

Экспериментальное исследование условий образования золотосодержащих сульфидов меди в связи с проблемой «невидимого» золота

М. А. Кох, Б. Р. Тагиров, Е. В. Ковальчук

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва

kokhmaria@mail.ru, tagir@igem.ru

Методом гидротермального синтеза получены сульфиды меди (ковеллин CuS , дигенит $\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$ и халькозин Cu_2S) в системе, насыщенной по металлическому золоту. Установлено, что при условиях экспериментов (450°C , 700–1150 бар) содержание «невидимого» (рассеянного субмикронного) золота в дигените и халькозине ниже предела обнаружения рентгеноспектрального микроанализа (< 0.008 масс. %) в отличие от ковеллина, который может содержать до 0.3 масс. % золота, равномерно рассеянного по объёму фазы. Содержание золота в ковеллине возрастает по мере увеличения летучести серы.

Ключевые слова: гидротермальные процессы, сульфиды, эксперимент, халькозин, дигенит, ковеллин, золото, изоморфизм.

Ссылка: . Кох, М. А., Б. Р. Тагиров, Е. В. Ковальчук (2012). Экспериментальное исследование условий образования золотосодержащих сульфидов меди в связи с проблемой «невидимого» золота, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

«Невидимое» золото в сульфидах неразлично методами оптической и аналитической сканирующей электронной микроскопии. Формами нахождения золота могут быть как субмикронные включения собственных фаз золота, так и его изоморфная примесь в сульфидах. При добыче золота «невидимая» его составляющая, как правило, не извлекается и уходит в отвалы. Задачи данного исследования состояли в получении сульфидов меди (ковеллина CuS , дигенита $\text{Cu}_{9+x}\text{S}_5$ и халькозина Cu_2S) методом гидротермального синтеза в системе, насыщенной по металлическому золоту, и выявлении факторов, способствующих образованию «невидимой» формы золота.

Выполнено две серии опытов по гидротермальному синтезу сульфидов меди путём взаимодействия металлической меди или Cu_2S с растворами H_2S , H_2SO_4 и S (табл.1) при $450\pm 5^\circ\text{C}$ и расчётных давлениях 700–1150 бар. Оценка давлений (табл. 2) проведена по степени заполнения автоклава с учётом PVT данных для водного флюида, содержащего H_2S (уравнение состояния Пенга-Робинсона). Были использованы автоклавы из титанового сплава ВТ-8, предварительно обработанные «царской водкой». Сульфид меди (I) (реактив марки «ч»), металлическая медь (серия-т) или смесь металлической меди и пирротина (серия-т) помещалась в титановый открытый контейнер, расположенный в верхней части автоклава. Золото марки 999.9 в виде полоски фольги толщиной 0.05 мм закреплялось на контейнере с внешней стороны. Автоклавы размещали в безградиентной зоне печи в вертикальном положении. В экспериментах т-27, 16, 14 с сероводородом, полученным из сульфида алюминия, в автоклав помещалась небольшая (15-20 мг) навеска металлического алюминия, который реагировал с водой с образованием водорода и понижал концентрацию растворённого золота в начале опыта (подход к равновесной концентрации растворённого золота осуществлялся «снизу»). В опытах т-26, 8, 12, 13 с сероводородом металлический алюминий не вводился. Опыты т-серии и т10 проводились без добавления сульфида алюминия в систему.

Длительность опытов составляла 2–3 недели. После закалки в холодной воде контейнер с твёрдой фазой и фольгой извлекали из автоклава. Стенки автоклава ополаскивали горячим раствором «царской водки». Промывочные растворы включались в анализ. Фильтрат упаривали до состояния влажных солей 2 раза при добавлении концентрированной соляной кислоты. Полученные растворы отстаивали от осадков бемита и серы. Выпариванием раствора «царской водки» в концентрированной соляной кислоте была получена холостая проба, содержание металлов в которой учитывалось при расчёте концентраций Cu и Au в экспериментальных растворах. Анализы золота и меди в водном флюиде и валовое содержание золота в твёрдой фазе выполнены методами атомно-абсорбционной

КОХ И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ

спектроскопии, а локальный анализ твёрдых фаз – методами аналитической сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Кристаллическая структура новообразованных фаз определялась методом рентгеноструктурного фазового анализа.

