

## О РАСТВОРЕНИИ ПРИРОДНОГО ЗОЛОТА В СРЕДАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ

А. П. ГРИБАНОВ

(Представлена научным семинаром кафедр минералогии, петрографии и геологии месторождений полезных ископаемых)

Благодаря усилиям большого числа ученых текущего и конца прошлого столетий, преодолено мнение геологов о химической инертности золота в гипергенных процессах. Формы миграции его могут быть различными. В качестве одной из таких форм многими исследователями рассматривается перенос благородного металла тиосульфатными комплексами.

Возможность растворения золота тиосульфатами считается доказанной, благодаря известным работам [4, 10]. Экспериментальным путем установлен также факт образования заметных количеств тиосульфатов и существенного растворения золота при окислении сульфидов, которое осуществлялось в водной среде с продувкой кислородом или воздухом при комнатной температуре и общем давлении 1 атм. [7 и др.]. Условия упомянутых экспериментов считались в определенной мере соответствующими водяно-воздушной обстановке зоны окисления. С таким допущением можно согласиться лишь частично, поскольку интенсивное снабжение свободным кислородом нисходящих вод может иметь место лишь в верхней части зоны окисления [9 и др.]. Доставка же свободного кислорода в нижнюю часть зоны окисления значительно затрудняется. В связи с этим следует признать, что возможность образования значительных количеств тиосульфатов и, следовательно, интенсивного растворения золота при тех физико-химических условиях [рН, Eh], которые могут там возникать в процессе окисления сульфидов тяжелых металлов, продолжает оставаться экспериментально не исследованной. Это и побудило автора провести опыты, целью которых являлось исследование возможных масштабов накопления тиосульфатов и растворения золота при окислении природных сульфидов в условиях нормальных температуры и



давления без принудительного снабжения свободным кислородом. При проведении опытов предусматривалось определение в жидких фазах содержаний золота, серебра, сульфат-, сульфит- и тиосульфат-ионов, поли-тионатов, а также суммы сульфид- и гидросульфид-ионов. Определение других компонентов в растворах и выяснение изменений, происходящих в составе твердых фаз, в рассматриваемых опытах не планировалось.

При проведении опытов использовалась дистиллированная вода со слабощелочной (близкой к нейтральной) реакцией и окислительными свойствами, природные сульфиды (пирит, галенит и халькопирит) и кальцит, характеризующиеся определенными элементами-примесями (таб. 1), и природное золото. Поскольку последнее содержит обычно то или иное количество серебра, мы сочли возможным использовать в опытах кюстелит 260 пробы.

Мономинеральные фракции сульфидов и кальцита измельчались предварительно до размера частиц диаметром менее 100 микрон. Частицы кюстелита, выделенные из протолок рудного кварца, имели размеры от 0,5 до 1 мм; они вносились в твердые фазы в количестве 0,1 г на литр дистиллированной воды.

Таблица 1

Результаты спектрального анализа минералов, использованных при проведении опытов

| Элементы           | Содержание элементов в минералах, в % |          |             |          |
|--------------------|---------------------------------------|----------|-------------|----------|
|                    | пирит                                 | галенит  | халькопирит | кальцит  |
| Кремний . . . . .  | 0,06                                  | 0,04     | 0,02        | —        |
| Кальций . . . . .  | 0,06                                  | 0,04     | 1,00        | основной |
| Магний . . . . .   | 0,00006                               | —        | 0,00004     | —        |
| Алюминий . . . . . | 0,00006                               | —        | —           | —        |
| Железо . . . . .   | основной                              | 0,0001   | основной    | 0,0002   |
| Титан . . . . .    | 0,015                                 | —        | 0,015       | —        |
| Марганец . . . . . | 0,02                                  | 0,0003   | 0,003       | 0,01     |
| Ванадий . . . . .  | 0,0006                                | —        | 0,0006      | 0,00003  |
| Никель . . . . .   | 0,002                                 | 0,001    | 0,0004      | —        |
| Кобальт . . . . .  | —                                     | —        | —           | 0,004    |
| Цирконий . . . . . | 0,03                                  | 0,02     | —           | —        |
| Иттрий . . . . .   | 0,018                                 | —        | 0,018       | 0,018    |
| Таллий . . . . .   | —                                     | 0,005    | —           | —        |
| Медь . . . . .     | 0,02                                  | 0,03     | основной    | 0,002    |
| Свинец . . . . .   | 0,12                                  | основной | 1,00        | 0,18     |
| Цинк . . . . .     | 0,12                                  | —        | 3,00        | 0,008    |
| Сурьма . . . . .   | —                                     | 4,00     | —           | —        |
| Олово . . . . .    | 0,004                                 | —        | 0,003       | —        |
| Серебро . . . . .  | 0,0004                                | 0,02     | 0,001       | 0,0004   |

Как известно [3], агрегатное состояние частиц золота не влияет на растворение его сернистыми соединениями с образованием комплексных ионов. Это и позволило отказаться от использования тонкодисперсного золота, которое при периодическом взбалтывании содержимого сосудов могло бы образовывать коллоидные растворы и тем самым приводить к искажению результатов экспериментов.

