

Н.А.Колпакова, Э.В.Горчаков, А.Я.Пшеничкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: nak@tpu.ru)

Оценка платиноносности руд черносланцевых толщ

В складчатых структурах многих регионов России и зарубежья в настоящее время выявлены и изучены крупные месторождения золота в черносланцевых толщах. Платиноносность этих месторождений изучена довольно слабо, потому что для пород, содержащих органическое вещество (углистые сланцы) или обильные галогены и мышьяк, нет проверенных аналитических методик. Объектами анализа были углеродисто-мышьяковистые и висмут-теллуридные месторождения Сибири, Дальнего Востока. Методом инверсионной вольтамперометрии было определено содержание золота, палладия, платины и осмия в этом типе минерального сырья.

Ключевые слова: складчатые структуры, крупные месторождения золота в черносланцевых толщах, платиноносность, углеродисто-мышьяковистые и висмут-теллуридные месторождения Сибири, Дальнего Востока, инверсионная вольтамперометрия.

В складчатых структурах многих регионов России и зарубежья в настоящее время выявлены и изучены крупные месторождения золота в черносланцевых толщах с повышенным содержанием элементов платиновой группы: до 0,9–8,0 г/т Pd, 0,5–3,0 г/т Ir и 0,12–2,5 г/т Pt. К ним относятся Сухоложское, Майское, Ветренское, Наталкинское золоторудные месторождения (Россия), а также месторождения Бакырчикское, Баладжальское, Боко-Васильевское Западной Калбы (Восточный Казахстан), Кумторское золоторудное месторождение в Киргизии; Мурунтауское в Узбекистане. Эти месторождения состоят, в основном, из сульфидно-золото-кварцевых минералов с повышенным содержанием углерода (1–1,5 % $C_{орг.}$) и значительным содержанием серебра и мышьяка [1–7]. Платиноносность этих месторождений изучена довольно слабо.

Поиски и промышленная оценка таких комплексных золото-платиноидных месторождений и проявлений в черносланцевых толщах в настоящее время затруднены из-за отсутствия надежных и экспрессных методик анализа на металлы платиновой группы (МПГ) и золото.

Наличие в рудах углеродистого вещества, активно сорбирующего благородные металлы из растворов на стадии подготовки проб, требует разработки специальных приемов, гарантирующих полное окисление углистого вещества до CO_2 и H_2O . Обработка руд такого типа обычным методом пробирной плавки приводит к частичной или полной потере платиновых металлов уже на стадии вскрытия [2]. Это приводит к тому, что методики, хорошо зарекомендовавшие себя при анализе медно-никелевых сульфидных руд норильской группы месторождений, оказались не пригодны для анализа на МПГ для руд черносланцевых толщ.

Перспективным методом определения микро- и макроколичеств платиновых металлов в минеральных рудах и рудных концентратах является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), разработанный в Инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» Томского политехнического университета [5, 6]. Этот метод благодаря своей высокой чувствительности, а также дешевизне аппаратуры в последние годы нашел применение в практике научно-исследовательских и поисково-оценочных работ при выявлении платиноносности различных типов месторождений.

Целью данной работы является отработка методики определения элементов платиновой группы и золота методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудных и других типах месторождений, локализованных в черносланцевых толщах. Объектами анализа были углеродисто-мышьяковистые и висмут-теллуридные месторождения Сибири, Дальнего Востока, Западной Калбы и других регионов.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (изготовитель НПП «Томь-Аналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) изготовлен по методике [3]. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией в течение 60 с при потенциале 1,2 В. Электролизером служили кварцевые стаканчики объемом 20 см³. В качестве фона использовали раствор 1 М HCl. Основные растворы, используемые для исследований электрохимического поведения платиновых металлов и золота в растворе, готовили разбавлением хлоридных

растворов стандартных образцов этих металлов 1 М НСl. Ультрафиолетовое облучение растворов проводилось в облучателе «УФО-9» с экспериментальной ртутной лампой низкого давления ($\lambda = 185\text{--}254$ нм, мощность 20 Вт). При разложении анализируемых руд применялся микроволновый автоклав марки «START D» (фирма «Milestone»).

