Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(24) 2006
ISSN 1819 – 6586
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-11.pdf

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В H_2S-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОЙ СЕРЫ S_8°(aq) ПРИ 200 И 250°С

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 сульфидсодержащих 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°С. 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 H_2S/SO_4^{2-}, путем частичного окисления сероводорода до элементарной серы в форме ее растворенных частиц S_8°(р-р). По аналогии с методикой газовых смесей для сухих систем равновесие $H_2S(aq) \leftrightarrow H_2(aq) + 1/8S_8°(aq)$ при исследованных температурах (200 и 250°С; Р=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 смешение 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-пирротиновым и пирит-гематитовым буферами, демонстрируется на рис.1. Зависимость построена по данным расчетного моделирования с использованием программного комплекса HCh [4] и базы данных UNITHERM.

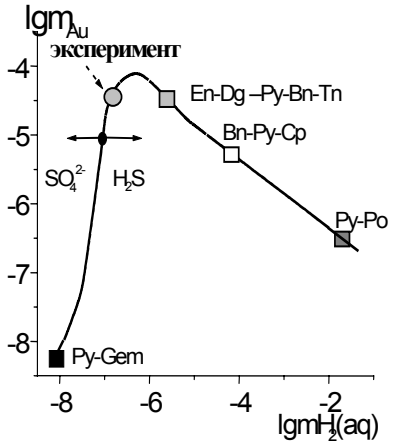

Рис.1 Расчетная растворимость Au в растворе 0,1mH_2S + 0,17mNaCl, pH = 3,8 для t=200°С (Р=150бар) в зависимости от равновесных содержаний H_2(aq). Точки, отвечающие растворимости золота в присутствии буферных минеральных ассоциаций: Py-Gem - пирит-гематитовая; En-Dg-Py-Bn-Tn - энаргит – дигенит- пирит - 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°С (Р=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 H_2S + 0,17m NaCl регулировалась путем добавления в него дозированных количеств азотной кислоты HNO_3 (0,00156m) по реакции $8H_2S(aq) + 3{,}2HNO_3 \rightarrow S_8°(aq) + 1{,}6N_2(aq) + 9{,}6H_2O$. Создавалась величи-

на исходного pH = 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 S(эл). В растворах определялись H_2S (иодометрически), SO_4^{2-} (через $BaSO_4$), $S_2O_3^{2-}$ 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 S_8°(aq) представлены на рис.2. Для наиболее продолжительных опытов (24-30 часов) приведены данные по составу растворов, а также рассчитанные по ним величины mH_2(aq) и fH_2(газ) (см. табл.1 – верхняя строка). Результаты расчетного моделирования (см. табл.1 – нижняя строка) получены с использованием величин G° для Au(HS)°(aq) и $Au(HS)_2^-$(aq) по [5], а для S_8°(aq) по [6]. Очевидно, что наблюдается хорошее соответствие величин mH_2(p-p) и fH_2(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 $3{,}55 \cdot 10^{-5}$m для 200 и 250°C, соответственно.

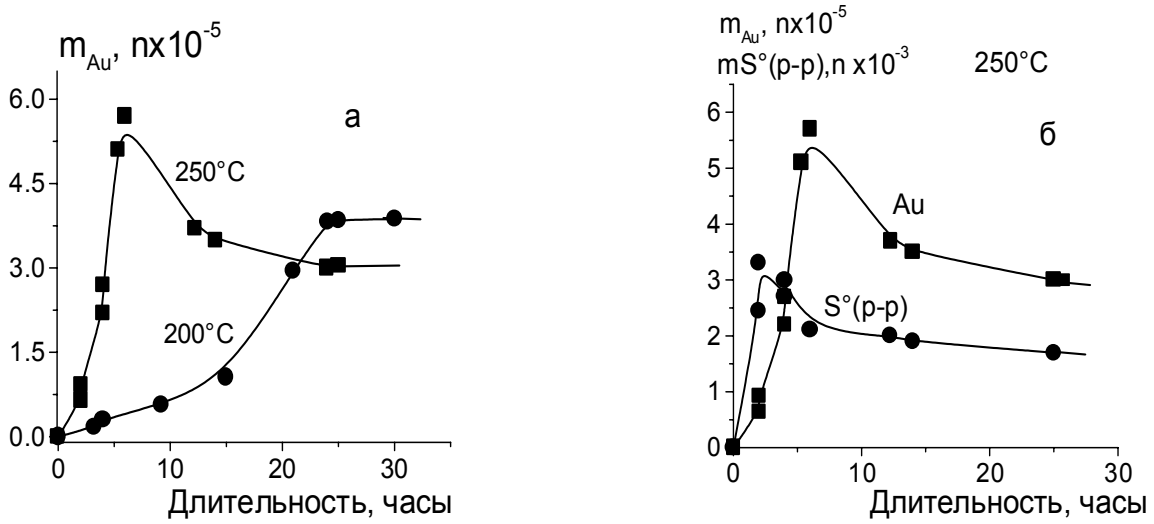

Рис.2 Кинетические зависимости по концентрациям растворенного Au при t=200 и 250°C (а), а также по концентрациям Au и S°(p-p) при t=250°C (б). Высокое значение энергии активации процесса растворения золота, равное величине E_a =83 КДж/моль, свидетельствует о кинетическом режиме его лимитирующей стадии

Таблица 1

t,°C	H_2S(aq), $n \cdot 10^{-2}$m	S_8°(aq), $n \cdot 10^{-4}$m	Au, $n \cdot 10^{-5}$m			H_2(aq), $n \cdot 10^{-7}$m	$f_{H2,}$, $n \cdot 10^{-6}$ бар	$pH_{изм.}$ (±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