Опыты ставились на длительную выдержку с периодическим встряхиванием. Газовая фаза в каждой колбе соединялась с наружной средой посредством пары стеклянных трубок внутренним диаметром 4 мм, изогнутых под прямым углом и пропущенных через резиновые пробки. Твердая фаза находилась на дне колб.

Перед началом опытов производились электрометрические замеры рН и Е<sub>h</sub> дистиллированной воды. Такие же измерения осуществлялись и в растворах после окончания опытов. Результаты измерений приведены в табл. 2.



Для выполнения необходимых анализов полученные в опытах растворы отделялись от твердых фаз с помощью сифона и фильтровались через двойной бумажный фильтр «синяя лента». В полученных фильтрах производилось количественное определение различных содержащих серу анионов [ $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{3-}$  и полиитионатов] по известной методике [2] и полярографическое определение золота и серебра по методу, разработанному на кафедре физической и коллоидной химии Томского политехнического института [5, 6]. Количественное определение анионов проделано автором на кафедре геологии месторождений полезных ископаемых, а полярографические анализы выполнены химиком-аналитиком М. С. Чемерис в Проблемной геологической лаборатории Томского политехнического института.

Всего проведено 3 серии опытов. При проведении первой из них были использованы твердые фазы, состоящие из золота с пиритом (опыты 3 а, б, в) и галенитом (7 а, б, в). Сульфиды брались в количестве 1 г на литр дистиллированной воды. Продолжительность опытов данной серии так же, как и других, составляла 20, 40 и 260 суток.

Вторая серия экспериментов отличалась от предыдущей тем, что в состав твердых фаз вводился еще и кальцит в количестве 0,3 г на 1 г пирита (опыты 4 а, б, в) или галенита (опыты 12 а, б, в).

В третьей серии опытов, в отличие от второй, твердые фазы содержали еще халькопирит в количестве 0,1 г на 1 г пирита (опыты 5 а, б, в) или галенита (опыты 13 а, б, в). Результаты анализов жидких фаз содержатся в табл. 2.

Таблица 2

Результаты опытов по растворению природного золота в средах, возникающих при окислении некоторых сульфидов

| № опыта | Продолжительность опыта в сутках | Содержание компонентов |                        |                   |                        |         |         |                         |                                  |                         |
|---------|----------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|------------------------|---------|---------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------|
|         |                                  | дистиллиров. воды      | раствора в конце опыта | дистиллиров. воды | раствора в конце опыта | Au мг/л | Ag мг/л | $\text{SO}_4^{2-}$ мг/л | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ мг/л | $\text{SO}_3^{2-}$ мг/л |
| 3а      | 260                              | 7,30                   | 3,41                   | +15               | +351                   | 0,024   | 0,01    | 41,15                   | 2,8                              | 8,01                    |
| 3б      | 40                               | 7,45                   | 7,36                   | +10               | +210                   | —       | —       | 23,46                   | —                                | 0,40                    |
| 3в      | 20                               | 7,45                   | 7,43                   | +10               | +222                   | —       | 0,05    | 16,05                   | —                                | 6,80                    |
| 7а      | 260                              | 7,32                   | 6,87                   | +20               | +297                   | 0,0004  | —       | 55,55                   | 0,5                              | 0,40                    |
| 7б      | 40                               | 7,45                   | 7,41                   | +10               | +185                   | 0,0006  | —       | 14,40                   | 0,7                              | 0,30                    |
| 7в      | 20                               | 7,45                   | 7,41                   | +10               | +300                   | —       | 0,5     | 12,76                   | —                                | 3,24                    |
| 4а      | 260                              | 7,34                   | 7,66                   | +15               | +220                   | —       | —       | 37,88                   | —                                | 2,00                    |
| 4б      | 40                               | 7,45                   | 8,05                   | +10               | +200                   | —       | —       | 18,93                   | —                                | 0,80                    |
| 4в      | 20                               | 7,45                   | 7,74                   | +10               | +208                   | —       | —       | 6,17                    | —                                | 4,00                    |
| 12а     | 260                              | 7,32                   | 7,39                   | +20               | +212                   | —       | —       | 54,32                   | —                                | —                       |
| 12б     | 40                               | 7,45                   | 8,55                   | +10               | +130                   | —       | —       | 8,64                    | —                                | —                       |
| 12в     | 20                               | 7,45                   | 7,72                   | +10               | +240                   | —       | —       | 9,46                    | —                                | —                       |
| 5а      | 260                              | 7,34                   | 7,56                   | +15               | +206                   | —       | —       | 38,50                   | —                                | 10,01                   |
| 5б      | 40                               | 7,45                   | 7,90                   | +10               | +190                   | —       | —       | 20,99                   | —                                | 0,80                    |
| 5в      | 20                               | 7,45                   | 7,88                   | +10               | +190                   | —       | 0,02    | 14,81                   | —                                | 4,62                    |
| 13а     | 260                              | 7,32                   | 7,60                   | +20               | +191                   | —       | —       | 63,00                   | —                                | —                       |
| 13б     | 40                               | 7,45                   | 8,24                   | +10               | +150                   | —       | —       | 4,12                    | —                                | —                       |
| 13в     | 20                               | 7,45                   | 7,79                   | +10               | +225                   | —       | —       | 11,11                   | —                                | —                       |

