

## ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОГО МЕТОДА ПО ПРОГНОЗИРОВАНИЮ ФОРМ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДАХ

Лаптев Ю.В., Широносова Г.П., Новикова С.П. (ИГМ СО РАН)

*laptev@uiggm.nsc.ru*; факс: (383) 335-64-58; тел.: (383) 333-30-26

Ключевые слова: золото, формы нахождения, адсорбционные равновесия, сульфидообразование

Впервые для повышенных температур (200 и 250°C) с использованием результатов наших экспериментов по растворимости золота и его осаждению на пирит в сульфидно-хлоридных кислых растворах [1] проведено компьютерное моделирование процессов концентрирования золота при гидротермальном сульфидообразовании с дополнительным учетом адсорбционных равновесий. В качестве термодинамической основы принята концепция Сахай и Свердловски [2] в варианте существования на поверхности сорбента однопозиционных и энергетически эквивалентных вакансий для образования поверхностного комплекса заданной стехиометрии.

По этой методологии предложен вариант перехода от экспериментально изученного равновесия  $Au_{(p-p)} \leftrightarrow Au_{(=FeS_2)}$  с валовым коэффициентом распределения золота между пиритом и раствором  $K_D = C_{Au(=FeS_2)} / C_{Au(p-p)}$  к адсорбционному равновесию  $\equiv FeS_2 + Au(HS)^\circ \leftrightarrow \equiv FeS_2 \cdot Au(HS)$  с кажущейся константой  $K_A = m_{\equiv FeS_2 \cdot Au(HS)} / m_{Au(HS)^\circ} m_{\equiv FeS_2}$ . Концентрация  $Au(HS)^\circ$  рассчитывалась исходя из опытных данных по общему содержанию растворенного золота и по ее долевному участию в суммарном балансе  $Au(HS)^\circ + Au(HS)_2^-$  для кислых  $H_2S$ -содержащих растворов (база термодинамических данных UNITHERM, пакет программ NCh [3]). Состав поверхностного комплекса  $\equiv FeS_2 \cdot Au(HS)$  отвечал гипотетическим, но не противоречивым представлениям о механизме закрепления золота на поверхности пирита [4, 5]. Кроме того, неметаллическое состояние пересаженного золота в условиях наших экспериментов определено спектроскопическими методами [6]. Компонент равновесия  $\equiv FeS_2$  является формальным параметром, имеющим смысл количества вакансий на площади поверхности пирита. В соответствии с аппаратом описания адсорбционных равновесий все концентрации его участников приведены к шкале молярности. Принятые формально значения  $m_{\equiv FeS_2}$  соответствовали величинам 1, 2, 4 м в прямой пропорции от количеств пирита (8, 16 и 32 г  $FeS_2$  на 1 кг  $H_2O$ ). Полученные значения константы адсорбционного равновесия  $K_D$  и  $K_A$  для температур 200 и 250°C приведены в табл.1.

Таблица 1

Величины  $K_D$  и  $K_A$  равновесия пирит-раствор для 200 и 250°C при следующих условиях опытов:  $m_{H_2S} = 0.1$ ;  $m_{NaCl} = 0.17$ ;  $m_{S_8(p-p)} = n \cdot 10^{-4}$ ; pH 3.8;  $FeS_2$ , г / 1 кг  $H_2O = 8 \div 32$ ;  $Au_{(мет)}$  – избыток

$K_D = C_{Au(=FeS_2)} / C_{Au(p-p)}$				
t, °C	$C_{Au(=FeS_2)}$ , ppm	$C_{Au(p-p)}$ , ppm	$m_{\equiv FeS_2}$	$K_D$
200	126	6,1	-	20±10
250	500	6,0	-	80±20
$K_A = m_{\equiv FeS_2 \cdot Au(HS)} / m_{\equiv FeS_2} m_{Au(HS)^\circ}$				
t, °C	$m_{\equiv FeS_2 \cdot Au(HS)}$	$m_{Au(HS)^\circ}$	$m_{\equiv FeS_2}$	$K_A$
200	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-6}$	1	1,33
250	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	1	1,19

