

УДК 550.42

## РАСТВОРИМОСТЬ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЗОЛОТА В КИСЛЫХ СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. Т. П. Дадзе, Г. А. Каширцева

Представлено академиком А.А. Маракушевым 17.09.2003 г.

Поступило 18.09.2003 г.

Среди исследователей, занимающихся проблемой растворимости и комплексобразования золота при гидротермальных параметрах, нет однозначного мнения, в виде каких комплексов находится золото в кислых сульфидных растворах. Одни авторы [1–3] считают, что в кислых сульфидных растворах главным, определяющим является нейтральный комплекс  $\text{AuHS}^0$ . Другие авторы [4, 5] предполагают существование в этой области нейтрального комплекса  $\text{HAu}(\text{HS})_2^0$ . В одной из первых наших работ [6] по растворимости золота мы также предполагали возможность образования этого комплекса. Однако дальнейшие экспериментальные исследования показали ошибочность такого предположения. Целью настоящего исследования является изучение растворимости и форм существования золота в кислых сульфидных растворах в гидротермальных условиях.

Методом растворимости определено содержание золота при  $P = 300$  атм и  $T = 200, 250, 300$  и  $350^\circ\text{C}$  в сульфидных растворах с постоянной величиной  $\text{pH} 1.44$ . В качестве источника сероводорода использовался тиацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), который гидролизует с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  в стехиометрических количествах. Подробно методика эксперимента описана в работе [7]. Для получения кислых растворов с постоянным значением  $\text{pH} 1.44$  по программе Шварца “НСН” [8] рассчитывались концентрации  $\text{HCl}$ , которые при разном содержании тиацетамида обеспечивали заданную кислотность при параметрах эксперимента. Концентрация сероводорода изменялась от 0.1 до 0.5  $m$ .

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по растворимости золота в зависимости от концентрации сероводорода в растворе с постоянной кислотностью ( $\text{pH} 1.44$ ) при  $T = 200, 250, 300$  и  $350^\circ\text{C}$  и  $P = 300$  атм. Из рисунка отчетливо видно, что во всем исследуемом интервале темпе-

ратур содержание золота в растворе растет как с увеличением концентрации сероводорода, так и с повышением температуры. Получены уравнения зависимости растворимости золота от концентрации сероводорода при заданных температурах:

$$\log m_{\text{Au}} = -4.538 + 0.971 \log m_{\text{H}_2\text{S}} \pm 0.27 \quad (200^\circ\text{C});$$

$$\log m_{\text{Au}} = -4.414 + 0.931 \log m_{\text{H}_2\text{S}} \pm 0.32 \quad (250^\circ\text{C});$$

$$\log m_{\text{Au}} = -3.772 + 0.975 \log m_{\text{H}_2\text{S}} \pm 0.31 \quad (300^\circ\text{C});$$

$$\log m_{\text{Au}} = -3.143 + 0.979 \log m_{\text{H}_2\text{S}} \pm 0.33 \quad (350^\circ\text{C}).$$

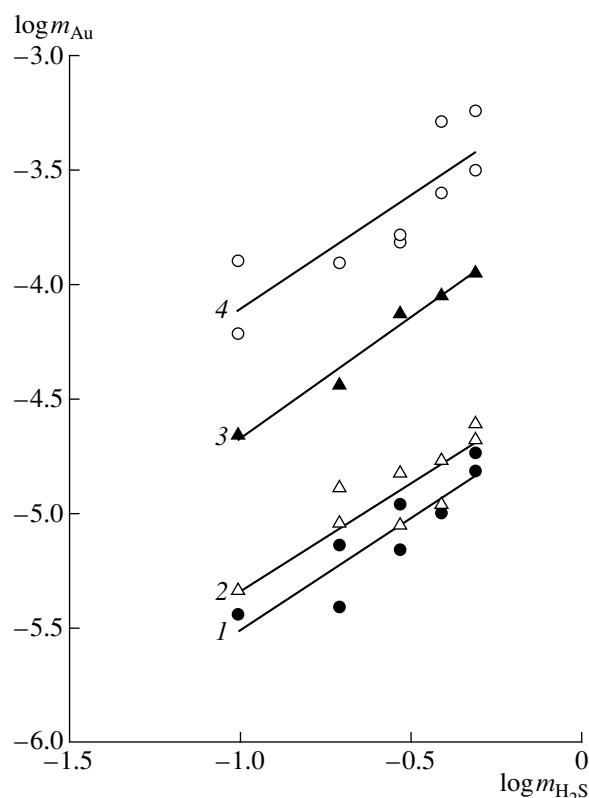


Рис. 1. Зависимость растворимости золота от концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в растворе.  $\text{pH} 1.44$ ,  $P = 300$  бар: 1 –  $200^\circ\text{C}$ ; 2 –  $250^\circ\text{C}$ ; 3 –  $300^\circ\text{C}$ ; 4 –  $350^\circ\text{C}$ .

Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.

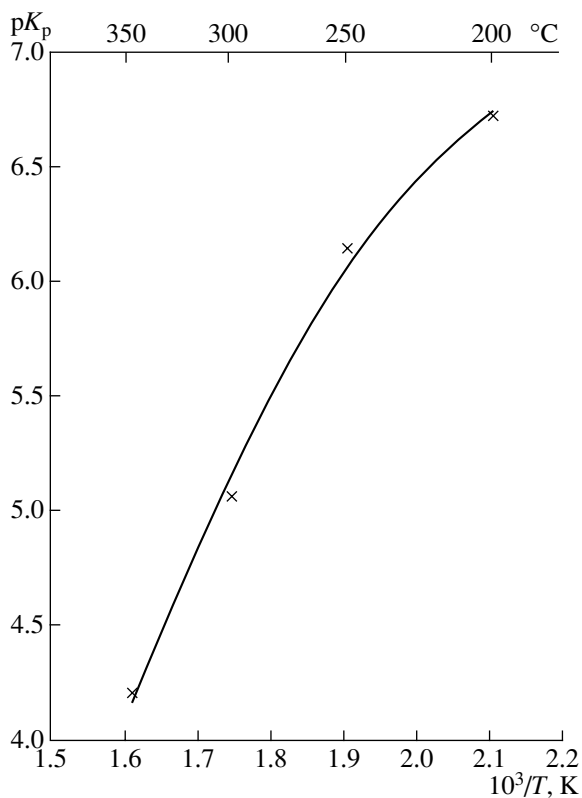
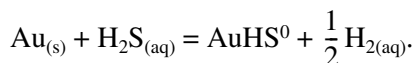


Рис. 2. Температурная зависимость константы реакции образования комплекса  $\text{AuHS}^0$ .  $P = 300$  бар.

Фактор наклона кривых растворимости, близкий к единице, указывает на то, что основной формой нахождения золота в кислых сульфидных растворах является нейтральный комплекс  $\text{AuHS}^0$ , образующийся по реакции



Определена константа реакции образования нейтрального комплекса  $\text{AuHS}^0$ ,  $pK_p = 6.70, 6.15, 5.06$  и  $4.20$  для  $T = 200, 250, 300$  и  $350^\circ\text{C}$  соответственно.

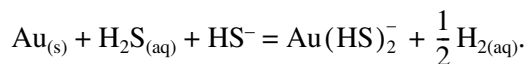
Таблица 1. Свободные энергии Гиббса (Дж/моль) образования веществ, использованных при обработке экспериментальных данных,  $P = 300$  бар

Вещество	25 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$\text{H}_{2(aq)}$	17723	2192	-4356	-11736	-20297
$\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	-27920	-55814	-65831	-76836	-88759
$\text{HS}^-$	11966	4092	3247	3845	7832
$\text{Au}_{(s)}$	0	-9100	-12129	-17051	-18556
$\text{Au}^+$	163176	144980	139469	132979	128654
$\text{AuHS}^0$	35606	-5114*	-14232*	-30723*	-47057*
$pK_D$		17.020	15.669	15.358	15.384

\* Вычислено по результатам экспериментальных определений  $K_p$ .

но. На рис. 2 показана зависимость константы образования комплекса  $\text{AuHS}^0$  от температуры. По величине константы и энергиям Гиббса [9] веществ, участвующих в реакции, рассчитаны энергия Гиббса и полная константа диссоциации комплекса  $\text{AuHS}^0$  для исследуемых температур (табл. 1).

Ранее [7] нами изучена растворимость золота в близонейтральных и слабощелочных растворах ( $\text{pH} \geq 6.5 - 7.5$ ) при  $300^\circ\text{C}$  и  $300$  атм. Эти исследования наряду с данными других авторов [1-3, 10, 11] показали, что при таких кислотностях преобладающей формой существования золота в сульфидсодержащих растворах является заряженный комплекс  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , образующийся по реакции



Анализ литературных источников и наши экспериментальные данные позволяют с достаточной долей уверенности говорить, что в слабоокислой среде в сульфидсодержащих растворах должны находиться оба комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{AuHS}^0$ . По экспериментальным данным исследования растворимости золота в сульфидсодержащих растворах с  $\text{pH} 5.5$  при  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $P = 300$  атм нами были сделаны расчеты количества каждого комплекса, полученные через константы реакций их образования и активностей частиц, участвующих в реакции. Суммарный результат рассчитанных концентраций золота удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (табл. 2), что подтверждает достаточную надежность полученных нами констант реакций образования этих комплексов.