Примечание:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  и полиитионаты отсутствовали во всех растворах.

Проведение первой серии опытов позволило установить, что окисление пирита (опыты 3 а, б, в) сопровождалось значительным увеличением кислотности и существенными колебаниями окислительно-восстанови-



тельного потенциала растворов. Это явление свидетельствует об отсутствии стабильного равновесия между твердой и жидкой фазами. Отсутствие такого равновесия имело место и в других сериях опытов. В составе жидких фаз было установлено наличие небольших количеств сульфат- и сульфит-ионов и в опыте 3 а присутствие тиосульфат-ионов. Растворение золота наблюдалось лишь в опыте 3 а продолжительностью в 260 суток. Серебро было зафиксировано в слабощелочном растворе, полученном в опыте 3 в (продолжительностью 20 суток), и в меньшем количестве—в кислой жидкой фазе, полученной в опыте 3 а (продолжительность 260 суток).

В растворах, возникших при окислении галенита, установлены меньшие содержания сульфит-ионов, чем при окислении пирита. Образование тиосульфат-ионов и растворение золота зафиксировано в опытах 7 б (продолжительность 40 суток) и 7 а (продолжительность 260 суток). Серебро обнаружено лишь в слабощелочном растворе, полученном в опыте 7 в продолжительностью в 20 суток.

Растворы, полученные во второй серии опытов, характеризовались устойчивой щелочной реакцией и небольшими величинами окислительно-восстановительного потенциала. При окислении пирита (опыты 4 а, б, в) в присутствии кальцита в растворах накапливалось небольшое количество сульфат- и сульфит-ионов, а при окислении галенита в смеси с кальцитом (опыты 12 а, б, в) — только сульфат-ионы. Золото и серебро в этих растворах отсутствовали.

Растворы, полученные в третьей серии опытов, так же, как и во второй серии, характеризовались устойчивой щелочной реакцией, колебаниями величины рН и небольшими величинами окислительно-восстановительного потенциала. При окислении пирита в смеси с халькопиритом и кальцитом (опыты 5 а, б, в) в жидких фазах фиксировалось несколько большее количество сульфат- и сульфит-ионов, чем в опытах второй серии. При окислении галенита в смеси с халькопиритом и кальцитом (опыты 13 а, б, в) содержание соединений серы в растворах также было несколько выше, чем в случае окисления галенита в смеси с кальцитом. Золото в жидких фазах, полученных в третьей серии опытов, отсутствовало. Серебро установлено в жидкой фазе, полученной в опыте 5 в (продолжительность 20 суток).

Полиитионаты, сульфид- и гидросульфид-ионы отсутствовали во всех растворах. Все растворы не имели опалесценции или других признаков, указывающих на наличие в них коллоидов. При окислении твердых фаз, содержащих пирит с халькопиритом или без него, в течение первых четырех суток визуально наблюдалось образование красновато-бурых налетов, вероятно, гидратов окиси железа. Наибольшей интенсивностью этот процесс отличался в первые сутки, особенно при окислении пирита без примеси кальцита (опыты 3 а, б, в). В жидкой фазе, полученной после окончания опыта 3 а, содержалось значительное количество закисного железа, которое при окислении перекисью водорода обуславливало образование золя окисного железа.

Сравнение результатов рассматриваемых экспериментов с упомянутыми выше опытами [7], в ходе которых растворы принудительно снабжались свободным кислородом, показывает, что в полученных автором жидких фазах кислородные соединения серы, а также золото накапливаются в значительно меньших масштабах. При этом промежуточные кислородные соединения серы (сульфит- и тиосульфат-ионы) или вообще отсутствуют в растворах (опыты 12 а, б, в и 13 а, б, в), или отмечаются в малых количествах. Общее содержание этих компонентов в жидких фазах, как следует из табл. 2, находится в прямой пропорциональной зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала.



