

УДК 550.41+553.411

## ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА ХЕМОСОРБЦИЮ ЗОЛОТА УГЛЕРОДИСТЫМ ВЕЩЕСТВОМ ПРИ 200–400°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар

© 2009 г. Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов

Представлено академиком А.И. Ханчуком 21.01.2009 г.

Поступило 10.02.2009 г.

В последнее время резко вырос интерес к углеродсодержащим породам в связи с открытием в них месторождений благородных (БМ) и цветных металлов. Способность углеродистого вещества (УВ) концентрировать БМ связывают обычно с процессами хемосорбции [1]. В ходе экспериментального изучения хемосорбции золота на битумоиды в воде и растворах NaCl было установлено влияние на сорбционную активность УВ температуры и появления хлора в системе [2]. Известно, что в черных сланцах нередко присутствуют сульфиды, главным образом пирит и арсенопирит. В свое время В.А. Обручев отмечал в Ленском районе тяготение золотоносных россыпей к полям развития черных сульфидоносных сланцев, а уральские геологи обратили внимание на постоянное присутствие битумов в колчеданных рудах [3]. Зоны рассеянной сульфидизации в черносланцевых толщах обычны для рудных провинций докембрия и нижнего палеозоя как важный металлогенический ресурс при образовании месторождений БМ [4]. Сульфидизацию, наложенную на углеродистые породы, обычно сопровождает и биогенная сера в виде сингенетичных УВ сероуглеродных соединений. Так, последние были установлены ИК-спектроскопией углеродистых алевролитов золоторудного месторождения Наталка на Чукотке [5].

На ход реакций с участием серы в природных условиях существенно влияет состав среды. Ряд аномальных явлений отмечен и для гидрометаллургических процессов при введении в систему органических реагентов с серой [6]. Однако до сих пор влияние серы на сорбционную емкость УВ оставалось малоизученным. Известно, например, что сера способствует полимеризации УВ [7, 8], но сведения о ее влиянии на сорбционную емкость УВ отсутствуют.

В связи с этим целью данного исследования явилось экспериментальное моделирование хе-

мосорбции золота на УВ в водном флюиде в присутствии элементной серы или пирита. Опыты выполнены в автоклавных печах при 200, 300 и 400°C при  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар. Источником золота в системе служили стенки золотых ампул, в которые загружали твердые фазы. Пирит и УВ помещали в отдельные негерметизированные ампулы. Количество вводимой бидистиллированной воды определяли по  $P-V-T$ -соотношению в конкретных условиях опытов. В качестве УВ брали асфальтены, полученные фракционированием бурого угля Павловского месторождения в Приморье. Предварительный анализ не обнаружил золота в его составе. В опытах использовали элементную серу (10 мг) или пирит (30 мг). Для сравнения выполнили серию опытов без серы в системе С–О–Н–Au. Для минимизации влияния экспериментальной ошибки при сравнении результатов все три серии опытов на каждой изотерме обрабатывали и анализировали одновременно.

Сорбционное равновесие при комнатной температуре достигается уже за первые несколько суток [1]. Длительность опытов мы варьировали от 30 до 14 сут при 200 и 400°C. По окончании опытов водную фракцию (ВФ) отфильтровывали, а осадок УВ разделяли нагреванием в спиртобензольной смеси при 50°C на растворимую в этой смеси органическую фракцию (ОФ) и нерастворимую (остаток) – кероген (НФ) – методом, описанным ранее [2]. Содержание золота во всех фракциях определяли с помощью электротермической атомизации на абсорбере АА-6800 фирмы “Shimadzu” с предварительной экстракцией золота в алкиланилин. Точность определения Au  $\pm 25$  отн. %, чувствительность – 0.002 г/т. Результаты анализов показаны в табл. 1, где приведены средние значения концентрации золота ( $I_{gmAu}$ ) для восьми опытов при 200°C и четырех – при 300 и 400°C.

