

Ф. А. ЛЕТНИКОВ,
Н. В. ВИЛОР

ЗОЛОТО
В ГИДРО-
ТЕРМАЛЬНОМ
ПРОЦЕССЕ

Ф.А. ЛЕТНИКОВ,
Н.В. ВИЛОР

ЗОЛОТО
В ГИДРО-
ТЕРМАЛЬНОМ
ПРОЦЕССЕ



МОСКВА «НЕДРА» 1981

3545



Летников Ф. А., Вилор Н. В. Золото в гидротермальном процессе М.: Недра, 1981. 224 с.

Рассмотрены физико-химические свойства золота и его комплексных соединений в растворах, близких по составу к природным гидротермальным системам, и физико-химический анализ формирования золоторудных месторождений. Приводятся новые данные о растворимости золота в растворах хлористого натрия, рассматривается растворимость золота в гидросульфидных растворах и поведение его при кристаллизации силикатных расплавов. Показано, что перенос золота в гидротермальном растворе зависит от его химического состава и протекающих в нем окислительно-восстановительных реакций. На основании новых экспериментальных данных установлена транспортирующая роль растворенного кремнезема и его стабилизирующее влияние на перенос золота.

Для геологов, занимающихся изучением гидротермальных месторождений золота и других полезных ископаемых.

Табл. 58, ил. 67, список лит. — 264 назв.

Рецензент д-р геол.-минер. наук *И. Д. Рябчиков* (ИГЕМ)

Расширение наших представлений о путях возникновения и эволюции гидротермальных систем позволяет подойти к рассмотрению более частных вопросов, например геохимии отдельных элементов в широком интервале изменения физико-химических параметров процесса. Особый интерес в этом отношении представляет золото, образующее максимальные концентрации в продуктах гидротермальной деятельности. Изучение геохимии золота непосредственно связано с практикой и позволяет более аргументированно вести поиски золотых рудопроявлений и производить оценку выявленных месторождений.

Последние десятилетия знаменуются широким развитием исследований в области высокотемпературной химии золота, что в значительной мере стало возможно благодаря появлению тонких аналитических методов определения низких содержаний золота в твердых фазах и растворах. В итоге это позволило с качественно новых позиций подойти к оценке поведения элемента в интересующих геологов пределах температур и давлений.

Химическая инертность, устойчивость к воздействию окисляющих агентов, являются важнейшими свойствами золота, затрудняющими проведение геохимических исследований. Но, несмотря на свою «благородность», казалось бы проверенную многовековым опытом, золото подвижно в определенных условиях, эпизодически возникающих на отдельных участках в разрезе земной коры, что подтверждается всем имеющимся в настоящее время геологическим материалом. Геолого-геохимической практикой установлена широкая миграция золота в силикатных расплавах и гидротермальных растворах. Накапливается фактический и теоретический материал о перемещениях золота в зоне гипергенеза не только в виде механических частиц, но также в коллоидной и ионно-дисперсной формах. Реакции растворения — осаждения в этой зоне идут, очевидно, настолько быстро, что вполне ощутимые количества металла оказываются переотложенными за сравнительно короткие промежутки времени.

Экспериментальные исследования подвижности золота в гидротермах, выполненные впервые Х. Стоксом еще в конце прошлого столетия, продолжают в настоящее время и сопровождаются широкими теоретическими обобщениями.

И все же, несмотря на значительный масштаб химических, физико-химических и геохимических работ, остаются еще не решенными многие вопросы, связанные с подвижностью золота в земной коре. Например, до сих пор точно не определена растворимость металла при высоких давлениях в хлоридных, сульфидных, сульфатных и карбонатных гидротермальных растворах

в наиболее важном температурном интервале 100—500°C. Неясно соотношение дисперсной фазы с ионными формами в этих растворах. Взаимоотношения в известной ассоциации рудного золота с кварцем и сульфидами еще нуждаются в объяснении и точной оценке с привлечением данных о мере и числе. Не установлена роль углеводов в переносе и отложении золота в гидротермальной фазе и т. п.

Необходимо подчеркнуть специфические затруднения при экспериментах с золотом в гидротермальных системах, так как его высокая «самородность» обуславливает неустойчивость растворимых соединений, что усложняет методику исследования.

Наиболее полное изучение поведения золота в гидротермальном процессе может быть проведено с применением методов физической химии, включающих сведения о природе и устойчивости его растворимых соединений. Физико-химический подход в описании геохимии отдельных элементов весьма плодотворен и давно оправдал себя, как это показано в работах В. В. Щербины, В. А. Барсукова, И. Л. Ходаковского, Г. Р. Колонина и др. Он достаточно обоснован фундаментальными исследованиями термодинамики процессов минералообразования, принадлежащими Д. С. Коржинскому, В. А. Жарикову, А. А. Маракушеву, Л. Л. Перчуку, а применительно к золоту — Н. В. Петровской, М. С. Сахаровой, А. Л. Павлову, В. А. Нарсееву и коллективам геологов под руководством Ю. Г. Щербакова, Н. А. Шило и др. Важная термодинамическая информация, положенная в основу расчетов равновесий в гидротермальных растворах, дана в теоретических и экспериментальных работах Г. Б. Наумова, И. Л. Ходаковского, Б. Н. Рыженко, Р. П. Рафальского, Б. И. Пещевицкого с соавторами, Х. Барнса, П. Бартона, П. Тулмина, Г. Хелгесона, Р. Гаррелса, Х. Холланда. Экспериментальные кривые растворимости сульфидов, полученные А. М. Масаловичем, дают достаточно надежный материал для расчета концентраций компонентов, обычно сопутствующих золоту в рудных телах. Термохимические данные, имеющиеся в работах этих исследователей, позволяют снять некоторые неопределенности, которые обычно усложняют термодинамический анализ природных гидротермальных процессов.

Проведенное авторами исследование предпринято для объяснения с физико-химических позиций некоторых закономерностей поведения золота при гидротермальном рудоотложении. Большое внимание было уделено сравнению устойчивости различных форм переноса золота в растворах при высоких температурах и давлениях. Опубликованные экспериментальные результаты позволили рассчитать растворимость металла в форме хлоридных и гидросульфидных соединений и очертить область их образования. Сделана попытка оценить роль коллоидного переноса и выяснить влияние стабилизаторов тонкодисперсного золота в растворах электролитов. Поскольку в рудах типична

ассоциация золота с кварцем и сульфидами, то в работе исследованы их фазовые соотношения и расчетным путем, и с помощью экспериментов. Ряд трудоемких расчетных операций был бы невозможен без привлечения электронно-вычислительной техники и соответствующих программных комплексов. В работе широко использована программа «Селектор» и ряд специальных более узких программ, разработанных под руководством И. К. Карпова. Наличие этих программ позволило решить ряд задач физико-химического моделирования путем постановки численных экспериментов на БЭСМ-6.

Сложность природных систем, характеризующихся значительно большим числом влияющих на их состояние факторов, чем учтенных при модельных расчетах и экспериментах, заставляет отнести полученные результаты лишь к наиболее общим тенденциям развития золотосодержащих гидротермальных систем в природных условиях. Вместе с тем очевидно, что существует единая направленность формирования определенных типов золоторудных месторождений, проявляющаяся в различные геологические эпохи в сходной геологической обстановке, когда сумма ведущих факторов (температура, давление, состав растворов и их физико-химические свойства и т. п.) обуславливает в итоге формирование идентичных по составу и способу отложения рудных тел. Хорошее соответствие между природными образованиями, результатами моделирования на ЭВМ и лабораторными экспериментами оправдывает экстраполяцию полученных данных на конкретные геологические объекты, так как в обоих случаях в системах протекают процессы, подчиняющиеся законам химической термодинамики и определяющие концентрирование или рассеивание золота. Рассмотрению этих закономерностей и посвящена данная работа.

Исследования, результаты которых изложены в этой книге, проводились под руководством Ф. А. Летникова. Им при участии Н. В. Вилора написаны заключительные разделы. Автором остальных разделов является Н. В. Вилор.

Авторы признательны И. К. Карпову за помощь в проведении расчетов и И. Д. Рябчикову, сделавшему ряд предложений, учтенных при работе над рукописью.

Значения физических величин, используемых в работе, в единицах СИ:

1 кал = 4,1868 Дж; 1 кал (термохимическая) = 4,1840 Дж;

1 Å = 0,1 нм;

1 кгс/см² = 98,0665 кПа;

1 мм. рт. ст. = 133,322 Па;

1 бар = 10⁵ Па.

СТРОЕНИЕ АТОМА
И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА

Специфика поведения золота при эндогенном рудообразовании и распределение его в геологических объектах обусловлены прежде всего физико-химическими свойствами металла и его соединений. Многие характерные черты золота объясняются особенностями его атомного строения. По общепринятой геохимической классификации элементов В. М. Гольдшмидта золото — это типичный представитель сидерофилов, имеющий достаточно выраженные халькофильные тенденции. По характеру электронной конфигурации $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ оно завершает ряд элементов с заполняющимся d-подуровнем, называемых переходными металлами. Они вступают в химическую связь с участием d-электронов и являются типичными комплексообразователями. Золото переходит в различные растворы в виде комплексных соединений, в которых оно занимает позицию центрального иона в степени окисления 1 и 3.

Недавно получены фтористые соединения пятивалентного золота [188]. В. Латимер [99] приводит данные о потенциале диспропорционирования двухвалентного золота и об окислении иона одновалентного золота до двухвалентного состояния. Комплексообразование лимитируется возможностью ионизации или окисления нейтрального золота — Au^0 , устойчивость которого определяется взаимоотношениями $5d^{10}$ -и $6s^1$ -подуровней с электронным остовом атома. По мнению Л. Аренса [7], золото обладает аномально высоким первым ионизационным потенциалом (I_1), определяющим устойчивость нейтрального атома, что доказывает справедливость отнесения его к сидерофильным элементам, выделяющимся по «благородности», обусловленной электронной структурой.

Как мера связи внешних электронов с ядром, отраженной в величине I_1 , Л. Аренсом предложена величина «эффективность экранизации», равная разности атомного и эффективного зарядов атомов. Ю. Г. Щербаковым [224] показано, что эффективность экранизации (ЭЭ), понижаясь у d-элементов, достигает минимума в 16 подгруппе. Величина ЭЭ зависит от строения внешнего и предвнешнего электронных слоев и иллюстрируется изменениями величины I_1 и эффективного заряда ядер атомов E^* (рис. 1). Максимальная ЭЭ у элементов Ia, IIa и IIIb подгрупп объясняется образованием наружных s- и p-подуровней в первом и по-

с числом экранирования (ЧЭ) 1 [20]. Увеличение числа электронов на 5d-оболочке с ЧЭ=0,7 увеличивает эффективный заряд ядер атомов, поэтому ЭЭ минимальна у d-элементов, заканчивающих периоды (siderофилов). Вследствие проникновения электронов в атомный остов [10] у золота валентный 6s¹ электрон погружается под предшествующие, целиком заполненные 4f¹⁴- и 5d¹⁰-подуровни, что несколько выделяет золото из ряда siderофильных элементов.

Поскольку завершенные d- и f-оболочки экранируют ядро сильнее, чем незавершенные, у элементов Iб подгруппы снижается E^* и увеличивается рефракция, а следовательно, и электронная поляризуемость, что в сущности и определяет комплексообразующие свойства золота. Как видно из табл. 1 и рис. 1, эффективный заряд ядер ионов d-элементов зависит только от соотношения электронных плотностей на внешних d- и s-подуровнях. Повышенное значение E_i^* (эффективного заряда ядра иона) в Iб подгруппе обусловлено пустующей 6s¹- и заполненной 5d¹⁰-оболочками. Большая величина E_i^* объясняет максимальную относительную электроотрицательность (ОЭО) у золота, поскольку, согласно Ф. Коттону [92], последняя (X) связана со

ТАБЛИЦА 1
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ
И Iб ПОДГРУППЫ [7, 10, 20]

Свойство	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh
Эффективный заряд ядра атома E^*	4,65	4,95	5,25	4,0	4,8	5,1
Валентность	2	2	2	1	2	2
Эффективный заряд ядра иона E_i^*	8,65	9,30	9,95	10,25	8,65	9,3
Первый ионизационный потенциал I_1	7,87	7,88	7,63	7,72	7,36	7,46
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,83	1,88	1,91	1,90	—	2,28
Рефракция внешнего d-подуровня (ионов)	1,55	1,4	1,25	1,41	4,09	3,8
Период	4			5		
Группа, подгруппа	VIII			Iб	VIII	

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 1

Свойство	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Эффективный заряд ядра атома E^*	5,40	4,5	5,85	6,15	6,10	5,20
Валентность	2	1	2	2	2	1
Эффективный заряд ядра иона E_i^*	9,95	10,25	8,65	9,30	9,95	10,25
Первый ионизационный потенциал I_1	8,33	7,57	8,73	9,1	8,96	9,22
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	2,20	1,93	—	2,20	2,28	2,54
Рефракция внешнего d-подуровня (ионов)	3,5	4,08— 4,11	4,08	3,89	3,68	4,38— 5,21
Период	5			6		
Группа, подгруппа	VIII	Iб	VIII		Iб	

сродством к электрону (F) и с ионизационным потенциалом (I): $X = K(F + I)$, где K — постоянная для данной электронной структуры. Значительная величина ОЭО у сидерофилов Ph, Pd, Pt обусловлена влиянием второго ионизационного потенциала, так как при образовании двух зарядных катионов реагирует 5d-подуровень. Увеличение химической инертности от Fe к Pt, максимальной в 16 подгруппе, обусловлено эффектом проникновения валентных s_1 электронов внешнего уровня в электронный остов под предыдущие d- и f-подуровни. Заполнение s-подуровня (s_2) и образование пары электронов с антипараллельными спинами приводит к повышению энергии химической связи и химического сродства (Ca, Cr, Ba), а при наличии f- и d-оболочек — к повышению уровня ЭЭ (Zn, Cd, Hg) (рис. 2).

Анализ зависимости свойств элементов от их атомного номера в периодической системе позволил А. А. Годовикову [46] эмпирически установить ряд энергетических характеристик для нейтральных атомов и ионов золота. Определение орбитального радиуса и его обратной функции, приведенной к обратному орбитальному радиусу водорода, еще не дает объяснения аномальной химической инертности золота. Исследование этого свойства облегчается вычислением первого ионизационного потенциала (расчитанная величина 9,226 эВ) и его связи с атомным номером элемента (Z) по уравнению

$$I_1 = 1,212 Z - 86,522.$$

Энергетический эффект, сопровождающий перестройку электронной конфигурации $5d^{10} 6s^1 \rightarrow 5d^{10}$, составляет 0,48 эВ. Величина I^1 выше, чем у золота, лишь у ртути, при ионизации которой разрушается стабильная $6s^2$ -оболочка. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, называемая сродством к электрону (F), у золота наибольшая среди всех металлов периодической системы: она составляет 2,31 эВ. Таким значительным энергетическим эффектом, по-видимому связанным со стремлением создать устойчивый $6s^2$ -подуровень при заполненном $5d^{10}$ -подуровне, могут быть объяснены акцепторные свойства золота и его способность образования достаточно прочных связей с лигандами в комплексных соединениях. Зависимость сродства к электрону от атомного номера (Z) выражается как $F = -1,57Z + 75,09$.

Аномальная химическая устойчивость золота, обусловленная стабильностью его атомной структуры, соответствует величине первого ионизационного потенциала, сродству к электрону, а также их производным — эффективному заряду и электроотрицательности. А. А. Годовиков, рассматривая эффективный заряд атомов как $Z_{ат}^* = Fr_{орб}$ ($r_{орб}$ — орбитальный радиус атома, Å), установил его зависимость от атомного номера $Z_{ат}^* = 0,163Z - 10,127$ и получил для золота аномально высокую величину $Z_{ат}^*$,

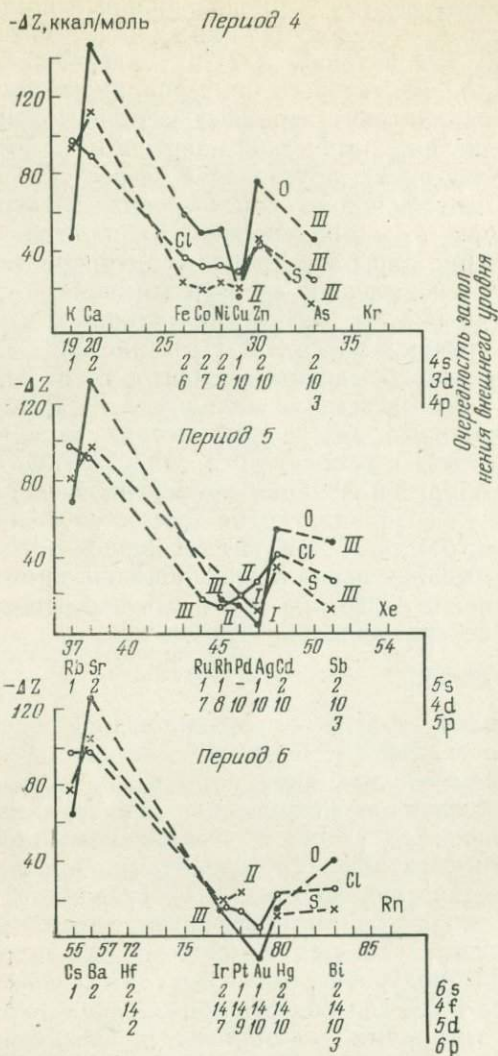


Рис. 2. Химическое сродство ($-\Delta Z$) элементов 4–6-го периодов на один атом кислорода, серы, хлора и их атомная структура. Для меди, серебра, рутения, родия, палладия, сурьмы, иридия, платины римскими цифрами указаны степени окисления. По оси абсцисс нанесены атомные номера элементов

равную 2,742 эВ, существенно отличающуюся от рассчитанной по данным С. С. Бацанова и Р. А. Звягиной [20].

Устойчивость золота к воздействию окислителей тесно связана с величиной орбитальной электроотрицательности, которая выражается как $\chi = 0,5 (I_1 + F)$ и может быть определена через атомный номер по соотношению $\chi = 0,252 Z - 13,99$ ($\chi = 5,76$).

Электроотрицательность, характеризующая способность атома удерживать валентные электроны, выступает и как мера его кислотно-основных свойств. По величине отношения $\chi/r_{\text{орб}}$ золото занимает место в группе элементов, образующих амфотерные окислы, приближающиеся по свойствам к простым и комплексным анионам.

Кислотно-щелочные свойства катионов находятся в зависимости от энергетической характеристики, выражаемой как $\gamma_{\text{орб}}^{n+} = I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$, которая по физическому смыслу является орбитальной плотностью потенциала. У золота она максимальна среди металлов и равна для однозарядного катиона 14,57. По величине отношений $\gamma_{\text{орб}}^{n+}/Z$ и $I_n/r_{\text{орб}}^{n+}$ Au^+ оказывается в группе слабых щелочей, а Au^{3+} — в группе амфотерных катионов, близких к слабым основаниям. Одновалентное золото является аналогом купрокатионов с электронной конфигурацией типа $ns^2 pr^6 pd^{10}$, среди которых находятся геохимически близкие к нему одновалентные медь и серебро, двухвалентные цинк, кадмий и ртуть. Трехзарядный катион золота с конфигурацией $ns^2 pr^6 pd^8$ относится к катионам переходного типа. Из анализа взаимосвязи среднего электросродства с энергией образования простых окислов А. А. Маракушев [252] также приходит к выводу о щелочном характере Au^+ и слабокислых свойствах Au^{3+} .

Согласно Ф. А. Летникову [102], золото и платина, заканчивая ряды самородности, обладают малым химическим сродством к сере, кислороду и хлору. Такая же особенность характерна и для элементов VIII группы (см. рис. 2), отличающихся незначительными величинами химического сродства к элементам VIIa и VIa подгрупп, являющимся сильными окислителями. Это свойство золота, серебра и меди подчеркивает их сидерофильные тенденции. Элементы VIII группы и Iб подгруппы обладают малыми величинами энергии химической связи, все более снижающимися по мере увеличения атомного номера.

Обладая наименьшими величинами химического сродства к самым сильным окислителям, золото характеризуется минимальными энергиями химической связи в соединениях с ними (см. рис. 2). При наименьшем сродстве к кислороду золото образует сравнительно устойчивые гидриды и связь золота с водородом прочнее, чем с кислородом, что определяет многие особенности его эндогенной миграции [252].

При значительной рефракции золото является сильным поляризатором и во многих случаях его взаимодействия с лигандами типично полярны. По электросродству, рассчитываемому из уравнения [252]

$$\text{Me}^- = \text{Me}^+ + 2e^- \Delta Z_i^{K+A} = \Delta Z_1^K + \Delta Z_1^A, \quad (1)$$

ТАБЛИЦА 2

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И ИОННОСТЬ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ С КИСЛОРОДОМ В КРИСТАЛЛАХ. ПО С. С. БАЦАНОВУ [19]

Показатель	Na ⁺	Mg ²⁺	V ³⁺	Fe ²⁺	Cu ⁺	Cu ²⁺	Au ³⁺
Электроотрицательность	0,9	1,2	1,4	1,8	1,8	2,0	2,3
Ионность связи с кислородом, %	82	75	65	57	58	54	43

Золото оказывается в одной группе с селеном, серой, мышьяком, теллуром, иридием, платиной, что обуславливает прочные ковалентные связи его с халькогенидами. Разница в электросродстве с галогенидами достигает 100 ккал, что определяет значительную роль ионной компоненты в галогенидных соединениях золота. Установлена малая ионность в соединениях золота с кислородом (табл. 2).

По величине атомного радиуса (1,44 Å) золото наиболее близко к Al (1,43), Ti (1,46), Ag (1,44) и Nb (1,45). С Au⁺ наиболее сходны ионные радиусы K⁺ (1,33), Rb⁺ (1,49), Sr²⁺ (1,20), Ba²⁺ (1,38), Te⁺ (1,36) и Pb²⁺ (1,26). Результаты сравнительного анализа ионных и атомных радиусов золота, серебра, меди и железа, проведенного Г. Н. Аношиным [65] по данным разных авторов, не подтверждают ионной изоморфной формы вхождения золота в минералы. Наиболее вероятно образование интерметаллических соединений. К такому же выводу приводит сравнение величин атомных радиусов Au (1,44 Å) и Si (1,34 Å), объясняющее наличие твердых растворов золота в кремнии [25].

Таким образом, строение атома золота, обуславливающее малую энергию химического сродства, значительный E_i^* , максимальную величину электроотрицательности и сродство к электрону, с одной стороны, сокращают возможности изоморфизма золота в минералах и являются главной причиной распределения его в геологических объектах в атомно-молекулярной и самородной кристаллической форме, а с другой — характеризуют преимущественно малополярные химические связи и координационный тип соединений в растворах.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА

В водных растворах золото является типичным комплексообразователем. Согласно электростатической теории [230] центральные ионы в комплексах обладают большой поляризующей способностью и могут сами значительно деформироваться. Золото хорошо поляризуется, а ионы Au⁺ и Au³⁺ характеризуются пустующими s- и d-орбиталями. Заполнение орбиталей

сопровождается образованием устойчивых комплексных соединений с прочными гибридными связями.

Роль акваионов крайне невелика, и, по данным Б. И. Пещевицкого с сотрудниками [58], растворы с акваионами Au^{3+} и Au^+ получить не удастся, поскольку ион Au^+ является сильным окислителем и концентрация его в растворах исчезающе мала. Константа кислотной диссоциации акваиона Au^{3+} по четырем ступеням приблизительно равна $1 \cdot 10^4$, т. е. в крепких кислотах присутствуют если не комплекс с анионом кислоты, то во всяком случае гидроксоформы [153].

В настоящее время изучено достаточно много комплексных ионов и соединений золота с различными лигандами:

1) хлоридные — $[AuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$, трихлорид золота присутствует в растворах в гидратированной форме $H_2[OAuCl_3]$

2) гидроксохлоридные — $[AuCl_3(OH)]^-$, $[AuCl_2(OH)_2]^-$, допускается образование $[AuCl(OH)]^-$;

3) гидроксокомплексы — $Au(OH)$, $[Au(OH)_2]^-$, $[Au(OH)_4]^-$, $[Au(OH)_5]^{2-}$;

4) бромидные — $[AuBr_2]^-$, $[AuBr_4]^-$;

5) иодидные — $[AuI_2]^-$, $[AuI_4]^-$;

6) фторидные — $[AuF_4]^-$, $[AuF_6]^-$;

7) сернистые (сульфидные и гидросульфидные) — $Au(HS)$, $[Au(HS)_{22}]^-$, $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$, $[AuS]^-$;

8) тиосульфат — $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$;

9) цианидные — $[Au(CN)_2]^-$;

10) золотоорганические.

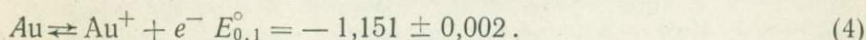
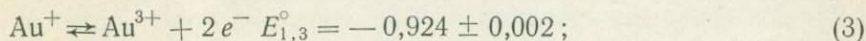
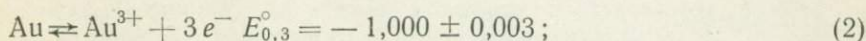
Константы нестойкости известны лишь для немногих комплексов (табл. 3).

Состав комплексных хлоридов золота достаточно полно изучен Б. И. Пещевицким и его сотрудниками [55, 58, 152—156]. Комплексные соединения Au^+ характеризуются цепной структурой с координационным числом 2 и гибридизацией орбиталей. При комплексообразовании с участием иона Au^{3+} осуществляется гибридизация dsp [231]. В комплексе $[AuCl_4]^-$ атомы расположены в одной плоскости, образуя плоский квадрат с атомом Au в центре [168], что свидетельствует о значительной роли малополярной ковалентной связи [230]. Расстояние лиганд—центральный ион равно $4,37 \text{ \AA}$ [153]. Энергия связи $Au-Cl$ на 4 ккал/моль больше, чем в бромидном аналоге. Значительную роль играют π -связи. Константа полного замещения лигандов тетрахлораурат-иона составляет $10^{-29,5}$ [155]. Равновесие между хлоридными комплексами золота описывается реакциями распада и диспропорционирования. По данным Б. И. Пещевицкого и др. [155], они характеризуются следующими потенциалами¹ (в В):

¹ В нижнем индексе E° указано изменение валентности.

ТАБЛИЦА 3
 КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

Комплексный ион	Константа нестойкости	Температура, °С	Литературный источник
[Au Cl ₂] ⁻	3 · 10 ⁻⁶	25	[47]
[Au Cl ₄] ⁻	5 · 10 ⁻²²	25	[99]
	2,15 · 10 ⁻²⁶	25	[158]
	1 · 10 ⁻²²	25	[231]
[Au Br ₂] ⁻	4 · 10 ⁻¹³	25	[47]
[Au Br ₄] ⁻	1 · 10 ⁻²⁵	25	»
[Au S] ⁻	1 · 10 ⁻⁹	25	[202]
[Au (HS) ₂] ⁻	1 · 10 ^{-23,1}	175	[259]
	1 · 10 ^{-21,1}	200	[259]
	1 · 10 ^{-20,3}	225	[259]
	1 · 10 ^{-19,5}	250	[259]
[Au ₂ (HS) ₂ S] ²⁻	1 · 10 ^{-53,0}	175	[259]
	1 · 10 ^{-50,7}	200	[259]
	1 · 10 ^{-49,3}	225	[259]
	1 · 10 ^{-47,9}	250	[259]
[Au (S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	1 · 10 ⁻²⁶	25	[201]
[Au (CN) ₂] ⁻	2,6 · 10 ⁻³⁸	25	[158]
	5,0 · 10 ⁻³⁹	25	[99]
[Au (CNS) ₄] ⁻	1 · 10 ⁻⁴²	25	[99]



Влияние температуры на потенциал окисления золота в хлоридной среде изучено Н. М. Николаевой и др. [136] и описывается уравнениями

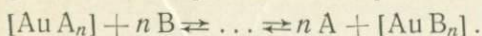
$$E_{3,0}^\circ = 1,186 - 0,6 \cdot 10^{-3} T; \quad (5)$$

$$E_{3,1}^\circ = 1,099 - 0,54 \cdot 10^{-3} T; \quad (6)$$

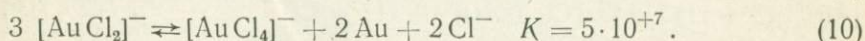
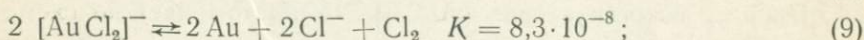
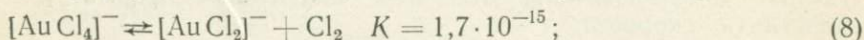
$$E_{1,0}^\circ = 1,459 - 1,03 \cdot 10^{-3} T. \quad (7)$$

В галогенидных водных растворах обычно образование солей комплексных кислот или кислот типа [H₃O]⁺ [AuL₄]⁻ · H₂O (где L—Cl⁻, Br⁻, I⁻), поэтому устойчивость хлоридных комплексов золота в водной среде правильнее характеризовать не

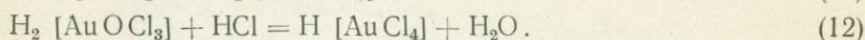
реакциями образования, а реакциями замещения [155]:



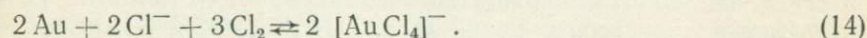
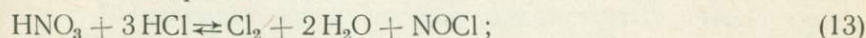
Хлорпроизводным золота свойственны процессы распада и диспропорционирования (K — константа равновесия):



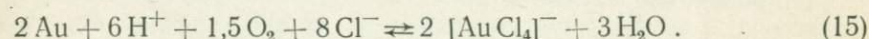
Тетрахлораурат $[\text{AuCl}_4]^-$ получается при растворении хлорида Au^{3+} в воде, подкисленной HCl [135]:



Тетрахлорзолото (III) кислота может быть выделена в форме кристаллогидрата $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. В кислых растворах хлоридов щелочей золотохлористоводородная кислота образует соли, диссоциирующие на катион и комплексный анион $[\text{AuCl}_4]^-$. Этот же комплекс Au^{3+} , устойчивый в кислой окислительной среде, образуется при растворении металлического золота в царской водке:

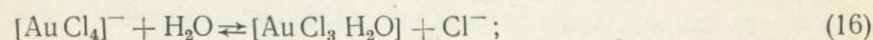


Реакция (14) используется при гидрометаллургическом извлечении золота из руд [158]. Образование тетрахлораурата возможно при окислении золота кислородом [143] в солянокислом растворе



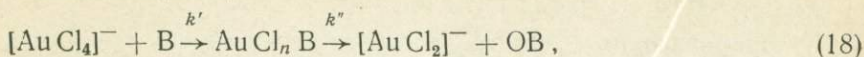
Присутствие $[\text{AuCl}_4]^-$ предполагается в подкисленных хлоридно-натровых растворах FeCl_3 [138].

Как показали Б. И. Пещевский и В. М. Шульман [156], потенциал растворов хлоридных комплексов золота определяется равновесиями



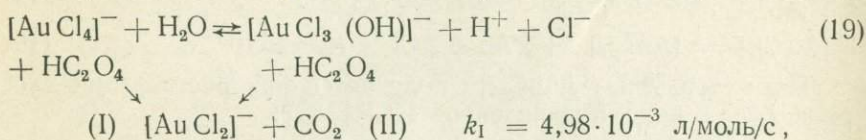
Если постепенно увеличивать отношение $\frac{[\text{AuCl}_4]^-}{[\text{AuCl}_2]^-}$, сохраняя $[\text{AuCl}_4]^- = \text{const}$, то, начиная с некоторой величины активности $[\text{AuCl}_3]^-$, величина потенциала стабилизируется из-за наличия $[\text{AuCl}_2]^-$ образующегося при самовосстановлении окисленной формы. Восстановление $[\text{AuCl}_4]^-$ осуществляется по реакциям замещения и образования комплекса с восстано-

вителем, выполняющим функцию катализатора и самовосстанавливающимся,



где В — восстановитель; ОВ — его окисленная форма; k — константа скорости.

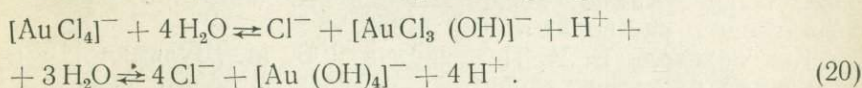
Процесс восстановления $[\text{AuCl}_4]^-$ оксалатом идет по схеме



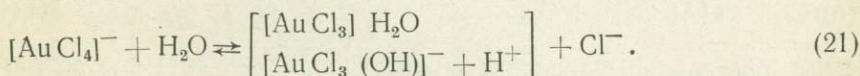
Гидролизованые формы хлоркомплексов Au^{3+} восстанавливаются легче и быстрее.

Реакция диспропорционирования (10) имеет преимущество перед реакциями самовосстановления вследствие гетерогенно-каталитического характера [72]. Катализаторами являются различного рода поверхности, а также выделяющееся металлическое золото. В хлорированных растворах NaCl и соляной кислоты комплекс $[\text{AuCl}_2]^-$ образуется при концентрации хлора больше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, исключаяющей гидролиз Cl_2 . При растворении золотого вращающегося диска 52% металла, переходящего в растворы, представлено $[\text{AuCl}_2]^-$ 48% — $[\text{AuCl}_4]^-$. При наложении разности потенциалов и увеличении скорости перемешивания выход дихлораурата увеличивается до 83% в 1 М NaCl , но снижается в неподвижном электролите, когда на 80—90% образуется $[\text{AuCl}_4]^-$ [36].

Гидрооксохлоридные комплексы золота образуются при гидролизе $[\text{AuCl}_4]^-$ представляющем собой процесс ступенчатого замещения Cl^- на гидроксил [158]:



Наибольшее значение для образования смешанных комплексов имеет первая ступень процессов [158], протекающих с акватацией и диссоциацией акваформы:



Тепловой эффект ΔH_{298} составляет $7,4 \pm 1,7$ ккал/моль [22]. Скорость гидролиза лимитируется внутрисферным замещением Cl^- на OH^- . Термодинамические характеристики первой ступени гидролиза $[\text{AuCl}_4]^-$ при различных температурах приведены в табл. 4. Константа второй ступени гидролиза оценива-

ТАБЛИЦА 4
 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ
 ГИДРОЛИЗА $[\text{AuCl}_4]^-$

Процесс	Равновесие	t, °C	pK	K	Литературный источник
Акватация	$[\text{AuCl}_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	20	$5,4 \pm 0,3$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	[153]
	$\rightleftharpoons \text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	20	$4,9 \pm 0,2$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	[154]
			4,3	$4,6 \cdot 10^{-5}$	[5]
Диссоциация	$[\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons$	20	$0,6 \pm 0,2$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	[153]
	$\rightleftharpoons [\text{AuCl}_3 \cdot \text{OH}]^- +$	20	$1,0 \pm 0,3$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	[154]
	$+ \text{H}^+$		1,69	$2,0 \cdot 10^{-2}$	[55]
Гидролиз	$[\text{AuCl}_4]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	20	$6,0 \pm 0,3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	[153]
	$\rightleftharpoons [\text{AuCl}_3 \cdot \text{OH}]^- +$	21	$6,27 \pm 0,05$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	[22]
	$+ \text{H}^+ \text{Cl}^-$	50	$5,76 \pm 0,05$	$17,5 \cdot 10^{-7}$	[22]

3545
 ется Б. И. Пешевицким и В. И. Белеванцевым [153] как $1 \cdot 10^{-3}$. Скорость реакций в кислой среде прямо пропорциональна концентрации золота [71], а в щелочной среде она уменьшается при возрастании концентрации Cl^- до 0,5 моль/л и затем стабилизируется. Энергия активации гидролиза $[\text{AuCl}_4]^-$ в кислой среде равна 15,5 ккал/моль, а в щелочной среде близка к нулю [73] в результате образования шести координационных соединений типа $[\text{AuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Гидролиз подавляется при соотношении $\text{pH} + \text{pCl} \leq 3$ [73]. Высказывается мнение, что ион $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ более устойчив, чем ион $[\text{AuCl}_4]^-$ [22]. В 0,1 н. хлоридных растворах при 21°C смешанные гидрооксохлоркомплексы преобладают, когда $\text{pH} > 5,5$. В растворах, нагретых до 80°C, гидролизованые формы доминируют уже при $\text{pH} > 4,3$. В морской воде, по данным Б. И. Пешевицкого и др. [152], при $\text{pH} = 8$ и $p_{\text{O}_2} = 0,2$ кгс/см² ($E_h = 0,74$ В) золото находится в виде стабильных ионов $[\text{AuCl}_2]^-$ ($1 \cdot 10^{-7}$ моль/м³) и $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ ($2 \cdot 10^{-10}$ моль/м³). Устойчивость $[\text{AuCl}_4]^-$ в координатах $E_h - \text{pH}$ исследована Дж. Филлипсом [44] А. Л. Павловым и Л. К. Павловой [143], получившими сопоставимые данные. $[\text{AuCl}_4]^-$ и гидроксоформы золота располагаются в поле $E_h > 1$ вблизи верхнего предела устойчивости воды и отделяются от находящихся ниже, в восстановительной области, серосодержащих комплексов золота полем металлического золота.

Комплекс $[\text{AuCl}_4]^-$ устойчив в интервале pH от $-0,13$ до 8,17 при условии нарастающей активности хлорид-иона. Тетрахлорауриат восстанавливается сернистым газом (SO_2), серово-

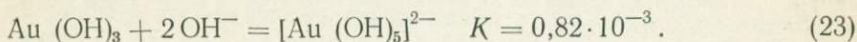
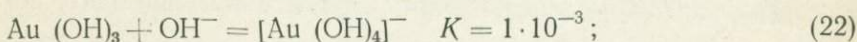
дородом, закисным сернокислым или хлористым железом [158]. Осадителями золота из хлоридных растворов могут быть графитизированные скопления углистого вещества [158] и сульфиды [62], которые метасоматически замещаются золотом вследствие электрохимического разложения. М. С. Сахаровой [183] отмечена прямая зависимость между электродным потенциалом сульфидов и количеством восстановленного ими золота.

Осаждающая способность минералов ослабевает в ряду пирит → халькопирит → арсенопирит → пирротин → галенит → самородный висмут, соответствующем снижению электрохимических потенциалов, и сохраняется в диапазоне рН от 2 до 14.

Поведение комплексов $[\text{AuCl}_4]^-$ при повышенных температурах рассмотрено Г. Хелгесоном и Р. Гаррелсом [244]. Расчетным путем они показали, что: 1) диссоциация $[\text{AuCl}_4]^-$ несколько усиливается с увеличением температуры, 2) равновесие окисления золота практически не зависит от температуры, 3) реакция диспропорционирования Au^+ с увеличением температуры замедляется. По мнению авторов, в кислых гидротермальных растворах более устойчивы комплексы Au^+ , и отношение $\frac{m \text{Au}^+}{m \text{Au}^{3+}}$ увеличивается при охлаждении раствора (m — концентрация иона, моль/кг).

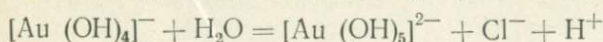
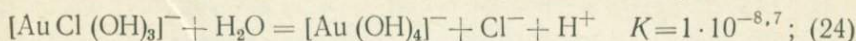
Стабилизация иона $[\text{AuCl}_2]^-$ при нагревании хлоридного раствора отмечается Б. И. Пещевецким и др. [155] и подтверждается данными Н. М. Николаевой и др. [136]. При температуре 250°C хлоридные комплексы золота располагаются в поле, ограниченном $\text{pH} \leq 5,5$ и $\text{pfo} \leq 31,0$ (f — летучесть, фугитивность), совмещенном с полем устойчивости иона HSO_4^- [6].

Гидрооксокомплексы золота получают в результате специфических реакций хлоридов одно- и трехвалентного золота с нагретыми растворами карбонатов щелочей и едких щелочей. При нагревании выше 100°C они переходят в безводные окиси, а выше 250°C восстанавливаются до металла [158]. Потенциал образования иона $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$ оценивается Б. И. Пещевецким и др. [155] 0,65 В, а потенциал гидроокиси $\text{Au}(\text{OH})_3$ 0,59 В в щелочной среде и 1,41 В в кислой среде. Константа гетерогенного равновесия реакции $\text{AuX} + \bar{\text{X}} \rightleftharpoons [\text{AuX}]^-$ для $\text{Au}(\text{OH})_3$ равна $1 \cdot 10^5$. И. Н. Плаксин [158] считает, что этот процесс более затруднен и приводит для этих реакций следующие термодинамические характеристики;



Г. Б. Наумов и др. [133] вычислили изобарно-изотермический

потенциал гидрооксокомплексов по реакциям гидратации



$$K = 1 \cdot 10^{-13,36} \quad (25)$$

Обладая амфотерными свойствами, гидроокись золота диссоциирует в щелочных растворах по кислотному принципу с образованием аура-ионов типа $[\text{H}_2\text{AuO}_3]^-$; $[\text{HAuO}_3]^{2-}$ и $[\text{AuO}_3]^{3-}$. Они устойчивы в окислительных условиях, характеризуются величинами E_h от 0,304 до 1 В и $\text{pH} > 6,4$ [143]. Н. Н. Баранова и др. [15] предполагают, что в натровых растворах с pH от 6,1 до 11,8 золото находится в виде металлозоля и недиссоциированного AuOH , а с увеличением концентрации едкого натра при $\text{pH} > 11,8$ устойчив ион $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$. Изобарно-изотермический потенциал образования этого иона при стандартных условиях равен $-69,41$ ккал/моль, а при 250°C $-41,2 \pm 3$ ккал/моль. Термохимические характеристики аура-ионов — кислотных диссоциатов H_3AuO_3 — опубликованы В. Латимером [99]. Устойчивость аура-ионов при нормальных условиях рассмотрена Пурбэ [193]. Этот тип соединений золота устойчив только в щелочных окислительных условиях, ограниченных пределами окислительно-восстановительного потенциала от $+0,4$ до $+2,0$ В и $\text{pH} > 12$. Амфотерная гидроокись золота, кислыми диссоциатами которой они являются, существует в еще более окислительных условиях с E_h до 2,8 В, но может образовываться и в существенно кислых растворах с pH , понижающимся до 0. На диаграммах E_h — pH [193] все умеренно окислительно-восстановительное поле занимает металлическое золото. Сведений о диссоциации гидроокиси золота как слабого основания не имеется, хотя в принципе она возможна.

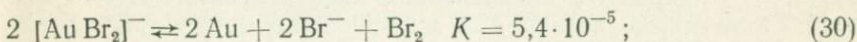
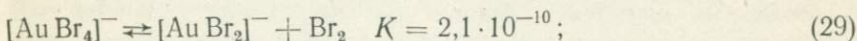
Бромидные комплексы золота при 25°C и нулевой ионной силе I , по данным Б. И. Пещевецкого и др. [155], характеризуются следующими нормальными потенциалами: $E_{(3,0)}^\circ = 0,855 \pm 0,002$ В; $E_{3,1}^\circ = 0,802 \pm 0,003$ В; $E_{1,0}^\circ = 0,961 \pm 0,003$ В. Зависимость потенциалов от температуры и ионной силы выражается уравнениями

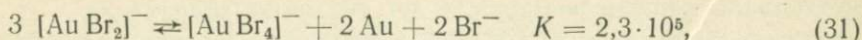
$$E_{3,0}^\circ = 0,858 - 0,41 \cdot 10^{-3} (t - 25) + 1,1 \cdot 10^{-2} \sqrt{I}; \quad (26)$$

$$E_{3,1}^\circ = 0,805 - 0,25 \cdot 10^{-3} (t - 25) + 1,6 \cdot 10^{-2} \sqrt{I}; \quad (27)$$

$$E_{1,0}^\circ = 0,963 - 0,72 \cdot 10^{-3} (t - 25). \quad (28)$$

Судя по реакциям распада и диспропорционирования





наиболее устойчив ион $[\text{AuBr}_4]^-$. При повышении концентрации бромида комплекс $[\text{AuBr}_2]^-$ стабилизируется. В разбавленных растворах он диспропорционирует.

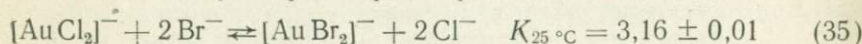
Изменения значений потенциалов при окислении золота в бромидной системе в интервале от 25 до 150°C изучены Н. М. Николаевой и др. [136] и описывается уравнениями (ионная сила равна 1)

$$E_{1,0}^{\circ} = 0,275 + 709,3/T - 1,012 \cdot 10^{-5}/T^2; \quad (32)$$

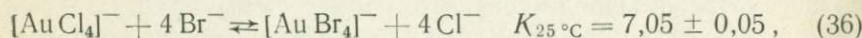
$$E_{3,1}^{\circ} = 0,449 + 2,49 \cdot 10^{-3}/T - 4,18 \cdot 10^{-6}/T^2; \quad (33)$$

$$E_{3,0}^{\circ} = 0,509 + 2,56 \cdot 10^{-3}/T - 4,57 \cdot 10^{-6}/T^2. \quad (34)$$

Как и в хлоридной системе, при росте температуры повышается устойчивость комплекса одновалентного золота $[\text{AuBr}_2]^-$. Увеличение нагрева растворов в реакциях обмена

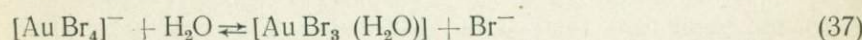


$$K_{80^\circ\text{C}} = 2,46 \pm 0,01;$$



$$K_{80^\circ\text{C}} = 5,44 \pm 0,05$$

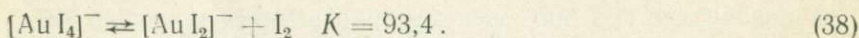
приводит к относительному повышению устойчивости хлоридных комплексов. В. И. Дубинский, В. М. Шульман и Б. И. Пещевский [55] изучили замещение бромид-иона водой в тетрабромаурате



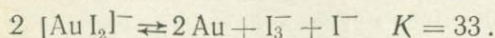
и установили, что константа первой степени гидролиза не превышает $(3,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-10}$. В. П. Казаковым и М. В. Коноваловой [73] исследовано восстановление $[\text{AuBr}_4]^-$ сульфитом и роданидом. Ими установлено, что энергия активации процесса снижается пропорционально уменьшению растворимости (ПР — произведение растворимости) акцепторной частицы промежуточного соединения. В случае сульфит-иона образуется ион $[\text{AuBr}(\text{SO}_3)]^{2-}$ (ПР_{AuBr} = $1 \cdot 10^{-15,18}$). При восстановлении роданидом в смешанном комплексе группа CNS взаимодействует с золотом через серу (ПР_{AuSCN} = $1 \cdot 10^{-21,15}$). В первом случае, очевидно, проходит сульфитирование AuBr и энергия активации равна $19,4 \pm 1,1$ ккал, а во втором — бромирование AuSCN и энергия активации снижается до $6,4 \pm 0,4$ ккал. Термодимические данные о бромидных комплексах золота для температур более 150°C отсутствуют.

Иодидные комплексы золота при комнатной температуре медленно разлагаются с выделением иода и металлического золота. Нормальные потенциалы золота в иодидных растворах

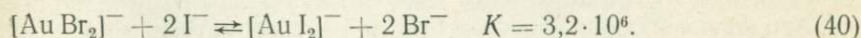
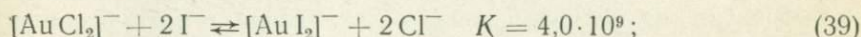
были определены Б. И. Пещевецким и др. [155]; они составляют: $E_{3,0}^{\circ} = 0,573 \pm 0,005$; $E_{3,1}^{\circ} = 0,570 \pm 0,005$; $E_{1,0}^{\circ} = 0,580 \pm 0,0036$. Иодидный комплекс трехвалентного золота весьма неустойчив



Аналогичный комплекс одновалентного золота не диспропорционирует, а самовосстанавливается



А. М. Еренбург и Б. И. Пещевецкий [58] установили, что иод легко участвует в реакциях обмена с другими галогенокомплексами золота:



Как показано С. С. Бацановым и др. [21], для твердых хлор-, бром- и иодпроизводных одновалентного золота возможны реакции галогенирования



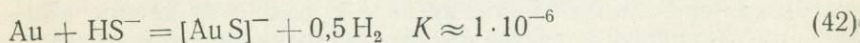
с повышением степени окисления металла и образованием смешанных галогенидов. Иодид золота не иодируется, хотя получены соединения его галогеноаналогов состава AuClCl_2 и AuBr Br_2 .

