

К ВОПРОСУ МИГРАЦИИ ЗОЛОТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ТИОСУЛЬФАТНОЙ ФОРМЕ

Л. Л. ШАБЫНИН

(Представлена проф. П. А. Удодовым)

Из химии золота [23] известно, что золото растворяется при строго определенных условиях, из которых главные следующие:

1. Наличие в растворах комплексообразователя, способного понижать концентрацию свободных ионов золота в результате связывания их в достаточно прочный растворимый комплекс.

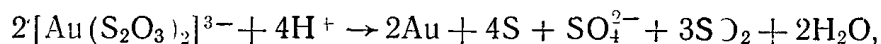
2. Присутствие в растворах окислителя, который может в этих условиях принимать электроны от растворяющегося золота.

Из сернистых соединений, образующихся в природе при окислении сульфидов (сероводород, гидросульфид, двуотрицательная сера, тиосульфат, полиотионаты, сульфат), большинство способно образовывать с золотом комплексные ионы. Сульфат-ион к числу последних не относится, и на основании этого сделан вывод о невозможности растворения золота серной кислотой и ее солями [20].

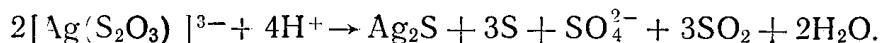
Из указанных соединений серы наибольший интерес представляет тиосульфат-ион, который устойчив в значительных пределах колебаний рН: от 4,6 до 10,0 [18]. Благодаря своей очень сильной восстановительной способности он образует прочные комплексные соединения с металлами, находящимися в состоянии низшей валентности. Склонность к комплексообразованию этого иона превосходит таковую у SCN^- , NO_2^- , J^- [12]. В настоящее время хорошо изучена лишь небольшая группа тиосульфатных комплексов с металлами платиновой группы — медью, серебром, золотом, селеном и теллуrom [12, 13, 14].

Растворение золота и серебра водными растворами тиосульфата натрия при обыкновенных условиях показало, что за 4 часа в растворенное состояние перешло 2,48 мг золота и 101,3 мг серебра. Золото и серебро переходили в раствор с образованием комплексов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ по схеме $\text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + e^-$ [18].

С позиций тиосульфатной миграции хорошо объясняется различие в поведении золота и серебра в зонах окисления, которое отмечается в литературе [10, 15]. Дело в том, что разложение тиосульфатного комплекса золота происходит по схеме [19]



а серебра по схеме



Сульфид серебра, обладая незначительной растворимостью, может все же уноситься водами дальше места выпадения золота.

Интересно отметить тот факт, что агрегатное состояние частиц золота не влияет на растворение его сернистыми соединениями с образованием комплексных ионов [7].

Таким образом, опытные [12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20] и расчетные данные показывают полную возможность растворения золота в природных условиях.

К сожалению, сведений об определении тиосульфатного иона в водах зон окислений в имеющейся в распоряжении автора литературе не встречено. Имеются лишь отрывочные данные об определении в водах ряда термальных источников последующих продуктов окисления тиосульфата — политионатов [8], а также данные об определении непосредственно тиосульфатов в водах Черного моря [2]. Поэтому попытаемся косвенным путем показать возможность образования и существования тиосульфата в зонах окисления сульфидных месторождений.

И. И. Гинзбург [4, 5] на основании экспериментальных исследований показал, что при окислении пирротина, особенно в дистиллированной воде и в миллинормальном растворе щелочи, в первые два-три месяца наблюдался в растворе большой избыток серы над железом. Меньшее содержание железа в растворе по сравнению с серой объяснялось не только его выпадением из раствора, но и наличием тиосульфата и политионатов. При окислении пирита наблюдалась противоположная картина: преобладание в растворе железа над серой. Однако и в этом случае в растворе имела разницу в содержании серы общей и серы сульфатной, обусловленная присутствием тиосульфата и политионатов. Существование последних отмечалось также и при окислении сфалерита.