Полиитионаты, сульфид- и гидросульфид-ионы в этих условиях не накапливаются в растворах, хотя в упомянутых уже опытах [7] они иногда фиксировались прямо или косвенно. Следовательно, кинетика окисления сульфидов тяжелых металлов в опытах, проведенных автором, отличается от той, которая имеет место при интенсивном снабжении растворов кислородом.

Поскольку золото зафиксировано только в тех жидких фазах, которые содержат тиосульфат-ионы (опыты 3 а, 7 а, 7 б), можно предположить, что оно растворялось там именно тиосульфатами. Высказанное предположение подтверждается тем, что золото не может растворяться сульфатами при той крупности частиц кюстелита, которые применялись в экспериментах [8]. Хлор-ионы, если они и присутствовали в растворах, также не могли растворять золото при тех значениях pH и Eh, которые зафиксированы в табл. 2 [1].

Как показывают результаты экспериментов, растворение золота находится в прямой пропорциональной зависимости от количества тиосульфат-ионов в жидких фазах. Кроме того, обнаруживается такая же зависимость от величины pH (опыты 7 а и 7 б), что хорошо согласуется с известными данными [7].

Если принять содержание серы в природных сульфидах равным теоретическому, то путем несложного расчета мы найдем, что при окислении одной тонны золотосодержащего пирита в условиях, соответствующих опыту 3 а, растворится примерно 0,67 г золота; при окислении одной тонны галенита в условиях опыта 7 б — 15 мг, а в условиях опыта 7 а — 2,8 мг золота.

Серебро, как видно из табл. 2, установлено только в жидких фазах, содержащих промежуточные кислородные соединения серы. При этом растворение его не обнаруживает зависимости от количества тиосульфат-ионов в растворах. Вместе с тем наблюдается определенная тенденция к растворению его слабощелочными растворами в начальные стадии окисления сульфидов при наименьшей концентрации сульфат-ионов.

Данных для суждения о том, чем вызвано растворение серебра в кислой жидкой фазе (опыт 3 а), пока недостаточно.

Результаты проведенных опытов позволяют сделать следующие выводы:

1. Окисление сульфидов тяжелых металлов в первоначально слабощелочной среде при недостаточном поступлении свободного кислорода в растворы сопровождается незначительным накоплением промежуточных кислородных соединений серы, в частности, тиосульфатов. Тем самым определяется слабая растворимость золота, которой все же будет вполне достаточно для того, чтобы привести к существенному перераспределению благородного металла в окисляющихся пиритовых рудах, характеризующихся содержаниями золота до 1—2 г/т.

2. Присутствие карбонатов, повышающих щелочность растворов, препятствует образованию тиосульфатов и других промежуточных кислородных соединений серы и, следовательно, растворению золота, тогда как при интенсивном снабжении растворов кислородом наблюдалось [7] прямо противоположное явление.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Гаррелс. Минеральные равновесия. Изд-во ИЛ., 1962.
2. И. И. Гинзбург, Я. И. Ольшанский, В. В. Беляцкий. Экспериментальные исследования по окислению сульфидов.—Тр. ин-та геол. рудн. месторождений, петрогр., минералогии и геохимии, вып. 59. Изд. АН СССР, 1961.



3. О. Е. Звягинцев. Геохимия золота. Изд. АН СССР, 1941.
  4. И. А. Каковский. К теории гидрометаллургии благородных металлов. — «Изв. АН СССР», № 7, 1957.
  5. Н. А. Колпакова. Применение метода пленочной полярографии с накоплением на твердом электроде для изучения кинетики электродных процессов и в гидрогеохимии. Автореф. дисс., представ. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Томск, 1968.
  6. Н. А. Колпакова, А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Определение нанограммовых количеств серебра, ртути и золота в природных водах сложного состава. Материалы Уральской научно-техн. конф. работников хим. лабораторий, пром. предпр., высш. учебн. и науч.-исслед. ин-тов по методам анализа. Свердловск, 1967.
  7. Л. П. Листова, А. З. Вайнштейн, А. А. Рябинина. О растворении золота в средах, возникающих при окислении некоторых сульфидов. — В сб.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М., «Наука», 1966.
  8. С. А. Плетнев. К вопросу о растворении золота в солях окиси железа. Сов. геол., сб. 17, 1947.
  9. С. С. Смирнов. Зона окисления сульфидных месторожд. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955.
  10. Н. Г. Тюрин, И. А. Каковский. О поведении золота и серебра в зоне окисления сульфидных месторождений. — Изв. вузов, «Цветные металлы», № 2, 1960.
-