

А. Б. Кольцов, Н. В. Котов,
П. И. Пивень, А. Р. Нестеров

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ P_{H_2O} — T -ПАРАМЕТРАХ

Синтез золотосодержащего пирита неоднократно производился в гидротермальных условиях при повышенных P — T -параметрах [1—3 и др.]. Как правило, Au в систему вводилось в форме золотохлористоводородной кислоты. Au осаждалось на материале исходной шихты и образовывало на частицах тонкие пленки и микроскопические выделения. В результате появлялась возможность вхождения его в кристаллы пирита механическим путем при массовом спонтанном росте кристаллов. В связи с этим важно было выявить факторы, влияющие на поглощение Au, заведомо растворенного в водной минерализованной паровой фазе, в ходе гидротермального роста сульфидов железа. Наибольшее приближение к природному сульфидообразованию в модельных экспериментах имеет важное значение для познания условий обогащения их золотом.

В настоящем исследовании синтез Au-содержащих сульфидов производился по Fe_2O_3 («х. ч.»), со стехиометрической добавкой серы (атомное отношение $Fe : S = 1 : 2$), которые загружались в платиновые ампулы с крышками (рис. 1). Навеска ли-

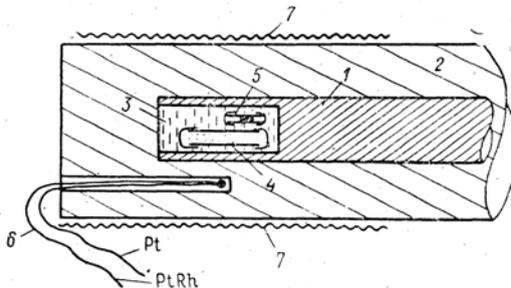


Рис. 1. Фрагмент реактора с холодным затвором, использовавшегося для синтеза золотосодержащих сульфидов железа.

1 — центральный шток реактора; 2 — корпус; 3 — гидротермальная среда; 4 — Pt ампула с $Fe + S$ шихтой; 5 — то же, с Au; 6 — градуированная Pt — PtRh термомпара; 7 — нагреватель.

стового золота (99,9%) вкладывалась в отдельный платиновый контейнер и не соприкасалась с шихтой, так что обмен материалом между ампулой и контейнером мог осуществляться лишь через паровую фазу. Ампула и контейнер располагались в ра-

бочем объеме реактора с холодным затвором [4]. Опыты проводились под давлением чистой воды, а также в 1 и 3 М растворах KCl и в средах со смесью KCl и KOH (табл. 1). По истечении 3 сут. производилась закалка, и материал исследовался ме-

Таблица 1. Содержание золота в продуктах синтеза ($P_{H_2O} = 100$ МПа, экспозиция 3 сут, исходный материал $Fe_2O_3 + S$)

№ опыта	Гидротермальная среда	T, °C	Продукты синтеза	C Au, г/т
20	H ₂ O	300	Пирит	5,97
21		350	"	14,75
16		400	"	0,25
3	1 М KCl	300	"	2,69
4		400	"	2,60
5		500	Пирит, пирротин	296,4
6	3 М KCl	600	Пирротин	6,12
17		300	Пирит	0,58
7		350	"	1,55
19	1 М KCl + 0,01 М KOH	400	"	0,32
22		300	"	10,85
8		350	"	301,1
23	1 М KCl + 0,1 М KOH	400	"	4,06
24		300	"	4,11
9		350	"	840,3
25	1 М KCl + 1 М KOH	400	"	3,94
26		300	"	2,15
10		350	"	131,6
27	1 М KCl + 10 М KOH	400	"	9,79
11		350	Пирит, гематит	346,6

тодами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-20, CoK α), электронной микроскопии и инструментального нейтронно-активационного анализа.

Облучение образцов велось в высокоинтенсивном потоке нейтронов $1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/см²·с, в течение 50 ч в ампулах из особо чистого кварца, помещенных в кадмиевый контейнер с толщиной стенок 1 мм. Это дало возможность повысить селективность анализа за счет поглощения тепловых нейтронов.