Фторидные комплексы золота вследствие малой устойчивости исследуются при глубоком охлаждении, хотя измеримое фторирование золота начинается с 200°C [9]. Летучий трифторид золота получен Ф. В. Эйнштейном и др. [239] путем фторирования порошкообразного золота при 350°C и выделен на холодных участках реакторов ($t = 20^{\circ}\text{C}$) в виде тонких золотисто-желтых игл. Его комплексный аналог — тетрафтораурат калия — синтезировали А. Эдварс и Дж. Джонс [237] из стехиометрической смеси трифторида брома, тонкодисперсного золота и хлорида калия путем нагревания ее в вакууме. Эта желтая кристаллическая соль трехвалентного золота легко гидролизуется на воздухе [254]. С. П. Габудой и др. [40] установлено, что изоструктурные тетрафтораураты калия и цезия обладают тетрагональной элементарной ячейкой и содержат четыре формульные единицы, представленные квадратными комплексами $[\text{AuF}_4]^{-}$. Все атомы фтора эквивалентны. Расстояние $\text{Au} - \text{F}$ равно $1,59 \text{ \AA}$, в противоположность трифториду, у которого расстояние $\text{Au} - \text{F}_I$ равно $2,04 \text{ \AA}$, а $\text{Au} - \text{F}_{II}$ равно $1,91 \text{ \AA}$. По данным А. Эдварса и Дж. Джонса [237], $[\text{AuF}_4]^{-}$ имеет плоскую ромбовидную конфигурацию. Пентафторид золота синтезировал В. Б. Соколовым и др. [188] путем растворения металлическо-

го золота в смеси дифторида криптона с безводным фтористым водородом при 0—20°C. После отгонки растворителя ниже 0°C ими получено соединение $KrF_2 \cdot AuF_5$ устойчивое до 50°C, а при 65—75°C плавящееся с разложением на F_2 , Kr и твердый осадок AuF_5 — впервые выделенную соль пятивалентного золота. Стабилизируясь при 80°C, пентафторид разлагается около 200°C на F_2 и трифторид Au . Кристаллический красно-коричневый фторид пятивалентного золота и его комплекс $[AuF_6]^-$, устойчивые в инертной атмосфере, гидролизуются со взрывом и окислением воды. Взаимодействие их с органикой также сопровождается взрывами, воспламенением и выделением металлического золота. Они хорошо растворяются во фтористом водороде, пентафториде брома, образуют соединения с дифторидом криптона, фторидами ксенона, брома и кислорода. В трифториде золота энергия связи $Au - F$ равна 61 ккал/моль, в пентафториде 54 ккал/моль. Атомы фтора в AuF_5 неэквивалентны, предполагается существование линейной мостиковой структуры. С. П. Габудой и др. [40] найден аддукт трифторида золота $B r F_3 \cdot AuF_3$.

Перечисленные химические свойства фтористых соединений золота отражают специфические условия их образования и равновесия с окружающей средой, которые нереальны в природных гидротермальных системах.

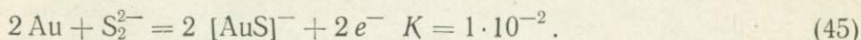
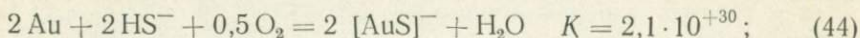
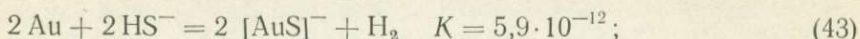
Сернистые соединения золота начали исследовать с середины XIX столетия [260]. Двойные соли $3Na_2S \cdot Au_2S$ и $3K_2S \cdot Au_2S$ получены путем сплавления золота с сульфидами и полисульфидами натрия и калия и растворения сплава в воде. В составе кристаллогидратов устанавливаются до 12 молекул воды. При растворении возможно образование тиауратов различной комплексности. Тиаураты трехвалентного золота неустойчивы. Водные растворы двойных сульфидов золота и щелочных металлов вследствие комплексообразования не разрушаются от воздействия пирита и металлического железа, но выделяют твердые фазы при окислении кислородом или от воздействия кислот. Большая растворимость золота в присутствии иона гидросульфида HS^- была установлена экспериментами С. Огрызло [235] и О. Е. Звягинцева [62]. Концентрация золота значительно возрастает с увеличением температуры. Анализируя результаты этих экспериментов, К. Краускопф [250] предположил следующий механизм образования комплексного тиаурата:



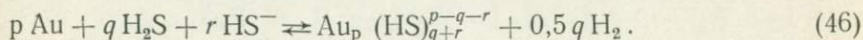
и приближенно оценил свободную энергию образования иона $[AuS]^-$ +11 000 ккал/моль.

Дальнейшее изучение золота в полисульфидных растворах, проведенное И. А. Каковским и Н. Г. Тюриным [75,], позволило рассчитать теплоту образования этого комплекса, которая оказалась равной $1,04 \pm 0,02$ ккал/моль. Они предложили ряд

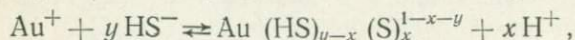
схем образования тиоурата:



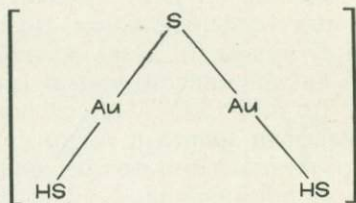
Потенциал образования $[\text{AuS}]^-$, по данным Н. Г. Тюрина [202], не превышает $-0,47\text{В}$. Проверка гипотезы образования тиоурата при высоких температурах и давлении 1 кбар, проведенная Б. Вейсбергом [264], дала несколько большие значения константы равновесия реакции (42), равные $1 \cdot 10^{-4,3} \div 1 \cdot 10^{-3,9}$, полученные экстраполяцией к 25°C . В расчетах А. Л. Павлова [142] показано, что комплекс $[\text{AuS}]^-$ устойчив в серосодержащих системах с окислительно-восстановительным потенциалом, изменяющимся от 0,0 до $-0,8\text{В}$ и $\text{pH} = 3,5-15$. Б. И. Пещевицкий и др. [155] считают, что в гидросульфидных растворах более реально ожидать образование не $[\text{AuS}]^-$, а комплекса состава $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$. Эта точка зрения подтверждена в тщательно проведенном исследовании Т. Сьюарда [259], который изучил растворимость золота в растворах едкого натра, насыщенных сероводородом при температуре $175-300^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар. В присутствии пирит-пирротинового буфера он установил, что процесс идет по схеме



Происходит образование как моноядерных комплексов

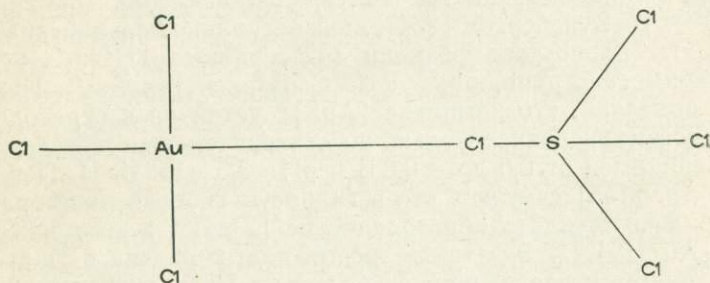


так и полиядерных $[\text{Au}_2(\text{HS}_2\text{S})]^{2-}$



Т. Сьюард показал, что при $175-300^\circ\text{C}$ и $p=1$ кбар в растворе устойчивы $[\text{Au}(\text{HS})]_0$, $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ и $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$. Для последних двух им рассчитаны константы нестойкости при $175-250^\circ\text{C}$ (см. табл. 3). В. В. Щербина [226] считает, что более приемлем состав тиоуратов трехвалентного золота типа $[\text{AuS}_2]^-$ и $[\text{AuS}_3]^{3-}$ или их гидросульфидных аналогов $[\text{Au}(\text{HS})_4]^-$ и $[\text{Au}(\text{HS})_6]^{3-}$. Термохимические характеристики их отсутствуют. С. В. Волковым и др. [35] синтезировано соединение состава AuSCl_7 , агрессивное, гигроскопичное, раство-

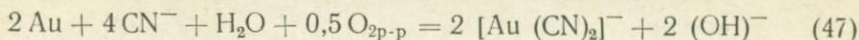
римое в эфире, хлороформе и устойчивое в жидких AsCl_3 , SOCl_2 и SO_2Cl_2 . Спектры ЯМР, снятые при 25 и -196°C , характеризуют его структуру как аддукта $m\text{SCl}_4 \cdot \text{Э}_x\text{Cl}_3$, где $m=1$ или 2; x — степень окисления комплексообразователя Э. На этом основании полученное соединение рассматривается как сернистое производное тетрахлораурата типа $[\text{AuCl}_4]^- \times [\text{SCl}_3]^+$, которое содержит в структуре сильно искаженный квадрат $[\text{AuCl}_4]^-$:



Тиосульфат золота $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ образуется при взаимодействии сернистых растворов золота с промежуточным продуктом окисления серы — ионом $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, связывающим металл в прочный комплекс [203]. По данным И. А. Каковского [74], нормальный потенциал иона $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ равен $+0,142\text{В}$, а, по определению Б. И. Пещевецкого и др. [155], $E_{1,0}^\circ = 0,148 \pm \pm 0,005\text{ В}$. В щелочной восстановительной среде с $\text{pH} \geq 8$ и $E_h = -0,17 \div -0,47\text{ В}$ при концентрации растворенной серы 0,1 моль/л устойчив комплекс $[\text{AuS}]^-$. В более окислительных условиях с E_h от $-0,17$ до $0,7\text{ В}$ он сменяется тиосульфатом золота. При нормальных условиях, когда активности растворенных хлоридов и серы равны 0,1 моль/л, тиосульфат золота устойчив в еще более кислой окислительной среде — с E_h от $+0,4$ до $+1,2\text{ В}$ и pH от 10 до 0 [202]. При дискуссионном обсуждении значения тиосульфата золота в гидротермальных растворах [83, 203, 225] было установлено, что он, видимо, не принимает заметного участия в формировании эндогенных золоторудных месторождений вследствие разложения при $100\text{—}200^\circ\text{C}$ и низкого парциального давления кислорода в гидротермальных системах. Предполагается, что ион тиосульфата способствует миграции золота при диагенезе осадков, содержащих сульфиды железа [100], и в зоне гипергенеза умеренно сульфидных золоторудных и колчеданных месторождений [218]. Б. И. Пещевецкий и др. [155] считают, что сульфит золота (соль сернистой кислоты) устойчив в щелочной среде и разлагается в кислой.

Цианидные комплексы наиболее устойчивы для одновалентного золота. Они образуются при взаимодействии металла с

цианидами щелочей в присутствии кислорода [158]:



$$\Delta G_{298}^0 = -45,517 \text{ ккал/моль}, \quad K = 2,3 \cdot 10^{33},$$

где ΔG_{298}^0 — приращение изобарно-изотермического потенциала при нормальных условиях.

Комплексный цианид золота устойчив при комнатной температуре, но условия его образования сильно отличаются от природных. Тем не менее А. Л. Павлов [142] на основании изучения гидротермальных систем в современных вулканических районах считает возможным образование синильной кислоты при температуре более 500°C . Но этот процесс имеет место лишь в присутствии катализаторов. Из расчетов кислотности при 25°C следует, что цианидный комплекс в равновесии с диссоциатами сероводорода устойчив до $\text{pH}=2$. Сернистые растворы, содержащие цианиды золота и железа, разлагаются с выделением золота и пирита при $\text{pH}=5,4$. Подобно гидросульфидным комплексам, цианид золота разрушается при подкислении и окислении раствора. Хотя взаимосвязь между стандартными потенциалами образования комплексов Au^{3+} и Au^+ описывается линейным уравнением $y=0,747x+0,140$, где $y=E_{3,0}^0$, а $x=E_{1,0}^0$ [155], в действительности она несколько сложнее. В табл. 5 представлены величины отношения $E_{3,0}^0/E_{1,0}^0$ для различных лигандов, изменяющегося нелинейно и характеризующего повышение устойчивости восстановленных форм комплексов золота (рис. 3) в ряду от I^- до H_2O .

Действительно, по данным А. М. Еренбурга и Б. И. Пещевицкого [58], $[\text{AuI}_2]^-$ самовосстанавливается, а дихлорауриат диспропорционирует с образованием комплекса трехвалентного золота.

Золотоорганические соединения многообразны по химическому составу. Комплексы, наиболее трудно растворимые в водных средах, исследованные с целью выбора эффективных флотореагентов, образуются в восстановительных условиях и имеют довольно низкие нормальные потенциалы [155], изменяющиеся от $-0,049$ (этилксантогенат) до $-0,5$ В (октилмеркапид). Малорастворимы соединения золота с сераорганическими реагентами, содержащими тиольную группу

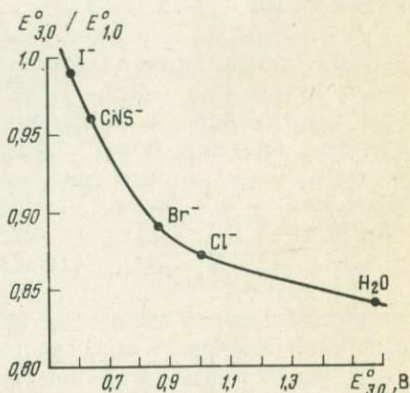


Рис. 3. Соотношения нормальных потенциалов трех- и одновалентного золота при смене лигандов

ТАБЛИЦА 5

ОТНОШЕНИЕ $E_{3,0}^{\circ} / E_{1,0}^{\circ}$ ДЛЯ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХ- И ОДНОВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА С ОДНОИМЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Лиганды	$E_{3,0}^{\circ}$, В	$E_{1,0}^{\circ}$, В	$E_{3,0}^{\circ} / E_{1,0}^{\circ}$
H ₂ O	1,58±0,02	1,88±0,03	0,84
C ⁻	1,00±0,003	1,151±0,002	0,87
Br ⁻	0,855±0,002	0,961±0,003	0,89
CNS ⁻	0,641±0,005	0,669±0,005	0,96
I ⁻	0,573±0,005	0,580±0,003	0,99

(SH) со слабыми кислотными свойствами. Этилдимеркаптоотиопионы (H₂Э) замещают в тетрахлораурите хлорид-ион, образуя в кислой среде соединения типа Au(Э)Cl, Au(HЭ)₂Cl, Au(HЭ)Cl₂. При pH=4—5 могут быть получены малорастворимые соединения Au₂Э₃ с ПР=(2,05±0,31)·10⁻⁷⁷. В щелочных средах растворимость увеличивается вследствие образования комплексов Au(OH)(Э) и Au(Э)₂⁻ [17]. Воднорастворимыми являются также продукты взаимодействия диметилфосфина с тиоцианатом золота [243]. Они более устойчивы, чем роданистый комплекс Au⁺, но уступают цианиду. Большая группа золотоорганических соединений растворима в неводных средах. Это непрочные соединения, образующиеся и разлагающиеся при сравнительно невысоких температурах [8]. Комплексы триметилзолота образуются при -65÷-35°C и разлагаются при -40÷÷+120°C с образованием золотого зеркала и этана. Галогениды диалкилзолота (Au³⁺), полученные при взаимодействии AuCl₃ с алкилмагнийгалогенидами в эфире, взрываются при температурах разложения +48÷+160°C. Золото в них химически связано с азотом и углеродом, а также с радикалами CH₂, CH₃, C₂H₃ и nC₃H₇.

Диалкильные соединения золота со связью Au—O, полученные из бромиддиметилзолота и триметилсиланолята натрия, разлагаются при +96÷+175°C, иногда со вспышкой и взрывом. Соединения диалкилзолота со связью Au—S являются продуктами реакции между бромиддиэтилзолотом и тиоцианатом серебра. В них золото связано с N, S, CH₃, C₂H₅. Они разлагаются при +90÷+180°C. Дигалогениды алкил- и арилзолота (Au³⁺) типа RAuX₂, где X—Br, Cl; R—CH₃, C₂H₅, C₆H₅, CH₂, CH₂, nC₃H₇, C₆H₃, NCC₆H₄, CH₃C₆H₄, C₆H₅C₆H₄, разрушаются при +65÷+160°C.

Стабильные фосфиновые комплексы алкил- и арилпроизводных одновалентного золота, в структуру которых входят Cl, Br, C₂H₅, более термоустойчивы и плавятся с разложением от 0 до 255°C. Алкенильные и алкинильные соединения Au⁺ взрываются при нагреве до 80—220°C.

Изоцианидные комплексы золота, содержащие координаци-

онные связи $N \equiv C - Au$, разлагаются при $126-248^\circ C$. Олефиновые комплексы золота, образующиеся при взаимодействии его с олефином при $-60 \div +20^\circ C$, неустойчивы в интервале от 0 до $+144^\circ C$. Перечисленная группа золотоорганических соединений слишком специфична, чтобы быть распространенной в геологических средах. Эти комплексы применяются как катализаторы и вследствие термической нестойкости используются для получения чистых и прочных золотых покрытий на различных материалах.

Разработка микробиологических методов выщелачивания золота из убогих руд [90] привела к исследованию взаимодействия металла с продуктами метаболизма бактерий — аминокислотами. Установлено [216], что образуются комплексы с двумя координированными группами. В аминокислотном лиганде в связь с комплексообразователем вступают третичный азот, иминогруппа имидазольного кольца и аминогруппа. Последние, взаимодействуя с металлом, образуют прочный шестичленный цикл. Устойчивость комплексов (табл. 6) увеличивается в ряду гистидин—валин.

В присутствии окислителя (перекись водорода) золото переходит в раствор гистидина, аспарагина и глицина в количестве до 30 мг/л [221]. Растворение кинетически затруднено, и время установления равновесия превышает 30 сут. Наблюдения Ф. Фрейзе [62] над подвижностью золота в растворах гуминовых кислот привлекли внимание к этому классу соединений в отношении образования гуминовых комплексов золота. Исследования золотоносности современной и древней органики на золоторудных месторождениях, проведенные И. Я. Коротаевой [91], подтверждают образование золотогуминовых и золотофульватных соединений. Причем фульваты обычно преобладают, аккумулируя до 50% металла, находящегося в растворе, и оказываются достаточно устойчивыми при литификации осадков. Э. И. Фишером и др. [207] установлено, что фульво- и гуминокислоты образуют с золотом хелатные комплексы. Прочность фульватного комплекса обусловлена как ионной, так и донорно-акцепторной связью золота с органическим лигандом.

Вследствие комплексообразования в золотосодержащих гуматах и фульватах может фиксироваться металл и в эндоген-

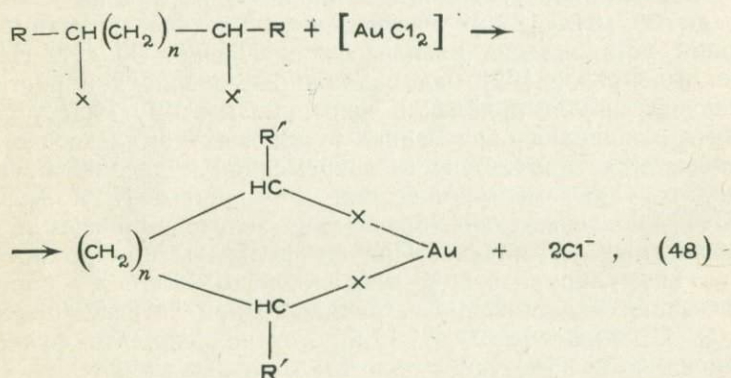
ТАБЛИЦА 6

ЛОГАРИФМЫ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ (K_1 И K_2) АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА

Аминокислота	$\lg K_1$	$\lg K_2$	Аминокислота	$\lg K_1$	$\lg K_2$
Гистидин	$6,42 \pm 0,6$	—	Глицин	$4,28 \pm 0,06$	$7,19 \pm 0,1$
Аспарагин	$4,88 \pm 0,04$	$7,63 \pm 0,11$	Аланин	$4,15 \pm 0,01$	$7,18 \pm 0,06$
Метионин	$4,53 \pm 0,04$	$7,36 \pm 0,04$	Валин	$3,78 \pm 0,04$	$7,19 \pm 0,1$

ных условиях, и при гипергенном образовании вторичных литохимических ореолов. Этот вывод подтверждается исследованиями, проведенными с углеродсодержащими золотыми рудами месторождения Карлин (Невада) [257], в которых при содержании органических веществ до 0,35 вес. % извлечение золота при обычном цианистом процессе не превышает 25—29%. После щелочной обработки руд, экстрагирующей дисперсную органику, количество выщелоченного металла увеличивается до 80%. Главнейшим рудным компонентом, содержащим более 50% металла, является органическое вещество. Много золота связано с пористой углеродистой массой. Лишь незначительное его количество находится в металлическом состоянии и сравнительно свободно выделяется. Изучение инфракрасных спектров позволило идентифицировать органические экстракты как гуминокислоты. Выделенная гуминовая кислота в цианистых растворах участвует в реакциях обмена и образует более устойчивую координационную сферу, чем у цианистого комплекса, связывая до 84% золота, находившегося в форме $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Применительно к хлоридной гипотезе переноса золота при гидротермальном рудообразовании была предложена следующая структура гуматов, фиксирующих растворенное золото:



где X — лиганд, способный взаимодействовать с одновалентным золотом; R — главная циклическая структура гуминовой кислоты, включающая карбоксильную группу (COOH); R' соответствует R и H⁰; n изменяется от 0 до 1.

Термохимические величины для фульватов и гуматов золота неизвестны. Не исследованы также пределы их термической и химической устойчивости. Возможностью образования в природных объектах фульватов и гуматов золота объясняется [147] повышенная золотоносность литологических комплексов, обогащенных органическим углеродом, в которых содержания металла в битумоидной фракции пород достигают 42—3750 г/т.

Разумеется, что далеко не все из приведенных в обзоре

комплексных форм золота участвуют в эндогенном рудообразовании. Состав форм переноса определяется кроме интенсивных параметров главным образом составом гидротермальных растворов. Вполне обоснованно можно утверждать, что вся масса рудных элементов переносится как воднорастворимые соединения с хлором, серой и углеродом.

В настоящее время нет достоверных сведений о присутствии в золоторудных месторождениях бромидов и иодидов как в виде собственных минералов, так и во включениях в жильной и рудной массе. Точно так же нет данных о каких бы то ни было концентрациях цианидов или роданидов в законсервированных растворах и в твердых средах. Тем более нет оснований предполагать присутствие золотоорганических комплексов, образующихся в неводных растворителях. Кроме того, они все термически неустойчивы. Фториды золота, напротив, устойчивы только при высоких температурах в присутствии свободного фтора или при достаточно низких, когда существуют жидкий фтористый водород и редкие фториды благородных газов. Вследствие особенностей их образования эти комплексы вряд ли принимают участие в гидротермальном переносе золота, хотя бы потому что они немедленно гидролизуются даже следами воды. Миграция золота в виде растворимых фульватов и гуматов тоже маловероятна, так как эти органические лиганды не найдены ни законсервированными в вакуолях, ни в современных гидротермальных растворах. Но присутствие их в составе рассеянного органического вещества в породах, вмещающих месторождения типа Карлин, или в черносланцевых толщах превращает отдельные участки или пласты в геохимические барьеры, на которых происходит накопление металла. Видимо, золото экстрагируется из фильтрующихся растворов метаморфизованным рассеянным органическим веществом и битумоидами.

Наиболее реальны гипотезы переноса золота в форме хлоридных, гидросульфидных и гидрооксокомплексов, в которых лигандами являются компоненты, установленные в жильных минералах на всех рудных месторождениях. Транспортирующая роль водных хлоридных и гидросульфидных растворов оценивается достаточно представительно по растворимости золота в них при различных температурах, давлениях и концентрациях компонентов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ

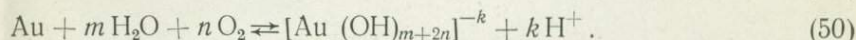
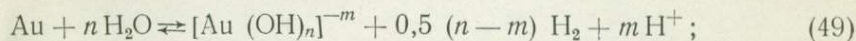
Практическое применение золота основано на его исключительной химической устойчивости. Однако неувлимо малые количества растворившегося металла обнаруживаются достаточно чувствительными аналитическими методами, а экспериментальное определение термодинамических характеристик гидрооксокомплексов является надежной основой для расчетов растворимости золота в воде. Вода — это универсальный растворитель, в котором происходит как перенос, так и отложение вещества при образовании руд. Поэтому параметры процессов, происходящих в чистой воде, при идеальном разбавлении служат своеобразным «нулем», началом отсчета при оценке различных взаимодействий в растворах электролитов, каковыми являются природные гидротермальные растворы.

Имеются факты, характеризующие взаимодействие золота с водой при высоких температурах и давлениях. Золотые ампулы (проба 999,9999), находившиеся в прокипяченной дважды дистиллированной воде в автоклавах из стали 1Х 18Н 9Т и из сплава ВТ-1 и ВТ-6, теряли свой яркий блеск и покрывались очень тонким желтоватым налетом после экспериментов при температурах 300—400°C и давлениях от 100 до 1000 кгс/см². Несколько ампул, помещенных в один автоклав, спекались между собой. Е. В. Эверс [240] наблюдал коррозию внешних стенок золотого контейнера, находившегося в деионизированной воде с термоградиентом по продольной оси реактора.

В изобарно-изотермических условиях растворимость золота определяется суммарным эффектом свободных энергий реакций окисления — восстановления и комплексообразования. В системе золото — вода растворимость металла зависит от термодинамического потенциала ϕ двойного диффузионного электрического слоя и свободной энергии образования гидрооксокомплексов. Повышение температуры приводит к снижению потенциала ϕ и увеличению величины K_w (ионное произведение воды), таким образом увеличивая концентрацию комплексных соединений. Рост давления мало изменяет потенциал на границе металл — раствор, но сказывается на возрастании ионного произведения воды, повышая концентрацию H^+ и OH^- . В системе золото — вода — кислород воздуха можно ожидать более высокую растворимость золота, чем в дегазированной воде, вследствие окисления кислородом, изменяющего потенциал ϕ

на границе золото—раствор. При повышении температуры снижается энергия выхода катиона, увеличивается активность окислителя и лигандов OH^- —продуктов термической диссоциации воды.

Реакция при участии газовой фазы стимулируется ростом давления. Растворение золота в чистой воде в присутствии кислорода воздуха является процессом гидрато- и комплексообразования с участием газовой фазы вида



Во всех случаях образуются гидрооксокомплексы Au^+ и Au^{3+} . Гидроокись $\text{Au}(\text{OH})_3$ плохо растворима в воде и полностью термически разлагается при $315\text{--}318^\circ\text{C}$ [251]. Активности золотосодержащих комплексов в уравнениях (49) и (50) при заданных температуре и давлении приближенно вычислены с использованием величины констант равновесия K , активностей H_2 , O_2 , H^+ и OH^- по формулам, приведенным в табл. 7. В реакциях (49) и (50) активность ионов H^+ и OH^- —продуктов термической диссоциации воды—выражается через величину K_w

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]; \quad \lg K_w = \lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-].$$

Так как при условии электронейтральности $\lg[\text{H}^+] = \lg[\text{OH}^-]$, то $\lg[\text{H}^+] = \lg[\text{OH}^-] = 0,5 \lg K_w$. Зависимость константы равновесия перечисленных реакций от температуры выражается формулой [208]

ТАБЛИЦА 7
РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ ГИДРООКСОКОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

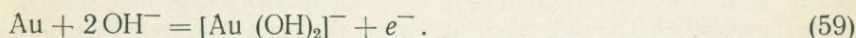
Реакция	Активность комплексного соединения золота
$\text{Au} + \text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH}) + 0,5 \text{H}_2$ (51)	$\lg \text{Au}(\text{OH}) = \lg K - 0,5 \lg f_{\text{H}_2}$
$\text{Au} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{OH})_2]^- + 0,5 \text{H}_2 + \text{H}^+$ (52)	$\lg [\text{Au}(\text{OH})_2]^- = \lg K - 0,5 \lg K_w - 0,5 \lg f_{\text{H}_2}$
$\text{Au} + 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + 1,5 \text{H}_2 + \text{H}^+$ (53)	$\lg [\text{Au}(\text{OH})_4]^- = \lg K - 0,5 \lg K_w - 1,5 \lg f_{\text{H}_2}$
$\text{Au} + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})]^\circ$ (54)	$\lg \text{Au}(\text{OH}) = \lg K - 0,25 \lg f_{\text{O}_2}$
$\text{Au} + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25 \text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})_2]^- + \text{H}^+$ (55)	$\lg [\text{Au}(\text{OH})_2]^- = \lg K + 0,25 \lg f_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{H}^+}$
$\text{Au} + 2,5 \text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$ (56)	$\lg [\text{Au}(\text{OH})_4]^- = \lg K + 0,75 \lg f_{\text{O}_2} - \lg a_{\text{H}^+}$

$$\lg K_T = \lg K_{298}^{\circ} + \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{2,303} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) - \lg \frac{298}{T} \right], \quad (57)$$

где K_{298}° — константа равновесия реакции при стандартных условиях; ΔH_{298}° — тепловой эффект реакции при стандартных условиях; ΔC_p° — изменение теплоемкости; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Термодинамические данные (ΔG_{f298}°) для гидрооксокомплексов Au^{3+} имеются в литературе [155, 133], а для гидрооксокомплексов Au^+ отсутствуют.

Методом сравнительного анализа на основании линейной зависимости между ΔH_{298}° и окислительно-восстановительным потенциалом реакций образования акваионов изоэлектронных аналогов золота и такой же зависимости между ΔH_{298}° и ΔG_{f298}° для трехзарядных катионов установлена энтальпия гипотетического акваиона Au^{3+} , равная $105,25 \pm 0,25$ ккал/моль (рис. 4). Изобарно-изотермический потенциал и энтальпия гидрооксокомплексов Au^+ и Au^{3+} в водных растворах также найдены методом сравнительного анализа, основанного на линейной зависимости ΔH_{298}° и ΔG_{f298}° гидрооксокомплексов от числа групп OH^- , координированных с центральным ионом (рис. 5, 6). Энтропия комплекса $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ найдена методом сравнительного анализа из линейной зависимости между S_{298}° соли или комплекса и однозарядного аниона. Энтропии гидроокисей золота вычислены по ΔS_{298}° реакций образования этих комплексов:



Теплоемкости гидрооксокомплексов золота определены из выражения [133]

$$\bar{C}_{p298}^{\circ} = a - dZ - 2/3 S_{298}^{\circ}, \quad (60)$$

где a и d эмпирические коэффициенты для гидроокисей золота: $a=80$, $d=74,4$; Z — абсолютная величина заряда; S_{298}° — энтропия комплекса.

Изменение теплоемкости процессов определено по уравнению $\Delta \bar{C}_p^{\circ} = \bar{C}_p^{\circ}$ конечных продуктов — \bar{C}_p° исходных веществ.

Теплоемкости кислорода, водорода, воды и золота при повышенных температурах определены по формуле

$$C_p = a + bT \cdot 10^{-3} - cT^{-2} \cdot 10^5 \quad (61)$$

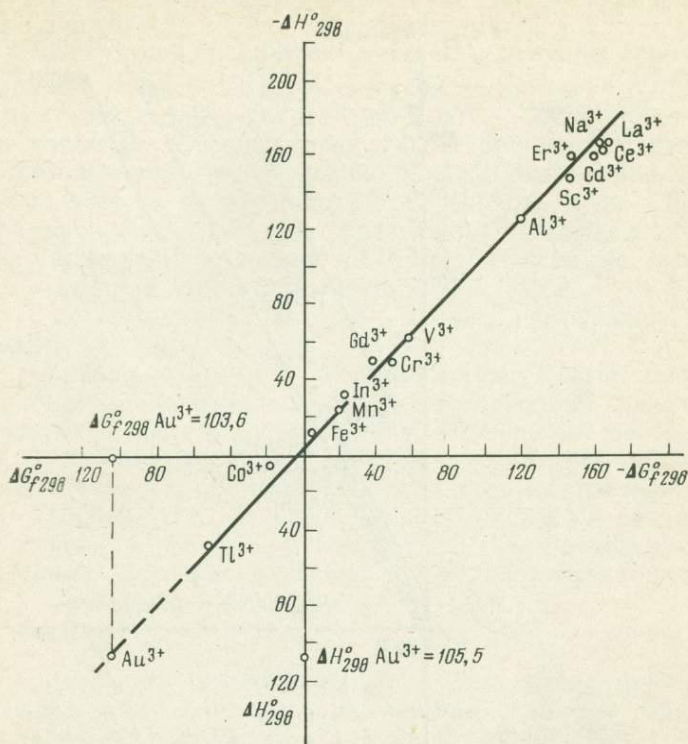


Рис. 4. Зависимость $-\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_{f298}^{\circ}$ для трехзарядных катионов

с эмпирическими коэффициентами a , b , c , взятыми из «Справочника термодинамических величин» [133]. Величины средней парциальной мольной теплоемкости OH^- и H^+ , вычисленные до 300°C , заимствованы из работы «Моделирование природного...» [77]. Термодинамические величины для гидрооксокомплексов золота суммированы в табл. 8. Изобарно-изотермический потенциал комплекса $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$, найденный Н. А. Барановой и др. [15] сравнительным методом, рекомендованным М. Х. Жа-

ТАБЛИЦА 8
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ГИДРООКСОКОМПЛЕКСОВ
ЗОЛОТА

Комплекс	ΔH_{298}° , ккал/моль	ΔG_{f298}° , ккал/моль	S_{298}° , кал/моль·град	\bar{C}_p° , кал/ моль·град
$\text{Au}(\text{OH})$	-2,4	+0,5±2,5	52,85	44,81
$[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$	-58,3	-41,05±1,35	55,34	-31,26
$[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$	-128,0	-116,5±0,5	25,05±0,45	-11,08

рапетьянцем, существенно отличается от предлагаемого значения и составляет $-69,41$ ккал/моль.

В расчетах приращения теплоемкости реакций образования гидроксокомплексов ввиду отсутствия информации \bar{C}_p их принята постоянной. При температурах более 300°C теплоемкости ионов водорода и гидроксила также приняты постоянными. Величина ионного произведения воды экстраполирована на 400°C по данным справочника И. К. Карпова и др. [76]. Константы равновесия реакций образования гидроксокомплексов золота рассчитаны по уравнению (57) по программе, составленной сотрудником Института геохимии им. акад. А. П. Виноградова, Л. А. Казьминим. Исходные данные и результаты расчета приведены в табл. 9.

В реакциях (51)—(53) растворимость золота зависит от парциального давления водорода. Очевидно, его минимальное количество в системе определяется термической диссоциацией воды. В. А. Введенский [33] считает, что до $1500\text{--}2000$ К диссоциация ее едва достигает 1% при степени диссоциации не более 0,000029. Тогда в случае терморазложения водяного пара, согласно А. И. Крестовникову и В. Н. Вигдоровичу [94], парциальное давление водорода (p_{H_2}) рассчитывается как

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{общ}} \frac{\alpha}{1 + \alpha/2}, \quad (62)$$

где $p_{\text{общ}}$ — общее давление газа; α — степень диссоциации. Вычисленные таким образом величины представляют собой верхний предел давления водорода при диссоциации H_2O (табл. 10). Нижний предел p_{H_2} выражен через летучесть и рассчитан для термораспада 1 моля воды [76]:



$$1 - 1,5X \quad X \quad 0,5X$$

$$K = \frac{0,5X^2}{1 - 1,5X},$$

где X — молярная доля водорода; K — константа диссоциации воды, откуда $0,5X^2 + 1,5KX - K = 0$. Действительный корень $X = 1,5K + \sqrt{2,25K^2 + 2K}$. По данным Д. Вагмана, приведенным В. А. Введенским [33], \bar{K} в интервале от 300 до 800° изменяется от $1 \cdot 10^{-39,787}$ до $1 \cdot 10^{-13,28}$, поэтому приближенно можно принять

$$X = \sqrt{2K} = 1,41 K^{0,5}. \quad (64)$$

Хотя молярная доля газа очень мала, коэффициентом летучести

Рис. 5. Зависимость ΔV_{298}° гидроксокомплексов в водном растворе от числа групп OH^- во внутренней сфере

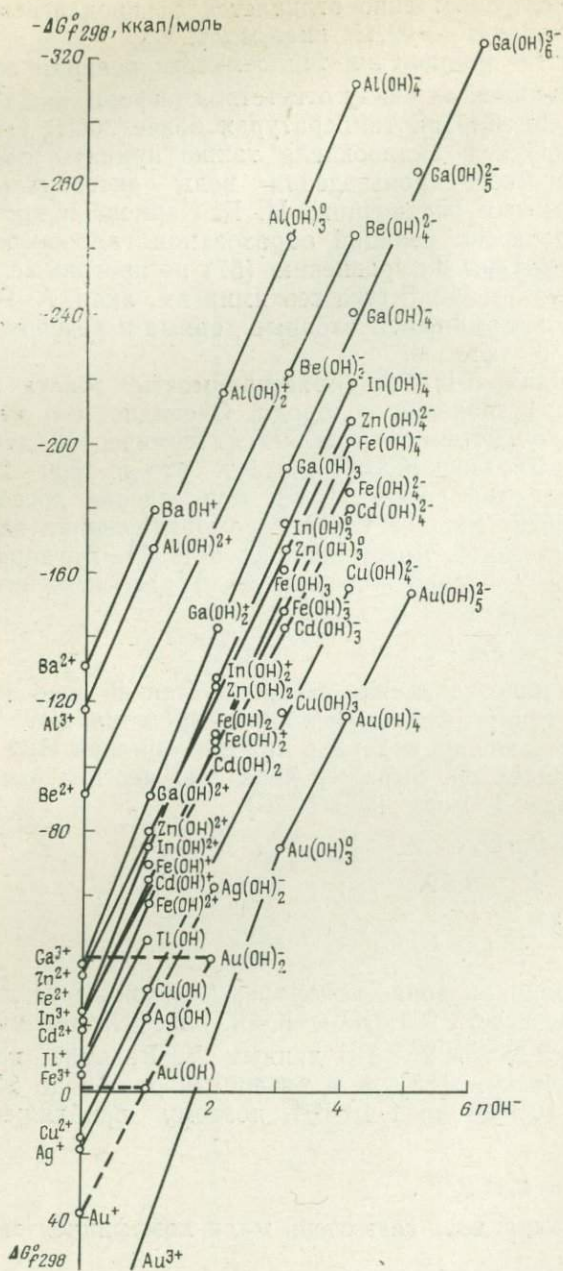


Рис. 6. Зависимость $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ гидрооксокомплексов в водном растворе от числа внутрисферных групп OH^-

ТАБЛИЦА 9

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРООКСОКОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА

Реакция	ΔG_{298}° ккал/моль	$\lg K_{298}^{\circ}$	ΔH_{298}° ккал/моль	$\Delta \bar{C}_p$ реакций, кал/моль·град при температуре, °C			
				100	150	200	250
$\text{Au} + \text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH}) + 0,5 \text{H}_2$	57,192	-42,0	65,917	34,86	34,20	33,91	33,48
$\text{Au} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{OH})_2]^- + 0,5 \text{H}_2 + \text{H}^+$	72,330	-53,0	78,334	44,15	45,32	46,95	48,41
$\text{Au} + 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + 1,5 \text{H}_2 + \text{H}^+$	110,268	-80,7	145,268	-7,70	-6,91	-5,41	-4,13
$\text{Au} + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = \text{Au}(\text{OH})$	28,846	-21,2	31,758	33,73	33,10	32,82	32,41
$\text{Au} + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})_2]^- + \text{H}^+$	43,988	-32,2	44,175	-19,56	-18,35	-16,71	15,23
$\text{Au} + 2,5 \text{H}_2\text{O} + 0,75\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$	25,230	-18,5	32,792	-11,24	-10,27	-8,78	-7,38

ПРОДОЛЖЕНИЕ

Реакция	Константы равновесия реакций при температуре, °C									
	300	350	400	100	150	200	250	300	350	400
$\text{Au} + \text{H}_2\text{O} = \text{Au}(\text{OH}) + 0,5 \text{H}_2$	33,24	32,94	32,67	-32,110	-27,316	-23,446	-20,249	-17,552	-15,244	-13,242
$\text{Au} + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{OH})_2]^- + 0,5 \text{H}_2 + \text{H}^+$	49,03	48,60	48,21	-52,988	-52,982	-52,978	-52,974	-52,971	-52,968	-52,965
$\text{Au} + 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + 1,5 \text{H}_2 + \text{H}^+$	-3,89	-4,41	-5,01	-80,679	-80,669	-80,661	-80,654	-80,649	-80,645	-80,641
$\text{Au} + 0,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = \text{Au}(\text{OH})$	32,21	31,93	31,69	-21,195	-21,193	-21,191	-21,189	-21,188	-21,186	-21,185
$\text{Au} + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})_2]^- + \text{H}^+$	-14,57	-14,97	-15,33	-32,194	-32,191	-32,188	-32,187	-32,185	-32,184	-32,183
$\text{Au} + 2,5 \text{H}_2\text{O} + 0,75\text{O}_2 = [\text{Au}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$	-6,94	-7,46	-8,00	-18,495	-18,493	-18,491	-18,490	-18,489	-18,488	-18,487

ТАБЛИЦА 10
ОЦЕНКА ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ И ЛЕТУЧЕСТИ ВОДОРОДА

Пределы парциального давления и летучести	100°	150°	200°
Верхний предел p_{H_2} при $\alpha_{1000^\circ K} = 0,000029$	$1 \cdot 10^{-4,553}$	$1 \cdot 10^{-3,850}$	$1 \cdot 10^{-3,356}$
Нижний предел f_{H_2} расчет по константе диссоциации воды при давлении насыщенных паров)	$1 \cdot 10^{-15,4}$	$1 \cdot 10^{-12,9}$	$1 \cdot 10^{-10,7}$

(γ_f) пренебрегать нельзя. Фугитивность f рассчитывается как произведение

$$f = p_{\text{общ}} \gamma_f X = 1,41 p_{\text{общ}} \gamma_f K^{0,5}. \quad (65)$$

Вычисленная летучесть водорода при общем давлении, равном давлению насыщенных паров воды, а для 400°C при давлении H_2O , равном 500 кгс/см², приведена в табл. 10.

Растворимость золота в воде в присутствии кислорода (реакции (54)–(56)) рассчитана для системы $X_{H_2} = X_{O_2} = 0,1$; $X_{H_2O} = 0,8$ (X — исходная мольная доля газа). Летучесть кислорода и активность иона водорода вычислены с помощью программы «Селектор» [77] (табл. 11). При оценке влияния давления на величину константы равновесия реакций (51)–(56) учитывались только объемные эффекты, связанные с изменением мольных объемов воды, водорода и кислорода. $V_m H_2O$ взяты из «Справочника термодинамических величин» [133]. $V_m H_2$ и O_2 при 100–300°C заимствованы из справочника П. Б. Варгафтика [31], а при 400°C и 500 кгс/см² приняты значения, опубликованные Л. Л. Перчуком [151], Д. С. Циклисом и А. И. Куликовой [213]. В исследованном интервале давлений

ТАБЛИЦА 11
ЛЕТУЧЕСТЬ КИСЛОРОДА И АКТИВНОСТЬ ИОНА ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ $H_2-O_2-H_2O$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Показатели	Давление насыщенных паров воды						500 кгс/см ² 400°C
	100°	150°	200°	250°	300°	350°	
Логарифм летучести кислорода	-0,580	-0,000635	0,568	0,936	1,212	1,37	1,489
Логарифм активности иона водорода	-6,0	-5,83	-5,675	-5,634	-5,755	-5,95	-6,20

ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

250°	300°	350°	400°C
$1 \cdot 10^{-2,879}$	$1 \cdot 10^{2,596}$	$1 \cdot 10^{-2,31}$	$1 \cdot 10^{-2,061}$
$1 \cdot 10^{-9,0}$	$1 \cdot 10^{-7,6}$	$1 \cdot 10^{-6,6}$	$1 \cdot 10^{-5,8}$

до 500 кгс/см² влияние их на константы равновесия гидратообразования незначительно. Объемные эффекты не превышают 1 ккал/моль. Активность гидроксокомплексов золота рассчитана по формулам табл. 7.

Результаты расчетов отображены в табл. 9 и на рис. 7. Реакции гидратообразования золота эндотермические, и их тепловой эффект мало зависит от температуры. Наклон кривых активностей гидроксокомплексов в воде, лишенной растворенного кислорода, становится отрицательным как при увеличении активности иона водорода, так и при росте летучести H_2 , которые образуются при реакциях (52) и (53). Поэтому термодинамически более предпочтительна реакция (51) образования моногидрата одновалентного золота. Это соединение считается малорастворимым [158], но произведение растворимости его не установлено. В присутствии кислорода эндотермический характер реакций сохраняется и активность гидроксокомплекса при постоянстве $K_{T,p}$ зависит от летучести кислорода и активности гидроксония, которые незначительно увеличиваются с ростом температуры. Поэтому кривые активности гидроксокомплексов в реакциях (54)–(56) имеют небольшой положительный наклон. В присутствии кислорода более предпочтительной оказывается реакция (56) образования комплексного гидрата трехвалентного золота.

Рассмотренные кривые (см. рис. 7) интересны тем, что они отражают весьма низкую растворимость золота в воде в форме гидроксокомплексов. Их концентрации чрезвычайно малы и находятся за пределами чувстви-

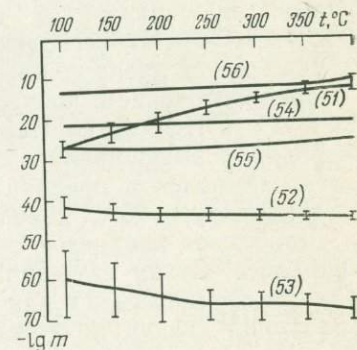


Рис. 7. Активность гидроксокомплексов золота ($\lg m$) в воде при повышенных температурах и давлениях. (51)–(56) — номера реакций, см. табл. 7

тельности современных аналитических методик. Экспериментально установленные факты переноса золота в воде, очевидно, связаны с явлениями иного характера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЗОЛОТА В ВОДЕ

Из проведенных расчетов следует, что золото даже при высоких температурах и давлениях до 500 кгс/см^2 в присутствии окислителя практически нерастворимо в воде. Поэтому важно знать, в какой форме оно находится в высокотемпературном водном растворе. Эта задача осложнена тем, что аналитически определяемые концентрации металла в растворе являются предельными для чувствительности химических методов.

Методика экспериментов

Вследствие малой поверхности листовое золото реагирует с растворами очень медленно. Теоретическим расчетом и опытными данными В. М. Крейтера и др. [160] доказана большая скорость растворения тонкодисперсного и пленочного металла. Поэтому были проведены эксперименты с тонкодисперсным свежесажженным золотом, что несколько приближает опыты к природным условиям, поскольку металл в естественных объектах находится преимущественно в виде дисперсной неонизированной примеси.

Исходный солянокислый раствор с содержанием золота 10 мг/л приготавливался из золота чистотой 999,9 и из рудного металла, очищенного по известной методике [79]. В качестве основы для золочения использованы препараты из кварцевого стекла одинаковой марки, представленные кварцевыми тиглями, пробирками и дробленой фракцией крупностью $-0,25+0,16 \text{ мм}$. В нескольких опытах подложками служили лодочки из неглазированного фарфора.

Перед золочением препараты (основа) всех видов кипятились в $0,1 \text{ н. HCl}$, затем тщательно отмывались дистиллированной водой и высушивались. Спиртовой солянокислый раствор золота заливался в препараты, которые в сушильном шкафу при температуре 75°C доводились до воздушно-сухого состояния. Дробленое кварцевое стекло при этом периодически перемешивалось. Сухая золоченая основа прокаливалась при $300-400^\circ\text{C}$ в течение $1-3 \text{ ч}$ для полного восстановления металла и закрепления его на подложке, после чего производилась промывка дистиллированной водой до исчезновения следов Cl^- . Обычно снежно-белое исходное стекло при нанесении золота окрашивалось в вишнево-розовый цвет. Содержание золота в дробленом стекле составляло $71-78 \text{ г/т}$. Навеска материала для эксперимента не превышала $1,5 \text{ г}$. В качестве растворите-

ля использовался бидистиллят, полученный перегонкой дистиллированной воды в стеклянной аппаратуре, до этого многократно использованной. Перед употреблением свежий бидистиллят кипятился в течение 0,5 ч. После охлаждения рН его был 6,2—6,6.

Эксперименты проведены в статических условиях, когда растворы и препараты оставались неподвижными, и в динамических условиях при перемешивании раствора и перемещении препаратов. Длительность опытов 3—240 ч. Растворы нагревались до 100—550°C при давлении до 1000 кгс/см² H₂O.

В качестве сосудов высокого давления использованы автоклавы СКБ Института кристаллографии АН СССР с коническим затвором из стали 1X18H9T, с плавающими вкладышами из сплава ВТ-6 и ВТ-10 емкостью 100 см³. Последние имели ножевое уплотнение и перед экспериментами пассивировались в течение 2 ч в кипящей HNO₃, а затем тщательно промывались дистиллированной водой и высушивались.

Давление насыщенных паров воды, 500 и 1000 кгс/см² H₂O при работе с бидистиллятом устанавливалось степенью заполнения, определенной по P—V—T диаграмме воды. Заливка вкладышей производилась с точностью 0,05 см³, заливка автоклавов — с точностью 0,1 см³.

Печи, в которые помещались автоклавы, имели нихромовые нагреватели из проволоки диаметром 1,5—2 мм с разделным питанием донных и боковых обмоток. В статических экспериментах печи были неподвижными, в динамических — качались электромотором с частотой 11—12 качаний в 1 мин. Регулирование нагрева производилось электронными потенциометрами ЭПВ-2-11А с точностью ±10°C. Температура измерялась потенциометрами ПП и ППТВ1 с точностью ±1°C. Показания дублировали электронные потенциометры ПСР1-08. В конце опытов автоклавы или постепенно охлаждались на воздухе в течение 6—12 ч, или закаливались в проточной воде в течение 7—10 мин. Донная фаза после декантации раствора и сушки просматривалась под бинокулярной лупой. Изменения содержания золота со временем в воде показаны на рис. 8. Насыщение растворов двуокисью кремния из основы (подложки) происходило при 300°C через 24 ч, а при 400°C через 12 ч. Установившиеся концентрации SiO₂, близкие к равновесным, показаны на рис. 9.

Определение содержания золота в растворах произведено по методике И. Я. Коротаевой [91], разработанной в Институте геохимии СО АН СССР, и по методике Н. Т. Воскресенской, усовершенствованной В. Г. Цимбалист в Институте геологии и геофизики СО АН СССР.

Первая методика основана на соосаждении золота с гидроксидными железами. Определение складывается из следующих операций: экстракции золота из объекта исследования царской

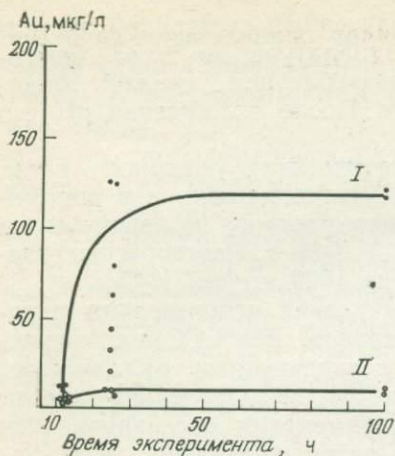


Рис. 8. Концентрация золота в воде после закалки при нормальных условиях в зависимости от времени эксперимента при 300°C (I) и при 400°C (II). p -1 кбар

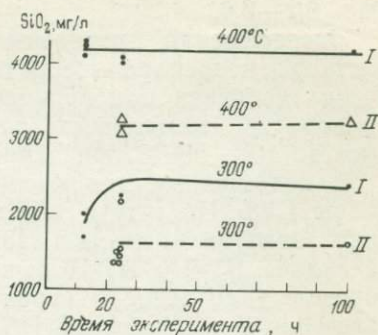


Рис. 9. Концентрация кремнезема в воде (I) и 5%-ном растворе хлористого натрия (II) в зависимости от времени эксперимента

водкой. внесения железа в пробу в виде солянокислого раствора FeCl_3 ; нейтрализации избытка кислот содой; нейтрализации избытка карбонатов чистой HCl ; восстановления Fe^{3+} и Au^{3+} солянокислым раствором двухлористого олова; соосаждения золота с объемистым осадком $\text{Fe}(\text{OH})_2$ путем прибавления 50%-ного раствора KOH ; декантации прозрачного раствора — отстоя и отмывки золота 10%-ной HCl на фильтре с мацерированной бумагой от железа до исчезновения «следов» Fe^{3+} . Высушенный фильтр озолься. Концентрат, помещенный в кратер спектрального угля размером $4 \times 3,5$ мм, сжигался на спектрографе ИСП-28 или СТЭ-1 при токе 12 А, экспозиция 1 мин. Серия спектров проб, снятых на пластинки «Спектральные» тип 3, чувствительность 5,5 единиц ГОСТ, сопровождалась серией эталонных образцов с содержаниями золота от 0,01 до 1—3 мкг для построения градуировочного графика. По интенсивности аналитических линий $\text{Au } 2675,95$ или $2427,96 \text{ \AA}$ при сравнении с фоном и по полученному графику определяют концентрацию золота в исследуемом объекте.

По этой методике определено содержание золота в растворах, находившихся при статических экспериментах в контакте с золочеными кварцевыми тиглями, пробирками и лодочками неглазированного фарфора. В раствор вылитый из вкладыша, после фильтрования через бумажный фильтр с красной лентой добавлялось 50 см^3 царской водки и столько же 10%-ного солянокислого раствора FeCl_3 . Далее проводились вышеуказанные операции. Чувствительность методики $5 \cdot 10^{-8}\%$

при исходной навеске 20 г. Случайная ошибка не отличается от таковой при нейтронно-активационном анализе.

Методика Н. Г. Воскресенской — В. Г. Цимбалист была несколько усовершенствована в Институте земной коры СО АН СССР А. И. Черненко [159]. Она, как и предыдущая, основана на соосаждении золота с коллектором, роль которого в данном случае выполняет металлический теллур. Определение содержания золота включает следующие операции: экстракцию золота царской водкой с поледующей очисткой раствора от железа, нитратов и SiO_2 в присутствии небольшого количества NaCl и хлорной воды; восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} раствором солянокислого гидразина; внесение теллура в виде TeCl_4 ; восстановление его и золота SnCl_2 ; фильтрацию и отмывку фильтра HCl (1:8), а затем дистиллированной водой; озонение фильтра при температуре 500—600°C для возгонки теллура. Масса получаемого концентрата обычно не превышает 1 мг. Одновременно с серией проб готовятся стандарты, охватывающие интервал содержаний от $5 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-1}$ мкг. Концентрация проб и стандартов тщательно перемешиваются с 30 мг рабочей смеси, состоящей из угольного порошка с 3% окислов Sn и Si и 0,003% Ge. Германий выполняет роль внутреннего стандарта. Полученный материал переносится в кратер угольного электрода (анода) диаметром 3 мм, глубиной 4 мм.

При использовании аналитических линий Au 2675, 95 Å и Ge 2691,334 Å строятся градуировочные графики в координатах $\lg \frac{I_{\text{Au}} - \Phi}{I_{\text{Ge}} - \Phi} - \lg \text{Au}$ (где I — интенсивность потемнения, отн. ед.; Φ — фон). В качестве фона принята одна из линий SiO_2 длинной волны 2672,3 Å. Спектры получают на спектрографе ДФС-13, фотопластинки «Спектральные» тип 2,16 единиц ГОСТ, ток постоянный 18 А, экспозиция 1 мин. Чувствительность определений $5 \cdot 10^{-8}\%$ с методической ошибкой 26,6%.

Для исследования растворимости кремнезема использованы методики весового и колориметрического определения кремнекислоты. За основу весового определения принята методика, опубликованная Г. Шарло [219]. В работе с растворами, содержащими более 10% NaCl , вначале применялось вытеснение соли крепкой HCl (плотность 1,19 г/см³) с двух-, трехкратным солянокислым промыванием и декантацией осадка NaCl от хлопьевидного и растворенного SiO_2 . После добавления 5—10 мл H_2SO_4 (плотность 1,82—1,83 г/см³) пробу выпаривали на песчаной бане до появления густых белых паров и выдерживали 2—3 мин. Затем пробу охлаждали, разбавляли водой и отфильтровывали кремнекислоту, выделившуюся в виде коагулированного белого осадка или прозрачных глобулей. Фильтр озолелся и прокаливался до постоянной массы при 1050°C. Оста-

ток, слегка смоченный водой в присутствии нескольких капель H_2SO_4 (плотность 1,82—1,83 г/см³) и 5 мл конц. HF, упаривали досуха и снова прокалывали при 1050°C до постоянной массы. Потеря массы равна массе SiO_2 , удаленной из остатка. Точность определений $\pm 9\%$.

Колориметрическое определение простейших форм кремнекислоты производилось с помощью реакции образования «молибденовой сини» при взаимодействии желтого кремнемолибденового комплекса с солью Мора, предварительно очищенной. Оптическая плотность измерялась на приборе ФЭК-Н-56 в 3-миллиметровой кювете при светофильтре № 8. Для серии определений готовились стандарты и строился калибровочный график. Точность методики 0,1—0,5 абс. %, чувствительность 0,01 мкг.

С целью определения знака заряда и концентрации ионно-дисперсных частиц золота растворы после эксперимента разделялись на сильнощелочном анионите АВ-17. Масса навески ионита не превышала 0,5 г. Подготовка ионита включает набухание в насыщенном растворе NaCl и последовательную обработку 2%-ным раствором HCl для удаления следов Fe^{3+} , дистиллированной водой, 5- и 10%-ными растворами NaOH до отрицательной реакции на Cl^- . Операции по очистке заканчиваются промывкой ионита охлажденной прокипяченной дистиллированной водой. Подготовленный сильнощелочной ионит хранился под водой в склянке с притертой пробкой [140]. Раствор разделялся на анионите с помощью колонки. После разделения в высушенном и озолотном ионите содержание золота было определено по методике соосаждения его с теллуrom.

Так как растворы характеризовались значительной скоростью образования коагулированного осадка SiO_2 , сорбирующего золото, их подготовка к химическому анализу производилась немедленно после вскрытия вкладышей. Раствор и коллоидные образования отделялись от донной фазы декантацией, тщательно перемешивались до однородного распределения и разделялись на аликвоту для определения общего количества растворенного SiO_2 (до 30 см³) и на остальную часть раствора, которая очищалась от коллоидной фазы в стеклянных кюветах на ультрамикроцентрифуге ЦУМ-1 в течение 1 ч со скоростями вращения 5000 и 6000 об/мин. После центрифугирования прозрачный раствор распределялся между аликвотными долями на определение золота методом соосаждения с теллуrom (до 35 мл), на разделение анионитом АВ-17 (10—20 мл) и на измерение концентрации простых форм кремнекислоты (5 мл). С помощью ионита получали две фракции золота: сорбированную на ионообменной смоле и перешедшую в фильтрат; обе фракции анализировали, соосаждая золото с теллуrom.

Конструкция аппаратуры не позволяла проводить измерения pH в течение опытов. Поэтому все основные определения

активности H^+ и окислительно-восстановительного потенциала делались до и после экспериментов при комнатных температурах. Измерения рН проведены на приборе ЛП-5 со стеклянным и каломельным электродами и на приборе ЛПУ-01 со стеклянным и хлоросеребряным электродами. Ен измерен на приборе ЛП-5 с электродами каломельным и гладким платиновым площадью 1 см^2 . Приборы периодически калибровались по буферным растворам, указанным в правилах эксплуатации. Определения делались в больших однородных порциях растворов и бидистилляте перед заливкой во вкладыши. После экспериментов характеристики снимались в аликвотной доле, взятой на определение общего количества растворенного SiO_2 , так как при подготовке к анализу она не подвергалась фракционированию. Окончательный отсчет производился по установлении индикаторов приборов в устойчивое положение, что достигалось через 20—30 мин после начала измерения. С целью определения размеров частиц золота, образующихся в ходе экспериментов и во время остывания растворов, 1,5 г золотосодержащего дробленого кварцевого стекла помещались во вкладыши с 50%-ным заполнением бидистиллятом и нагревались в течение 3 ч при $300^\circ C$. После охлаждения автоклавов в течение 8 ч на воздухе раствор, извлеченный из вкладышей, последовательно профильтровывали через двойной бумажный фильтр с синей лентой и анионит АВ-17. Бумажные фильтры, ионит и фильтрат проанализированы на золото по методике соосаждения металла с теллуром.

Результаты экспериментов

Как уже указывалось, исследование поведения золота в бидистилляте при давлении насыщенных паров H_2O проведено в тиглях и пробирках из кварцевого стекла, на внутренние стенки которых был нанесен пленочно-пылевидный металл, полученный путем термического восстановления раствора золотохлористоводородной кислоты. Контакт растворителя (бидистиллята) и препаратов осуществлялся в течение 3—240 ч при температурах 200, 300 и $400^\circ C$ в неподвижных автоклавах.

Концентрации золота в полученных растворах, установленные спектрохимическим методом, основанным на соосаждении металла с гидрооксидами железа [161], представлены в табл. 12.

Кривая содержания золота в бидистилляте (рис. 10,а) при 200 — $400^\circ C$ имеет форму выпуклой параболы с максимумом при $300^\circ C$. Концентрации золота в воде около максимума более неустойчивы, чем в низкотемпературном и закритическом участках кривой. Количество золота, переходящего в раствор с подложки из неглазированного фарфора при температурах 100 — $550^\circ C$, не превышает 1 — 11 мкг/л .

ТАБЛИЦА 12

КОНЦЕНТРАЦИЯ ЗОЛОТА В ВОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
И ДАВЛЕНИЯХ

Метод эксперимента	Тип препарата	Длительность опыта, ч	Давление, кгс/см ²	Температура, °С	Число опытов	Содержание золота, мкг/л
Статический	Кварцевые тигли, пробирки	3—240	Давление насыщенных паров воды	200	15	18,3±3,2
				300	11	51,7±9,0
				400	4	16,1±2,9
		3	500	200	3	110,3±3,9
				300	2	606,6±60,8
				400	1	181,3
3	1000	200	5	135,0±6,3		
		300	4	734±217		
		400	3	272±48		
Динамический	Кварцевое стекло фракции —0,25+ +0,16 мм	12	500	200	5	31,2±5,6
				300	7	48,0±5,4
				350	5	17,3±5,2
				400	5	9,8±0,7
		12	1000	200	4	9,61±1,1
				300	3	10,7±0,6
				350	6	6,8±0,7
				400	6	5,3±0,2
		24—100	1000	200	4	60,0±12
				300	7	160,0±23
				350	2	36,0±6
				400	7	19,0±5

Для выяснения формы кривой распределения золота в воде при давлениях 500 и 1000 кгс/см² эксперименты проведены с золочеными кварцевыми пробирками в неподвижных автоклавах при тех же температурах и длительности опытов 3 ч. Перед спектрохимическим анализом растворы были профильтрованы через бумажные фильтры с белой лентой. Кривые распределения золота в бидистилляте при давлениях 500 и 1000 кгс/см² имеют тот же параболический облик и характеризуются максимумами около 300°С (см. рис. 10,б). В этих кратковременных опытах с фильтрацией растворов через бумажные крупнопористые фильтры получены весьма высокие концентрации золота в бидистилляте, имеющие тенденцию к увеличению при изотермическом росте давления. Содержания золота около

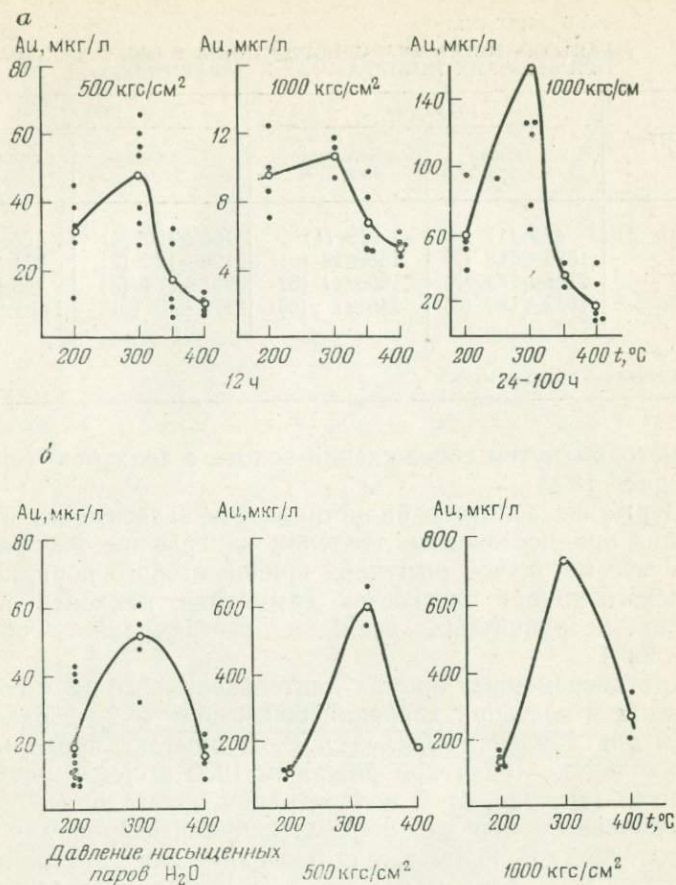


Рис. 10. Распределение золота в воде после экспериментов с дробленным кварцевым стеклом (а) и с кварцевыми пробирками (б) при высоких температурах и давлениях

экстремума более неустойчивы по сравнению с его содержанием на низкотемпературном (200°C) и закритическом участках кривых.

С целью изучения влияния растворенного кремнезема на количество золота в воде проведены эксперименты, в которых промытое кварцевое стекло фракции $-0,25+0,16$ мм с нанесенным на него пылевидным золотом находилось в контакте с бидистиллятом на протяжении 12—100 ч в качающемся автоклаве. Исходный рН бидистиллята равен 5,5—6,6 рН раствора, измеренный после нагрева, уменьшился не более чем на 0,5—1. Концентрации золота определены в очень слабо опалесцирующих и совершенно прозрачных растворах спектрохимиче-

ТАБЛИЦА 13

РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В ВОДЕ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ, мг/л

Температура, °С	500 кгс/см ²		1000 кгс/см ²	
	Общая SiO ₂	Колориметрируе- мая SiO ₂	Общая SiO ₂	Колориметрируе- мая SiO ₂
200	473 (1)*	128 (1)	760±120 (2)	135±8 (6)
300	1570±118 (3)	150±14 (5)	2128±122 (2)	131±9 (7)
350	2185±274 (3)	160±11 (6)	2961±274 (3)	153±5 (5)
400	1638±102 (3)	140±7 (5)	4170±45 (6)	141±8,1 (6)

* В скобках — число опытов.

ским методом путем соосаждения золота с теллуrom (см. табл. 12 и рис. 10,а).

Содержание золота в бидистилляте в зависимости от температуры при постоянном давлении на графике изображается в виде асимметричной выпуклой кривой второго порядка параболического типа с плоскостью симметрии, наклоненной относительно координатных осей, и экстремальной областью около 300°С.

В кратковременных опытах длительностью до 12 ч содержания золота в воде при давлении 500 кгс/см² в 2—3 раза больше, чем при давлении 1000 кгс/см². В опытах продолжительностью от 24 до 100 ч при давлении 1000 кгс/см² равновесие достигнуто (см. рис. 8) и концентрации золота более устойчивы. Наибольшая точность определений характерна для закритических участков кривых, наименьшая — для экстремальных (см. табл. 12 и рис. 10,а).

Растворимость кварцевого стекла в бидистилляте определена весовым методом (табл. 13 и рис. 11). Концентрация простейших форм кремнекислоты установлена колориметрически. Равновесие достигается в экспериментах продолжительностью от 12 до 100 ч.

Растворимость кварцевого стекла в воде при давлении 500 кгс/см² представлена кривой с вершиной около 350°С и участком ретроградного растворения в закритической области H₂O, а при давлении 1000 кгс/см² H₂O выражается кривой второго порядка, характеризующей концентрации, прогрессивно увеличивающиеся с ростом температуры. Концентрация колориметрируемой формы SiO₂, соответствующая мономерной и димерной частям кремнекислоты (α-форма) [57], при всех исследованных температурах и давлениях не превышает 0,13—0,16 мг/мл и равна растворимости кремнекислоты в воде при стандартных условиях. Практически весь кремнезем в процессе закалки автоклава и подготовки раствора к анализу переходит

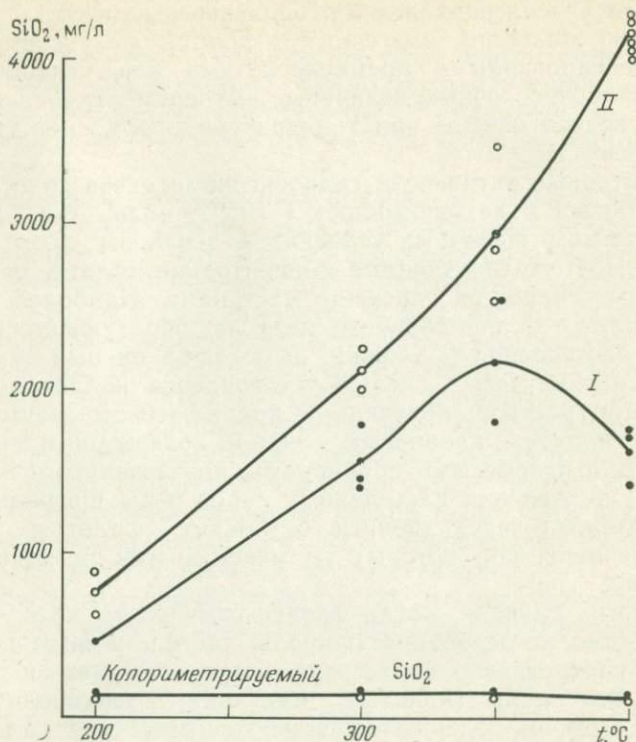


Рис. 11. Растворимость кварцевого стекла в воде при высоких температурах при давлении 500 кгс/см² Н₂О (I) и 1000 кгс/см² Н₂О (II). Колориметрируемый SiO₂ соответствует концентрации простейших форм кремнекислоты после охлаждения растворов до комнатной температуры

в неколориметрируемые поликонденсированные формы, содержание которых растет прямо пропорционально увеличению растворимости SiO₂. Растворы, полученные после нагревания до 200°C, совершенно прозрачны. При повышении температуры до 300°C они слегка опалесцируют. Опалесценция, сильная при 350°C, переходит в слабое замутнение после нагревания раствора до 400°C. Кремнекислота выделяется из раствора после кипячения его с концентрированной Н₂SO₄ и последующего разбавления водой в виде прозрачных глобулей до 3—5 мм в диаметре. Прокаленная до постоянной массы она окрашена тонкодисперсным золотом в нежно-розовый цвет. Окраска гелей иногда ослабевает с увеличением температуры нагревания раствора. Нередко после опытов при 300 и 400°C прокаленная кремнекислота содержала сегрегационные обособления золота в виде очень мелких красновато-бурых частиц. Исходная 1,5-граммовая навеска кварцевого стекла, обычно окрашенная тон-

кодисперсным золотом в розовато-вишневый цвет, в ходе экспериментов обесцвечивалась. Грубодисперсный металл, распределенный в жидкости, выводился в донную фазу совместно с поликонденсированными кремнекислотами при центрифугировании. Наиболее точные величины растворимости кварцевого стекла в воде отмечены при температуре 400°C и давлении 1000 кгс/см² H₂O.

