

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В H₂S-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОЙ СЕРЫ S₈[°](aq) ПРИ 200 И 250°C

Лаптев Ю.В. (ИГМ СО РАН), Розов К.Б. (геол. ф-к. НГУ)

laptev@uiggm.nsc.ru; kbr@gorodok.ru; тел.: (383) 333-30-26

Ключевые слова: растворимость, золото, сульфидные растворы, метастабильные равновесия, гидротермальное рудообразование, современные гидротермальные системы

Последние обзоры и экспериментальные исследования по растворимости золота в сульфид-содержащих растворах (в форме Au(HS)[°](aq) и Au(HS)₂[°](aq)) при повышенных температурах свидетельствуют о сохраняющейся противоречивости экспериментальных данных [1-2]. В значительной мере это относится к интервалу температур ниже 300°C. В этой области кинетическая заторможенность гидротермальных реакций служит препятствием для эффективного использования как минеральных буферов, так и известного сульфидно-сульфатного равновесия в растворах [2]. Методикой наших опытов предусмотрено создание промежуточных окислительно-восстановительных условий, приближенных к равновесию H₂S/SO₄²⁻, путем частичного окисления сероводорода до элементарной серы в форме ее растворенных частиц S₈[°](p-p). По аналогии с методикой газовых смесей для сухих систем равновесие H₂S(aq) ↔ H₂(aq) + 1/8S₈[°](aq) при исследованных температурах (200 и 250°C; P=150-200бар) устанавливается достаточно быстро. Геохимический интерес к исследованиям в этой области дополнительно обусловлен выявлением закономерностей поведения золота в условиях, отвечающих физико-химическим параметрам рудоотложения на дне океанических бассейнов. Представляется [3], что смещение сероводородных растворов с океаническими водами (которое сопровождается окислением сульфидной серы растворенным кислородом) является главным геохимическим барьером для осаждения сульфидов и концентрирования в них благородных металлов. Высокая миграционная способность золота в слабокислых сульфидных растворах, проходящая через экстремум функции растворимости между пирит-пирротиновой и пирит-гемаитовой буферами, демонстрируется на рис.1. Зависимость построена по данным расчетного моделирования с использованием программного комплекса HCh [4] и базы данных UNITHERM.

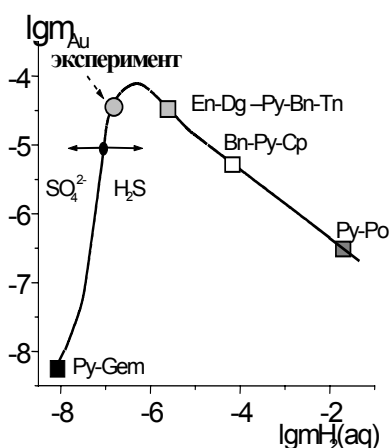


Рис.1 Расчетная растворимость Au в растворе 0,1mH₂S + 0,17mNaCl, pH = 3,8 для t=200°C (P=150бар) в зависимости от равновесных содержаний H₂(aq). Точки, отвечающие растворимости золота в присутствии буферных минеральных ассоциаций: Py-Gem - пирит-гемаитовая; En-Dg-Py-Bn-Tn - энаргит – дигенит- пирит - борнит- теннантитовая; Bn-Py-Cp - борнит-пирит-халькопиритовая; Py-Po - пирит-пирротиновая. Точка, отвечающая условиям опытов - "эксперимент". По стрелкам разделяется область преобладания сульфатной и сульфидной серы

Результаты опытов. Опыты проводились по автоклавной методике в титановых автоклавах с фторопластовыми вкладышами при 200 и 250°C (P=150-200бар). Применялось перемешивание путем вращения автоклавов вокруг их поперечной оси. Длительность опытов изменялась от 2 до 30 часов. Степень окисления сероводорода в растворе состава 0,1m H₂S + 0,17m NaCl регулировалась путем добавления в него дозированных количеств азотной кислоты HNO₃ (0,00156m) по реакции 8H₂S(aq) + 3,2HNO₃ → S₈[°](aq) + 1,6N₂(aq) + 9,6H₂O. Создавалась величина

на исходного рН = 2,8. Видимых признаков окисления H_2S до S° при обычной температуре не наблюдалось. После опытов из охлажденных растворов происходило газовыделение (N_2) и образование тонкой взвеси элементарной серы $\text{S}(\text{эл})$. В растворах определялись H_2S (иодометрически), SO_4^{2-} (через BaSO_4), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и другие непредельные соединения серы (иодометрически в фильтрате после осаждения BaSO_4). Элементарная сера растворялась в экстрагенте CCl_4 и измерялась спектрофотометрически. Золото определялось через потерю веса фольги и химический анализ раствора (атомная адсорбция в пламени). Кинетика растворения Au и образования $\text{S}_8^\circ(\text{aq})$ представлены на рис.2. Для наиболее продолжительных опытов (24-30 часов) приведены данные по составу растворов, а также рассчитанные по ним величины $m\text{H}_2(\text{aq})$ и $f\text{H}_2(\text{газ})$ (см. табл.1 – верхняя строка). Результаты расчетного моделирования (см. табл.1 – нижняя строка) получены с использованием величин G° для $\text{Au}(\text{HS})^\circ(\text{aq})$ и $\text{Au}(\text{HS})_2^\circ(\text{aq})$ по [5], а для $\text{S}_8^\circ(\text{aq})$ по [6]. Очевидно, что наблюдается хорошее соответствие величин $m\text{H}_2(\text{p-p})$ и $f\text{H}_2(\text{газ})$ по эксперименту и расчету. В то же время расчетные концентрации Au выше обнаруженных в опытах на разницу в $2,1 \cdot 10^{-5}$ и $3,55 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ для 200 и 250°C, соответственно.