Хорошей иллюстрацией образования значительных количеств неполно окисленных форм серы в первые моменты окисления сульфидов являются результаты экспериментальных работ Т. И. Дробашевой и С. А. Дурова [6]. По их данным при окислении природных сульфидов в водной среде в условиях опытов разность между серой общей и серой сульфатной достигает значительных величин. Так при окислении смеси пирротина и сфалерита величина этой разности составляет более 37 мг-экв в пересчете на сульфат-ион.

В. М. Левченко [11], занимаясь кинетикой окисления сульфида натрия, пришел к выводу, что этот процесс протекает в 3 стадии.

1. Накопление промежуточных продуктов окисления серы с небольшим окислением сульфида до сульфата.

2. Окисление до полного исчезновения из раствора не только сульфидов, но и промежуточных продуктов с накоплением элементарной серы.

3. Окисление серы в сульфат.

Следует отметить, что содержание тиосульфата в условиях опыта [11] увеличивалось в течение первых 33 суток.

Надо сказать также несколько слов о времени существования в растворе неполно окисленных форм серы, в частности тиосульфата. Экспериментальные исследования показали [5], что независимо от рН среды в первые моменты окисления сульфидов в растворах существует большее или меньшее количество неполно окисленной серы. Последняя полностью окисляется в случае пирита и пирротина после длительного стояния раствора (4—6 тыс. часов). При окислении же сфалерита эти формы существуют и после стояния раствора в течение 12 тыс. часов. Если сравнить это время с временем растворения 2,5 мг золота в течение 4 часов в опыте Тюрина [18], то можно с известной вероятностью допустить растворение золота тиосульфат-ионом в зонах окисления золото-сульфидных месторождений.

Таблица 1

№ п. п.	Схемы реакций промежуточного окисления серы	ΔZ ккал моль	Уравнения зависимости Eh от pH при суммарной активности серы $[\Sigma S] = 10^{-5}$		Eh в при		Уравнения зависимости Eh от pH при суммарной активности серы $[\Sigma S] = 10^{-2}$		Eh при	
			pH=2	pH=9	pH=2	pH=9	pH=2	pH=9		
1	$H_2S + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e}$	+62,50	$Eh = 0,338 - 0,074 pH$	-0,328	0,190	$Eh = 0,338 - 0,074 pH$	-0,328	0,190	-0,328	0,190
2	$2H_2S + 3H_2O \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e}$	+59,15	$Eh = 0,355 - 0,074 pH$	-0,311	0,207	$Eh = 0,344 - 0,074 pH$	-0,311	0,196	-0,322	0,196
3	$HS^- + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 9H^+ + 8\bar{e}$	+46,41	$Eh = 0,251 - 0,066 pH$	-0,343	0,119	$Eh = 0,251 - 0,066 pH$	-0,343	0,119	-0,343	0,119
4	$2HS^- + 3H_2O \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e}$	+40,05	$Eh = 0,249 - 0,059 pH$	-0,282	0,131	$Eh = 0,231 - 0,059 pH$	-0,282	0,113	-0,300	0,113
5	$S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e}$	+27,32	$Eh = 0,148 - 0,059 pH$	-0,383	0,030	$Eh = 0,148 - 0,059 pH$	-0,383	0,030	-0,383	0,030
6	$2S^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8\bar{e}$	+23,97	$Eh = 0,166 - 0,044 pH$	-0,230	0,078	$Eh = 0,143 - 0,044 pH$	-0,230	0,055	-0,253	0,055
7	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons S^0 + 2H^+ + 2\bar{e} + H_2O$	+6,54	$Eh = 0,288 - 0,059 pH$	-0,243	0,170	$Eh = 0,094 - 0,059 pH$	-0,243	-0,024	-0,437	-0,437
8	$S^0 + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e}$	+49,42	$Eh = 0,308 - 0,078 pH$	-0,394	0,152	$Eh = 0,308 - 0,078 pH$	-0,394	0,152	-0,394	0,152
9	$2S^0 + 3H_2O \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6\bar{e}$	+46,07	$Eh = 0,283 - 0,059 pH$	-0,248	0,165	$Eh = 0,313 - 0,059 pH$	-0,248	0,195	-0,218	0,195
10	$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e}$	+52,77	$Eh = 0,250 - 0,074 pH$	-0,416	0,102	$Eh = 0,272 - 0,074 pH$	-0,416	0,124	-0,394	0,124
11	$2S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2\bar{e} + H_2O$	+3,70	$Eh = 0,227$	+0,227	0,227	$Eh = 0,139$	+0,227	0,139	+0,139	0,139
12	$S_4O_6^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2S_2O_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+70,88	$Eh = 1,383 - 0,118 pH$	+0,321	1,147	$Eh = 1,477 - 0,118 pH$	+0,321	1,241	+0,415	1,241
13	$S_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2SO_3^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	+24,48	$Eh = 0,381 - 0,118 pH$	-0,699	0,147	$Eh = 0,471 - 0,118 pH$	-0,699	0,235	-0,591	0,235
14	$2SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2\bar{e} + H_2O$	+1,20	$Eh = 0,173$	+0,173	0,173	$Eh = 0,085$	+0,173	0,085	+0,085	0,085
15	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e}$	-4,55	$Eh = 0,098 - 0,059 pH$	-0,629	-0,216	$Eh = 0,098 - 0,059 pH$	-0,629	-0,216	-0,629	-0,216
16	$S_2O_6^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e}$	-10,30	$Eh = 0,370 - 0,118 pH$	-1,432	-0,606	$Eh = 0,282 - 0,118 pH$	-1,432	-0,518	-1,344	-0,518
17	$2S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons 3S^0 + SO_3^{2-} + 2\bar{e} + H_2O$	+7,90	$Eh = 0,318$	+0,318	0,318	$Eh = 0,230$	+0,318	-0,230	+0,230	0,230

