrations in biosphere are set by the value of standard $E_{Ox/Red}^0$ potentials, noble metal chemical compounds and have practically absolute interval values (10 ppm – 0,001 ppb). These concentrations are also equilibrium, given by thermodynamic parameters of the natural environment. Therefore, the amount of noble metal oxidized form does not depend on size of their gross concentration in landscape, but it is determined by chemical nature of the individual noble metal, radius of its mineral and physicochemical properties of biogeochemical province. For the geochemistry chain soil–water–plant–fish/animal the value of migration potential in the chain link increases. In this case: a) river transit does not uniquely describe the natural migration of noble metals, b) the ratio of oxidized and reduced forms of noble metals is a simple and reliable criterion of existing thermodynamic equilibrium of the Amur region, c) the potential of migration is negative for all noble metals of Amur biogeochemical province and shifts thermodynamic equilibrium to recovery values.

Key words:

Biogeochemistry, thermodynamics, noble metals, the Upper and Middle Amur region, migration, migration potential.

REFERENCES

- Moiseenko V.G., Eirish L.V. *Zolotorudnye mestorozhdeniya Vostoka Rosii* [Gold-ore deposits of the Russian Far East]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 1996. 352 p.
- Moiseenko V.G., Stepanov V.A., Eirish L.V., Melnikov A.V. *Platinosnost Dalnego Vostoka* [Platinum Far East]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2004. 176 p.
- Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustavtis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: Migration in water flow. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, vol. 160, pp. 16–30.
- Podlipskii I.I. Zooindication (lumbricina family) in ecological and geological assessment of the soil state in residential areas. *Environmental Geoscience*, 2016, vol. 160, pp. 16–30. In Rus.
- Kubrakova I.N., Nikulin A.V., Koshceeva I.Ya., Tyutyunnikova O.A. Platinum Metals in the Environment: Content, Determination, Behaviour in Natural Systems. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, vol. 20, no. 6, pp. 645–656. In Rus.
- Alsenz H., Zereini F., Wiseman C.L.S., Püttmann W. Analysis of palladium concentrations in airborne particulate matter with reductive co-precipitation, He collision gas, and ID-ICP-Q-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, vol. 395, no. 6, pp. 1919–1927.
- Balcerzak M. Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2011, vol. 41, Iss. 3, pp. 214–235.
- Radomskii S.M., Radomskaya V.I., Moiseenko N.V., Moiseenko V.G. Noble metals in landscapes of the Amur-Zeya plain in Priamurye. *Doklady Earth Sciences*, 2008, vol. 423, no. 1, pp. 1250–1252.
- Radomskii S.M., Radomskaya V.I. Balance of noble metals forms in Pokrovkas Gold Layer gold layer Pokrovskoe (Upper Amur region). *Georesources*, 2015, vol. 1, no. 4 (63), pp. 85–89. In Rus.
- Stepanov V.A. Prospects for gold mineralization in Amur province. *Vestnik Amurskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, no. 55, pp. 77–86. In Rus.
- Zvyagintsev O.E. *Geokhimiya zolota* [Gold geochemistry]. Moscow; Leningrad, AN USSR, 1941. 121 p.
- Radomskii S.M., Radomskaya V.I. Features of gold and silver geochemical behavior in surface waters of the Upper Amur region. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*, 2010, no. 2, pp. 249–252. In Rus.
- Wedepohl K.H. The composition of the continental crust. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol. 59, no. 2, pp. 1217–1232.
- Amurskaya oblast. Opyt entsiklopedicheskogo slovaryia* [Amur region. Experience encyclopedia]. Eds. V.V. Vorobev, A.P. Derevyanko, N.K. Shulman. Blagoveshchensk, Amurskoe otd. Khabarovskogo kn. iz-va, 1989. 416 p.
- Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Noskova L.P., Ivanov V.V., Poselyuzhnaya A.V. Interactions of peat and its components with gold and palladium ions in aqueous solutions. *Solid Fuel Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 156–166.
- Rauch S., Fatoki O.S. Antropogenic platinum enrichment in the vicinity of mines in the Bushveld igneous complex, South Africa. *Water Air Soil Pollut*, Springer, 2013, no. 11, 224:1395.
- Essumang D.K., Adokoh C.K., Boamponsem L. Levels of platinum group metals in selected speies (Sarotherodon melanotheron,

- Chonophorus lateristriga, Macrobrachium vollenhovenii and Crassostrea tulipa) in some estuaries and lagoons along the coast of Gana. *The Scientific World Journal*, 2010, no. 10, pp. 1971–1987.
18. Voitkevich G.V., Kokin A.V., Mirosnikov A.E. *Spravochnik po geokhimii* [Handbook of Geochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 480 p.
 19. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. London, New York, CRC Press Publ., 2001. 403 p.
 20. Novgorodova M.I. *Samodnyye metally v gidrotermalnykh rudakh* [Native metals in hydrothermal ores]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 287 p.
 21. Radomskiy S.M., Radomskaya V.I. Ratio oxidized and reduced forms of noble metals in the Amur River basin. *Tyumen State University Herald*, 2012, no. 12, pp. 44–48.
 22. Lyre Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimia Publ., 1989. 448 p.
 23. Klishin V.I., Patrakov Yu.F., Mandrov G.A. Integrated processing of brown coal and coal sludge (short communication). *Solid Fuel Chemistry*, 2013, vol. 47, no. 5, pp. 303–305.
 24. Sukhanova N.I., Trofimov S.Y., Polyanskaya L.M., Larin N.V., Larin V.N. Changes in the humus status and the structure of the microbial biomass in hydrogen exhalation places. *Eurasian Soil Science*, 2013, vol. 46, no. 2, pp. 135–144.
 25. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. New York, Harper & Row Publ. 1965. 450 p.
 26. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Gustavtis M.A., Zhmodik S.M. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Reprecipitation on natural peat. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, vol. 165, pp. 8–22.

Received: 5 December 2016.

Information about the authors

Sergey M. Radomskiy, Cand. Sc., researcher, Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences.