

К ВОПРОСУ О МИГРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗОЛОТА ПРИ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Н. В. ВИЛОР, В. Н. САРАПУЛОВА (ИЗК СО АН СССР, ИГ СО АН СССР)

Золото, обладая минимальным химическим сродством ко всем сильным окислителям, образует очень ограниченный круг соединений. В настоящее время их известно 44. Причем подавляющее большинство получены искусственно. В природных условиях формируются лишь самородное золото с переменным количеством серебра, теллуриды и соединение типа сульфосоли.

Термохимические константы рассчитаны для немногих соединений золота. (Латимер, 1954). Так как энтропия (S) является функцией термодинамической вероятности (ω), то, очевидно, можно, пользуясь ΔS°_{298} , определить степень возможности существования соединений золота. Из табл. 1 видно, что термодинамически наиболее вероятны соединения с наибольшими ΔS°_{298} .

Таблица 1

ΔS°_{298} соединений золота

Формула	Состояние	ΔS°_{298} э. е.	Формула	Состояние	ΔS°_{298} э. е.
$\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Крист.	148,5	AuBr_3	Крист.	23,8
$\text{Au}(\text{OH})_3$	Крист.	103,0	$\text{Au}(\text{CN})^{-1}_2$	Водн.	20,05
AuCl_4^{-1}	Водн.	72,5	AuCl	Крист.	14,1
Au_2O_3	Крист.	66,0	AuI	Крист.	3,21
AuCl_3	Крист.	56,0	AuBr	Крист.	2,35
AuBr_4^{-1}	Водн.	24,8			

С помощью уравнения $\Delta Z_T^\circ \text{ реакции} = \Delta H_{298}^\circ \text{ реакции} - T \Delta S_{298}^\circ \text{ реакции}$ (1) можно приближенно оценить величину изобарно-изотермического потенциала образования соединений золота при различных температурах (Гаррелс, Крайст, 1968, Летников, 1965) и определить их термическую устойчивость.

Из графика на фиг. 1 очевидно, что наиболее ранними и наиболее

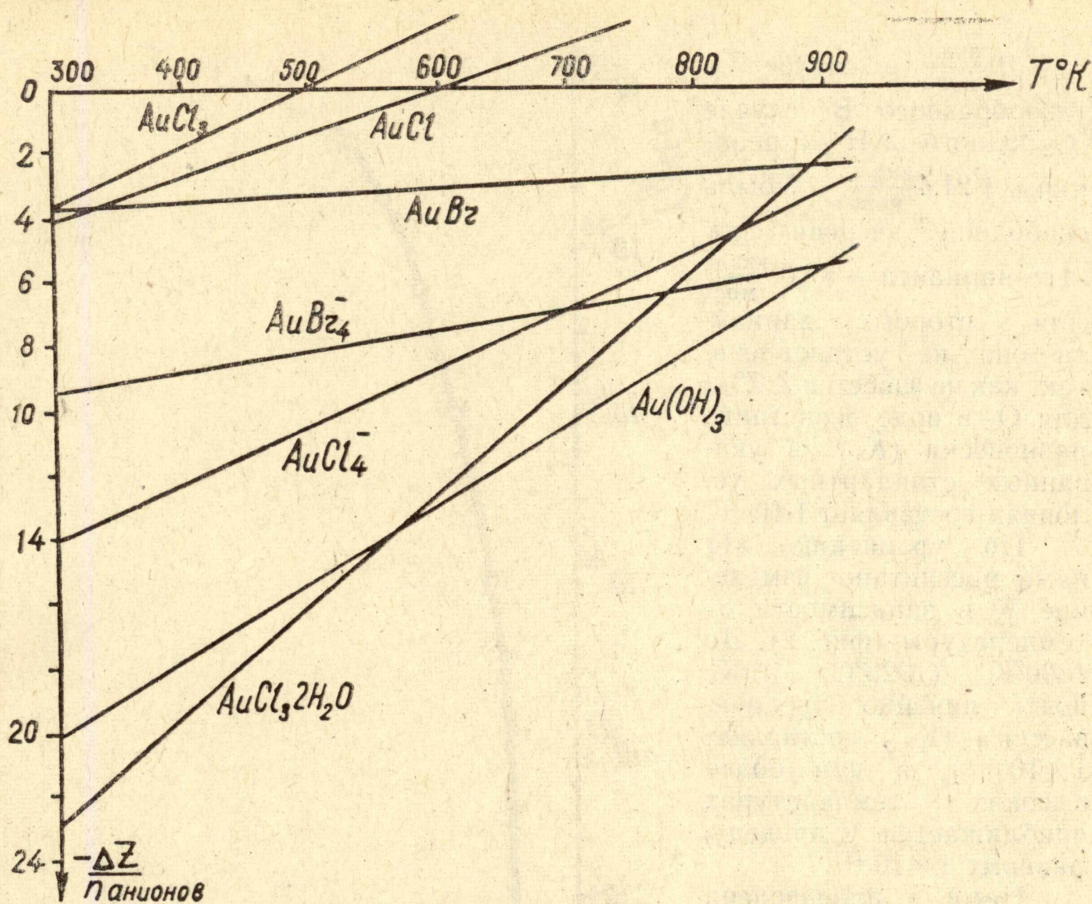


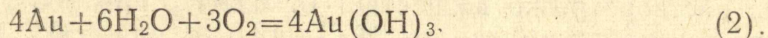
Рис. 1. Изменение ΔZ образования соединений золота с температурой.

устойчивыми при температурах от 700°K до 900°K будут $\text{Au}(\text{OH})_3$, $\text{AuCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и AuCl_4^- . Но, вероятно, эти формы возникают и существуют при повышенном окислительно-восстановительном потенциале среды, как показано в работах А. П. Павлова (1968) и Д. Филлипса (Гаррелс, Крайст, 1968). При 25°C и 1 атм. общего давления они возникают в условиях Eh более $+0,8-1$ вблизи верхнего предела устойчивости воды.

Огрызло и ряд других исследователей изучили устойчивость хлоридных комплексов золота при высоких температурах и давлениях в растворах со значительной ионной силой (Ogryszlo, 1935).

Весьма важной формой переноса золота является комплексный анион тиауриата $[\text{AuS}]^-$. Теоретическими исследованиями Филлипса Д. (Гаррелс, Кайст, 1968) показано, что при $T=298^\circ\text{K}$, $P=1$ атм. и концентрации растворенной серы, равной 10^{-1} , эта форма устойчива в восстановительных условиях в рамках pH от 2 до 14. Стабильность этой формы переноса при высоких температурах и давлениях в присутствии аниона гидросульфида доказана Смитом (1943), Огрызло (1935). Предполагается существование комплексных тиауриатов золота типа $[\text{AuS}_3]^-$ (Щербина, 1964), но исследования их устойчивости пока не известны, а термодимические данные для них отсутствуют.

Нами начато изучение образования и устойчивости $\text{Au}(\text{OH})_3$ в гидротермальных условиях. За основу взята реакция, предложенная Н. Г. Тюриным и И. А. Каковским (1960).



При $T=298^\circ\text{K}$ и $P=1$ атм. реакция эндотермическая. ΔH_{298}° реакции =

$= +10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ в случае O_2 газообразного. В случае O_2 водного ΔH°_{298} реакции $= +21,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Убыль свободной энергии для 1-го варианта $+37,0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$; для второго варианта она не установлена, так как не известен ΔZ°_{298} для O_2 в воде. Константа равновесия (K_a) в указанных стандартных условиях составляет $1 \cdot 10^{-27}$.

По уравнению (1) нами рассчитано изменение K в зависимости от температуры (фиг. 2). До 1300°K (1023°C) $\lg K_a$ почти линейно увеличивается (K_a составляет 1×10^{-14}), а при более высоких температурах приближается к пределу, равному 1×10^{-11} .

Нами произведена экспериментальная проверка расчета. В качестве объекта исследования взяты препараты пленочного тонкодисперсного золота. Они были получены путем прокаливания на стенках кварцевых тиглей и в лодочках неглазированного фарфора кристаллогидрата $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Температура прокаливания $600-700^\circ$. По-

полученные препараты и дистиллированная вода, предварительно прокипяченная в течение 30 минут, помещались в титановые вкладыши емкостью 100 мл при коэффициенте заполнения 0,5. Нагревание производилось в автоклавах конструкции СКБ Института кристаллографии АН СССР с корпусом из стали 1x18H9T. Интервал между сериями экспериментов 50° . Минимальный нагрев до 100° , максимальный — до 550° , продолжительность его — 3 часа. После нагрева автоклавы закаливались. Всего произведено 39 экспериментов. Полученные растворы проанализированы химико-спектральным методом ИГ СО АН СССР. Исходные и конечные значения рН измерялись на потенциометре ЛПУ-01.