Примечание: Приведено значение  $K_A$  по данным для опыта при количестве пирита 8 г / 1 кг  $H_2O$  ( $m_{\equiv FeS_2} = 1$ )

Через полученные значения  $K_A$  далее вычислялись свободные энергии адсорбированного комплекса по уравнению  $G^\circ_{\equiv FeS_2 \cdot Au(HS)} = -RT \ln K_A + G^\circ_{Au(HS)^\circ} + G^\circ_{\equiv FeS_2}$ . При этом величины  $G^\circ_{\equiv FeS_2}$  для функциональной группы позиций  $\equiv FeS_2$  были приняты равными нулевому значению для обеих температур. Подготовленные таким образом значения  $G^\circ_{\equiv FeS_2 \cdot Au(HS)}$  оказались равными 0,79 и -7,88 кДж/моль для 200 и 250°C, соответственно.

В качестве прообраза расчетной модели по концентрированию золота в различных формах приняты условия образования сульфидных построек в гидротермальном поле Логачев (САХ) при упрощенном составе системы, включающей  $Au + FeS_2 + H_2S + NaCl + H_2O$ . Так же как и

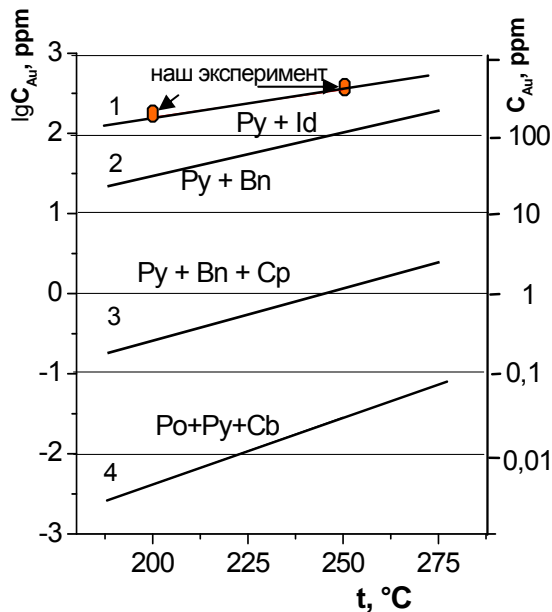
при проведении экспериментов для дозированного окисления сероводорода [1] в расчетах дополнительно учитывалось заданное количество окисленной формы азота ( $\text{HNO}_3$ ), которая практически полностью восстанавливалась до растворенного газа  $\text{N}_2(\text{aq})$ . Растворенная форма молекулярной серы  $\text{S}_8^\circ(\text{aq})$  была выбрана в качестве показателя степени окисления сероводорода и компонента системы для расчета фугитивности серы по равновесию  $\text{S}_8^\circ(\text{aq}) \leftrightarrow 4\text{S}_2(\text{gas})$ . Величины  $G^\circ$  для  $\text{S}_8^\circ(\text{aq})$  в форме регрессионного уравнения НКФ были получены нами путем обработки имеющихся данных по растворимости элементарной серы  $\text{S}(\text{эл})$  в воде [7, 8]. Исходный состав системы:  $\text{FeS}_2$  – от 8 до 320 г/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Au}$  – 9,25 и 7,1 мг/кг  $\text{H}_2\text{O}$  для 200 и 250°C, соответственно;  $\text{H}_2\text{S}$  – 0,1м;  $\text{NaCl}$  – 0,17м;  $\text{HNO}_3$  – от  $1,56 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-10}$ м.

В качестве первого приближения расчеты выполнены для условий проведения экспериментов (табл. 2) при составе системы с минимальным количеством пирита (8 г/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) и с максимальным содержанием окислителя ( $m_{\text{HNO}_3} = 1,56 \cdot 10^{-3}$ ). По данным из таблицы видно, что происходит глубокое перераспределение золота между раствором и его осажденными формами  $\text{Au}(\text{met})$  и  $\text{Au}(\text{ads})$ , причем с большим преимуществом в пользу поверхностного комплекса (почти 100%). При этом прогнозируемые расчетом содержания адсорбированного золота приближены к экспериментальным значениям для наших опытов с избытком  $\text{Au}(\text{met})$ : 159 ppm относительно 126 ppm для 200°C и 350 ppm относительно 500 ppm для 250°C (табл. 1).