На рис. 3 в координатах  $\log m_{\text{Au}} - \text{pH}$  показаны области существования двух гидросульфидных комплексов золота. Видно, что содержание золота при параметрах эксперимента до значений  $\text{pH} < 5$  практически не зависит от  $\text{pH}$  раствора, при  $\text{pH} > 5$  наблюдается резкий излом на кривой. Это объясняется тем, что в кислых растворах рас-

**Таблица 2.** Расчет концентрации комплексов золота по константам реакций их образования в растворах с pH 5.5,  $\log K_{\text{AuHS}^0} = -5.06$ ,  $\log K_{\text{Au}(\text{HS})_2^-} = -2.73$

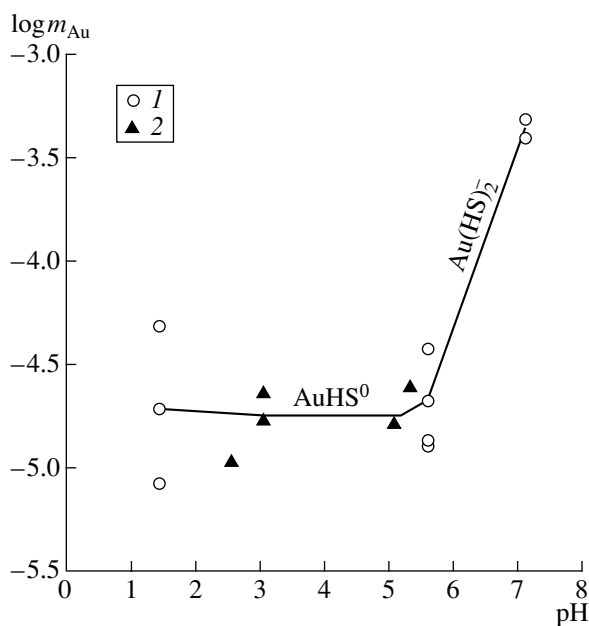
log(a) частиц в растворе			logm Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	logm AuHS <sup>0</sup>	logm Au расч.	logm Au эксп.
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>				
-1.01	-2.74	-2.74	-5.10	-4.70	-4.56	-4.68
-0.71	-2.51	-2.741	-4.57	-4.40	-4.18	-4.11
-0.53	-2.35	-2.713	-4.25	-4.24	-3.95	-4.10
-0.41	-2.23	-2.68	-4.03	-4.13	-3.78	-3.73
-0.32	-2.14	-2.66	-3.85	-4.07	-3.64	-3.65

творимость золота протекает с образованием нейтрального комплекса AuHS<sup>0</sup>, а в нейтральных и близонейтральных – с образованием заряженного комплекса Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup>. На рис. 3 нанесены наши экспериментальные данные по растворимости золота и данные авторов [4], предполагающие существование в этой области нейтрального комплекса H<sub>2</sub>Au(HS)<sub>2</sub><sup>0</sup>. Нами выбраны опыты из этой работы, проведенные в условиях, практически совпадающих с нашим экспериментом (T, pH, 0.1m H<sub>2</sub>S); видно, что эти данные соответствуют

кривой растворимости нейтрального комплекса AuHS<sup>0</sup>.

Таким образом, с большой долей уверенности можно сказать, что в кислых сульфидсодержащих гидротермальных растворах маловероятно существование дискуссионного нейтрального комплекса H<sub>2</sub>Au(HS)<sub>2</sub><sup>0</sup>, а ответственным за транспорт золота в этих условиях является нейтральный комплекс AuHS<sup>0</sup>.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-05-96403 Р 2001 Урал).



**Рис. 3.** Зависимость растворимости золота от pH раствора. T = 300°C, P = 300 бар, 0.1m H<sub>2</sub>S. 1 – наши данные; 2 – [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seward T.M. // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. V. 37. № 1. P. 379–399.
2. Baranova N.N., Zotov A.V., Bannykh L.N. // Exp. Geosci. 1998. V. 7. № 2. P. 45.
3. Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant M. // Geochim. et cosmochim. acta. 1998. V. 62. № 17. P. 2931–2947.
4. Hayashi K., Ohmoto H. // Geochim. et cosmochim. acta. 1991. V. 55. P. 2111–2126.
5. Wood S.A., Crerar D.A., Borcsik M.P. // Econ. Geol. 1987. V. 82. № 7. P. 1864–1887.
6. Дадзе Т.П., Ахмеджанова Г.М., Каширицева Г.А., Орлов Р.Ю. // ДАН. 1999. Т. 369. № 3. С. 365–366.
7. Дадзе Т.П., Каширицева Г.А., Рыженко Б.Н. // Геохимия. 2000. № 7. С. 780–784.
8. Шваров Ю.В. // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
9. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. // Comput. Geosci. 1992. V. 18. P. 889–947.
10. Benning L.G., Seward T.M. // Geochim. et cosmochim. acta. 1996. V. 60. № 11. P. 1849–1871.
11. Shenberger D.M., Barnes H.L. // Geochim. et cosmochim. acta. 1989. V. 53. № 1. P. 269–278.