Расчитанные активности гидроксокомплексов золота в воде очень низки и не превышают $1 \cdot 10^{-10,456}$ моль. Аурагты образуются только в щелочных условиях, а акваионы золота неустойчивы. Поэтому полученные концентрации золота, очевидно, не связаны с ионно-дисперсными частицами. Наиболее вероятно присутствие коллоидального металла, образующегося в результате растворения подложки, на которой он был закреплен перед экспериментом. С целью установления коллоидной природы частиц раствор, полученный при 3-часовом взаимодействии бидистиллята с кварцевым стеклом, содержащим пылевидное золото, и кварцевыми пробирками, позолоченными изнутри, при 300°C и давлении насыщенных паров воды профильтрован последовательно через двойные бумажные фильтры с синей лентой, размеры пор которых не менее 1 мкм, и ионообменную смолу.

Во многих случаях, когда физико-химические методы мало пригодны для исследования природы частиц, в виде которых вещество распределено в растворе, могут применяться ионообменники. Это смолы (иониты), имеющие высокополимерный скелет, в котором содержатся сильноосновные или сильнокислые группы, сочетающиеся с обмениваемыми мономерными противоионами. В зависимости от характера этих противоионов иониты разделяются на катионо- и анионообменники. Поскольку золото образует комплексные анионы, а золи его заряжены

ТАБЛИЦА 14
РЕЗУЛЬТАТЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЗОЛОТА ИЗ РАСЧЕТА
НА 100 см³ РАСТВОРА

Номер опыта	Препарат	Содержание золота						
		в исходном растворе, мкг	на бумажных фильтрах		в ионите		в фильтрате	
			мкг	%	мкг	%	мкг	%
206	Кварц пробирки	40,89	27,8	68,2	3,84	9,3	9,2	11,5
505, 506	Кварц, стекло	>5,6	2,59	—	3,6	—	>3,0	—
507, 508	То же	>4,8	2,16	—	2,4	—	>3,0	—

отрицательно, в данном экспериментальном исследовании использован анионит АВ-17.

Содержания золота определены спектрохимически в исходном растворе, на бумажных фильтрах, в озолонном ионите и фильтрате (табл. 14). Разделяемые растворы были прозрачными, лишенными видимой дисперсной фазы, опалесценции и замутнений.

Фракционный анализ золота показал, что весьма значительная часть металла распределена в жидкой фазе в виде частиц с поперечником более 1 мкм и, вероятно, представляет собой грубую суспензионно-коллоидную дисперсную фазу. Меньшая часть золота (до 9,3%) находится в виде частиц, размер и заряд которых способствуют вхождению их в структуру ионообменной смолы. Некоторое количество золота (11,5% и более) не сорбируется ионитом и находится в фильтрате. Вероятнее всего, что золото, накапливающееся в ионообменнике, представлено субколлоидными частицами, имеющими отрицательный заряд, а золото, находящееся в фильтрате,— типичная коллоидная фаза с размером индивидов менее 1 мкм. Это заключение подтверждается наблюдением над уменьшением содержания золота в растворе в процессе его отстаивания.

Распределение заряженных частиц между смолой и разделяемым раствором выражается с помощью коэффициента распределения l [223]:

$$l = \frac{\bar{m}}{m},$$

где \bar{m} — концентрация частиц в фазе смолы; m — концентрация частиц во внешнем (разделяемом) растворе.

Аликвотная доля раствора, полученного в результате эксперимента, объемом 10—30 см³ после центрифугирования фильтровалась через 0,5—1 г ионита. Фильтрат и озолонный ионит были проанализированы на золото спектрохимически.

Коэффициент распределения (l) золота изучен для воды (бидистиллят) и 5%-ного раствора хлористого натрия (рис. 12). Разделению на ионите подверглись растворы после нагревания их в течение 24—100 ч до 200—400°C при давлении 1000 кгс/см² Н₂О в качающемся автоклаве. Кривая изменения коэффициентов распределения золота в бидистилляте после экспериментов характеризуется максимумом при 300°C ($e=0,499\pm 0,017$) и минимумом при 350°C ($e=0,105\pm 0,004$). После нагревания до 200 и 400°C распределение золота между ионитом и фильтратом примерно одинаковое ($e=(0,336\pm 0,05)\div 0,36$).

Коллоидно-дисперсным характером золота объясняются многие описанные аномалии. Так, более высокие концентрации металла после 3-часовых опытов по сравнению с 12- и 100-часовыми опытами (см. рис. 10, а, б,) обусловлены фильтрованием растворов при подготовке к анализу через крупнопорис-

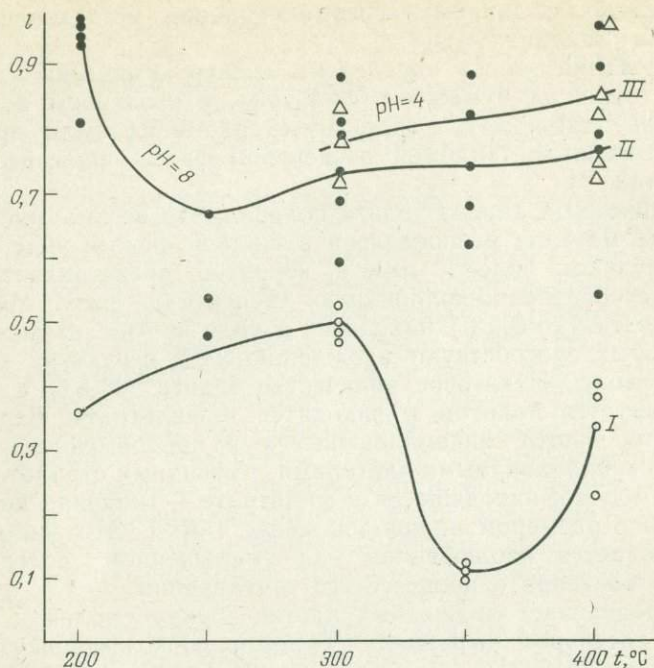
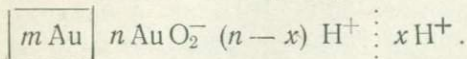


Рис. 12. Коэффициент распределения золота l между водой (I), щелочным (II) и кислым (III) 5%-ным раствором хлористого натрия и ионитом АВ-17

тые фильтры с красной лентой (во втором случае через более плотные фильтры с синей лентой), через которые частицы золота крупнее 1 мкм проходили в фильтрат, повышая содержание золота в нем (во втором случае они задерживались на более плотных фильтрах). Концентрация золота в статических опытах длительностью 3 ч при давлении 0,5—1 кбар в 3—10 раз превышает содержание металла в экспериментах с качающимся автоклавом (динамические условия). Эти различия возникли вследствие обработки растворов после опытов с перемешиванием на ультрамикрочентрифуге со скоростью вращения кювет 5000—6000 об/мин, в результате которой относительно крупные дисперсированные частицы металла выводились в донную фазу и концентрация золота понижалась. Но, несмотря на перечисленные случайные факторы, форма кривой распределения золота в бидистилляте остается неизменной, так как она связана со свойствами высокотемпературного металлозоля.

Высокодиспергированные благородные металлы способны образовывать в растворах типичные лиофобные золи. Эти коллоидные системы термодинамически не могут быть стабильными, и степень их дисперсности зависит исключительно от метода приготовления и дальнейшей обработки, так как наиболее

устойчивое состояние характеризуется наименьшей поверхностью крупных правильных кристаллов [206]. Устойчивость лиофобного золя определяется величиной и знаком электрокинетического потенциала (ζ), возникающего на коллоидных частицах в результате образования двойного электрического слоя. Этот потенциал составляет лишь часть общего термодинамического потенциала (φ) и характеризует внешнюю диффузионную часть ионной атмосферы мицеллы. Золи золота, полученные восстановлением золотой кислоты HAuO_2 танином, весьма устойчивы, окрашены в рубиново-красный цвет и заряжены отрицательно. На кристаллическом ядре адсорбируется ион аурата, и мицелла приобретает вид [157]



Золото, по свидетельству Г. Р. Кройта [95], ведет себя в растворе как газовый электрод, и его потенциал определяется равновесием в редокс-системе H^+ , OH^- , H_2 и O_2 . Исследования В. Паули над очень чистыми зольми золота показали, что адсорбированный на частицах ионный слой представлен дихлорауратом AuCl_2^- и его гидролизованной формой AuCl(OH)^- . Г. Р. Кройт не исключает возможности ошибочного определения части интермицеллярных электролитов как составляющих двойного слоя, но считает, что ионизированное золото может адсорбироваться частицей и влиять на устойчивость золя. При $\zeta \rightarrow 0$ и в случае предельного сжатия двойного электрического слоя происходит разрушение коллоидной системы.

Устойчивость лиофобного золя нарушается коагуляцией и огрубением. Коагуляция по Г. Зигмонди — это образование больших агрегатов, в которых первичные частицы сохраняют индивидуальность. Огрубение соответствует падению степени дисперсности, когда крупные индивиды растут за счет растворения мелких. Первый процесс протекает за доли секунды, второй длится медленно [206]. Наличие в растворах относительно крупной фазы золота свидетельствует о значительной роли огрубения вследствие кристаллизации.

Повышение устойчивости золотых зольей, обусловленное взаимодействием двойного электрического слоя частиц с дисперсионной средой, объясняет характерный максимум на кривых распределения золота после нагревания до 300°C . Первоначальное пептизирующее влияние температуры стимулирует силы отталкивания и развитие диффузионной части заряда, обуславливающие золеобразование, но при температуре более 300°C проявляется обратная тенденция. Об этом же свидетельствует кривая коэффициента в распределении золота в воде (см. рис. 12), на которой минимум при 350°C характеризует резкое уменьшение способности частиц золота входить в структуру нонита вследствие снижения дисперсности системы. Наибольшие

содержания золота при 300°C, отмеченные в широком диапазоне давлений (от давления насыщенного пара воды до 1000 кгс/см²), иллюстрируют ведущую роль температуры в устойчивости коллоидного золота. Дальнейшее увеличение температуры, очевидно, возбуждает окислительно-восстановительные реакции на поверхности кристаллического ядра и повышает термодинамический потенциал, что ведет к относительному уменьшению электрокинетического потенциала, а уменьшение диэлектрической постоянной и плотности раствора не препятствует межчастичным силам притяжения. Таким образом, независимо от концентрации дисперсионной среды золото характеризуется наиболее благоприятной зоной золеобразования (пептизации) при температуре около 300°C. В близ- и надкритических растворах даже в присутствии растворенного SiO₂ преобладает седиментация. Необходимо отметить, что рост давления не является фактором, стабилизирующим коллоидную систему, которая по правилу Ле-Шателье—Брауна должна замещаться более компактными фазами. Это предположение подтверждается результатами 12-часовых экспериментов при давлениях 500 и 1000 кгс/см²: с увеличением p_{H_2O} происходит 2—4-кратное снижение концентрации золота (см. рис. 10,а).

Проведенные эксперименты с тонкодисперсным золотом дают достаточно ясное представление о присутствии металла в воде не в виде ионов, а в виде достаточно крупных заряженных частиц сильно разбавленного металлозоля. Явления «коррозии» и потускнения ампул, наблюдаемые довольно редко, по-видимому, возникают в результате электрохимического взаимодействия их со стальными реакторами. Из аффинажной практики [158] известно, что золото наилучшим образом растворяется в контакте с большой катодной поверхностью в виде стальных, чугунных и железных пластин или деталей арматуры. В чистой воде даже в присутствии кислорода оно практически нерастворимо, но вследствие «гидротермальной полировки» при высоких температурах и давлениях оно переходит в раствор в виде очень низкоконцентрированного золя, имеющего отрицательный заряд.

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА
ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Процесс переноса золота в хлоридных растворах при нормальных условиях изучен и применяется в гидрометаллургии и технологии [158]. Например, хлоринация золотых руд основывается на образовании хлоридных комплексов металла в обводненной массе (не более 12% H_2O от массы руды), насыщенной газообразным хлором. Наиболее широко распространенным реактивом, применяемым в научных исследованиях и в промышленности, является комплексная золотохлористоводородная кислота. Оценка подвижности золота в хлоридных растворах при геологических процессах дана К. Краускопфом [250], рассчитавшим концентрации металла в растворах соляной кислоты в присутствии окислителей (кислород, двуокись марганца, трехвалентное железо), достигающие 20 г/л.

К. Клок и В. Келли [234] теоретически показали возможность растворения золота в гипергенных хлоридных водах в присутствии гётита ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$) и пиролюзита (MnO_2). Имеющиеся термодимические константы [155, 133] и достаточное число экспериментальных исследований [36, 117, 138] позволяют более детально рассмотреть растворимость золота в хлоридных системах. Поскольку хлораураты связаны между собой равновесиями самовосстановления, диспропорционирования и распада, следует рассчитывать сумму активностей хлоридных комплексов Au^+ и Au^{3+} в растворе, а не каждого иона в отдельности с последующим пересчетом на индивидуальную активность через константу диспропорционирования. Участие окислителей хлора, кислорода и трехвалентного железа достаточно полно оценено расчетом растворимости золота в реакциях (табл. 15). По реакции (66) рассмотрено влияние водорода. Сумма логарифмов активности хлорауратов как мера растворимости золота вычислена для нормальных условий ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ кгс/см}^2$) (см. табл. 15) по изобарно-изотермическим потенциалам ионов (табл. 16).

Хотя способ выражения растворимости через сумму логарифмов активностей, безусловно, менее удобен, чем через логарифм суммы концентраций, он имеет то существенное преимущество, что позволяет рассчитывать активность индивидуальных хлорауратов с помощью констант их распада или

ТАБЛИЦА 15

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРАУРАТОВ И ИХ ПАРАМЕТРЫ
ПРИ НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Реакция	Формула для расчета активности золотохлорсодержащих комплексов ($\Sigma \lg a_{Au}$)	ΔG_{298}°	$\lg K_{298}^{\circ}$
$2Au + 4H^{+} + 6Cl^{-} =$ $= [AuCl_2]^{-} + [AuCl_4]^{-} +$ $+ 2H_2$ (66)	$\lg K_{66} + 6 \lg a_{Cl^{-}} -$ $- 2 \lg f_{H_2} - 4pH$	95,9	-70,0
$2Au + 4H^{+} + 6Cl^{-} +$ $+ O_2 = [AuCl_2]^{-} +$ $+ [AuCl_4]^{-} + 2H_2O$ (67)	$\lg K_{67} + 6 \lg a_{Cl^{-}} +$ $+ \lg f_{O_2} - 4pH$	-17,5	12,8
$2Au + 6Cl^{-} + 4Fe^{3+} =$ $= [AuCl_2]^{-} + [AuCl_4]^{-} +$ $+ 4Fe^{2+}$ (68)	$\lg K_{68} + 6 \lg a_{Cl^{-}} -$ $- 4 \lg a_{Fe^{2+}} / a_{Fe^{3+}}$	24,8	-18,2
$4Fe^{2+} + 4H^{+} + O_2 =$ $= 4Fe^{3+} + 2H_2O$ (68a)	$\lg K_{68a} + \lg K_{68} +$ $+ 6 \lg a_{Cl^{-}} + \lg f_{O_2} +$ $+ 4pH$	-42,3	31,0
$2Au + 2Cl^{-} + 2Cl_2 =$ $= [AuCl_2]^{-} + [AuCl_4]^{-}$ (69)	$\lg K_{69} + 2 \lg a_{Cl^{-}} +$ $+ 2 \lg f_{Cl_2}$	-29,6	21,7

ТАБЛИЦА 16

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ДЛЯ РАСЧЕТА
РАСТВОРИМОСТИ ЗОЛОТА ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ [133]

Компонент реакции	Изобарно-изотермический потенциал при 25°C и $p=1$ кгс/см ² , ккал/моль	Компонент реакции	Изобарно-изотермический потенциал при 25°C и $p=1$ кгс/см ² , ккал/моль
$[AuCl_2]^{-}$	-36,13	Fe^{2+}	-22,05
$[AuCl_4]^{-}$	-56,17	Fe^{3+}	-4,27
Cl^{-}	-31,37	$H_2O_{жидк}$	-56,69

диспропорционирования, для чего используются активность хлорид-иона, pH и летучесть газов (табл. 17).

Необходимо отметить, что расчет активности хлорауратов в растворах с $pH=7$ и более отражает их существенную неустойчивость в щелочной среде и замещение гидрооксохлоридными комплексами, а в окислительных условиях — аура-ионами. Но, если для тетрахлораурата гидролиз можно считать до-

ТАБЛИЦА 17

ЗНАЧЕНИЯ pH, АКТИВНОСТИ ХЛОРИД-ИОНА ЛЕТУЧЕСТИ ГАЗОВ
ПРИ РАСЧЕТЕ РАСТВОРИМОСТИ ЗОЛОТА

Компонент расчетной формулы	Величина компонента			Компонент расчетной формулы	Величина компонента		
	1,0	7,0	10,0		0,0001	0,01	1,0
pH	1,0	7,0	10,0	f_{O_2}	0,0001	0,01	1,0
a_{Cl^-}	0,0001	0,01	1,0	f_{Cl_2}	0,0001	0,01	1,0
f_{H_2}	0,0001	0,01	1,0	$a_{Fe^{2+}}/a_{Fe^{3+}}$	100	1,0	0,01

казанным [22], есть основания предполагать большую устойчивость дихлораурата с повышением pH, хотя бы вследствие его более плотной координационной сферы. При $pH < 5$ (рис. 13) рассчитанные активности хлорауратов достигают таких величин, при которых их концентрации могут быть определены химико-аналитическими методами. Устойчивость их гидролизованых форм увеличивается с ростом щелочности. Полученные результаты позволяют дифференцировать окислители (см. рис. 13), расположив их в ряд интенсивности воз-

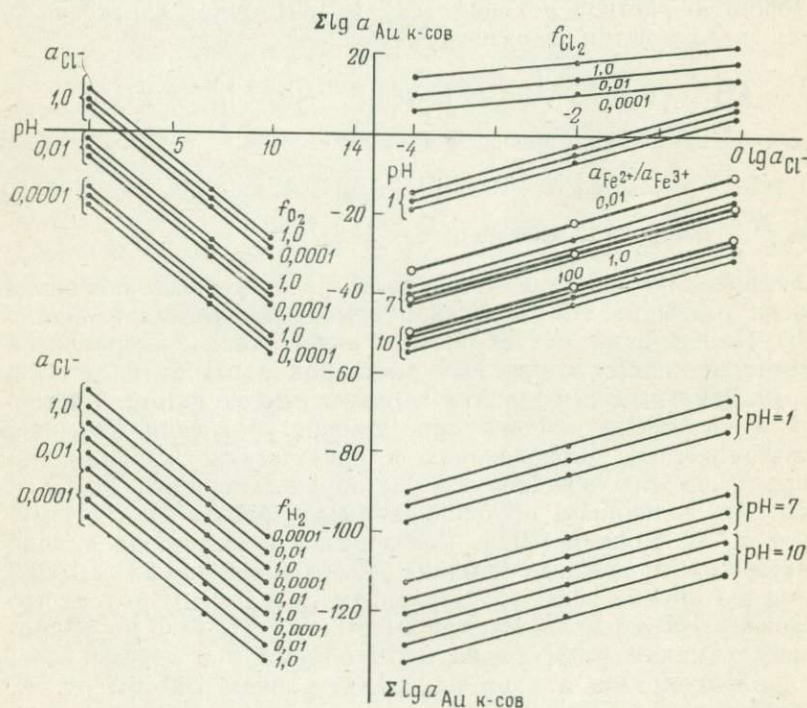
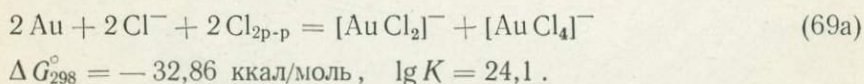
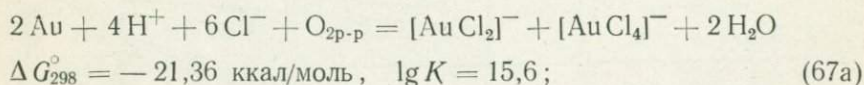


Рис. 13. Активность хлорауратов в зависимости от летучести газов, активности лиганда и кислотности при нормальных условиях

действия $\text{Cl}_2 > \text{O}_2 > \text{Fe}^{3+}$. Появление водорода в хлоридной системе понижает растворимость металла. Такое же влияние оказывает двухвалентное железо, и золото в его присутствии растворяется лишь в случае уменьшения отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ниже $1 \cdot 10^{-3}$ и менее при $\text{pH} \approx 1$. Достаточно эффективными окислителями являются кислород и хлор. Если рассматривать процесс окисления двухвалентного железа кислородом до трехвалентного состояния как обратимый, т. е. сложить правые и левые части реакций (68) и (68а), то получается выражение реакции (67). В данном случае двухвалентное железо будет выполнять роль катализатора. Эффективность кислорода как окислителя достигается в кислых растворах с активностью хлорид-иона более 0,01 моль. В присутствии газообразного хлора золото неустойчиво даже при малых концентрациях лиганда. Снижение летучести его до 0,0001, возможно, влечет весьма значительное отклонение от расчетного значения вследствие гидролиза хлора с образованием хлорноватистой кислоты [36].

Если в рассмотренных схемах принять во внимание растворимость газов окислителей, то с учетом перехода хлора и кислорода в раствор реакции (67) и (69) будут характеризоваться следующими параметрами:



Изобарно-изотермические потенциалы растворенных кислорода и хлора взяты из «Справочника термодинамических величин» [133]. Дальнейший расчет суммы активностей хлорауратов сделан для кислых хлоридных растворов с pH от 0 до 4, в которых исключается гидролиз хлоркомплексов золота. Растворимость кислорода найдена при помощи уравнения Сеченова с коэффициентом высаливания в присутствии хлорид-иона, равным 0,125. Его усреднение в растворах хлоридов щелочей сделано по величинам, опубликованным в работе Н. Е. Хомутова и Э. И. Конник [211]. Растворимость кислорода в воде принята по «Справочнику химика» [193] равной при 25°C 0,0283 объема в 1 объеме воды под давлением газа 760 мм рт. ст., что составляет 0,00126 моль. Растворимость хлора в воде по «Справочнику химика» [193] равна 2,019 объема в 1 объеме воды под давлением газа и пара жидкости, равном 760 мм рт. ст., что составляет $\approx 0,09$ моль. Для солянокислых растворов расчет сделан на основании экспериментальных данных И. В. Шимониса и П. В. Дыбиной [222]. Растворимость хлора увели-

ТАБЛИЦА 18
РАСТВОРИМОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЕЙ — ХЛОРА И КИСЛОРОДА —
В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ, МОЛЬ

Активность хлор-иона	pH	Хлор	Кислород
0,0001	4	0,065	$1,26 \cdot 10^{-3}$
0,01	2	0,059	$1,258 \cdot 10^{-3}$
1,0	0	0,069	$0,946 \cdot 10^{-3}$

чивается в кислой среде (табл. 18) вследствие образования комплексного иона $[Cl_3]^-$.

Активности хлорауратов рассчитаны по формулам табл. 15 для реакций (67) и (69), в которых вместо летучестей кислорода и хлора использованы их растворимости; полученные результаты отражены на рис. 14. Кривая I соответствует реакции (67а), а кривая II — реакции (69а). Кислород, являясь более слабым окислителем, оказывает существенное влияние на устойчивость золота лишь в анти-децимальном солянокислом растворе с $pH < 2$. Но уже 0,1 Мл соляная кислота при давлении O_2 1 кгс/см² при 25°C оказывается для золота достаточно агрессивной средой.