Таблица 2

Результаты расчета составов растворов и равновесных с ними содержаний золота в пирите в металлической  $\text{Au}(\text{met})$  и адсорбированной  $\text{Au}(\text{ads})$  формах для  $t=200$  и 250°C ( $P=P_{\text{psv}}$ ) при количестве  $\text{FeS}_2$ , равному 8 г/кг  $\text{H}_2\text{O}$

$t$ , °C	$m_{\text{H}_2\text{S}_2}$ , $\text{н} \cdot 10^{-2}$	$m_{\text{S}_8^\circ}$ , $\text{н} \cdot 10^{-4}$	$m_{\text{Au}(\text{HS})^\circ}$ , $\text{н} \cdot 10^{-5}$	$m_{\text{Au}(\text{HS})_2^\circ}$ , $\text{н} \cdot 10^{-5}$	pH	$\text{Au}(\text{met})$ , ppm	$\text{Au}(\text{ads})$ , ppm	$\text{Au}(\text{ads}) / \text{Au}(\text{total}) \cdot 100\%$
200	9,6	3,9	0,50	3,53	3,6	3,18	159	98,0
250	9,7	2,3	1,2	0,97	3,5	3,03	350	99,1



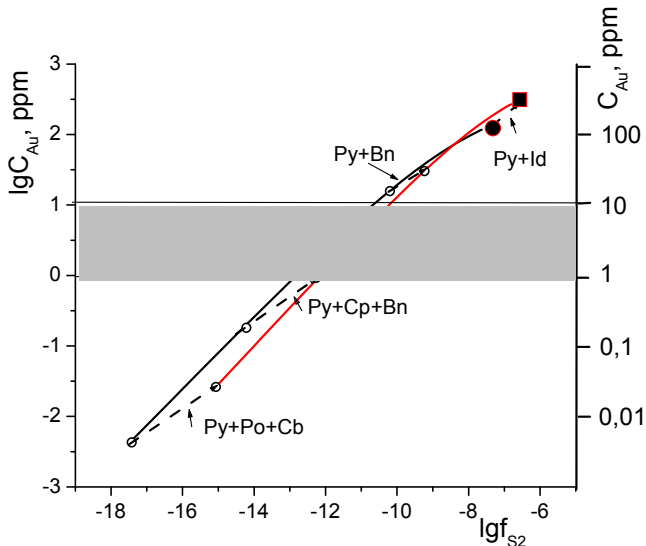
**Рис.1.** Расчетные зависимости по влиянию температуры на равновесные содержания адсорбированной формы золота в пирите в присутствии  $\text{Au}(\text{мет})$  для различных ассоциаций сульфидов.

Обозначения: Py - пирит; Po - пирротин; Cb - кубанит; Cp - халькопирит; Bn - борнит; Id - идаит

Последующие расчеты в этой же системе проведены с уменьшением количеств окислителя при снижении фугитивности серы до значений, отвечающих существованию совместно с пиритом буферных ассоциаций идаит-борнит, борнит-халькопирит, халькопирит-кубанит-пирротин по данным [9]. По результатам этих расчетов было установлено (рис. 1), что в температурном интервале 200 - 250°C при уменьшении фугитивности серы для 0,1 молярного раствора  $\text{H}_2\text{S}$  должно происходить значительное уменьшение прогнозируемых содержаний адсорбированного на пирите золота. Его максимальные концентрации (выше 200 ppm) соответствуют условиям нашего эксперимента и области возможного существования идаита  $\text{Cu}_5\text{Fe}_{-1}\text{S}_6$  (кривая 1). С переходом в поле устойчивости борнита  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  (кривая 2) расчетные содержания  $\text{Au}(\text{ads})$  отвеча-

ют интервалу 200 - 20 ppm. Кривая 3 с концентрациями золота 4 - 0,2 ppm оказалась соответствующей буферной ассоциации пирит - борнит - халькопирит. Ничтожно малые содержания золота ( $< 0,1$  ppm) характерны для условий существования пирита с пирротином и кубанитом (кривая 4).