Для измерения спектров гамма-излучения применялся комплекс из двух полупроводниковых детекторов с энергетическим разрешением 480 эВ для γ -линии 121,8 кэВ радионуклида ¹⁵²Eu и с разрешением 2,5 кэВ для γ -линии 1332,5 кэВ радионуклида ⁶⁰Co.

В качестве эталонов сравнения использовались стандартные образцы РЗС-2 — золото-серебряная руда, ВСР-1 — базальт, АГВ-1 — андезит. Измерения велись через 7 дней после облучения. Регистрация спектров осуществлялась на 4096-канальном анализаторе NS-720 фирмы «Northern Scientific». Обработка информации производилась на малой ЭВМ «Nova-2» фирмы «Data General» (США).

Использованная методика обеспечила предел обнаружения Au около 0,003 г/т. В большинстве случаев погрешность анализа составляет от 5 до 10 отн. %.

Гидротермальный синтез. Уже при 200 °C в чистой воде формируются правильные октаэдрические кристаллы с поперечником 1—2 мкм, которые выделяются на фоне реликтовых пластинчатых частиц гематита. Повышение температуры до 300° и 350 °C приводит к полной переработке исходного материала и выделению пирита в форме сростков кубооктаэдров с размером индивидов 0,5—2 мкм (рис. 2, а). Достижение $T = 400$ °C не приводит к изменению размеров кристаллов, но они приобретают округлый облик с проявлением в отдельных кристаллах отмеченных выше форм. При переходе от $T = 350$ °C к 400 °C содержание Au в пирите (C_{Au}) снижается от 14,75 до 0,25 г/т (табл. 1).

При $T = 300$ °C и 400 °C в растворе KCl отмечается хорошая раскристаллизация исходного материала с образованием пирита в форме кубо-

бооктаэдров с небольшой долей кристаллов октаэдрической формы. Отдельные хорошо оформленные кристаллы достигают размера 5—6 мкм (рис. 2, б). С увеличением температуры кубооктаэдрическая форма становится доминирующей. Содержание Au сохраняется в пределах 2,60—2,69 г/т (табл. 1). Достижение $T=500^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию не только пирита (d , нм: 0,311; 0,270; 0,242; 0,221 и др.), но и пирротина (d , нм: 0,300; 0,267; 0,209) в сопоставимых количествах. При этом кристаллы приобретают округлый облик и формируют сростки до 10 мкм (рис. 2, в). Увеличение температуры до 600°C приводит к выделению одного лишь пирротина, кристаллы которого достигают размера 20—30 мкм. Отдельные индивиды имеют округлую форму с характерным рельефом поверхности вследствие проявления ступеней и слоев роста (рис. 2, г). Переход от $T=400^{\circ}$ к 500°C сопровождается возрастанием S_{Au} от 2,60 до 296 г/т, в то время как переход от $T=500^{\circ}$ к 600°C приводит к уменьшению S_{Au} до 6,12 г/т.

Возрастание концентрации KCl в системе до 3 М не нарушает вышеотмеченной тенденции изменения форм по мере повышения температуры. При 300°C октаэдрическая форма является доминирующей (рис. 2, д). Окристаллизованность материала увеличивается, выявляются наиболее совершенные по форме октаэдры пирита размером до 3—5 мкм. Такие кристаллы еще обнаруживаются при 350°C . Однако доля кубооктаэдрических индивидов сильно возрастает к $T=400^{\circ}\text{C}$ и последние становятся преобладающими. Вместе с тем S_{Au} низкое и варьирует в пределах 0,32—1,55 г/т (табл. 1).