КОХ И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ

Таблица 1. Условия проведения гидротермального синтеза сульфидов. Содержания частиц серы и металлов в экспериментальных растворах рассчитаны методом термодинамического моделирования с помощью пакета программ HCh (Шваров). Термодинамические свойства компонентов водного раствора (кроме частиц металлов) заимствованы из базы данных SLOP-98, для комплексов металлов – из работы Акинфиев, Зотов [2010].

Загружено в автоклавы				Термодинамический расчёт								Измерено*	
NN	Исходные твёрдые фазы	Формы серы, загруженные в автоклав	$\Sigma S_{\text{раствор}}$ моль/кг H ₂ O	H ₂ S ⁰ (aq) моль/кг H ₂ O	SO ₂ (aq) моль/кг H ₂ O	HSO ₄ ⁻ моль/кг H ₂ O	lg f(S ₂), бар	H ₂ , моль/кг H ₂ O	pH	ΣAu , моль/кг H ₂ O	ΣCu , моль/кг H ₂ O	ΣAu , моль/кг H ₂ O	ΣCu , моль/кг H ₂ O
m26	Си	H ₂ SO ₄ , H ₂ S	2.17	0.94	1.23	2.12E-03	-1.51	1.41E-04	2.78	1.7E-05	1.5E-03	2.6E-06	1.0E-03
m8	Cu	H ₂ SO ₄ , H ₂ S	2.12	1.52	0.59	2.32E-03	-1.15	1.51E-04	2.73	2.4E-05	1.9E-03	3.5E-05	3.0E-05
m12	Cu ₂ S	H ₂ SO ₄ , H ₂ S	2.11	1.32	0.78	2.91E-03	-1.15	1.32E-04	2.64	2.3E-05	1.8E-03	1.9E-05	1.7E-05
m10	Cu ₂ S	S, H ₂ SO ₄	4.11	0.60	3.49	1.23E-02	-1.12	5.77E-05	2.10	1.5E-05	1.3E-03	1.6E-06	2.4E-04
m13	Cu ₂ S	S, H ₂ S	2.60	2.37	0.22	1.22E-03	-1.12	2.28E-04	2.99	3.1E-05	2.4E-03	Не опр.	Не опр.
m27	Си	H ₂ SO ₄ , H ₂ S	1.01	1.01	4.38E-11	4.23E-15	-8.43	4.37E-01	5.10	5.9E-07	1.5E-03	Не опр.	Не опр.
m16	Cu	H ₂ SO ₄ , H ₂ S	0.57	0.56	3.73E-11	2.02E-14	-8.36	2.27E-01	4.85	4.0E-07	1.3E-03	6.4E-05	2.8E-09
m14	Cu	H ₂ SO ₄ , H ₂ S	2.98	2.97	1.65E-10	5.58E-14	-6.99	2.46E-01	4.71	4.6E-06	3.1E-03	1.2E-03	7.2E-03
t2	Cu, Fe _{1-x} S	S	0.51	0.34	0.17	1.38E-03	-2.33	1.31E-04	2.93	5.7E-06	5.4E-04	1.4E-06	Не опр.
t3	Cu, Fe _{1-x} S	S	1.02	0.68	0.34	1.56E-03	-1.83	1.48E-04	2.88	1.1E-05	7.8E-04	2.6E-06	1.8E-05
t6	Cu, Fe _{1-x} S	S	1.53	1.02	0.51	2.56E-03	-1.37	1.31E-04	2.68	1.7E-05	1.1E-03	4.2E-06	2.5E-05
t27	Cu, Fe _{1-x} S	S	1.41	0.94	0.47	2.52 E-03	-1.42	1.29E-04	2.69	1.6E-05	1.0E-03	6.4E-06	1.3E-05

* – концентрации металлов в растворах, измеренные методом атомной абсорбционной спектроскопии.

Таблица 2. Расчётные давления в экспериментах.

NN	P, бар	NN	P, бар
m26*	700	m16	1150
m8	933	m14	1140
m12	933	t2	990
m10	1015	t3*	875
m13	1010	t6	1000
m27*	700	t27	1015

*зафиксирована потеря массы автоклава после эксперимента.