Для контроля правильности результатов анализа использовались стандартные образцы сульфидных медно-никелевых руд (ВП-2) ГСО 927–76 и (ВТ-1) ГСО 929–76, никелевого концентрата (КН-1) ГСО 1702–79.

Результаты и их обсуждение

Аналитические методики инверсионно-вольтамперометрического определения платиновых металлов и золота, использованные в работе, отличаются от других методов анализа высокой чувствительностью и позволяют определять все металлы платиновой группы и золото в широком интервале определяемых содержаний ($10^{-3}\text{--}10^{-7}$ масс. %) [4–6].

Метод ИВ позволяет устранить мешающее влияние многих, присутствующих в пробе, «неблагородных» компонентов путем выбора такого потенциала электроосаждения платиноидов и золота, при котором электроконцентрирование «неблагородных» компонентов не происходит. Поэтому общий солевой фон системы и присутствие таких элементов, как натрий, калий, хром, свинец, марганец и многих других не мешает определению платиноидов и золота (в отличие от других методов анализа). Однако такие элементы, как медь, железо, селен, теллур, серебро, которые окисляются при положительных потенциалах, могут мешать ИВ-определению платиноидов и золота. Наблюдается и взаимное влияние благородных элементов друг на друга. Поэтому определение золота и платиновых металлов методом ИВ требует создания схем анализа, предусматривающих как отделение «неблагородных» компонентов пробы, так и выделение отдельных элементов платинового ряда и золота.

Для выделения палладия (II) из растворов, после перевередения анализируемой пробы руды в раствор, использовалась экстракция диметилглиоксиматного комплекса палладия (II) хлороформом; для выделения золота (III) — экстракция хлоридного комплекса золота (III) диэтиловым эфиром. Определение платины (IV) проводилось после осаждения матрицы пробы методом броматного гидролиза. Осмий выделялся из анализируемой пробы путем дистилляции тетраоксида осмия в растворы H_2SO_4 .

В таблице 1 приведены основные характеристики методик определения некоторых платиновых металлов и золота в рудах из месторождений в углеродистых сланцах методом ИВ.

Нами установлено, что при определении палладия в золоторудном сырье, где содержание золота более чем в сто раз превышает содержание палладия, при экстракционном выделении палладия (II) происходит соэкстракция некоторого количества золота (III). При электроконцентрировании ионов золота (III) и палладия (II) на поверхности графитового электрода образуется бинарный сплав [8]. Электроокисление компонентов сплава происходит практически при одном потенциале, при этом на вольтамперных кривых наблюдается два налагающихся друг на друга пика электроокисления компонентов бинарного сплава палладия и золота. Попытка оценить содержание компонентов сплава методом ИВ, без разделения налагающихся пиков, приводит к получению заниженных или завышенных результатов. Нами предложено два способа разделения налагающихся пиков: химическое восстановление золота (III) под действием УФО и с помощью специальной компьютерной программы, встроенной в анализатор [5].

Т а б л и ц а 1

Оптимальные условия и пределы обнаружения ($C_{\text{по}}$) Pt, Pd, Os, Au методом ИВ

Определяемый элемент	Электрод*	Фон, потенциал электроосаждения элемента, E_3 , В	Способ выделения иона металла	$C_{\text{по}} \cdot 10^9$, моль/л
Pt	РГЭ	1М НСl, –0,8	Гидролитическое осаждение матрицы	0,12
	РьГЭ	1М НСl, –0,8		16,0
Pd	ГЭ	1М НСl, –0,6	Экстракция диметилглиоксиматного комплекса хлороформом	2,0
Os	ГЭ	0,01М НСООН	Дистилляция OsO_4 в раствор H_2SO_4	20,0
	ГЭ	0,1М H_2SO_4 + 0,005 М H_2O_2 , –0,2		0,47
Au	ГЭ	0,5 М НСl, –0,6	Экстракция диэтиловым эфиром	2,8

Примечание. *РГЭ — ртутно-графитовый электрод; РьГЭ — свинцово-графитовый электрод; ГЭ — графитовый электрод.

В таблице 2 приведено сравнение результатов анализа определения палладия методом ИВ в золоторудном сырье с использованием двух предложенных способов разделения налагающихся пиков.