Параметры состояния флюида, равновесного при данных  $P-T$ -параметрах в конкретной системе, оценили с помощью программного комплекса Селектор-С [9]. Расчеты выполнены для составов систем С–О–Н–Au, С–S–O–H–Au, С–S–Fe–O–H–Au и S–O–H–Au с элементной

**Таблица 1.** Усредненная концентрация золота ( $\lg mAu$ ) в зависимости от температуры в водной (ВФ), растворимой (РФ) и нерастворимой (НФ) фракциях УВ при  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар по результатам экспериментов

Система	200°C			300°C			400°C		
	ВФ	РФ	НФ	ВФ	РФ	НФ	ВФ	РФ	НФ
C–O–H–Au	–8.96	–4.69	–3.94	–8.15	–5.02	–3.69	–8.48	–4.95	–3.19
C–S–O–H–Au	–7.14	–4.36	–3.72	–6.97	–4.34	–2.95	–6.32	–4.66	–2.89
C–S–Fe–O–H–Au	–8.25	–4.82	–3.60	–8.76	–5.32	–3.22	–7.64	–4.91	–2.33

Примечание. Концентрация Au в РФ и НФ рассчитана на 1 кг сухого вещества.

**Таблица 2.** Растворимость золота и параметры сосуществующего водного флюида, взаимодействующего с асфальтенами, в зависимости от температуры и состава системы при  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар по результатам расчетов

Система	200°C			300°C			400°C		
	pH	$\lg f_{O_2}$	$\lg mAu$	pH	$\lg f_{O_2}$	$\lg mAu$	pH	$\lg f_{O_2}$	$\lg mAu$
C–O–H–Au	4.76	–43.98	<–17	4.38	–34.81	–16.02	4.98	–28.83	–14.25
C–S–O–H–Au	4.30	–43.96	–8.25	4.32	–34.80	–8.57	4.87	–28.83	–8.89
C–S–Fe–O–H–Au	2.65	–43.94	–9.22	2.50	–34.79	–9.37	2.49	–28.47	–9.75
S–O–H–Au	2.30	–37.18	–7.65	2.23	–28.57	–7.80	2.93	–22.06	–8.17

серой. В числе прочих такие интегральные параметры среды, как pH,  $\lg f_{O_2}$  и валовая растворимость Au ( $\lg mAu_{aq}$ ), рассчитаны in situ для флюида на изотермах 200, 300, 400°C при  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар (табл. 2). Установлено, что УВ задает редокс-потенциал среды, который в условиях опытов не зависит от присутствия серы. Минимум pH фиксируют составы систем C–S–Fe–O–H–Au и S–O–H–Au. В первой из них pH определяет разложение пирита, что в присутствии УВ на величину Eh не влияет. Во втором случае, без УВ, кислотность и редокс-потенциал среды определяются наличием серы. В ходе расчетов это подтверждается тем, что пирит растворяется полностью, тогда как в опытах сохраняется до 80% его исходного количества.

Из числа имеющихся в базе SUPCRT98 комплексов Au лишь  $Au(HS)_2^-$  и  $Au^+$  присутствуют в выдаче для систем с серой, тогда как ацетаты золота и  $Au^{+3}$  оказываются ниже виртуального лимита чувствительности. Банк данных, таким образом, мало представительен для описания деталей поведения Au в названных P–T-условиях, но позволяет оценить ряд интегральных параметров среды. Сопоставить расчет и эксперимент по концентрации Au можно лишь для водной фракции физического эксперимента. Расчет, естественно, не учитывает золото, экстрагированное из раствора керогеном и РФ.

Максимальная разность между расчетными и измеренными величинами  $\lg mAu_{aq}$  фиксируется в системе C–O–H–Au. Это предполагает, что валовые значения растворимости Au здесь обусловлены комплексами, которых нет в использованном банке данных. Это, скорее всего, металлоорганические комплексы золота, которые в условиях опытов и определяют его валовую растворимость. С появлением серы валовую растворимость определяют, судя по расчету, уже гидросульфидные комплексы Au. Это не исключает присутствия органических комплексов, активность которых в этом случае существенно снижена. Таким образом, присутствие в изученном P–T– $\mu_f$ -диапазоне органических комплексов Au получает свое подтверждение.

Хемосорбция золота на УВ не поддается сегодня термодинамическим расчетам, и ее можно оценить лишь в ходе физического эксперимента. Максимальная концентрация Au, независимо от состава изученных систем, фиксируется нами в керогене (табл. 1). В РФ содержание золота практически не зависит от температуры и наличия серы в системе, а расхождения находятся в пределах интегральной ошибки. Концентрирование Au в керогене увеличивается с температурой особенно заметно при 400°C в присутствии пирита, переходящего в пирротин. Полученные результаты говорят о том, что сера не подавляет сорбционную активность УВ, вопреки представлениям ряда исследователей о том, что лиганды органических кислот проигрывают сере в конкурентной борьбе

за металл [10]. Это обстоятельство иллюстрирует поведение Au в составе пирита. Содержание золота в исходном природном пирите  $0.99 \cdot 10^{-4}$  мас. % возрастает в продуктах опытов до  $3.34 \cdot 10^{-4}$  и  $1.88 \cdot 10^{-4}$  при 300 и 400°C соответственно. Это увеличение остается в пределах неопределенности опыта. Содержание Au в керогене на тех же изотермах в опытах с пиритом достигает  $1.17 \cdot 10^{-2}$  и  $9 \cdot 10^{-2}$  мас. %. Очевидна существенно более высокая в сравнении с пиритом сорбционная активность керогена.

Различная концентрация Au в ВФ систем С–S–O–H–Au и С–S–Fe–O–H–Au может быть обусловлена особенностями растворения серы и пирита в водной среде. Так, согласно [11],  $\text{FeS}_2$  в воде растворяется по реакции  $6\text{FeS}_2 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 11\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  с участием сульфатных комплексов, которые в восстановительных условиях нейтрализуются с образованием сероводорода по реакции  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Растворение серы в нейтральной среде сопровождается выделением тиосульфатных и моносульфидных комплексов:  $4\text{S} + 4\text{OH}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ . В обоих случаях появляются гидросульфидные комплексы золота различной активности, способствующие его растворению. В нашем случае это подтверждают и эксперименты, и расчеты. В более окисленной без УВ системе при растворении  $\text{S}_2$  и  $\text{FeS}_2$  золото переходит в раствор благодаря генерации гидросульфидных комплексов. Смешение таких гидротермальных растворов с олеофильными (с УВ) ведет к разложению органических (карбоксильных и карбонильных) комплексов Au в составе последних и выделению самородного золота. Основу валовой растворимости составляет в наших расчетах  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , весьма чувствительный к изменению редокс-потенциала и активности серы в среде. Его, в свою очередь, дестабилизирует в системе рост соотношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  благодаря дегазации  $\text{H}_2\text{S}$  в паровую фазу при температуре выше 300°C [12]. Уменьшение активности серы фиксирует переход пирита в пирротин, что также высвобождает часть золота,

которое сорбируется на кероген. Об этом говорит рост содержания Au в керогене с появлением пирротина на изотерме 400°C.

Сказанное позволяет считать, что присутствие серы в среде способствует концентрированию Au керогеном, тогда как на содержание Au в растворимой фракции сера не оказывает заметного влияния. Получило подтверждение существование органических комплексов Au, по крайней мере, в изученных  $P$ – $T$ – $\mu_i$ -параметрах. В окислительной обстановке, при наложении метаморфно-метасоматических процессов, золотоорганические комплексы разрушаются, осаждаются золото в виде самостоятельной фазы, включенной в графит, сульфиды, арсениды и кварц.

Работа выполнена при поддержке Президиума ДВО РАН (проекты 09–3А–08–415 и 09–2–СУ–08–002).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В. и др. // Геохимия. 1995. № 8. С. 1191–1200.
2. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
3. Иванов С.Н., Курицина Г.А., Глебовская Е.А. // Геохимия. 1961. № 3. С. 268–273.
4. Сидоров А.А., Томсон И.Н. // Тихоокеан. геология. 2000. Т. 19. № 1. С. 37–49.
5. Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И. и др. // ДАН. 2003. Т. 391. № 3. С. 383–387.
6. Лаптев Ю.В., Сиркис А.А., Колонин Г.Р. Сера и сульфидообразование в гидротермальных процессах. Новосибирск: Наука, 1987. 158 с.
7. Эппликвист Д., Де Пью Ч., Райнхорт Р. Введение в органическую химию. М.: Мир, 1985. 303 с.
8. Arrascue M.L., Holger M., Horna O., Guibal E. // Process Metallurgy. 2001. V. 11B. P. 119–128.
9. Карпов И.К., Чудненко К.Р., Бычинский В.А. и др. // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 4. С. 3–21.
10. Юдович Я.Э. Геохимические функции черных сланцев в эпигенетическом рудообразовании. Препринт. Сыктывкар: Геонаука, 1991. 75 с.
11. Рафальский Р.П. // Геохимия. 1985. № 1. С. 78–92.
12. Brand N.W., Bottrell S.H., Miller M.F. // Appl. Geochem. 1989. V. 4. № 5. P. 483–492.