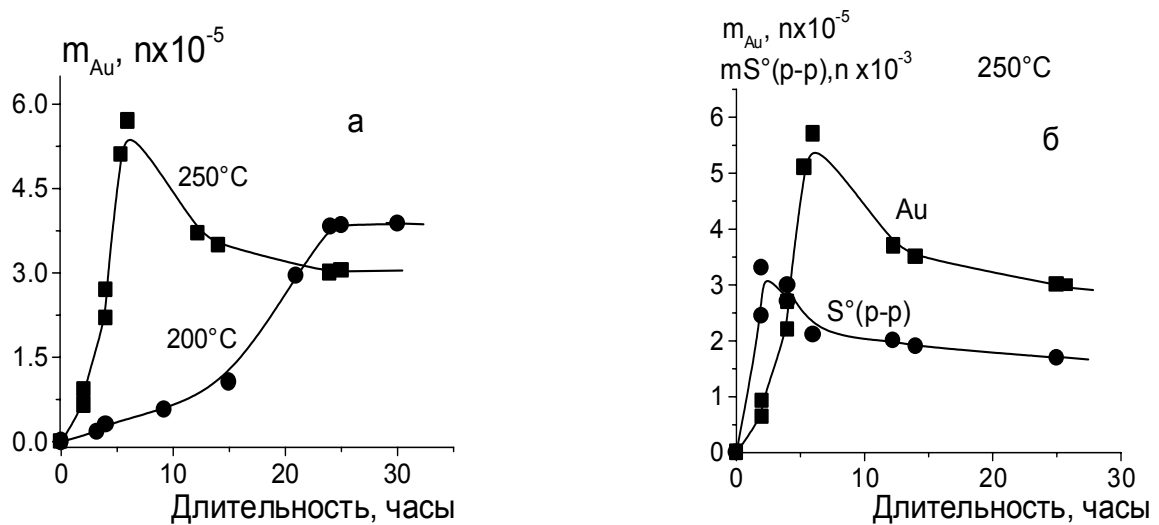


Рис.2 Кинетические зависимости по концентрациям растворенного Au при $t=200$ и 250°C (а), а также по концентрациям Au и $\text{S}^\circ(\text{p-p})$ при $t=250^\circ\text{C}$ (б). Высокое значение энергии активации процесса растворения золота, равное величине $E_a = 83 \text{ КДж/моль}$, свидетельствует о кинетическом режиме его лимитирующей стадии

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}), n \cdot 10^{-2} \text{ м}$	$\text{S}_8^\circ(\text{aq}), n \cdot 10^{-4} \text{ м}$	$\text{Au}, n \cdot 10^{-5} \text{ м}$			$\text{H}_2(\text{aq}), n \cdot 10^{-7} \text{ м}$	$f_{\text{H}_2}, n \cdot 10^{-6} \text{ бар}$	$\text{pH}_{\text{изм.}} (\pm 0.1)$
			1	2	3			
200	9.2(±1)	2.5(±0.2)	3.7(±0.1)	3.5(±0.2)	3.6(±0.3)	1.27(±0.02)	5.4(±0.3)	5.0
	9.6	4.7	-	-	5.7	1.21	5.1	3.9
250	9.6(±1)	2.3(±0.2)	2.9(±0.1)	3.0(±0.2)	2.95(±0.3)	2.58(±0.02)	2.7(±0.3)	3.3
	9.8	1.4	-	-	6.5	2.82	2.9	3.8

1 – концентрации Au по потере веса; 2 – по анализу раствора; 3 – средняя величина

Это заметно больше погрешностей эксперимента. Необходимы более широкие исследования с использованием разработанной методики проведения опытов для уточнения термодинамических констант реакций растворения золота.

Работа выполнена при поддержке гранта по РФФИ № 06-05-65042 и гранта Мин. обр. и науки России РНП.2.1.1.702

Литература

1. *Stefansson A., Seward T.M.* // *Geoch. et Cosmoch. Acta.* 2004. V. 68. N. 20. PP. 4121-4143.
2. *Tagirov B.R., Salvi S., Shott J., Baranova N.N.* // *Geoch. et Cosmoch. Acta.* 2005. V. 69. N. 8. PP. 2119-2132.
3. *Гричук Д.В.* Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем // М.: Научный мир. 2000. 304с.
4. *Шваров Ю.В.* // *Геохимия.* 1999. № 6. СС. 646-652.
5. *Акинфиев Н.Н., Зотов А.В.* // *Геохимия.* 2001. №10. СС. 1083-1099.
6. *Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Орлов Р.Ю., Сорокин В.И.* Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования // М.: Наука. 1988. СС. 387-393.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-11.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна