

Разработка подходов к созданию технологии извлечения «невидимого» золота из руд месторождения Сухое (Приморье)

Владимир П. Молчанов¹ vpmol@mail.ru  000-0001-7206-356X

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т Столетия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

Аннотация. На юге Дальнего Востока выявлено крупное месторождение золота Сухое, где благородный металл находится в рассеянной форме, присутствуя в виде микроскопических частиц, либо входя в структуру сульфидных минералов. Выяснено, что «невидимая» (нано) форма нахождения золота преимущественно связана с пиритом и арсенопиритом. Для разработки технологии извлечения полезного компонента решающее значение имеет полнота и удобство вскрытия каменного материала с переводом всех компонентов в раствор. В статье приведены результаты исследования возможности подготовки проб минерального сырья для разложения путем термической обработки образцов смесью гидродифторида NH_4HF_2 и сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На основании сравнительного анализа показано, что при использовании смеси гидродифторида с сульфатом аммония удаётся более полно вскрывать минеральное сырьё по сравнению с использованием только гидродифторида аммония. Смесью NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ рекомендована в качестве нового перспективного реагента для разложения руд с «невидимым» золотом.

Ключевые слова: «невидимое» золото, сульфиды, минеральное сырьё, гидродифторид аммония, сульфат аммония, термическая обработка, водное выщелачивание, азотная кислота.

Development of approaches to the creation of technology for extracting "invisible" gold from the ores of the Sukhoe deposit (Primorye)

Vladimir P. Molchanov¹ vpmol@mail.ru  000-0001-7206-356X

¹ Far East Geological Institute FEB RAS, 159 Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia

Abstract. In the south of the Far East, a large deposit of Sukhoe gold has been identified, where the noble metal is in a dispersed form, being present in the form of microscopic particles, or entering the structure of sulfide minerals. It was found out that the «invisible» (nano) form of finding gold is mainly associated with pyrite and arsenopyrite. To develop a technology for extracting a useful component, the completeness and convenience of opening the stone material with the transfer of all components into a solution is crucial. The article presents the results of a study of the possibility of preparing samples of mineral raw materials for the analytical determination of the elemental composition by thermal treatment of samples with a mixture of ammonium hydrodifluoride NH_4HF_2 and ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Based on a comparative analysis, it was shown that when using a mixture of ammonium hydrodifluoride with ammonium sulfate, it is possible to more fully open the mineral raw materials compared to using only ammonium hydrodifluoride. A mixture of NH_4HF_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is recommended as a new promising reagent for the decomposition of ores with "invisible" gold.

Keywords: «invisible» gold, sulfides, mineral raw materials, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate, solid-phase interaction, aqueous leaching, nitric acid.

Введение

В последние годы пристальное внимание исследователей в нашей стране и за рубежом привлекают месторождения, где золото находится в рассеянной форме, присутствуя в руде в виде субмикроскопических частиц, либо входящих в кристаллическую структуру сульфидов. Н.В. Петровская [1] ввела понятие тонкодисперсного золота, к которому она относилась частицы размером не более 10 мкм. Понятие «невидимое» золото включает тонкодисперсное золото, не выявляемое оптическими методами, коллоидальное, кластерное и химически связанное с сульфидами. В настоящее время выяснено, что невидимая форма нахождения золота в рудах таких месторождений преимущественно связано с пиритом

и арсенопиритом. Присутствие невидимого золота в сульфидах придает рудам упорные качества, затрудняя извлечение из них золота. Поэтому разработка рациональной схемы обогащения руд с невидимым золотом представляет значительный интерес как в прикладном, так и в научном отношении. Важным этапом в этом процессе является разложение каменного материала с целью извлечения полезных компонентов в раствор для последующего анализа современными инструментальными методами. При этом необходимо избегать потерь полезных компонентов в виде не полностью растворившихся осадков.