Опыты с переменным количеством КОН в растворе демонстрируют влияние щелочности на пиритообразование и вхождение в него золота. При $T=350^{\circ}\text{C}$ и добавке 0,01 М КОН к 1 М KCl формируются сростки кристаллов пирита и отдельные индивиды, для которых выявляется преимущественное развитие то граней куба, то граней октаэдра (рис. 2, е). Некоторые кристаллы (размером до 10 мкм) имеют характерные углубления в центре, указывающие на присутствие дефектных зон роста. Отдельные поверхности в таких полостях связаны с возникновением, скорее всего, отрицательных форм кристаллов. Увеличение концентрации добавки КОН до 0,1 М при той же температуре приводит к возникновению весьма дисперсных частиц пирита (с поперечником около десятых и менее микрон) и их сростков (рис. 2, ж). Столь мелкий размер кристаллов не позволяет с уверенностью выделить какой-либо кристаллической формы. Вероятно, наметившаяся в предыдущем опыте тенденция к образованию скелетных кристаллов здесь сильно возрастает. Достижение концентрации КОН 1 М приводит при прочих равных условиях к появлению более крупнокристаллического пирита, так что отдельные индивиды достигают 1,5—2 мкм. Доминирующей формой является кубооктаэдр. Наконец, при 10 М КОН формирование пирита прекращается и, судя по проявлению рефлексов (d , нм: 0,369; 0,270; 0,252; 0,221), в системе присутствует гематит с примесью X-фазы (рефлексы при d : 1,025; 0,702; 0,552 нм). Образующиеся кристаллы гематита имеют ясно выраженную пластинчатую форму с поперечником 2—5 мкм. Отличительной особенностью опытов с добавкой КОН является то, что пиритообразование в широком интервале концентраций этой добавки сопровождается наибольшим поглощением Au из паровой фазы (табл. 1) с достижением максимума (840 г/т) при $S_{\text{KON}}=0,1^1$.

Обсуждение результатов. Известно, что при синтезе пирита из серосодержащих растворов равновесие достигается за 1 сут при $T=350^{\circ}\text{C}$ [5], а при растворении зо-

¹ Контроль фазового состава образца с помощью энергодисперсионного микроанализатора LINK-860 (Англия), смонтированного на растровом электронном микроскопе Stereoscan-150 (Англия), не выявил золота в форме самостоятельной фазы.

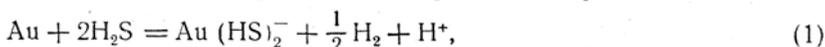
лота в таких растворах — за несколько часов [6]. Таким образом, значительную часть времени опыты протекали при концентрациях компонентов раствора, близких к равновесным. Поэтому в первом приближении можно использовать расчетные значения активности Au в растворе при фиксированных давлении, температуре, pH, fugтивности H₂ (f_{H_2}) и активности суммарной серы ($a_{\Sigma S}$). В табл. 2 величины pH при

Таблица 2. Расчетные значения некоторых параметров гидротермальной среды в экспериментах ($P_{H_2O} = 100$ МПа)

№ опыта	pH	lg f_{H_2} , Па	lg $a_{\Sigma S}$	lg a_{Au}
$T = 300^\circ \text{C}$				
3	5,44	4,49	-0,81	-4,59
22	8,01	4,49	-0,92	-2,89
24	9,02	4,49	-0,90	-3,49
26	9,87	4,49	-1,00	-4,54
$T = 350^\circ \text{C}$				
21	5,44	4,77	-0,11	-4,76
7	5,44	4,77	-0,36	-5,22
8	7,90	4,77	-1,10	-4,23
9	8,88	4,77	-1,19	-4,14
10	9,74	4,77	-1,35	-4,46
$T = 400^\circ \text{C}$				
19	5,43	5,07	-0,79	-5,13
23	7,80	5,07	-0,83	-4,69
25	8,77	5,07	-0,94	-3,95
27	9,60	5,07	-1,29	-3,81

различных концентрациях KOH получены с учетом констант диссоциации KCl и KOH по [7]. Величина $a_{\Sigma S}$ вычислялась по разности между массовой серы в шихте и массовой серы, вошедшей в состав пирита, с учетом образования недиссоциированных комплексов KHS° в щелочных условиях по методике, описанной в [6]. Значения f_{H_2} контролировались Ni—NiO буфером стенок реактора. Об эффективности работы буфера свидетельствуют результаты опытов при 400—600 °С (см. ниже о переходе пирит — пирротин), устойчивый синтез арсенопирита, но не пирротина в других опытах в аналогичных условиях при 300—400 °С, а также сохранение участков неокисленной металлической поверхности на штоке реактора в рабочей зоне (см. рис. 1). Последнее согласуется также с данными [8]. При определении a_{Au} учитывался комплекс $Au(HS)_2^-$, являющийся практически единственной формой переноса Au в условиях опытов.² Константы его образования получены экстраполяцией данных [6]. Другие необходимые для расчетов термодинамические константы заимствованы из [9].

