

В. П. КИРИЛЛОВ, В. Я. ЛЕГЕДЗА, В. А. СИДОРОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА
В УСЛОВИЯХ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И АТМОСФЕРНОГО
ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 23 XII 1969)

Ассоциация золота с сульфидами широко известна. Характерно, что концентрация этого металла отмечается не только для сульфидных образований из месторождений гидротермального генезиса, но и для таковых из осадочных пород (¹⁻⁴) и др.). Необходимо отметить, что связь золота с сульфидами осадочных пород до настоящего времени не нашла убедительного объяснения. Высказанное предположение об осаждении золота сульфидами тяжелых металлов из морской воды (⁴) находится в резком противоречии как с теоретическими и экспериментальными данными по геохимии золота, так и с литолого-геохимическими представлениями об условиях среды, в которой происходит образование сульфидов (^{5, 6}).

Как установлено Н. М. Страховым (⁷), сульфиды осадочных пород образуются в процессе диагенеза осадков. В связи с этим высказано предположение, что могут возникать условия, когда золото захватывается компонентами, слагающими сульфиды (в частности, пирит), в процессе диагенетического образования минералов (⁸). При этом была учтена роль тиосульфатных соединений, как «переносчика» серы, а также приняты во внимание расчетные и экспериментальные данные о наличии и поведении в гипергенных условиях тиосульфатных соединений золота (⁹⁻¹²). Последним отводилась также роль «переносчика» золота при образовании дисульфида железа и обогащении его металлом (⁸). Процесс обогащения минерала золотом объяснялся одновременным образованием дисульфида железа, а также высвобождением золота в результате диспропорционирования тиосульфатных соединений и захватом его вновь образующимися минеральными образованиями. С целью выяснения возможности этого процесса были поставлены простые опыты, описываемые в настоящей статье.

Для опытов применялся химически чистый моносulfид железа, а также дитиосульфатоурат (ДТСА) — $\text{Na}_2[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, приготовленный растворением в тиосульфате натрия осадка иодистого золота. Последнее получено осаждением золота иодистым калием из раствора хлорного золота. Этот метод позволил получить практически нейтральный раствор ДТСА, содержащий 0,1743 мг/мл золота.

Как показали эксперименты (¹³), в условиях нормальной температуры и давления реакции образования дисульфида железа протекают медленно, при этом образуется множество промежуточных продуктов, и проследить ход процесса весьма сложно. Поэтому для качественной и в значительной степени для количественной оценки результатов реакции нами применялись «меченые» золото ^{198}Au и сера ^{35}S с периодами полураспада соответственно 2,697 и 87,1 суток.

Три навески моносulfида железа по 500 мг различной дисперсности: а — $< 0,5$ и $> 0,25$ мм; б — $< 0,25$ мм и > 40 м и в — < 40 м помещали в стеклянные стаканы емкостью 50 мл и добавляли по 35 мл раствора, содержащего 31 мл дистиллированной воды рН 7 и 4 мл ДТСА, в котором держится 0,6972 мг золота. Стаканы содержали в термостате при темпера-

туре 20°. Одновременно проводились холостые опыты; в одном стакане помещалось 35 мл раствора, содержащего только 4 мл ДТСА и в трех стаканах — по 35 мл дистиллированной воды с навесками моносulfида железа по 500 мг указанной выше дисперсности. Опыты проводились в статических условиях при нормальном контакте с атмосферой. В течение опыта на приборе ЛПУ-01 измеряли pH раствора и по замеренной γ -активности отдельной аликвоты (емкостью 1 мл) рассчитывали содержание золота в растворе и осадке.

Расчет количества золота в осадке производили по формуле:

$$Q = \frac{C_0}{F} (V_0 - VI/I_0),$$

где V_0 — объем введенного исходного раствора ДТСА (мл), I_0 — удельная активность введенного исходного раствора ДТСА (имп/мл); C_0 — содержание золота в исходном растворе ДТСА (мг/мл), V — объем исследуемого раствора (мл), I — замеренная активность исследуемого

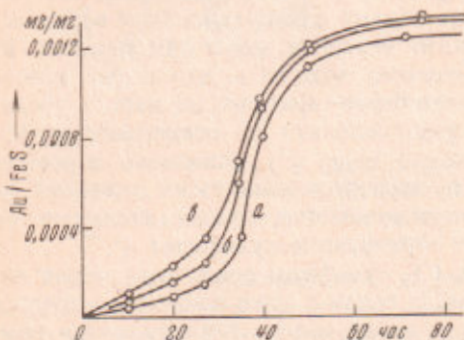


Рис. 1

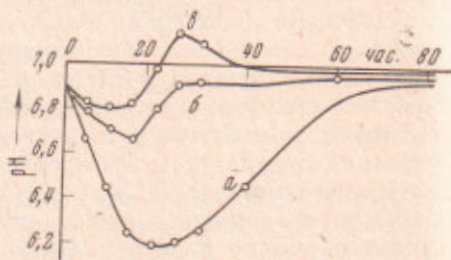


Рис. 2

Рис. 1. Количество золота, выделившегося в осадок на единицу моносulfида железа в зависимости от времени опыта и дисперсности частиц моносulfида. а — частицы $< 0,5$ и $> 0,25$ мм; б — $< 0,25$ мм и > 40 м; в — < 40 м.