Для достижения этой цели используются различные методы вскрытия образцов с использованием кислот в открытых сосудах или

Для цитирования

Молчанов В.П. Разработка подходов к созданию технологии извлечения «невидимого» золота из руд месторождения Сухое (Приморье) // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84. № 3. С. 177–182. doi:10.20914/2310-1202-2022-3-177-182

For citation

Molchanov V.P. Development of approaches to the creation of technology for extracting "invisible" gold from the ores of the Sukhoe deposit (Primorye). Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2022. vol. 84. no. 3. pp. 177–182. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2022-3-177-182

в автоклавах, а также сплавление со щелочными агентами с последующим выщелачиванием. Значительным достижением последних лет в методах пробоподготовки геологических проб является использование таких реагентов как фторид или гидродифторид аммония [2]. В отличие от кислотного вскрытия с помощью фтористоводородной кислоты, при котором температура процесса ограничивается температурой кипения раствора, фторирование образцов сухими солями можно проводить при температурах 230–250 °С в открытых сосудах [2, 3], что позволяет значительно увеличить скорость и полноту фторирования. Процесс вскрытия осуществляется путем твердофазного взаимодействия фторида / гидродифторида аммония с элементами минерального сырья. Профторированные продукты растворяют в азотной кислоте с последующим анализом растворов инструментальными методами, например, с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [4]. В результате взаимодействия минералов, входящих в состав горных пород, образуется ряд растворимых в воде комплексных фтораммониевых соединений металлов (таких как железо, алюминий, титан, цирконий и др.) и кремния и практически нерастворимые фториды кальция, магния и редкоземельных элементов (РЗЭ).

В то же время, как показано в [5, 6], малорастворимые фториды, например, кальция и РЗЭ могут быть переведены в более растворимые сульфаты твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

Целью нашей работы является исследования возможностей вскрытия руды с «невидимым» золотом смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония и последующим полным переводом полезных компонентов в раствор.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбрана проба руды с «невидимым золотом» месторождения Сухое, расположенного в густонаселенном районе юга Дальнего Востока (вблизи г. Артема) с развитой инфраструктурой, обеспечивающей использование современных методов добычи и извлечения полезных ископаемых. Рудные тела представляют собой жильно-прожилковые зоны, сложенные кварцевым материалом с вкрапленностью рудных минералов (арсенопирита, пирита, шеелита, монацита, сфалерита, галенита, халькопирита, Ag-тетраэдрита, акантита, антимонита, бурнонита, редких земель). Основными жильными минералами являются кварц, калиевый полевой шпат, карбонаты, слагающие руды разнообразной брекчиевой, полосчатой, массивной

текстуры. На долю жильного выполнения рудной массы приходится не менее 98–99%. Из рудных минералов только арсенопирит и пирит пользуются широким развитием, остальные обнаруживаются лишь в виде субмикроскопических включений. Содержание золота в руде по данным нейтронно-активационного анализа достигает 25 г./т. Основная масса благородного металла связана с пиритом и арсенопиритом, где его концентрации варьируют от 200 до 500 г./т. Исследуемая проба руды, согласно данным рентгенофазового анализа, была представлена кварцем SiO_2 , мусковитом $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и эпидотом $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{O}, \text{OH})_2$. Содержание элементов в руде по данным рентгенофлюоресцентного анализа составило (мас. %): Si (37,1); Al (13,3); Fe (5,32); K (0,63); Ca (0,42); As (3,15); S (0,7); Ti (0,56); Ba (0,35). Содержание золота в пробе достигало 6,2 г./т.

Вскрытие исследуемого минерального сырья осуществлялось с использованием гидродифторида аммония NH_4HF_2 марки «х.ч.», сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ марки «х.ч.» и концентрированной азотной кислоты HNO_3 марки «х.ч.». Для изучения возможности взаимодействия образцов руды со смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония указанные компоненты смешивали в различных массовых пропорциях. Полученную смесь в стеклотиглях или платиновых тиглях помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем, нагревали со скоростью 2,5 град/мин до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4–6 ч. Навески составляли 10–40 г.

Изменения, происходящие с образцом при нагревании, контролировали по убыли массы исходной смеси, рентгенофазовому и рентгенофлюоресцентному анализам полученных в процессе обработки продуктов и атомно-абсорбционному анализу растворов выщелачивания.

Процесс выщелачивания обработанных смесью сульфата аммония с гидродифторидом аммония образцов проводили при комнатной температуре путем 4-кратного растворения полученного продукта в воде при $T : Ж = 1:10$ в течение 15–30 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента». Выщелачивание образцов, полученных взаимодействием с NH_4HF_2 , осуществляли во фторопластовых стаканах, а образцов, полученных взаимодействием со смесью NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в стеклянных стаканах.

Содержание основных компонентов фракций на различных стадиях переработки определяли методом рентгенофлюоресцентного

анализа с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (трубка с родиевым анодом, вакуум) при комнатной температуре в виде таблетки с политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Навески пробы массой 1 г растирались в агатовой ступке с 0,5 г ПТФЭ, помещались в пресс-форму диаметром 20 мм и прессовались в течение 2 мин под давлением 20 МПа.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Определение концентрации золота в пробах осуществляли [7] методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА).

Измерение наведённой активности проводили на спектрометрическом комплексе на основе коаксиального Ge детектора GC2018 производства компании «Canberra». Энергетическое разрешение детектора составляло 1,8 кэВ при энергии излучения 1332 кэВ, относительная эффективность регистрации в пике 1332 кэВ составляла 20%. Помимо детектора в состав спектрометрического комплекса входит блок обработки информации SBS-75 и предусилитель 2002CSL с охлаждаемым головным каскадом и кабелями длиной 3 м. Для измерения гамма-спектров использовалась программа eSBS Version 1.6.7.0, для обработки результатов измерений применялась программа «Гамма-анализатор для полупроводниковых детекторов (ППД)» версия 1.0.

Определение золота проводили в кюветах геометрии «Дента», объёмом в 50 мл. Время активации проб составляло 72 ч, время выдержки 16 ч, время измерения 1 ч. Ядерная реакция, по которой проводилось определение золота: $^{197}\text{Au} + n \rightarrow ^{198}\text{Au} + \gamma$. Измерения наведённой активности ^{198}Au проводили по гамма-линии с энергией $E_{\gamma} = 411,8$ кэВ; выход гамма-квантов при распаде $^{198}\text{Au} - 96\%$; период полураспада $^{198}\text{Au} - 2,70$ суток.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 2,5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Результаты и обсуждение

При взаимодействии с гидродифторидом аммония кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов образуют фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов

и позволяют при последующем выщелачивании продукта обработки водой основную часть комплексных солей перевести в раствор, что делает использование $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ весьма привлекательным для вскрытия минерального сырья. Методика подготовки образцов для анализа, согласно [3], включает смешение навески анализируемого образца с $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ в соотношении 1:1–6, нагревание полученной смеси в течение 1–6 часов, далее растворение полученного продукта в азотной кислоте, упаривание раствора досуха и повторное растворение в азотной кислоте при нагревании в течение 6 часов. Эта методика была успешно применена для растворения ряда геологических проб. В то же время отмечены случаи не полного растворения профторированных образцов, содержащих алюминий, из-за пассивации фтором поверхности гиббсита [8], а также некоторых образцов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы [2]. Твердофазное взаимодействие фторидов кальция и РЗЭ с сульфатом аммония при температуре 350–400 °С, как было отмечено выше, приводит к образованию более растворимых, чем фториды, сульфатов этих элементов [5, 6]. В этой связи представляло интерес сравнить возможности вскрытия геологических образцов с использованием с одной стороны NH_4HF_2 , а с другой – смеси NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Эффект использования смеси $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ с $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ достигается благодаря тому, что $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ способен эффективно разрушать кристаллическую решетку минералов, в том числе силикатных, разрывая связи Si–O, но при этом могут образовываться малорастворимые фториды некоторых элементов, а $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ переводит их в сульфаты.

В зависимости от условий обработки образцов $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ или смесью $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ с $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ состав нерастворимых остатков может быть различным (в одном случае фториды, а в другом сульфаты элементов, входящих в состав сырья), поэтому оценивать полноту растворения образцов корректнее не по массе остатка, а по содержанию заведомо нерастворимого внутреннего стандарта в остатке. Для исследования мы использовали образец руды месторождения Сухое, содержащий золото в качестве внутреннего стандарта. Очевидно, что чем выше содержание золота в остатке, тем полнее растворилась проба образца.

При взаимодействии с гидродифторидом аммония при массовом соотношении руда: $\text{NH}_4 \text{HF}_2 = 1:2,5$ и последующем выщелачивании сначала водой, а затем 16%-ным раствором

азотной кислоты масса не растворившегося остатка составила в первом случае 17,5%, а во втором – 0,2% от начальной навески руды. Содержание золота в остатке после растворения в азотной кислоте составило 443,5 г/тонну.