Результаты эксперимента существенно отличаются от теоретических. При работе с кварцевыми тиглями (фиг. 3) количество золота в растворе резко возрастает от $6,68 \text{ г/л}$ при 100° до $67,5 \text{ г/л}$ при 300° , постепенно снижаясь до $34,1-45,5 \text{ г/л}$ при 550° . В случае пористого фарфора концентрация золота в растворе медленно увеличивается от

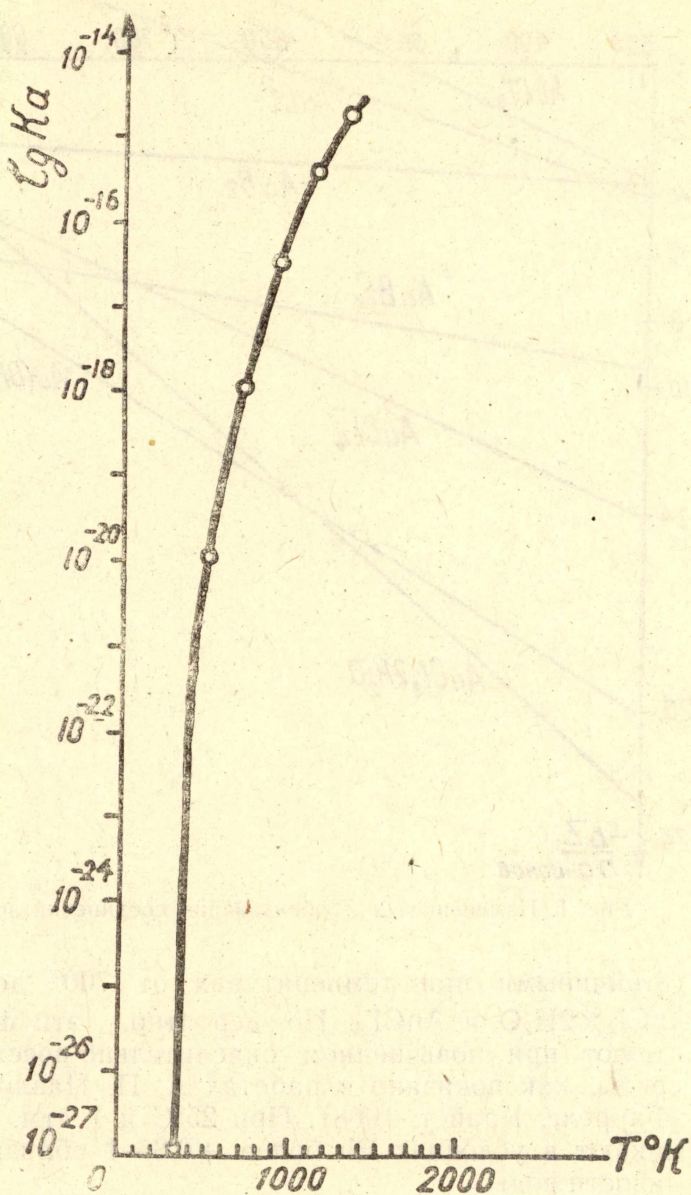


Рис. 2. Расчетная кривая растворимости $\text{Au}(\text{OH})_3$ в воде

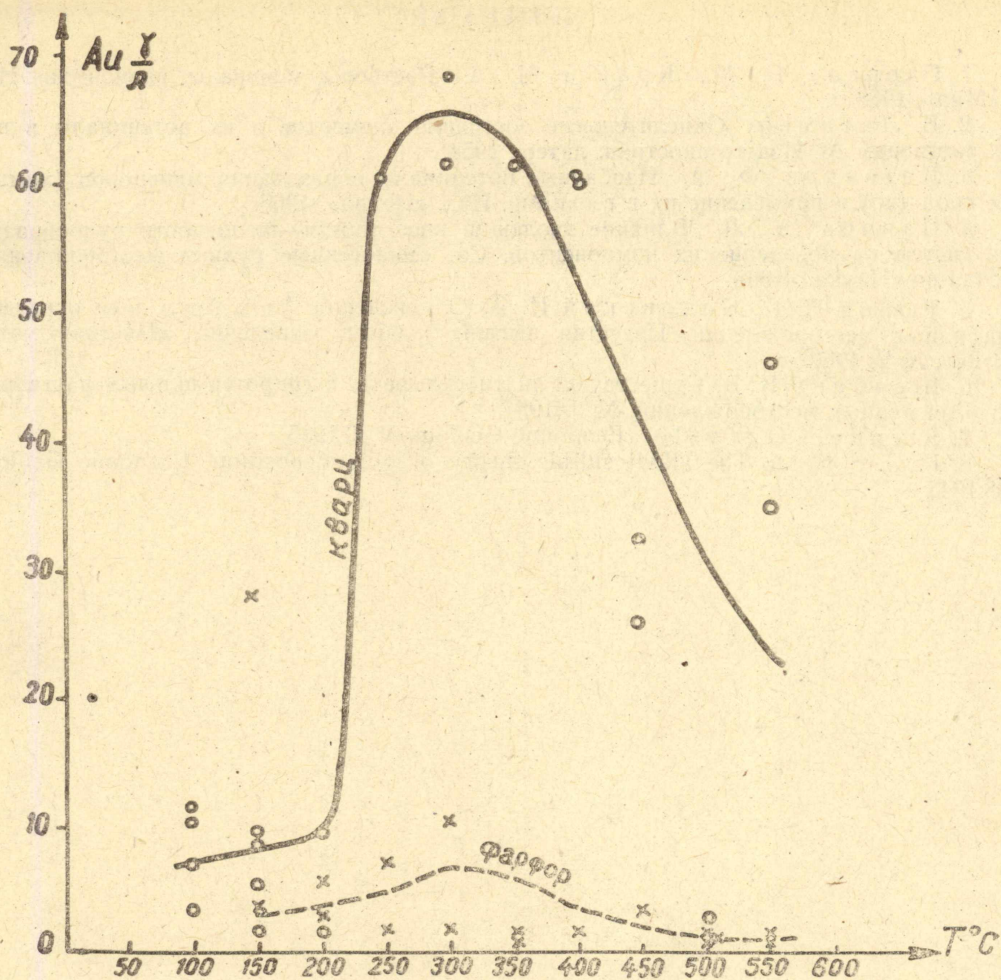


Рис. 3. Зависимость растворимости золота в воде от температуры

3,3 γ/l при 150° до 10,0 γ/l при 300°C и затем постепенно уменьшается до 0,5—0,8 γ/l при 550°C.

Разница в количестве выщелоченного золота с поверхности кварца и фарфоровых лодочек объясняется, вероятно, тем, что золото в последнем случае спекается при прокаливании с фарфором. Температура нагрева, очевидно, недостаточна для активизации атомов золота и перевода их в растворимое состояние. Причина возникновения области ретроградной растворимости золота с ростом температуры выше 300°C не выяснена. Возможно, что имеет место термическое разложение некоторой части $Au(OH)_3$ с восстановлением золота до металла.

Результаты экспериментов показывают, что золото, диспергированное в осадочных породах, при седиментации может в процессе прогрессивного метаморфизма* выщелачиваться из них разбавленными водными растворами, переноситься и осаждаться при изменении условий P и T фильтрующихся термогидроколлонн.

* Авторами экспериментально воспроизведена обстановка возможного растворения золота водным раствором при повышении его температуры. Результаты опыта показывают, что растворимость золота повышается с увеличением температуры до 300° и затем снижается. Иные выводы геологического порядка делать на основании этих данных в высшей степени затруднительно (прим. ред.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. А. Растворы, минералы, равновесия. Изд-во «Мир», 1968.
2. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М. Изд-во иностран. литер., 1954.
3. Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. Изд. «Недра», 1965.
4. Павлов А. Л. Влияние эволюции кислотности—щелочности рудообразующих систем на поведение их компонентов. Сб. «Эндогенные рудные месторождения». М. Изд-во «Наука», 1968.
5. Тюрин Н. Г., Каковский И. А. О поведении Au и Ag в зоне окисления сульфидных месторождений. Известия высших учебных заведений, «Цветная металлургия», № 2, 1960.
6. Щербина В. В. Существуют ли тиосульфаты в гидротермальных растворах? Геология рудных месторождений, № 3, 1964.
7. Stephen Ogryslo. Economic Geology V.30.1935.
8. F. G. Smith. The alkali sulfide theory of gold deposition. Economic Geology. V.38.1943.