Положение изотерм (200 и 250°C) предельных содержаний Au(ads) относительно фугитивности серы (рис. 2) свидетельствует о ее существенно большем влиянии по сравнению с температурным фактором. Наиболее реальные для природных условий концентрации золота в «невидимой» форме (1 – 10 ppm) для этих температур отвечают значениям фугитивности серы порядка  $10^{-13}$  –  $10^{-11}$  бар. При устойчивом существовании в этих условиях пирит-борнитовой ассоциации она должна быть более обогащена скрытым золотом по сравнению с ассоциациями включающими пирит, пирротин, халькопирит, кубанит.



**Рис.2.** Рассчитанные изотермические зависимости максимальных концентраций адсорбированного на пирите золота в равновесии с Au(мет) от фугитивности серы. На кривые нанесены точки  $f_{S_2}$  для равновесных ассоциаций сульфидов по данным [9] и соединяющие их штрих линии для  $t=200$  и  $250^\circ\text{C}$ . Выделена затемнением область наиболее реальных концентраций золота в пирите -  $1 \div 10$  ppm. Обозначения: Py - пирит; Po - пирротин; Cb - кубанит; Cr - халькопирит; Bn - борнит; Id - идаит

Эту закономерность можно прогнозировать при изменении состава сульфидных агрегатов в разрезе крупной трубы черного курильщика Анна-Луиза (поле Логачев), а также в постройках Рейнбоу [10], где происходит контрастный переход от ковеллина к борниту с халькопиритом и далее к изокубаниту в направлении от внешней части к внутренней. Уменьшение фугитивности серы в этом ряду сульфидных ассоциаций (как следствие снижения степени окисленности  $\text{H}_2\text{S}$  – содержащих растворов от области контакта с морской водой) должно способствовать уменьшению доли химически связанного «невидимого» золота в глубине океанических построек.

Гранты РФФИ 06-05-65042 и 09-05-00862

### Литература

1. Лантев Ю.В., Розов К.В. Взаимодействие золота с поверхностью сульфидов как фактор его концентрирования при гидротермальном рудообразовании // ДАН. 2006. №5. С. 663-667.
2. Sahai N., Sverjensky D.A. Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption // Geoch. et Cosmoch. Acta. 1997. V. 61. No 14. P. 2827-2848.
3. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. № 6. С. 646-652.
4. Widler A.M., Seward T.M. The adsorption of gold (I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces // Geoch. et Cosmoch. Acta. 2002. V. 66. P. 383-402.
5. Fadeev V.V., Kozerenko S. V. Gold in Processes of Pyrite Formation. Part 1. Gold Accumulation during Pyrite Formation // Geoch. Intern. 1999. V. 37. No 12. P. 1182-1187.
6. Лантев Ю.В., Розов К.Б., Широносова Г.П. Экспериментальное и термодинамическое моделирование процессов концентрирования золота при образовании сульфидов в океанических гидротермах. - Геология морей и океанов // М.: ГЕОС. 2007. Т. 2. С. 44-46.
7. Лантев Ю.В., Сиркис А.Л., Колонин Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидротермальных процессах // Новосибирск. Наука. 1987. 159с.

8. Дадзе Т.П., Каширцева Г.А., Орлов Р.Ю., Сорокин В.И. Свободная энергия Гиббса образования водных частиц системы сера - вода. - Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования // М.: Наука. 1998. С. 387-393.

9. Lusk J., Bray D. M. Phase relations and the electrochemical determination of sulfur fugacity for selected reactions in the Cu-Fe-S and Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 185 and 460°C // Chemical Geology. 2002. V. 192. P. 227-248.

10. Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизма колчеданных руд // М.: Научный мир. 2004. 338с.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/hydroterm-23.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-23.pdf)*

*Опубликовано 1 сентября 2009 г.*

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

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