Без предварительного выщелачивания водой профторированная руда растворяется в азотной кислоте значительно хуже. Это, по-видимому, является следствием того, что при предварительном водном выщелачивании из раствора удаляется избыток фторид-ионов, которые могут смещать равновесие, например, в случае кальция в сторону образования практически нерастворимого флюорита не только в воде, но и ограничено растворимого в растворах азотной кислоты [9].

Аналогичным образом могут вести себя другие малорастворимые фториды, например, магния и РЗЭ. Более полное растворение руды достигается при обработке руды смесью гидрофторида и сульфата аммония с выдержкой сначала при 190 и затем при 350 °С. Такой режим выбран на основании анализа термического поведения смеси гидрофторида и сульфата аммония.

Исследование показало, что нагревание исследуемой смеси сопровождается термическим разложением в температурном интервале 125–430 °С и практически полным переходом продуктов в газовую фазу. Первый эндотермический эффект ϵ относится к плавлению NH_4HF_2 ($t_{\text{плав}} = 126,2^{\circ}\text{C}$). При дальнейшем нагревании смеси наблюдается убыль массы, которая в температурном интервале 126–220 °С вначале обусловлена незначительным испарением NH_4HF_2 , а затем выше 200 °С протекает разложение сульфата аммония с выделением аммиака NH_3 и образованием гидросульфата аммония NH_4HSO_4 . Продукт, выделенный при 220 °С, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HF_2 и NH_4HSO_4 . В температурном интервале 220–280 °С протекают два эндотермических эффекта, которые накладываются друг на друга: кипение NH_4HF_2 ($t_{\text{кип}} = 238^{\circ}\text{C}$), сопровождающееся разложением на NH_3 и HF , и плавление NH_4HSO_4 ($t_{\text{плав}} = 251^{\circ}\text{C}$). Дальнейшее повышение температуры сопровождается двумя эндотермическими эффектами, протекающими с максимальной скоростью при 330 и 425 °С, и обусловленными ступенчатым разложением гидросульфата аммония NH_4HSO_4 на серный ангидрид, аммиак и воду [5, 10].

Проведенное исследование показало, что по аналогичным схемам протекает сульфатизация и других элементов. Так, в случае присутствия

в минеральном сырье титана, железа или алюминия, согласно данным рентгенофазового анализа, взаимодействие со смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ протекает с образованием хорошо растворимых в воде двойных солей $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$.

В результате взаимодействия профторированных компонентов руды с сульфатом аммония в интервале температур 350–400 °С образуются более растворимые в воде соединения, в частности вместо малорастворимых фторидов кальция и магния образуются более растворимые сульфаты этих металлов.

Сравнительный анализ показывает, что при использовании смеси гидрофторида с сульфатом аммония удаётся более полно вскрывать минеральное сырьё по сравнению с использованием только гидрофторида аммония. На первой стадии при взаимодействии руды с NH_4HF_2 происходит разрушение кристаллической структуры минералов с образованием фторидов металлов или их комплексных фтораммониевых соединений, и на второй стадии – сульфатизация с образованием кислотно-растворимых сульфатов металлов. Таким образом, смесь NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является новым перспективным реагентом для разложения руды с «невидимым» золотом.

Рекомендуемый режим пробоподготовки: нагрев со скоростью 2,5 град/мин до температуры 350–400 °С и последующее выщелачивание сначала водой и затем раствором азотной кислоты.

Заключение

Выполнены эксперименты по разложению руд с «невидимым» золотом. Установлено, что минеральное сырьё более полно вскрывается смесью NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по сравнению с использованием только гидрофторида аммония. Совмещение процессов фторирования и сульфатизации позволяет эффективно вскрывать горные породы, в том числе силикатные, благодаря разрыву связей Si-O с участием NH_4HF_2 и переводя нерастворимые фториды элементов сырья в более растворимые сульфаты с участием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Необходимо отметить, что для силикатных пород при этом в возгон удаляется основная масса кремния, что, в свою очередь, снижает массу растворимых твердых веществ в конечном анализируемом растворе. Таким образом, смесь NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является новым перспективным реагентом для разложения руд месторождения Сухое с последующим полным переводом «невидимого» золота в раствор.