Как видно из данных табл. 1, измеренное в экспериментальных растворах содержание золота в большинстве случаев удовлетворительно (пределах порядка величины) согласуется с результатами

термодинамических расчётов. Поэтому при определении коэффициентов распределения золота между сульфидом и флюидом мы использовали рассчитанные значения концентраций золота. Повышенные содержания золота и меди в опыте m14, вероятно, были связаны с просыпкой твёрдой фазы в объём автоклава. Причина расхождения экспериментальных и расчётных данных для опыта m16 не ясна.

Для меди измеренные содержания существенно (до 100 раз, без учёта опыта m16) ниже расчётных. Вероятно, это связано со значимой погрешностью термодинамических свойств комплекса CuHS⁰(aq), полученных в работе Акинфиев, Зотов (2010) путём обработки низкотемпературных данных. Для расчёта значений термодинамических свойств этого комплекса необходимы дополнительные экспериментальные данные для высоких (сверхкритических) температур.

КОХ И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ

По данным РФА были синтезированы следующие сульфиды меди: ковеллин (PDF#03-065-7111), дигенит (PDF#47-1748), халькозин-Q $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (PDF#29-0578) и халькозин-M $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ (PDF#33-0490) (табл.3).

Таблица 3. Состав продуктов гидротермального синтеза

NN	Минеральный состав, прогноз ^a	Минеральный состав	Валовое сод. Au, масс. % ^b	Au, сульфид меди, масс. % ^c	$\lg K_p^d$
m26	халькозин	ковеллин	0.14	0.09±0.01	2.48
m8	ковеллин	ковеллин	0.22	0.25±0.01	2.76
m12	ковеллин	ковеллин	0.20	0.22±0.02	2.73
m10	ковеллин	ковеллин	0.03	0.06±0.04	2.40
m13	ковеллин	ковеллин	0.36	0.24±0.02	2.64
m27	халькозин	дигенит ($\text{Cu}_{1.83}\text{S}$)	0.75	<0.008	4.83
m16	халькозин	дигенит ($\text{Cu}_{1.90}\text{S}$), халькозин-Q	0.14	<0.008	4.26
m14	халькозин	дигенит ($\text{Cu}_{1.80}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.90}\text{S}$), халькозин-M	0.42	<0.008	3.71
t2	пирит, борнит	пирит, идаит, $\text{Cu}_6\text{Fe}_{0.5}\text{S}_4$, ковеллин	0.19	0.04±0.01	2.56
t3	пирит, борнит	пирит, идаит, ковеллин	0.09	0.15±0.01	2.86
t6	пирит, борнит	пирит, идаит, ковеллин	0.09	0.18±0.02	2.76
t27	пирит, борнит	пирит, ковеллин	0.11	0.22±0.01	2.87

^a – данные термодинамического моделирования, ^b – валовое содержание золота в твёрдой фазе, определенное после её растворения методом атомной абсорбционной спектроскопии, ^c – данные рентгеноспектрального микроанализа, предел обнаружения для ковеллина ^c оставляет 0.03 масс. %, для халькозина – 0.008 масс. %, ^d – коэффициент распределения золота между кристаллической фазой и раствором (отношение массовых концентраций золота в твёрдой фазе в ppm к рассчитанному с использованием данных Акинфиева и Зотова (2010) содержанию золота в растворе). Для опытов с образованием ковеллина в расчёте использованы данные РСМА, для дигенита и халькозина – валовые содержания золота в твёрдой фазе.

Выявлено два контрастных механизма захвата золота сульфидами. Дигенит и халькозин проявляют низкое сродство к золоту (содержание золота ниже предела обнаружения РСМА), и оно выделяется в виде собственной фазы на границах зёрен сульфидов (рис.1). В ковеллине золото равномерно рассеяно в твёрдой фазе (рис.2).

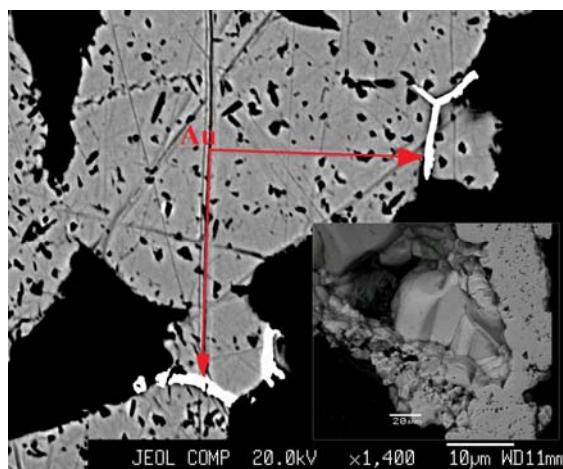


Рис.1. Выделения самородного золота на границах зёрен дигенита (слева), изометричные кристаллы дигенита (справа), образцы m16 и 27, соответственно