В зонах окисления рН растворов в значительной мере определяется минералогическим составом сульфидов. По своему характеру эти растворы приближаются к очень разбавленным серосодержащим растворам. Величины рН их в общем случае колеблются от 2,0 до 9,0, величины редокс-потенциалов от 0,20 до 0,86 в [1]. Следует отметить также, что редокс-потенциалы вод зоны окисленных руд значительно выше этих величин зоны первичных руд [21, 22].

Ряд экспериментальных работ [4, 5, 6] по окислению сульфидов позволил предположить, что рН и редокс-потенциалы растворов в условиях опыта, помимо реакции обратимого кислородного электрода ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4e^-$; $E^0 = 1,229 \text{ в}$), зависят также от формы нахождения серы в растворе, катионного состава первичных сульфидов, химических свойств продуктов окисления и механических примесей в сульфидах.

В. М. Левченко [11] соответственно трем выделенным стадиям окисления гидросульфида натрия (см. выше) показал изменение величин редокс-потенциалов. Так на первой стадии накопления неполно окислен-

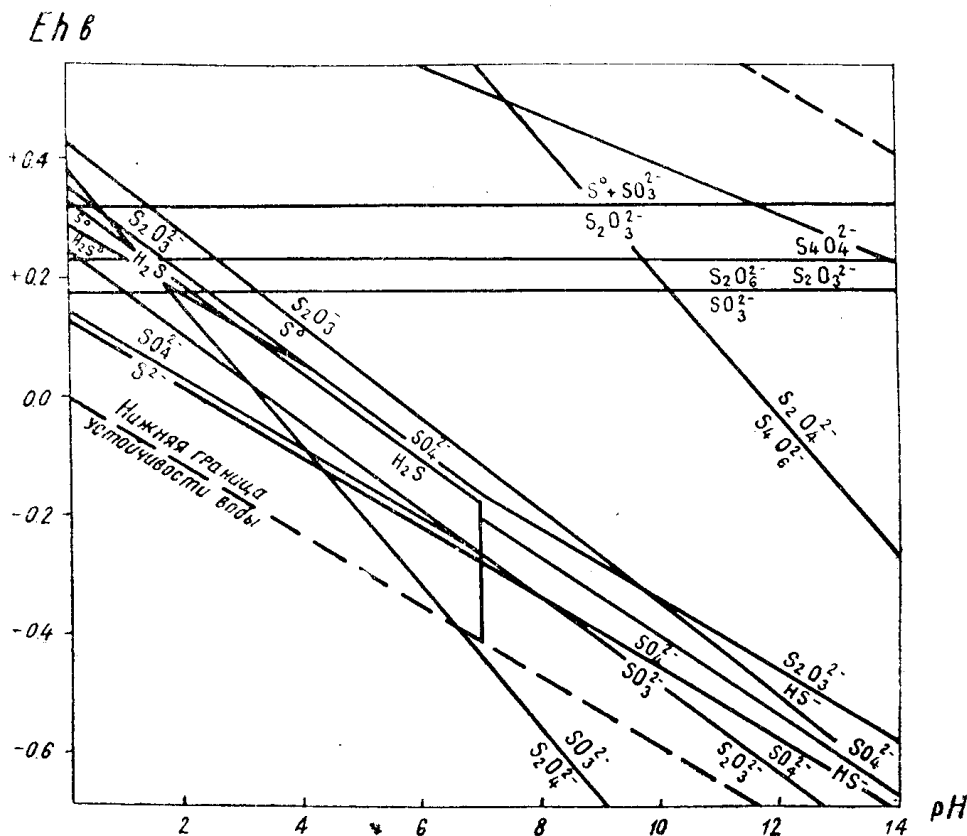


Рис. 1. Зависимость Eh от рН при суммарной активности серы $[\Sigma \text{S}] = 10^{-5}$

ной серы величина редокс-потенциала находилась в пределах $(-0,08) \text{ в}$ — $(-0,175) \text{ в}$. Значение рН при этом не приводится, но гидросульфид натрия при растворении дает щелочную среду. На второй стадии окисления сульфидов величина редокс-потенциала поднимается до $0,660 \text{ в}$. При дальнейшем окислении и накоплении в растворе сульфат-иона повышается кислотность раствора и снижается значение Eh (до $0,440 \text{ в}$).

Автором подсчитаны величины изобарно-изотермических потенциалов для большинства реакций окисления серы, приведенных у Гаррелса [3] (табл. 1). При рассмотрении таблицы следует вспомнить извест-