Литература

- 1 Петровская Н.В. Самородное золото. Москва: Наука, 1973. 350 с.
- 2 Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples // *Spectrochimica Acta Part B*. 2019. V. 160. P. 105690. doi: 10.1016/j.sab.2019.105690
- 3 O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S. et al. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // *Chemical Geology*. 2017. V. 466. P. 341–351. doi: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.023
- 4 Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme // *Geostand. Geoanal.* 2015. V. 39. P. 315–327. doi: 10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x
- 5 Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. V. 55. № 5. P. 996–1001. doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402
- 6 Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluoride interaction with ammonium sulphate // *Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series*. 2019. V. 3. №. 95. P. 83–87. doi: 10.31489/2019ch3/83-87
- 7 Ivannikov S.I., Markin N.S., Zhelezov V.V. Determination uranium in solutions by the method of neutron activation analysis with ²⁵²Cf radionuclide neutron source // *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021. P. 5–5. doi: 10.2298/NTRP201217005I
- 8 Shimizu K., Driver G.W., Lucas M., Sparrman T. et al. Bifluoride ([HF₂]) formation at the vfluoridated aluminium hydroxide/water interface // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. №. 22. P. 9045–9050.
- 9 Malcolm W. Wilding and Donald W. Rhodes. Solubility Isotherms for Calcium Fluoride in Nitric Acid Solution // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1970. V. 15. №. 2. P. 297–298. doi: 10.1021/jc60045a032
- 10 Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Разработка нового метода получения соединений титана из ильменитового минерального сырья // *Химическая технология*. 2019. Т. 20. № 14. С. 1473–1479. doi: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-666-671
- 11 Pokrovski G.S., Kokh, M.A., Proux, O., Hazemann, J.L. et al. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system // *Ore Geology Reviews*. 2019. V. 109. P. 545-563. doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.04.024
- 12 Dubbell J. Invisible labor, invisible play: Online gold farming and the boundary between jobs and games // *Vand. J. Ent. & Tech. L.* 2015. V. 18. P. 419.
- 13 Merkulova M. et al. Revealing the chemical form of “invisible” gold in natural arsenian pyrite and arsenopyrite with high energy-resolution X-ray absorption spectroscopy // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2019. V. 3. №. 9. P. 1905-1914. doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00099
- 14 MacKenzie D., Craw D., Finnigan C. Lithologically controlled invisible gold, Yukon, Canada // *Mineralium Deposita*. 2015. V. 50. №. 2. P. 141-157. doi: 10.1007/s00126-014-0532-5
- 15 Wang J., Duan G., Li Y., Liu G. et al. An invisible template method toward gold regular arrays of nanoflowers by electrodeposition // *Langmuir*. 2013. V. 29. №. 11. P. 3512-3517. doi: 10.1021/la400433z
- 16 Sidorova N.V., Volkov A.V., Kovalchuk E.V., Minervina E.A. et al. Invisible Gold and Other Impurity Elements in Pyrite and Arsenopyrite of Disseminated Ores of the Kyuchus Deposit (Sakha Republic (Yakutia)) // *Geology of Ore Deposits*. 2022. V. 64. №. 5. P. 281-291. doi: 10.1134/S1075701522040067
- 17 Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits // *Minerals*. 2020. V. 10. №. 4. P. 339. doi: 10.3390/min10040339
- 18 Gold G.D., Naufal G.S. Wasta: The Other Invisible Hand A Case Study of University Students in the Gulf // *Journal of Arabian Studies*. 2012. V. 2. №. 1. P. 59-73. doi: 10.1080/21534764.2012.686236
- 19 Pokrovski G.S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D. et al. An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems // *Geochemical Perspectives Letters*. 2021. V. 17. P. 39-44.
- 20 Nkuba B., Bervoets L., Geenen S. Invisible and ignored? Local perspectives on mercury in Congolese gold mining // *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 221. P. 795-804. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.174

References

- 1 Petrovskaya N.V. Native gold. Moscow, Nauka, 1973. 350 p. (in Russian).
- 2 Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples. *Spectrochimica Acta Part B*. 2019. vol. 160. pp. 105690. doi: 10.1016/j.sab.2019.105690
- 3 O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S. et al. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chemical Geology*. 2017. vol. 466. pp. 341–351. doi: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.023
- 4 Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme. *Geostand. Geoanal.* 2015. vol. 39. pp. 315–327. doi: 10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x
- 5 Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. vol. 55. no. 5. pp. 996–1001. doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402
- 6 Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluoride interaction with ammonium sulphate. *Bulletin of the Karaganda University. "Chemistry" series*. 2019. vol. 3. no. 95. pp. 83–87. doi: 10.31489/2019ch3/83-87

7 Ivannikov S.I., Markin N.S., Zhelezov V.V. Determination uranium in solutions by the method of neutron activation analysis with ²⁵²Cf radionuclide neutron source. *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021. pp. 5–5. doi: 10.2298/NTRP201217005I

8 Shimizu K., Driver G.W., Lucas M., Sparrman T. et al. Bifluoride (HF₂) formation at the vfluoridated aluminium hydroxide/water interface. *Dalton Trans.* 2016. vol. 45. no. 22. pp. 9045–9050.