Под давлением хлора разбавленные кислые хлоридные растворы эффективно растворяют золото. Если обратиться к нормальным потенциалам реакций окисления и комплексообразования, то становится понятной неустойчивость золота (табл. 19). Потенциалы превращения молекулярного хлора в хлорид-ион в растворе и взаимодействие молекулярного кислорода с ионами водорода при образовании воды заметно превышают нормальный потенциал восстановления хлорауратов с образованием золота. Поэтому в кислых хлоридных растворах оно активно реагирует с хлором и кислородом и растворяется в форме комплексных соединений. Соотношения между хлорауратами определяются реакцией диспропорционирования

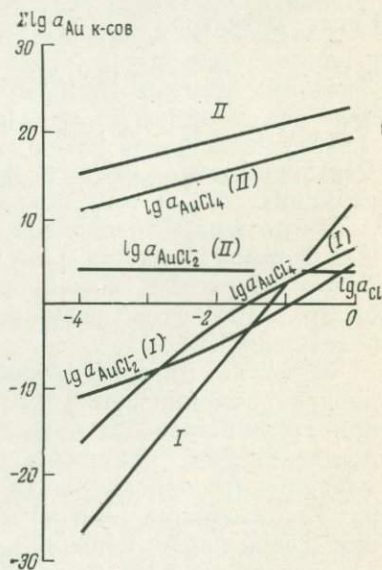
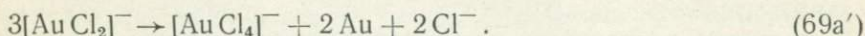


Рис. 14. Активность хлорауратов в присутствии кислорода (I) и хлора (II) при нормальных условиях

ТАБЛИЦА 19
НОРМАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА
И ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Реакция	Нормативный потенциал, В
$[\text{AuCl}_2]^- + [\text{AuCl}_4]^- + 4e^- \rightarrow 2\text{Au}^\circ + 6\text{Cl}^-$	1,05
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,39



Константа диспропорционирования $K_{\text{дис}}$ равна

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{AuCl}_4]^- [\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]^3} = 5 \cdot 10^7,$$

откуда

$$[\text{AuCl}_2^-]^3 = \frac{[\text{AuCl}_4^-] [\text{Cl}^-]^2}{K_{\text{дис}}}$$

и

$$\lg a_{[\text{AuCl}_2]^-} = 0,333 \lg a_{[\text{AuCl}_4]^-} + 0,666 \lg a_{\text{Cl}^-} - \lg K_{\text{дис}}.$$

Когда известна $\Sigma \lg a_{\text{Au к-сов}}$, то

$$\lg a_{[\text{AuCl}_4]^-} = 0,75 \Sigma \lg a_{\text{Au к-сов}} - 0,5 \lg a_{\text{Cl}^-} + 0,25 \lg K_{\text{дис}}, \quad (69б)$$

$$\lg a_{[\text{AuCl}_2]^-} = \Sigma \lg a_{\text{Au к-сов}} - \lg a_{[\text{AuCl}_4]^-}. \quad (69в)$$

Растворимость золота в форме комплексных хлорауратов в реакциях (67) и (69) показана на рис. 14.

Когда концентрация золота в растворе велика, преобладающей формой является $[\text{AuCl}_4]^-$. При снижении растворимости золота возрастает значение $[\text{AuCl}_2]^-$, который при активности около $1 \cdot 10^{-7,6}$ (см. реакцию (67)) становится количественно более важным.

Известна метастабильность дихлораураата вследствие его диспропорционирования [155]. Но при растворении золота в присутствии газообразного хлора при 25°C [36] его количество достигает 52% от суммы растворенного металла. Этот комплекс быстро окисляется до тетрахлорауриата в массе раствора. Концентрация $[\text{AuCl}_2]^-$ уменьшается до 10% при содержании хлорид-иона менее 0,1 моль/л в статических условиях и возрастает до 83% при увеличении Cl^- до 1 моль/л и более при интенсивном перемешивании раствора. В стационарном потоке окислителя скорость растворения золота быстро возрастает, когда концентрация хлорид-иона достигает 0,5 моль/л,

а затем постепенно увеличивается в солянокислых растворах, что объясняется образованием на поверхности растворяющегося золотого диска слоя монохлорида AuCl° , хорошо растворимого в соляной кислоте. С ростом концентрации хлоридно-натровых растворов процесс замедляется из-за снижения растворимости хлора. Скорости реакций комплексообразования лимитируются диффузией окислителя.

При электролизе растворов хлористых солей щелочных металлов были найдены большие концентрации растворенных хлора и кислорода [111] и установлено образование активированного атомарного хлора. Несмотря на короткий период релаксации ($1/1600$ с), он обладает огромной реакционной способностью. Поэтому растворение золота при одновременном электролизе хлоридно-натровых растворов протекает со значительной скоростью, увеличивающейся пропорционально росту концентрации хлористого натрия и плотности тока около 2000 А/м^2 в кислой среде. Повышение щелочности снижает интенсивность процесса вследствие образования хлорноватистокислого натрия и гидролиза молекулярного хлора.

Низкая скорость растворения золота в хлоридных растворах [138] при атмосферном давлении, несколько увеличивающаяся при подкислении, по всей вероятности, определяется не только диффузией кислорода к поверхности металла, но также и кислородной поляризацией, сопровождающейся хемосорбцией кислорода на золоте. Рост кислотности уменьшает это влияние, частично деполаризуя поверхность. Кислородная пассивация золота обнаружена в процессе изучения его электрохимического растворения [196]. Скорость реакций комплексообразования в концентрированной соляной кислоте, очень малая при низких плотностях тока (J), вызвана интенсивной пассивацией металла вследствие образования тонкой желто-оранжевой окисной пленки (рис. 15). При плотности тока 20 А/см^2 окисный слой растворяется и начинается процесс быстрого перехода золота в раствор. Кривая изменения скорости реакции имеет гистерезисный характер. Скорость растворения остается заметной даже при $J \geq 5 \text{ А/см}^2$, снижаясь при меньших плотностях тока до обычных малых значений. Устанавливается полное отсутствие поляризации и пассивации, что, вероятнее всего, объясняется резким сокращением числа активных центров хемосорбции кислорода, так как при интенсивном растворении поверхности с нее исчезает большая часть имеющихся дефектов.

Раствор хлорного железа, несмотря на слабые окислительные свойства (нормаль-

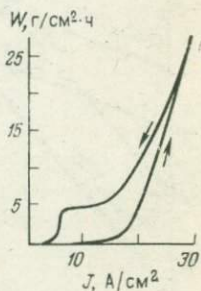


Рис. 15. Зависимость скорости растворения золота W в соляной кислоте от плотности переменного тока J . По данным А. Д. Стыркаса [196]

ный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ равен $+0,77$ В), при высоких концентрациях Fe^{3+} эффективно взаимодействует с металлическим золотом. Скорость растворения особенно велика при нагревании на поверхности раздела воздух—раствор. Золотые пленочные препараты, расположенные на этой поверхности, целиком растворяются [160].

Концентрация хлорауратов, рассчитанная по уравнению (68) при отношении $a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}=100$, на один порядок повышает растворимость золота, вычисленную на основании измерения потенциала в системе $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ в растворе хлорного железа с тем же окисно-закисным отношением [117]. При наибольшей величине этого отношения $1 \cdot 10^{3,5}$ разница результатов находится в пределах точности расчета. Предельный потенциал системы $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$, равный $+0,950$ В, устанавливается при $\lg \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=3,5$ и мало зависит от температуры [117] в интервале $25-90^\circ\text{C}$.

Равновесие между комплексами одно- и трехвалентного золота (рис. 16) регулируется активностями окисного и закисного железа и, когда $\lg \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ достигает 2,5, смещается в сторону $[\text{AuCl}_2]^-$. Рост температуры смещает равновесие хлорауратов в сторону большей активности двухвалентного железа. Дихлораураат преобладает в более восстановленных растворах. В железистой системе увеличение температуры повышает устойчивость хлорауратов в присутствии возрастающих концентраций двухвалентного железа и стабилизирует комплексы Au^+ . В процессе окисления золота хлорным железом, видимо, не

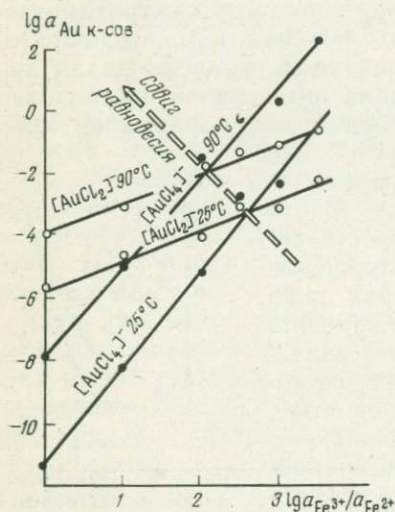


Рис. 16. Активность хлорауратов в растворах хлорного железа. По данным А. Д. Миллера и Э. И. Фишера [117].

последнее место занимает реакция (68а). Так, растворимость металла резко снижается при удалении кислорода из реакторов [248]. С уменьшением концентрации растворенного кислорода, очевидно, связано и уменьшение величины потенциала системы $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$, предельного при $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=1 \cdot 10^{3,5}$. В свою очередь уменьшение растворимости золота ведет к существенному преобладанию в растворе комплексов одновалентного золота.

В статических условиях эксперимента при постоянном содержании хлористого натрия растворимость золота возрастает с увеличением содержа-

ния хлорного железа до 80 г/л, а затем начинает снижаться. При перемешивании такой пороговой концентрацией является 250 г/л хлорного железа [138]. В хлоридно-натровом растворе, содержащем 80 г/л FeCl_3 , растворимость золота снижается, когда концентрация NaCl превышает 175 г/л. В перемешиваемом растворе этот «порог» повышается до 200 г/л. Наблюдаемые ограничения имеют диффузионный характер, так как увеличение содержания солей изменяет гидродинамические свойства раствора и влияет на подвижность ионов. Процесс определяется диффузией окислителя, поэтому растворимость зависит от скорости перемешивания, продолжительности контакта с раствором и увеличивается с ростом температуры. Температурный коэффициент скорости растворения золота равен 1,25, что отражает диффузионные зависимости реакций комплексообразования. Солянокислые растворы хлорной меди — это весьма слабые растворители золота. Реакции образования хлорауратов при нормальных условиях зависят главным образом от вида окислителей, из которых наиболее активен газообразный хлор. Весьма эффективно окисляющее воздействие трехвалентного железа, имеющего перед кислородом преимущество, так как при окислении им золота оно встречает меньшие кинетические препятствия. Вероятно, окислительные свойства не зависят от состава вносимой растворимой соли Fe^{3+} , так как реакция контролируется не лигандами, ассоциирующими с ним, а отношением $a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}$. Поэтому возможно, что сернокислые растворы железа также активно окисляют золото. Для этого необходимы наличие хлорид-ионов и достаточная кислотность раствора, исключающая глубокий гидролиз комплексных хлорауратов. При высокой активности двухвалентного железа золото нерастворимо.

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

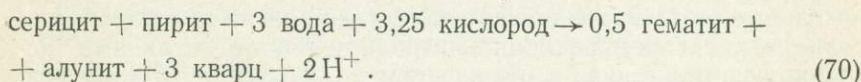
Г. Хелгесон и Р. Гаррелс [244] рассчитали растворимость золота в гидротермальных растворах с рН от 2,7 до 3,0 при 200—300°C. Они установили, что концентрация (молярность) его не превышает $2,1 \cdot 10^{-8}$ — $8,9 \cdot 10^{-8}$ моль, или соответственно 1,15—41,2 мкг в 1 кг воды. Преобладающей формой золота в растворе является $[\text{AuCl}_2]^-$. Металл осаждается одновременно с пиритом и кварцем.

Поскольку кислород и трехвалентное железо окисляют золото при нормальных условиях, необходимо оценить их окисляющее влияние при высоких температурах и давлениях в солянокислых и кислых хлоридно-натровых растворах. Чтобы результаты расчетов имели прикладное геохимическое значение, для изучения растворимости золота выбраны минеральные бу-

феры, регулирующие летучесть кислорода и окисно-закисное отношение железа. Термодинамический расчет необходим для определения граничных условий, в которых возможен и реален хлоридный перенос золота, так как в природе существуют ограничения для образования хлорауратов, обусловленные окислительно-восстановительными условиями и присутствием других важнейших компонентов гидротермальных растворов, таких как сульфидная сера. В основу расчета положены изобарно-изотермические потенциалы растворенных компонентов, вычисленные И. К. Карповым и др. [77] по методу, предложенному Г. Хелгесоном [208, 245].

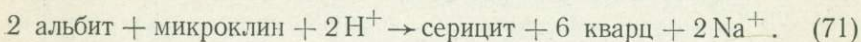
Растворимость золота исследовалась в 1,0 н. соляной кислоте и в растворе хлористого натрия с активностью натрия и хлор-иона, равной 1 при температурах 100—300°C и давлении насыщенного пара воды. В качестве буфера, устанавливающего летучесть кислорода, выбран буфер гематит — магнетит.

Для оценки образования хлорауратов в более восстановительных условиях расчет произведен при f_{O_2} , вычисленной И. Д. Рябчиковым для гидротермальных месторождений по данным Холланда [175]. Кислотность растворов хлористого натрия в условиях устойчивости гематит-магнетитового буфера зависит от положения равновесия реакции



Галоидно-сернокислотные вторичные кварциты представляют собой верхний предел наиболее кислых окислительных обстановок эндогенной миграции золота в виде хлоридных соединений.

Значительно ниже летучесть кислорода [175], свойственная среднетемпературным гидротермальным месторождениям. Ей соответствует активность иона водорода, создаваемая процессом гидролиза полевых шпатов. Серицитизация — характернейшее околорудное изменение, сопровождающее золотое оруденение. В качестве нижнего предела кислотности хлоридного переноса золота выбраны рН, регулируемые реакцией



Растворимость золота в соляной кислоте рассчитана в присутствии пары гематит — магнетит. Влияние отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ на подвижность золота в форме хлорауратов оценено в зоне алунитовых вторичных кварцитов с гематитом (реакция (70)) и в ореолах серицитизации полевых шпатов (реакция (71)) при низкой летучести кислорода. Величины рН и фугитивности O_2 минеральных буферов использованы в решении уравнений по реакциям (67, 68, 68а; см. табл. 15).

Изобарно-изотермические потенциалы твердых фаз для рас-

ТАБЛИЦА 20

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ФУНКЦИИ g_T)
МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ, ккал/моль

Минерал	Молекулярный объем, ккал/ бар	100°	150°
Гематит	0,000723	-179,039	-180,473
Магнетит	0,001064	-246,178	-248,530
Пирит	0,000572	-39,378	-40,238
Кварц	0,000545	-205,368	-206,025
Алунит	0,003508	-1120,713	-1126,798
Мусковит	0,003363	-1344,414	-1349,090
Альбит	0,002391	-887,555	-890,840
Микроклин	0,002598	-896,554	-899,953
Золото	0,000244	-0,901	-1,554

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 20

Минерал	200°	250°	300°С
Гематит	-182,080	-183,849	-185,771
Магнетит	-251,145	-253,989	-257,059
Пирит	-41,196	-42,246	-43,378
Кварц	-206,772	-207,599	-208,501
Алунит	-1133,778	-1141,549	-1150,031
Мусковит	-1354,326	-1360,083	-1366,328
Альбит	-894,475	-898,436	-902,700
Микроклин	-903,706	-907,788	-912,177
Золото	-2,244	-2,967	-3,720

ТАБЛИЦА 21

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ФУНКЦИИ g_T)
ИОНОВ В РАСТВОРЕ И ВОДЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННЫХ
ПАРОВ ВОДЫ ккал/моль

Ион, комп- лекс, соеди- нение	100°	150°	200°	250°	300°С
[AuCl ₂] ⁻	-39,493	-41,173	-42,176	-42,864	-42,786
[AuCl ₄] ⁻	-60,935	-62,196	-62,699	-63,170	-63,566
Fe ²⁺	-18,844	-18,487	-18,734	-19,596	-21,013
Fe ³⁺	+1,926	-4,019	+5,179	+5,715	+5,306
Na ⁺	-64,027	-65,338	-67,067	-69,079	-71,428
Cl ⁻	-31,857	-31,603	-30,843	-29,549	-27,497
H ⁺	-0,270	-0,764	-1,523	-2,558	-3,884
H ₂ O	-58,100	-59,196	-60,397	-61,694	-63,078

чета констант равновесия буферных реакций рассчитаны по уравнениям теплоемкости из работы И. К. Карпова и др. [77] (табл. 20). Для компонентов раствора при 100—300°С и давлении насыщенных паров использованы изобарно-изотермические потенциалы (функции g_T) (табл. 21), являющиеся интегральными [77]

ТАБЛИЦА 22

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАЗОБРАЗНЫХ ХЛОРА И КИСЛОРОДА ПРИ ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ, ккал/моль

Газ	100°	150°	200°	250°	300°С
O ₂	-3,76	-5,000	-6,280	-7,680	-9,100
Cl ₂	-4,060	-5,534	-7,106	-8,804	-10,486

и весьма удобными в расчетах констант равновесия реакций с участием жидкой фазы.

Изобарно-изотермические потенциалы газов хлора и кислорода рассчитаны как

$$G_{T,p} = G_T + 2,303 RT \lg p + 2,303 RT \lg \gamma_f, \quad (72)$$

где G_T — изобарно-изотермический потенциал газа при давлении 1 бар, табулированный при температуре T по уравнению теплоемкости из работы

И. К. Карпова и др. [77]; p — давление насыщенных паров воды; γ — коэффициент летучести, вычисленный в подпрограмме «Фугаз» программного комплекса «Селектор» [78]. Функции $G_{T,p}$ газов помещены в табл. 22.

Логарифмы констант равновесия реакций (67) — (71), вычисленные по величинам g_T из табл. 17—19, показаны на рис. 17. Они характеризуют, во-первых, устойчивость хлорауратов при повышенных температурах, во-вторых, существенную стабилизацию комплекса одновалентного золота и, в-третьих, сдвиг равновесия реакции (68а) в сторону большего образования двухвалентного железа. Оценка величины летучести кислорода для буфера гема-

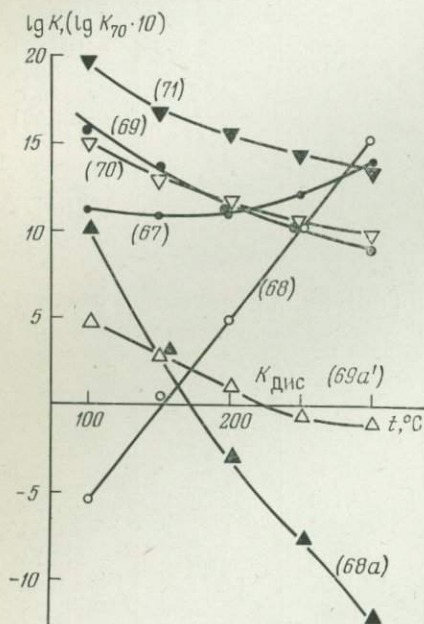


Рис. 17. Константы растворения золота K в хлоридных растворах (см. реакции (67—71)), константа диспропорционирования $K_{\text{дис}}$ дихлорауриата (см. реакцию (69а')), константа реакции окисления двухвалентного железа в кислом растворе (см. реакцию (68а)) и константы равновесия буферных реакций при высоких температурах и давлениях

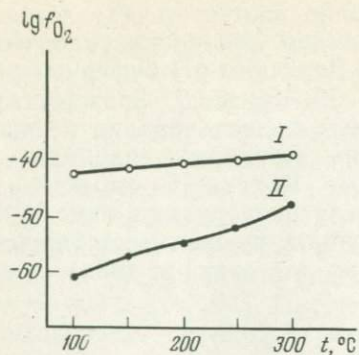


Рис. 18. Летучесть кислорода, создаваемая буфером гематит—магнетит (кривая I) и рассчитанная по оценкам Х. Холланда [175] (кривая II)

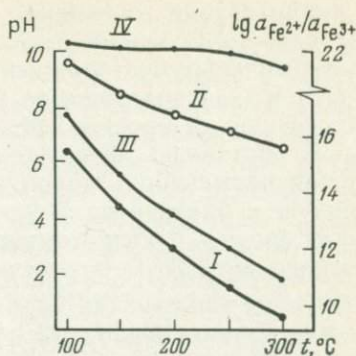


Рис. 19. pH минеральных буферов (кривые I, II) и отношение активностей двух- и трехвалентного железа при буфере магнетит—гематит (кривая III) и при летучести кислорода по оценке Х. Холланда [175] (кривая IV) в высокотемпературных условиях

тит — магнетит произведена по реакции



а найденные величины фугитивности O_2 совместно с данными Х. Холланда, заимствованными из работы И. Д. Рябчикова [175], приведены на рис. 18.

При окислительно-восстановительных условиях, контролируемых окисно-железистым буфером, активность ионов водорода в реакции (70) вычисляется как сумма отрицательных логарифмов константы равновесия этой реакции и летучести кислорода:

$$K_{70} = (a_{\text{H}^+})^2 / f_{\text{O}_2}^{3,25}; \quad \lg K = 2 \lg a_{\text{H}^+} - 3,25 \lg f_{\text{O}_2};$$

$$\text{pH} = -0,5 \lg K_{70} - 1,625 \lg f_{\text{O}_2}. \quad (74)$$

При расчете pH гидролиза полевых шпатов (реакция (71)) в хлоридно-натровых растворах активность хлор- и натрий-ионов в каждом температурном сечении равна 1. Это ограничение позволяет вычислить pH по сравнительно простым соотношениям

$$K_{71} = (a_{\text{Na}^+})^2 / (a_{\text{H}^+})^2;$$

$$\lg K_{71} = 2 \lg a_{\text{Na}^+} - 2 \lg a_{\text{H}^+};$$

$$\text{pH} = 0,5 \lg K_{71} - \lg a_{\text{Na}^+};$$

$$\text{при } a_{\text{Na}^+} = 1$$

$$\text{pH} = 0,5 \lg K_{71}. \quad (75)$$

Серицитизации, очевидно, вполне соответствует летучесть кислорода, вычисленная Х. Холландом для постмагматических гидротермальных месторождений. Величины рН буферных реакций (70) и (71) показаны на рис. 19. Кривая I отражает глубоко протекающий процесс кислотного выщелачивания в окислительной обстановке формирования вторичных кварцитов при давлении насыщенных паров воды. Кривая II характеризует щелочную и близнеутральную среду околорудных изменений в ореолах средне- и низкотемпературных рудных месторождений.

Отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} рассчитано для реакции (68а), в которой

$$(a_{Fe^{2+}})^4 / (a_{Fe^{3+}})^4 = 1 / K_{68a} f_{O_2} (a_{H^+})^4;$$

$$\lg a_{Fe^{2+}} / a_{Fe^{3+}} = pH - 0,25 \lg K_{68a} - 0,25 \lg f_{O_2}. \quad (76)$$

Кривая III соответствует верхнему пределу закисно-окисного отношения при максимальной кислотности и летучести кислорода, регулируемой гематит-магнетитовым буфером. По кривой IV происходит изменение этого отношения в более щелочной восстановительной обстановке, показателем которой являются высокие рН и низкие значения f_{O_2} .

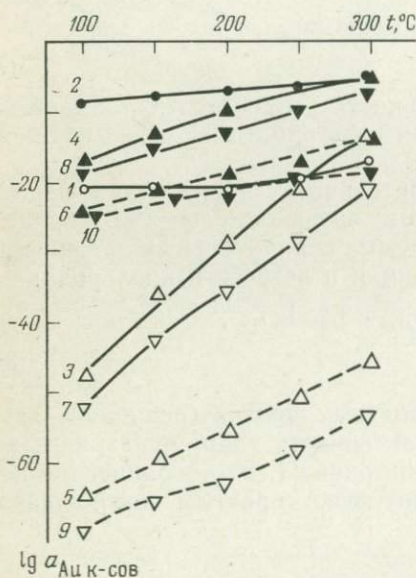


Рис. 20. Активность хлорауратов при высоких температурах и давлениях:

1, 2 — в 1 н. HCl; 3—6 — хлоридно-натровом растворе; 7—10 — в присутствии хлорного железа. Для кривых 3, 4, 7 и 8 рН буферуется реакцией (70), для кривых 5, 6, 9 и 10 — реакцией (71). Кривые 1, 3, 5, 7 и 9 соответствуют активности $AuCl_2^-$, кривые 2, 4, 6, 8, 10 — активности $AuCl_4^-$.