ное в химии правило, что очередность протекания отдельных реакций в смеси определяется не скоростями их, а величинами свободных энергий этих реакций [9]. При рассмотрении таблицы видно, что свободная энергия образования сульфат-иона во всех случаях на небольшую величину превышает свободную энергию образования тиосульфат-иона. Казалось бы, что окисление двухвалентной серы должно идти сразу до сульфат-иона. Однако здесь на порядок протекания реакций влияют величины редокс-потенциалов и рН. В табл. 1 приведены также подсчитанные автором зависимости окислительно-восстановительных потенциалов от рН для данных реакций. Суммарная активность серы ($[\Sigma S] = 10^{-5}$ и $[\Sigma S] = 10^{-2}$ моль/л), принятая в расчетах, соответствует содержанию в десятые миллиграмма и сотни миллиграмм сульфат-иона на литр. Первая величина взята потому, что нами проводились полевые исследования на золото-кварцево-сульфидных месторождениях, воды которых содержат небольшое количество сульфатов. Высокая величина активности взята для того, чтобы показать, что увеличение в растворе серосодержащих компонентов изменяет величину редокс-потенциалов на незначительные величины (сотые, редко десятые вольта). Приведенные зависимости выражены в виде уравнений прямых, которые нанесены на диаграмму в координатах $Eh - pH$ (рис. 1). Из диаграммы видно, что неполно окисленные формы серы типа $S_m O$ и $S_m O_n$ требуют для своего полного окисления более высоких значений окислительно-восстановительного потенциала, чем непосредственное окисление двухвалентной серы в сульфат-ион.

Таким образом, расчетные данные подтверждают возможность существования промежуточных форм серы в растворах при окислении сульфидов.