9 Malcolm W. Wilding and Donald W. Rhodes. Solubility Isotherms for Calcium Fluoride in Nitric Acid Solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1970. vol. 15. no. 2. pp. 297–298. doi: 10.1021/je60045a032

10 Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A. Development of a new method for obtaining titanium compounds from ilmenite mineral raw materials. *Chemical Technology*. 2019. vol. 20. no. 14. pp. 1473–1479. doi: 10.31044/1684–5811–2019–20–14–666–671 (in Russian).

11 Pokrovski G.S., Kokh, M.A., Proux, O., Hazemann, J.L. et al. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system. *Ore Geology Reviews*. 2019. vol. 109. pp. 545–563. doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.04.024

12 Dubbell J. Invisible labor, invisible play: Online gold farming and the boundary between jobs and games. *Vand. J. Ent. & Tech. L.* 2015. vol. 18. pp. 419.

13 Merkulova M. et al. Revealing the chemical form of “invisible” gold in natural arsenian pyrite and arsenopyrite with high energy-resolution X-ray absorption spectroscopy. *ACS Earth and Space Chemistry*. 2019. vol. 3. no. 9. pp. 1905–1914. doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00099

14 MacKenzie D., Craw D., Finnigan C. Lithologically controlled invisible gold, Yukon, Canada. *Mineralium Deposita*. 2015. vol. 50. no. 2. pp. 141–157. doi: 10.1007/s00126-014-0532-5

15 Wang J., Duan G., Li Y., Liu G. et al. An invisible template method toward gold regular arrays of nanoflowers by electrodeposition. *Langmuir*. 2013. vol. 29. no. 11. pp. 3512–3517. doi: 10.1021/la400433z

16 Sidorova N.V., Volkov A.V., Kovalchuk E.V., Minervina E.A. et al. Invisible Gold and Other Impurity Elements in Pyrite and Arsenopyrite of Disseminated Ores of the Kyuchus Deposit (Sakha Republic (Yakutia)). *Geology of Ore Deposits*. 2022. vol. 64. no. 5. pp. 281–291. doi: 10.1134/S1075701522040067

17 Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits. *Minerals*. 2020. vol. 10. no. 4. pp. 339. doi: 10.3390/min10040339

18 Gold G.D., Naufal G.S. Wasta: The Other Invisible Hand A Case Study of University Students in the Gulf. *Journal of Arabian Studies*. 2012. vol. 2. no. 1. pp. 59–73. doi: 10.1080/21534764.2012.686236

19 Pokrovski G.S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D. et al. An arsenic-driven pump for invisible gold in hydrothermal systems. *Geochemical Perspectives Letters*. 2021. vol. 17. pp. 39–44.

20 Nkuba B., Bervoets L., Geenen S. Invisible and ignored? Local perspectives on mercury in Congolese gold mining. *Journal of Cleaner Production*. 2019. vol. 221. pp. 795–804. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.174

Сведения об авторах

Владимир П. Молчанов к.г.-м.н., лаборатория нелинейной металлогении, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук, Проспект 100-летия Владивостоку, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, vpmol@mail.ru

 <https://orcid.org/000-0001-7206-356X>

Вклад авторов

Владимир П. Молчанов написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несет ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Vladimir P. Molchanov Cand. Sci. (Geol.-Min.), laboratory of non-linear metallogeny, Far East Geological Institute of the far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences, 159, Prospekt 100- letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia, vpmol@mail.ru

 <https://orcid.org/000-0001-7206-356X>

Contribution

Vladimir P. Molchanov wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 15/07/2022	После редакции 11/08/2022	Принята в печать 29/08/2022
Received 15/07/2022	Accepted in revised 11/08/2022	Accepted 29/08/2022