Как видно из рис. 3, зависимость растворимости золота от pH определяется преобладающей формой растворенной серы — H₂S или HS⁻ (см. вертикальную линию раздела на рисунке). Слева от линии раздела в присутствии H₂S растворение золота протекает по реакции



и с увеличением pH равновесная концентрация золота в растворе возрастает. При преобладании HS⁻ (справа от линии раздела) осуществляется реакция $Au + 2HS^- + H^+ = Au(HS)_2^- + \frac{1}{2} H_2$, т. е. при повы-

шении pH концентрация золота снижается. При этом максимум растворимости золота, который достигается при pH, соответствующих равенству $a_{H_2S} = a_{HS^-}$, смещается с ростом температуры от 300 до 400 °С в более щелочную область (pH от 8,2 до 9,8) вследствие уменьшения степени диссоциации сероводорода.

² По расчетам концентрация хлоро- и гидросокомплексов Au на 4—5 порядков ниже.

При сопоставлении теоретической кривой растворимости золота и полученных экспериментальных данных о зависимости C_{Au} от pH выявляется хорошее соответствие между ними. Во всех случаях максимальное содержание золота в пирите отвечает максимальной растворимости золота. Отчетливо проявлен также противоположный характер зависимости C_{Au} от pH в условиях преобладания H_2S и HS^- .

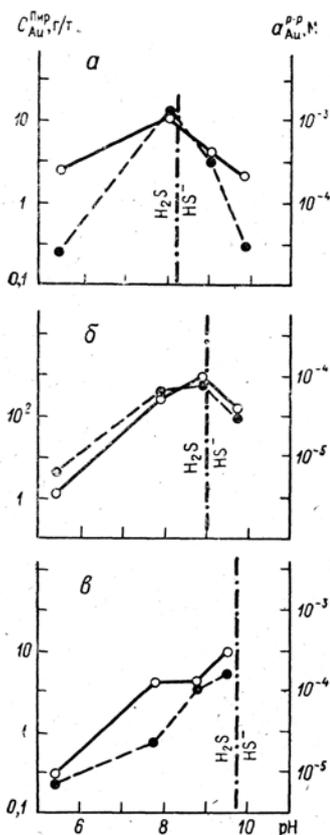


Рис. 3. Соотношение содержания золота в пирите (сплошная линия) и его растворимости (пунктирная линия) в зависимости от pH среды при 300 °C (а), 350 °C (б) и 400 °C (в).

тетизированный при $T=500$ °C, кристаллизовался при значительном пересыщении флюида H_2S , что могло приводить к увеличению растворимости золота. Таким образом, высокая концентрация Au, отмечаемая в продуктах этого опыта, 198 г/т, не противоречит приведенным данным о прямой зависимости между содержанием золота в растворе и твердых фазах.

На рис. 5 выявляется близкая к линейной прямая зависимость между мольной долей золота в пирите (X_{Au}^{Pir}) и его концентрацией в растворе при значительных вариациях таких факторов, как pH, a_{Cl} и $a_{\Sigma S}$. Наличие такой линейной связи само по себе не было очевидным из вышеприведенных частных зависимостей (рис. 3, табл. 1). Отношение $X_{Au}^{Pir} / a_{Au} = K_p$ представляет собой коэффициент распределения золота

Как видно из табл. 1, в опытах, где варьировалась концентрация KCl, значения C_{Au} оказываются близкими между собой, однако увеличение ионной силы раствора в опытах с высокой концентрацией KCl привело к уменьшению коэффициента активности растворенных соединений и к снижению величин a_{H_2S} , что способствовало некоторому уменьшению растворимости золота. Этому соответствует наблюдаемое снижение C_{Au} в опытах с 3 M раствором KCl при 300 и 350 °C, хотя при 400 °C данный эффект не проявлен (табл. 1).