Таблица 2

**Результаты определения содержания палладия (II)
в стандартных образцах (СО) медно-никелевых руд (n = 15, P = 0,95)**

СО	Содержание палладия, г/т			
	в стандартном образце	после разделения пиков	после УФО	без разделения
ВП-2	6,63 ± 0,45	6,55 ± 0,39	6,80 ± 0,61	3,25 ± 0,35
ВТ-1	6,40 ± 0,45	6,22 ± 0,46	6,62 ± 0,53	4,14 ± 0,32
КН-1	30,0 ± 2,2	28,8 ± 1,8	33,3 ± 3,7	24,6 ± 8,8

В дальнейшем устранение мешающего влияния золота на анодный пик палладия проводилось путем облучения анализируемого раствора УФ в течение 10 мин перед электроосаждением палладия. Из литературных данных известно [2], что наибольшие потери платиновых металлов при анализе руд из черносланцевых толщ наблюдаются при вскрытии образцов, что связано с летучестью углеродистых соединений платиновых металлов при высоких температурах. Поэтому при вскрытии углеродосодержащих руд предварительный обжиг руды проводился при температурах не более 500 °С. Дальнейшее растворение пробы проводилось в среде царской водки на плитке или при использовании автоклавов.

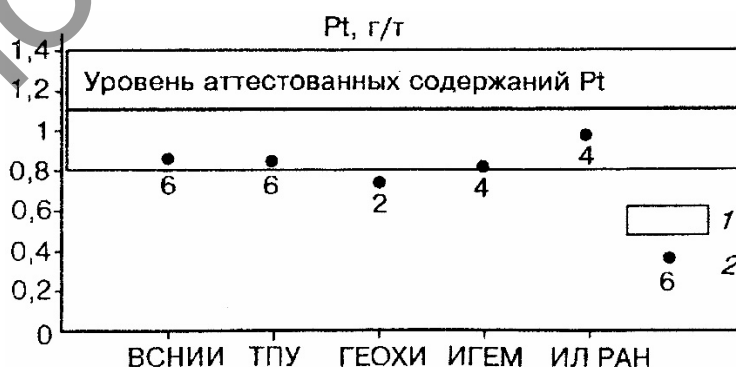
Результаты сравнительных определений золота и платиновых металлов при различном способе вскрытия стандартных образцов (СЧС-1) и руды Сухого Лога (СЛГ-1) приведены в таблице 3.

Таблица 3

**Результаты сравнительных определений золота и платиновых металлов
при различном способе вскрытия***

СО/Метод вскрытия	Найдено благородных металлов, г/т			
	Au	Pd	Pt	Os
Обжиг при T = 500 °С, разложение в царской водке (n = 5)				
СЧС-1	0,1 ± 0,05	0,04 ± 0,008	0,9 ± 0,08	0,03 ± 0,008
СЛГ-1	2,0 ± 0,1	0,50 ± 0,08	0,20 ± 0,04	0,01 ± 0,008
Обжиг при T = 500 °С, разложение в микроволновой печи (n = 5)				
СЧС-1	0,12 ± 0,05	0,05 ± 0,005	1,2 ± 0,08	0,03 ± 0,008
СЛГ-1	2,2 ± 0,1	0,55 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,01 ± 0,008

Примечание. *Содержания золота и металлов платиновой группы в паспорте на СО СЧС-1 и СЛГ-1 не приведены.



1 — поле допустимых отклонений содержаний платины; 2 — среднее содержание; цифра — количество параллельных определений

Рисунок. Результаты определения платины в контрольной пробе КЧС-50, выполненные в различных лабораториях России

Приведенные в таблице 3 результаты сравнительного анализа показывают, что принципиально не важно, как растворялась проба — на электроплите или в микроволновой печи. Расхождения в результатах определений платиноидов и золота незначимы. Правильность проводимых определений платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии проверялась нами путем участия в сопоставительных анализах стандартного образца КЧС-50, который анализировался в различных лабораториях и различными методами (см. рис.).