Рис. 2. Изменение pH раствора в процессе реакций. а — в — то же, что на рис. 1

раствора (имп/мл), Q — количество золота, выделившегося из раствора, в пересчете на 1 мг осадка; F — исходное количество твердой фазы осадка (мг).

Процесс накопления золота в осадке в зависимости от времени проведения опыта отражен на рис. 1. Как видно из кривых а — в, количество золота, выделившегося в осадок на единицу моносulfида железа, в основном зависит от времени проведения опыта, а также от размеров частиц моносulfида железа, находящихся в растворе: тонкие частицы способствуют более быстрому ходу реакции и осаждению золота.

Золото определялось в осадке также и прямым способом — путем замера γ -активности осадка, а также пробирным анализом. В течение 70—80 час. опыта практически все золото фиксировалось в осадке. Последний после промывки в дистиллированной воде представлял собой черный порошок, по внешнему виду напоминающий мельниковит. Изучение отдельных зерен осадка под микроскопом (во вмонтированных шлифах) показало, что они состоят из ядра, представленного моносulfидом железа, и оболочки, напоминающей мельниковит. Отдельные зерна частично покрыты пленкой гидроокиси железа. Золото под микроскопом не фиксировалось даже при больших увеличениях, хотя его содержание в осадке по данным пробирного анализа достигало 18 кг/т.

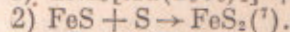
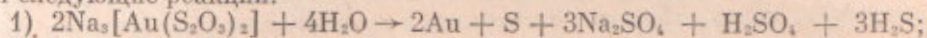
Таким образом, данными опытами установлено диспропорционирование золотосодержащего тиосульфатного комплекса в водной среде в присутствии моносulfида железа и фиксирование золота в осадке. Осадок, оче-

видно, представлен зернами моносulfида железа, покрытыми пленками образовавшегося дисulfида железа.

Для проверки возможности образования в данных условиях дисulfида железа был получен по существующей методике ⁽¹⁴⁾ тиосulfатный комплекс с двухвалентной меченой серой (S^*). После суточного контакта моносulfида железа с раствором тиосulfата была произведена неоднократная промывка осадка в 0,5 N растворе серной кислоты (отмывка от моносulfида железа) и в бензоле (от свободной серы). После промывки осадок был подобен мельниковиту, и в нем фиксировалась сера (S^*), что может указывать на образование дисulfида железа.

Следует отметить, что за время проведения опыта в контрольном стакане с ДТСА золото находилось в растворе и в осадок не выпадало, а в стаканах, содержащих лишь FeS, отдельные зерна моносulfида покрывались пленкой гидроксидов железа.

Анализ полученных результатов с учетом данных о диспропорционировании тиосulfатных комплексов ^(8, 12) и образовании дисulfида железа в гипергенных условиях ⁽⁷⁾ позволяет полагать, что в системе $Na_2[Au(S_2O_3)_2] + FeS + H_2O$, наряду с возможными другими, происходят следующие реакции:



Кислотность раствора при реакциях изменяется незначительно (рис. 2): вначале увеличивается, а затем стремится к равновесному значению. Как видно из сопоставления характера кривых $a - \sigma$ на рис. 1 и 2, максимум выпадения золота в осадок происходит в момент, когда pH повышается. Очевидно в начальный период реакции происходит частичное окисление моносulfида железа, что ведет к понижению pH раствора и диспропорционированию тиосulfатов. Появление в растворе свободной серы способствует образованию устойчивого дисulfида железа (пленка на зернах моносulfида) и равновесному состоянию раствора.

Авторы дают себе отчет в том, что сделанная попытка получения золотосодержащего дисulfида железа не может претендовать на моделирование природных явлений этого весьма сложного процесса, так как нет возможности создать ту геохимическую обстановку, которая сопровождается диагенез осадков. Однако интерпретация данных этого эксперимента может быть все же в значительной степени правомочной.

Поступило
10 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Вернадский, Опыт описательной минералогии, 1, кн. 1, СПб, 1908.
² В. Я. Буряк, Геология и геофизика, № 1 (1967). ³ В. Я. Легедза, Сборн.: Генетические особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальнего Востока, «Наука», 1966. ⁴ Р. В. Нифонтов, Сборн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, 4, Изд. АН СССР, 1960. ⁵ В. Я. Легедза, ДАН, 185, № 2 (1969). ⁶ В. Я. Легедза, ДАН, 172, № 5 (1967). ⁷ Н. М. Страхов, Основы теории литогенеза, 2, Изд. АН СССР, 1962. ⁸ И. И. Волков, Э. А. Остроумов, Геохимия, № 4 (1957). ⁹ Н. Г. Тюрин, Геол. рудн. месторожд., 5, № 4 (1963). ¹⁰ В. В. Щербина, Геол. рудн. месторожд., 6, № 3 (1964). ¹¹ Л. П. Листова, А. З. Вайнштейн, А. А. Рябинина, Сборн.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород, «Наука», 1966. ¹² Н. Г. Тюрин, Ю. Б. Холманских, Изв. высш. учебн. завед., Геология и разведка, № 6 (1962). ¹³ R. A. Veprer, J. Geol., 72, № 3 (1964). ¹⁴ Ю. В. Карякин, Чистые химические реакции, 1947.