На рис. 4 приведены линии равновесия пирит — пирротин и пирротин — магнетит. Стрелками показано изменение f_{H_2S} в ходе экспериментов. Начало стрелок соответствует величине f_{H_2S} при переходе во флюид из шихты всей серы, а конец — после окончания кристаллизации сульфидов (по данным взвешивания). Как видно из рисунка, при $T=400$ °C кристаллизация пирита протекала целиком в его поле, тогда как при $T=500$ °C начало кристаллизации происходило в поле пирита, а окончание — в поле пирротина. Наконец, при $T=600$ °C формировался пирротин в своем поле. Таким образом, отмечается соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Хотя прямое сопоставление содержаний Au и его растворимости при разных температурах затруднительно, можно отметить, что пирротин, синтезированный при $T=500$ °C, кристаллизовался при значительном пересыщении флюида H_2S , что могло приводить к увеличению растворимости золота.

между кристаллами пирита и раствором. Величина $\lg K_p$ колеблется от $-0,8$ до $+0,8$ (т. е. K_p близок к единице с учетом суммарной погрешности в оценке a_{Au}).

Установление соотношения $X_{Au}^{Пир} = a_{Au} K_p$ позволяет определить характер зависимости $X_{Au}^{Пир}$ от параметров гидротермального раствора с использованием предложенных нами ранее диаграмм растворимости

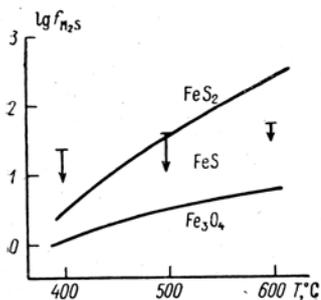


Рис. 4. Теоретические поля устойчивости и экспериментальные условия синтеза сульфидов железа (буфер Ni—NiO, $P_{H_2O} = 100$ МПа).

Объяснение стрелок в тексте.

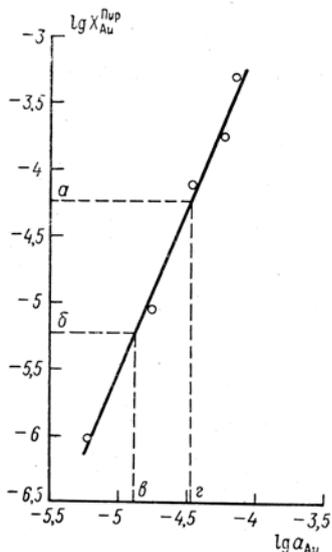
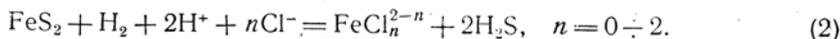


Рис. 5. Зависимость мольной доли золота в пирите от активности золота в растворе при 350°C .

Объяснение в тексте.

золота [10]. Так, при 300°C (см. рис. 1 в [10]), оптимальными для кристаллизации обогащенного золотом пирита являются условия $pH = 8-8,5$, $f_{H_2S} = 3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^3$ Па и $pH \leq 4$, $f_{H_2S} = (1-5) \cdot 10$ Па при максимальном насыщении раствора сульфидной серой. В более окислительных условиях преобладающее развитие получают сульфатные соединения серы, и растворимость золота резко снижается вследствие распада его гидросульфидных комплексов. В результате условия образования золотосодержащего пирита оказываются здесь неблагоприятными.

Растворение пирита в хлоридной сероводородсодержащей гидротермальной среде происходит согласно [11] при разных температурах и a_{Cl^-} по уравнению типа.



Сравнивая это выражение с (1), можно убедиться, что факторы, повышающие растворимость золота (увеличение a_{H_2S} , pH и снижение f_{H_2}), в то же время препятствуют растворению пирита. Таким образом, в качественной форме выявляется, что кристаллизация пирита в опытах, где растворимость золота оказывалась максимальной (рис. 3), происходила наиболее интенсивно вследствие смещения реакции (2) влево. Возникшие при этом формы характеризовались своей дисперсностью, при-

существом скелетных индивидов. Как правило, в природных условиях наиболее обогащенный золотом пирит также оказывается дисперсным (десять доли миллиметра и менее). Обращает внимание также то обстоятельство, что, как следует из рис. 5, содержанию золота в пирите порядка 10—100 г/т ($a-b$), характерному для богатых золото-сульфидных руд, отвечает концентрация золота в растворе $(1-3) \cdot 10^{-5}$ М ($c-d$). Последняя близка к максимальным концентрациям золота, измеренным в газово-жидких включениях в кварцах золоторудных месторождений [12].

Приведенные выше данные позволяют сделать следующие выводы:

1. В гидротермальных условиях при 300—600 °С, $P_{H_2O} = 100$ МПа, переменных значениях рН и концентрации КСl синтезированы пирит и пирротин с различным содержанием золота (от 0,25 до 840 г/т).

2. Проведение синтеза пирита в различных средах (H_2O , КСl, КСl + КОН) в сочетании с расчетными данными показало, что факторами, влияющими на S_{Au} , являются рН, температура, f_{H_2} , a_{S_2} . Форма синтетического пирита меняется от октаэдрической и кубооктаэдрической до пентагондодекаэдрической с усложненными комбинациями этих форм.

3. При 300—400 °С концентрация Au связана прямой зависимостью с содержанием золота в растворе в форме гидросульфидных комплексов.

4. Благоприятными условиями для концентрирования золота в пирите являются: пересыщение раствора сероводородом относительно пирита; восстановительная обстановка, препятствующая окислению сероводорода; умеренные температуры гидротермального процесса, вероятно, не выше 400 °С, при которых комплексообразование золота с серой протекает наиболее эффективно.

Summary

Gold-bearing pyrite and pyrrhotite were synthesized at $P_{H_2O} = 100$ МПа, $T = 300-600$ °С, in hydrothermal solutions, containing KCl and KOH. Crystal form of iron sulfides was studied by means of electron microscope SEM-501B and gold content was measured by neutron activation analyses. It was found experimentally and by calculations that factors affecting gold content in pyrite are T , рН, a_{S_2} , f_{H_2} . The results obtained are important for the interpretation of processes which form deposits with gold—sulfide mineralization.

Литература

1. Гаврилов А. М., Делицын Л. М., Филиппова Л. П. Экспериментальные данные по гидротермальному синтезу золотосодержащих сульфидов. — Труды Центр. науч.-исслед. геологоразвед. ин-та цветных и благородных металлов, 1978, № 135, с. 85—91.
2. Летников Ф. А., Вилор Н. В. Золото в гидротермальном процессе. М., 1981. 224 с.
3. Миронов А. Г., Гелетий В. Ф. Экспериментальное исследование распределения золота в сульфидах. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, № 1, с. 218—222.
4. Котов Н. В., Копейкин Н. Н. Аппаратура и некоторые приемы исследований при высоких температурах и давлениях. II. Установка для гидротермальных исследований при $P_{H_2O} = 2000$ кг/см² и T до 850 °С. — Вестн. Ленингр. ун-та, 1972, № 12, с. 139—143.
5. Crerar D. A., Barnes H. L. Ore solution chemistry. V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200° to 350 °С. — Econ. Geol., 1976, vol. 71, N 4, p. 772—794.
6. Seward T. M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. — Geochim. cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 3, p. 379—399.
7. Рыженко Б. Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М., 1981. 191 с.
8. Huebner J. S. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. — In: Research techniques for high pressure and high temperature. Berlin, 1971, p. 123—178.
9. Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., 1978. 167 с.
10. Кольцов А. Б. Об условиях переноса и отложения Au и Ag в некоторых низкотемпературных гидротермальных процессах. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 5, с. 1231—1234.
11. Crerar D. A., Susak N. J., Borcsik M., Schwartz S. Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350 °С. — Geochim. cosmochim. acta, 1978, vol. 42, N 9, p. 1427—1437.
12. Баранова Н. Н.,