По разработанным нами методикам было определено содержание золота, палладия, платины и осмия в ряде золоторудных месторождений черносланцевых толщ методом ИВ (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Результаты определения методом ИВ содержаний платиноидов и золота
в золоторудных месторождениях черносланцевых толщ**

Месторождение, тип руды	Содержание, г/т			
	Pd	Au	Pt	Os
Нежданинское, жильные вкрапленные кварц-сульфидные руды в березитах	0,003–0,16	0,2–19	0,3–16	0,04–0,2
Олимпиадинское, вкрапленные сульфидные руды в березитах-аргиллизитах	4,6	10,8	0,2–3,6	0,08
Сухой Лог, вкрапленные золото-сульфидные руды в лиственитах	до 0,3	2,7	1,2–1,7	0,4
Зун-Холба, жильные кварц-сульфидные руды в березитах	до 0,3	9–12	0,2–3,8	0,06
Ирокидинское, жильные кварц-сульфидные руды в березитах	0,03	1,2–5,3	0,1–2,8	–

Выводы

В результате исследований методом инверсионной вольтамперометрии выявлена повышенная платиноносность руд, вплоть до промышленно-значимых содержаний (при средних значениях по рудным горизонтам от 0,5 до 3,1 г/т и максимальных в единичных пробах до 10 г/т), в ряде золоторудных месторождений, локализованных в черносланцевых толщах.

References

- 1 Yermolayev I.P., Sozinov N.A., Flitsian E.S. New substantial ores types of the high-minded and rate metals at the carbon slates. — Moscow: Nauka, 1992. — 188 p.
- 2 Varshal G.M., Velukhanova T.K. et al. Sorption on Humic Acids as a Basis for the Mechanism of Primary Accumulation of Gold and Platinum Group Elements in Black Shales // Lithology and Mineral Resources. — 2000. — Vol. 35. — No. 6. — P. 538–545.
- 3 Braynina Kh.Z., Neyman E.Ya. Solid-phase reactions in electroanalytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1982. — 298 p.
- 4 Kolpakova N.A., Shifris B.S. et al. Determination of the gold and platinum group metals by stripping voltammetry method // Journal of Analytical Chemistry. — 1991. — Vol. 10. — P. 1910–1913.
- 5 Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M. Determination of palladium by stripping voltammetry in raw gold ores // Journal of Analytical Chemistry. — 2009. — Vol. 1. — P. 52–56.
- 6 Kolpakova N.A., Smyshlyeva E.A. Stripping voltammetric determination of the platinum in the gold-ores raw material with the preliminary photochemical gold ion restoration // Geology and prospecting. — 2003. — Vol. 4. — P. 50–52.
- 7 Korobeynikov A.F. Unconventional complex gold-platinoid fields of the folded structures. — Novosibirsk: NIC OIGGM SO RAN, 1999. — 237 p.
- 8 Sechina A.A., Kolpakova N.A. The Oxidants Effect Investigation on the Electrochemical Behaviour of Osmium Tetroxide // International Congress on Analytical Sciences. — 2000. — Vol. 3. — P. 269–270.

Н.А.Колпакова, Э.В.Горчаков, А.Я.Пшеничкин

Кендердің қара тақтастар қалыңдықтың платиналылығын бағалау

Ресейдің және шетелдің көптеген кендер мен тау жыныстарында алтынның ірі кендері дәл қазір айқындалып талқыланған. Бұл кендер бар жерлерінің платиналығы нашар талқыланған, өйткені құрамында органикалық зат (көмірлі тақтастар) немесе ағыл-тегіл галогендер және мышьяк болатын жыныстар үшін сыннан өткен аналитикалық әдістемелер жоқ. Талдаудың объектілері ретінде Сібір және Қиыр Шығыстың жыныстарында туған көміртекті-мышьяк және висмут-теллурид кендері болды. Инверсионды вольтамперометрия әдісімен платина металдарын анықтау әдістемесі жасалған, сондай-ақ алтын, палладий, платина және осмидың құрамы минерал шикізаттың бұл түрінде анықтау өткізілген.

N.A.Kolpakova, E.V.Gorchakov, A.Ya.Pshenichkin

The estimation of platinum-bearing black-shale strata ores

At the present time the major gold deposits in the black shale strata are identified and explored in the folded structures of many regions of Russia and abroad. Platinum-bearing black-shale strata of these fields is studied quite poorly, because there are no validated analytical methods for the rock containing organic matter (carbonaceous shale), or heavy halogens and arsenic. The objects of analysis were carbon-arsenic and bismuth-telluride deposits of Siberia and the Far East. The content of gold, palladium, platinum and osmium in this type of mineral raw material was determined by stripping voltammetry.