Подводя итог, можно отметить, что наличие тиосульфатов и других промежуточно окисленных форм серы в природных водах, в частности, в водах зон окисления, подтверждаются отрывочными полевыми определениями [2, 8], экспериментальными работами [3, 4, 5, 6, 11] и теоретическими расчетами. Исходя из этого материала и опытных работ по растворению золота тиосульфат-ионом [18] и образования прочного золото-тиосульфатного комплекса [14], можно предположить среди других форм и тиосульфатную форму миграции золота в водах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баас-Беккинг, И. Р. Каплен, Д. Мур. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. Сб. Геохимия литогенеза. ИЛ, 1962.
2. И. И. Волков, Э. А. Остроумов. Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря. ДАН СССР, т. 114, № 4, 1957.
3. Garrels R. M., Naeser C. R. Equilibrium distribution of dissolved sulphur species in water at 25° and one atmosphere total pressure. Geoch. et Cosmoch. Acte, v. 15, 1958.
4. И. И. Гинзбург. Некоторые результаты экспериментальных работ по окислению сульфидов. Тр. межведомственного совещания по гидрогеохимическим методам поисков рудных месторождений. Изд. ТГУ, Томск, 1962.
5. И. И. Гинзбург, Я. И. Ольшанский, В. В. Беляцкий. Экспериментальные исследования по окислению сульфидов. Исследования по экспериментальной и технической петрографии и минералогии, вып. 59. Изд. АН СССР, 1961.
6. Т. Н. Дробашева, С. А. Дуров. Окисление рудообразующих сульфидов в водных растворах. Изв. вузов «Геология и разведка», № 3, 1962.
7. О. Е. Звягинцев. Геохимия золота. АН СССР, 1941.
8. В. В. Иванов. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. Труды лаборатории вулканологии, 2, вып. 19. Изд. АН СССР, 1961.

9. В. В. Ипатьев (некролог). Журнал прикладной химии, т. 29, № 6, 1956.
 10. В. М. Крейтер, В. В. Аристов, И. С. Вольтский, А. Н. Крестовников, В. В. Кувичинский. Поведение золота в зоне окисления золото-сульфидных месторождений. Госгеолтехиздат, 1958.
 11. В. М. Левченко, К. А. Макарова. Об окислении сульфидов. Труды химического института Киргизского филиала АН СССР, 1950.
 12. Д. И. Рябчиков, И. И. Назаренко. Новое в химии селена и теллура. Успехи химии, т. 33, в. 1, 1964.
 13. Д. И. Рябчиков. Продукты взаимодействия тетрамин-хлоридов платины с тиосульфатом. ДАН СССР, т. 27, № 7, 1940.
 14. В. Г. Сильниченко. Комплексные соединения меди, серебра, золота и таллия с тиосульфатом. Ученые записки Московского областного педагогического института им. Н. К. Крупской, т. 84, 1959.
 15. С. С. Смирнов. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, 1955.
 16. Н. Г. Тюрин. О времени выделения золота из металлоносных растворов. Изв. АН СССР «Геология», № 8, 1965.
 17. Н. Г. Тюрин. О тонкодисперсном золоте в пирите. Геология рудных месторождений, № 5, 1965.
 18. Н. Г. Тюрин. К вопросу о составе гидротермальных растворов. Геология рудных месторождений, № 4, 1964.
 19. Н. Г. Тюрин, Ю. Б. Холманских. Об условиях образования гипергенных месторождений золота и серебра. Изв. вузов «Геология и разведка», № 6, 1962.
 20. Н. Г. Тюрин, И. А. Каковский. О поведении золота и серебра в зоне окисления сульфидных месторождений. Изв. вузов «Цветные металлы», № 2, 1960.
 21. Х. Е. Хокс, Д. С. Уэбб. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. Пер. с английского. ИЛ, 1964.
 22. В. В. Щербина. Существуют ли тиосульфаты в гидротермальных растворах. Геология рудных месторождений, № 3, 1964.
 23. Ф. Эфраим. Неорганическая химия. Госхимтехиздат, ч. 1, 1933.
-