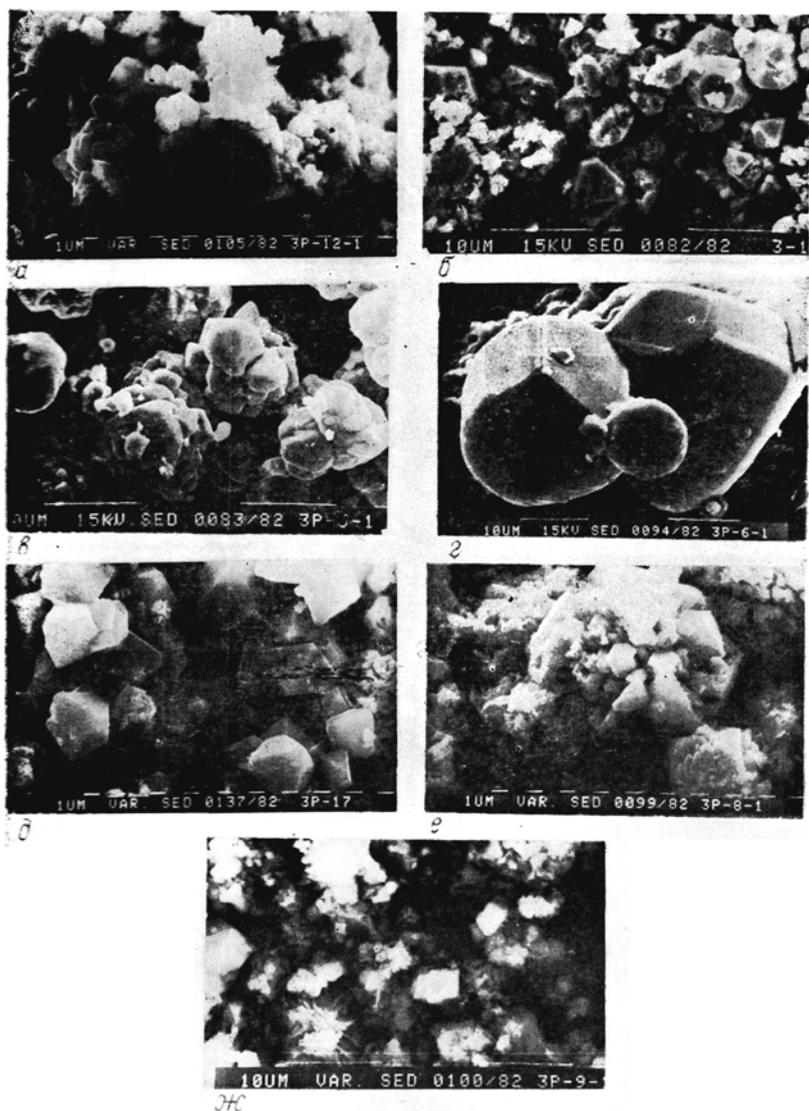


Рис 2. Растровые микрофотографии синтетических сульфидов железа.

Условия синтеза. *а* — 350 °С, H₂O, *б* — 300 °С, 1M KCl; *в* — то же, 500 °С, *г* — то же, 600 °С; *д* — 300 °С; 3M KCl; *е* — 350 °С, 1M KCl+0.01M KOH; *ж* — 350 °С, 1M KCl + 0.01M KOH. SEM-501B (Philips), режим вторичных электронов. На кодировочной строке фотографии — размер микрометрического маркера 1 см=1 мк. 10 мк=10 мкм), ускоряющее напряжение, используемый детектор, № кадра и год, № образца соответственно. Микрометрический маркер над кодировочной строкой.

Козеренко С. В., Григорян С. С. и др. Экспериментальные данные о концентрациях золота и серебра в гидротермальных растворах (по результатам анализа газовой-жидких включений). — Геохимия, 1980, № 8, с. 1146—1157.

Статья поступила в редакцию 26 июня 1985 г.