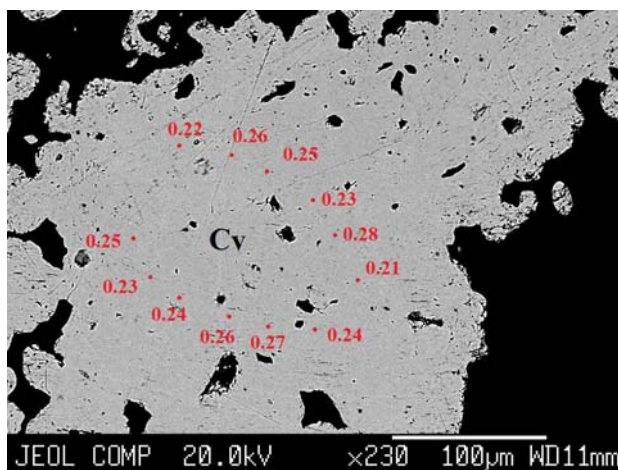
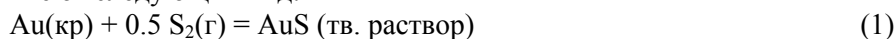


Рис.2. Синтетический золотосодержащий ковеллин (образец m8), на фото приведены массовые содержания золота (масс. %) по данным РСМА

Содержание золота в ковеллине в разных опытах варьирует от 0.03 до 0.25 масс. % (табл.3) и увеличивается по мере роста летучести серы (рис.3). В соответствии с наклоном линии на рис. 3 можно предположить, что реакции образования «химически связанного» золота в ковеллине имеют следующий вид:



и/или



Степень окисления золота в ковеллине, таким образом, равна +1 либо +3.

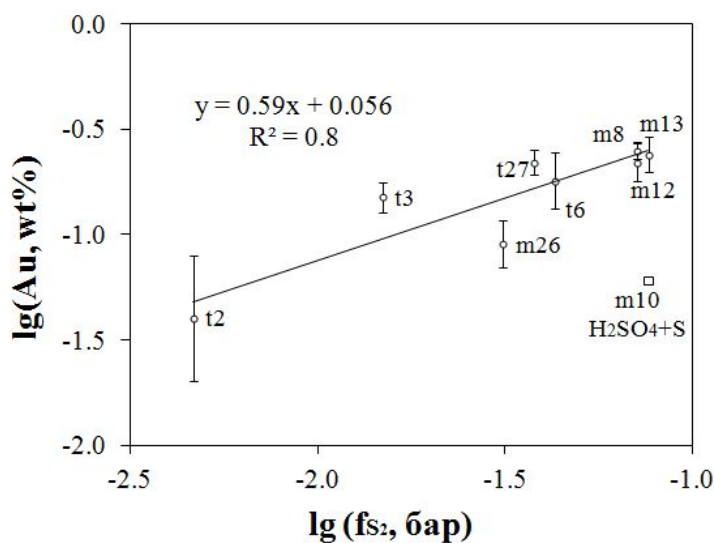


Рис. 3. Зависимость содержания золота в ковеллине от летучести серы. Точка m10 не включена в расчёт линейной зависимости (вероятно, равновесие в опыте не было достигнуто).

В табл. 3 приведены значения коэффициентов распределения (K_p) золота между сульфидами и флюидом. Во всех случаях золото обогащает сульфид по отношению к водной фазе. Величина K_p для ковеллина близка к 500 ($\lg K_p = 2.67 \pm 0.13$) независимо от состава системы, в то время как для дигенита и халькозина наблюдается сильный разброс значений K_p (золото выделяется в виде собственной фазы и K_p , вероятно, зависит от режима летучих компонентов системы и содержания золота в гидротермальном флюиде).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-05-00495).

Литература

Акинфиев, Н. Н., А. В.Зотов (2010). Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu–Ag–Au–S–O–H в диапазоне температур 0–600°C и 1–3000 бар, *Геохимия*, №7, сс. 761-767.