Растворимости золота, рассчитанные по формулам (67, 68, 69б, 69в) (рис. 20), увеличиваются с ростом температуры. Концентрации дихлораурата в соляной кислоте и кислородно-натровом растворе при 300°C достигают близких значений. Преобладающей формой переноса является комплексный ион $[AuCl_2]^-$.

В рассмотренных вариантах золото наиболее растворимо в 1,0 н. соляной кислоте (активности компонентов раствора были рассчитаны по Δ-приближению Г. Хелгесона [208] и данным Р. П. Рафальского [166] при летучести кислорода, обеспечиваемой железистым буфером гематит — магнетит). Попытка расче-

та растворимости золота в присутствии воздуха оказалась весьма затруднительной, так как использование растворимости газа, вычисленной через константу Генри, приводит к нереально, большим величинам. Несоответствие вычисленных величин реальным, по-видимому, обусловлено значительно меньшей активностью кислорода в солянокислом растворе. Чтобы установить хотя бы порядок этой величины, был сделан пересчет положительного приращения рН при солянокислом (0,001 н. HCl) титровании воды, нагретой в контакте с воздухом в титановых вкладышах (коэффициент заполнения 0,5, температура 300°C, время опыта 3 ч) [104]. Предпосылкой явилось предположение, что выпуклость кривой титрования обусловлена образованием гидроксила по схеме.



При добавлении кислоты в активированную воду наблюдается вначале рост рН от 5,32 до 5,89, а затем его постепенное снижение вследствие увеличения количества HCl. Возрастание рН, вероятно, является результатом взаимодействия гидроксония с ионизированным кислородом, образовавшимся при проведении экспериментов вследствие растворения воздуха, находившегося внутри реактора в контакте с бидистиллятом. Активность OH^- , приблизительно эквивалентная активности ионизированного кислорода в воде, найдена по уравнению

$$\text{pOH} = \text{p}K_w - \text{pH} \quad (78)$$

Из допущения, что $\lg a_{\text{O}_2} \approx \lg a_{\text{OH}^-}$ с учетом коэффициента высаливания кислорода в соляной кислоте, величина активности O_2 в растворе при 300°C и давлении насыщенных паров воды составляет приблизительно $1 \cdot 10^{-9,499}$. Растворимость золота, рассчитанная с использованием этой величины по формулам реакций (67) и (69б, 69в) равна 118,4 г/кг H_2O и безусловно завышена. По-видимому, активность растворенного в HCl кислорода в автоклавах, из которых не удален воздух, еще на два порядка меньше и может быть ориентировочно оценена при анализе экспериментальных данных.

Окислительно-восстановительный режим и кислотно-щелочные условия, соответствующие верхнему пределу рН и летучести кислорода, являются благоприятными для растворения золота в кислых хлоридно-натровых растворах на уровне зоны вторичных алунитовых кварцитов при 200°C и более высоких температурах. Наиболее подвижно одновалентное золото в форме хлораурата $[\text{AuCl}_2]^-$. Растворы, находящиеся в равновесии с серицитизированными полевыми шпатами, при более низкой летучести окислителя, соответствующей нижнему пределу окислительно-восстановительного потенциала системы, содержат крайне низкие концентрации золота в форме хлорауратов и не могут рассматри-

ТАБЛИЦА 23
РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ.

Условия протекания реакции (67)	100°		150°	
	pH	Au	pH	Au
1,0 н. соляная кислота, буфер гематит — магнетит	—3,01	$5,94 \cdot 10^{-7}$	—1,39	$2,07 \cdot 10^{-6}$
Хлоридный раствор с активностью Cl^- , равной 1, буфер гематит — магнетит, pH буферруется равновесием серицит — пирит — вода → алунит — кварц — гематит	6,6	$5,65 \cdot 10^{-16}$	4,32	$1,77 \cdot 10^{-11}$

ваться как его эффективные переносчики. Существование хлорауратов в этой зоне с pH более 6,6 проблематично вследствие увеличения их гидролитического разложения с ростом температуры [22]. Значение хлораурата ($AuCl_4^-$) — крайне невелико.

Растворимость золота, рассчитанная для случая окисления его трехвалентным железом, достаточно высока в кислых окислительных условиях. Она значительно понижается в более щелочных восстановительных растворах. Активности комплекса Au^+ , рассчитанные по реакции (68), более низкие, чем в случае окисления золота кислородом, при одинаковой активности лиганда и кислотности. Уменьшение активности тетрахлораурата еще более значительно. Сравнительно низкий уровень образования хлорауратов характеризует меньшую окислительную способность трехвалентного железа по сравнению с таковой кислорода в высокотемпературных хлоридных растворах. Тем не менее в кислых окислительных условиях образования вторичных кварцитов, несмотря на высокую активность двухвалентного железа, возможно образование и перенос хлорауратов. При отсутствии сульфидной серы золото, растворенное в стадию кислотного выщелачивания, может отлагаться в регрессивную низкотемпературную фазу процесса. Активность хлорауратов, достигаемая в кислых растворах (табл. 23), вполне достаточна для образования руд с умеренным и высоким содержанием металла.

Расчет растворимости золота в присутствии газообразного хлора затруднен, как и в случае присутствия кислорода воздуха. Реакция комплексообразования протекает весьма интенсивно (см. рис. 17), но оценить активность хлора в солянокислом растворе сложно из-за отсутствия экспериментальных данных. Известно, что растворимость хлора с ростом концентрации соляной кислоты линейно увеличивается вследствие образования ком-

Г/КГ H_2O

200°		250°		300°С	
pH	Au	pH	Au	pH	Au
—0,16	$5,78 \cdot 10^{-8}$	0,58	$5,94 \cdot 10^{-5}$	0,95	$3,71 \cdot 10^{-4}$
3,03	$2,26 \cdot 10^{-3}$	1,72	$3,38 \cdot 10^{-6}$	0,58	$9,76 \cdot 10^{-4}$

плексного аниона $[Cl_3^-]$ — [222]. Повышение температуры видимо, ограничивает этот процесс, так как константа равновесия реакции (69) имеет тенденцию к снижению от $1 \cdot 10^{15,86}$ при 100°С до $1 \cdot 10^{8,76}$ при 300°С. Результаты произведенного расчета подтверждают разработанную Г. Хелгесоном и Р. Гаррелсом [244] модель хлоридного переноса золота, но вместе с тем выясняют возможности ее применения. Повышенные активности хлорауратов установлены только в солянокислых растворах при температурах более 200°С и окислительном потенциале, обеспечивающем переход сульфидной серы в сульфатную форму и замещение сульфидов железа окислами. Повышение pH и снижение температуры уменьшают активность золота в растворе, сдвигая равновесие в сторону образования металлической фазы.

Экспериментальные исследования растворения золота в хлоридных растворах при высоких температурах и давлениях

После опытов Ж. Стокса [261], изучавшего в конце XIX столетия взаимодействие золота с растворами хлорной меди, хлорного и сернокислого железа, исследователи не раз обращались к проблеме растворимости золота в хлоридных гидротермах. Из экспериментов, проведенных при высоких температурах и давлениях, наиболее известны опыты С. Огрызло [253], А. Рабенау и Х. Рау [256], Р. Хенли [246], Дж. Андерсона и К. Бернема [232]. Устойчивость хлоридных комплексов и гидроокиси золота в присутствии хлоридов и карбонатов кальция и магния изучалась В. Леннером [251].

Вследствие чрезвычайно низких концентраций при темпера-

турах ниже 300°C растворимость золота экспериментально практически не изучена. С 300°C и выше имеются определения содержания металла, намного превышающие расчетные величины [253]. Графически растворимость золота может быть изображена на основании результатов Р. Хенли [246], Дж. Андерсона и К. Бернема [232] (рис. 21). Концентрации золота в 0,5—2,0 М растворах хлористого калия при 500°C характеризуются большим разбросом — от 3 до 2987 г/г, различаясь на три порядка [246]. Вследствие этого средняя квадратическая ошибка значительно превосходит среднее арифметическое. Сужением доверительного интервала за счет исключения определений больших 1000 г/г и меньших 100 г/г было получено удовлетворительное соответствие среднего арифметического значения и среднего квадратического отклонения концентраций металла. Растворимость золота в кислых хлоридных растворах, достигающая при 300—450°C 0,031—0,063 г/кг H₂O, резко повышается при 500 и 600°C:

$t, ^\circ\text{C}$	300	400	450	500	600
Ац, г/кг H ₂ O	0,031±0,026	0,063±0,017	0,031±0,023	0,412±0,266	1,67

Когда металлическое золото взаимодействует с высококон-

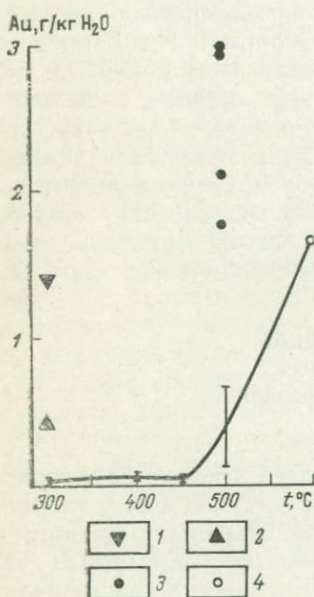


Рис. 21. Концентрация золота в хлоридных растворах при высоких температурах и давлениях.

По данным: 1 и 2 — С. Огрызло [253]; 3 — Р. Хенли [246]; 4 — Дж. Андерсона и К. Бернема [232]

центрированными галогеноводородными кислотами (HCl, HBr, HI) в присутствии окислителей — хлора, брома, кислорода — при температурах 300—500°C и давлении около 2000 кгс/см², образуются комплексные золото (III) галогеноводородные кислоты с очень большими содержаниями золота. 10-моляльные растворы хлористого натрия и калия, включающие в качестве окислителя перекись водорода, также активно реагируют с золотом, в результате чего получают исключительно высококонцентрированные растворы комплексных хлорауратов (Au³⁺) калия и натрия [256]. Перегретые сжатые галогеноводородные кислоты и хлориды щелочей, насыщенные окислителями, являющиеся благоприятными средами для протекания транспортных реакций в градиентном температурном поле (табл. 24). Золото переносится через концентрированные растворы хлорауратов из холодной зоны в горячую. Очевидно, достаточно того незначительного уменьшения ки-

ТАБЛИЦА 24

КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ЗОЛОТО (III)
ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ, ХЛОРАУРАТОВ КАЛИЯ
И НАТРИЯ И ПЕРЕНОС ЗОЛОТА В ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ
СРЕДАХ, ПО ДАННЫМ А. РАБЕНАУ И Х. РАУ [256]

Номер опыта	Растворитель	Степень за- полнения ам- пулы, %	Количество золота, г	Темпера- тура, °С	Перенос зо- лота, %	Количество золота в ра- створе, г	Концентрация золота, г/мл
5	12 М хлористоводородная кислота +0,01 моль Cl ₂	55	5	480—500	40	1,14	0,207
13		55	5	370—390	100	3,70	0,673
16		55	5	290—310	5	3,20	0,582
6	9 М бромистоводородная кислота +0,003 моль Br ₂	65	5	480—500	30	0,53	0,0815
12		65	5	370—390	10	0,6	0,0924
15		65	5	290—310	3	0,5	0,0769
1	10 М иодистоводородная кислота	65	10	480—500	100	Не обн.	Нет
11		65	5	370—390	100	1,3	0,200
14		65	5	290—310	100	1,1	0,169
9	10 М хлористый калий +0,1 М хлористоводородная кислота +0,014 моль Cl ₂	57	5	480—500	100	2,5	0,439
10	10 М хлористый натрий +0,1 М хлористоводородная кислота +0,014 моль Cl ₂	57	5	480—500	100	2,6	0,456
7	8 М хлористоводородная кислота +0,01 моль O ₂	55	5	480—500	40	2,1	0,382

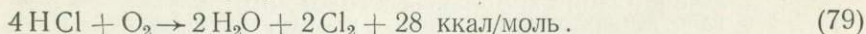
Объем ампулы 10 мл.

слотности за счет повышения ассоциативности кислотных компонентов и термической неустойчивости комплексов, которое имеет в горячей зоне, чтобы происходил рост золота на заправку.

Существенные расхождения (более одного порядка) между рассчитанными растворимостями золота (см. табл. 23) и результатами экспериментов в кислых хлоридных растворах (см. рис. 21), видимо, объясняются влиянием фактора, действующего в опытах, но не поддающегося оценке при вычислениях.

В хлоридных системах возможно появление сильного окислителя — хлора вследствие взаимодействия кислорода, выделяемого буфером или имеющегося в воздухе (если опыты сделаны

в неконтролируемой атмосфере), с хлористоводородной кислотой по схеме [93]



Ниже 600°C это равновесие смещено вправо [135], а выше этой температуры — влево [93] и конверсия A характеризуется нисходящей кривой (рис. 22). Чтобы оценить парциальное давление

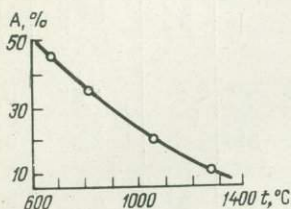


Рис. 22. Зависимость равновесной конверсии A хлористого водорода от температуры. По В. Ф. Кочубею и Ф. Б. Мойну [93]

свободного хлора, образующегося в реакторах при взаимодействии соляной кислоты с кислородом воздуха, произведен расчет для системы вода — воздух — соляная кислота. Давление хлора в воздушно-парово-хлористоводородной смеси рассчитано для 300°C ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 87,6 \text{ кгс/см}^2$), а также в интервале $400\text{—}600^\circ\text{C}$ при 500, 1000 и 2000 кгс/см^2 с помощью программного комплекса «Селектор» [77, 78].

Компонентами раствора при 300°C в двухфазной системе газ — раствор являлись растворенные кислород, водород (изобарно-изотермические потенциалы которых найдены по константе Генри [133], азот, аммиак (их функции g_T вычислены по данным Дж. Хааса и Дж. Фичера [242]), угольная и хлористоводородная кислоты, хлорид- и гидроксил-ионы, ион H^+ и вода. В газовой фазе, равновесной с раствором при высоких температурах, учитывались водород, кислород, хлор, водяной пар, хлористый водород, азот, аммиак, окись и двуокись углерода, метан и окись азота. Давление насыщенных паров воды обуславливает введение объемных ограничений, поэтому отношение газ/жидкость выбрано 0,5:1 (коэффициент заполнения 0,5, объем газа 0,5 л, объем раствора 1 л). Количество воздушных газов в свободном объеме составляло: для азота 0,0232 моль, для кислорода 0,0062 моль, для двуокиси углерода 0,0008 моль в соответствии с данными Р. Хорна [212].

Молекулярный объем газов при 300°C и давлении паров воды рассчитан по формуле идеального газа. Парциальные давления хлора в смеси воздух — водяной пар — хлористый водород вычислены для концентраций соляной кислоты от 0,0001 до 2 Мл. Логарифмы p_{Cl_2} при $300\text{—}600^\circ\text{C}$ и общем давлении от 87,6 до 2000 кгс/см^2 , показанные на рис. 23, отражают их сложную зависимость от давления и температуры. Они уменьшаются со снижением концентрации соляной кислоты, а в наиболее разбавлен-

ном растворе (0,01 Мл HCl) увеличиваются с ростом температуры и давления. В газовых смесях, содержащих 0,01—0,1 Мл хлористого водорода, p_{Cl_2} снижается при 500—600°C независимо от общего давления. Наибольшее давление хлора достигается в 1—2 Мл растворах HCl при 300°C и давлении паров воды.

Рис. 23. Рассчитанное парциальное давление хлора ($\lg p_{Cl_2}$) в системе воздух — соляная кислота при высоких температурах и давлениях

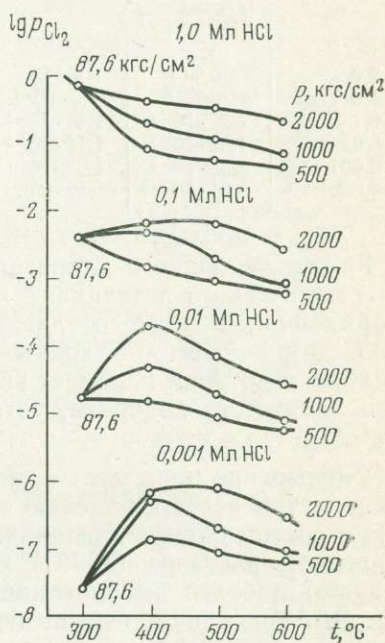


Рис. 24. Относительный химический потенциал хлора в системе воздух — соляная кислота в зависимости от концентрации HCl при высоких температурах и давлениях:

I — 300°C, 87,6 кгс/см²; II — 400°C, 500 кгс/см²; III — 400°C, 1000 кгс/см²; IV — 400°C, 2000 кгс/см²

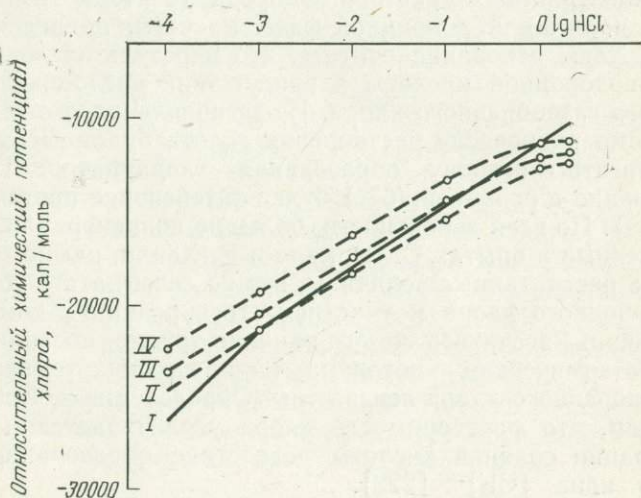


ТАБЛИЦА 25

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ХЛОРА В СИСТЕМЕ
300–600°C И ОБЩЕМ ДАВЛЕНИИ

Концентрация хлористого водорода, Мл	300°		400°			500
	Давление,					
	87,6 кгс/см ² (насыщенных паров воды)	500	1000	2000	500	
2,0	0,91	0,103	0,213	0,43	9,96 · 10 ⁻²	
1,0	0,75	7,5 · 10 ⁻²	0,184	0,415	5,78 · 10 ⁻²	
0,1	4,99 · 10 ⁻³	1,41 · 10 ⁻³	4,80 · 10 ⁻³	1,88 · 10 ⁻²	8,90 · 10 ⁻⁴	
0,01	1,55 · 10 ⁻⁵	1,12 · 10 ⁻⁵	5,26 · 10 ⁻⁵	1,96 · 10 ⁻⁴	8,98 · 10 ⁻⁶	
0,001	2,38 · 10 ⁻⁶	1,43 · 10 ⁻⁷	5,02 · 10 ⁻⁷	1,97 · 10 ⁻⁶	8,98 · 10 ⁻⁸	
0,0001	5,21 · 10 ⁻¹²	Не опр.	5,04 · 10 ⁻⁹	1,97 · 10 ⁻⁸	8,98 · 10 ⁻¹⁰	

Режим свободного хлора зависит от изменений относительного химического потенциала хлора [77, 78] и от активности хлорид-иона, а также от давления и температуры. Так, при 300°C в равновесии с водным концентрированным раствором кислоты, в котором наиболее высоко содержание диссоциированного хлористого водорода, устанавливается наибольшее давление Cl₂.

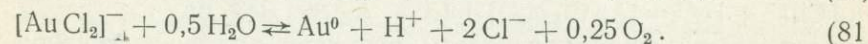
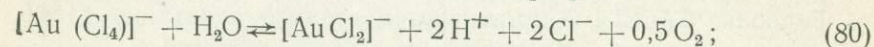
Уменьшение константы диссоциации HCl с возрастанием температуры ведет к падению p_{Cl_2} , которое несколько повышается с ростом общего давления. Низкий потенциал хлора в разбавленном растворе (300°C) увеличивается (уменьшается по модулю) в более высокотемпературных условиях (400°C; рис. 24). Это приводит к повышению парциального давления свободного хлора. Рост химического потенциала связан с увеличением концентрации хлористого водорода (вектора химического состава системы) во флюидной фазе. Расчеты, приведенные в табл. 25, дают основание считать, что в результате окисления хлористоводородной кислоты в присутствии кислорода образуется много газообразного хлора. Из-за появления его в кислотной системе равновесие растворения золота будет весьма ощутимо сдвигать в сторону образования хлорауратов. Поэтому одновременно с реакцией (67) будет интенсивнее протекать реакция (69). По всей вероятности, большие концентрации золота, установленные в опытах С. Огрызло и Р. Хенли, намного превосходящие рассчитанные величины, нужно связывать с образованием свободного хлора и участием его в реакциях комплексообразования. Рассчитать же его влияние трудно, поскольку изобарно-изотермические потенциалы при высоких температурах для растворенного хлора неизвестны. Определение же их усложняется тем, что растворимость хлора увеличивается с ростом концентрации соляной кислоты вследствие образования комплексного иона [Cl₃]⁻ [222].

ВОДА — СОЛЯНАЯ КИСЛОТА — ВОЗДУХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
ОТ 87,6 до 2000 кгс/см²

500°		600°С		
кгс/см ²				
1000	2000	500	1000	2000
0,198	0,419	8,94 · 10 ⁻²	0,157	0,468
0,120	0,321	4,34 · 10 ⁻²	6,58 · 10 ⁻²	0,193
1,887 · 10 ⁻³	6,700 · 10 ⁻³	5,82 · 10 ⁻⁴	8,20 · 10 ⁻⁴	2,72 · 10 ⁻³
1,910 · 10 ⁻⁵	6,830 · 10 ⁻⁵	5,86 · 10 ⁻⁶	8,23 · 10 ⁻⁶	2,74 · 10 ⁻⁵
1,910 · 10 ⁻⁷	6,850 · 10 ⁻⁷	5,88 · 10 ⁻⁸	8,23 · 10 ⁻⁹	2,74 · 10 ⁻⁷
1,910 · 10 ⁻⁹	6,850 · 10 ⁻⁹	5,88 · 10 ⁻¹⁰	Не опр.	2,74 · 10 ⁻⁹

УСТОЙЧИВОСТЬ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ЗОЛОТА

В высокотемпературных растворах равновесие между хлоридными комплексами одно- и трехвалентного золота кроме реакций распада и самовосстановления [155] регулируется реакциями последовательного восстановления [86]:



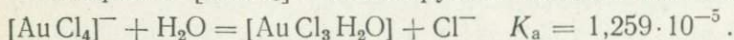
Процесс термического восстановления хлорауратов, слабо выраженный при температурах до 100°C, в высокотемпературных условиях протекает более интенсивно. В 2,07 · 10⁻⁴ М растворе золотохлористоводородной кислоты, содержащем 0,09 М хлористого калия и 0,1 М H₂SO₄ (pH=1,26), при 75°C резко снижалась концентрация [AuCl₄]⁻, а при 100°C этот комплекс почти исчезал. Через 10 сут после эксперимента в форме тетрахлораурата была обнаружена лишь 1/3 золота; 2/3 его перешло в твердую фазу [86].

В солянокислом растворе (0,01 М HCl; pH ≈ 2) устойчивость тетрахлораурата буферизуется материалом реакторов и значительно снижается при температуре более 100°C. Во фторопластовых вкладышах при 130°C в течение 5 сут до одновалентного состояния восстанавливается лишь 1/3 исходного количества [AuCl₄]⁻, и все золото остается в растворе. Увеличение температуры до 200°C уже через 7 ч снижает на 2/3 содержание тетрахлораурата. В растворе преобладает [AuCl₂]⁻ и выделяется осадок Au⁰. В титановых реакторах восстановление происходит значительно быстрее. При 130°C количество [AuCl₄]⁻ сокращается вдвое и выпадает немного золота. Повышение температуры до 200°C уменьшает содержание растворенного золота на порядок за счет образования металлического осадка. В титановых

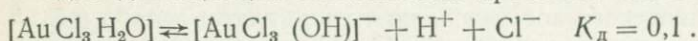
реакторах, пассивированных азотной кислотой, при тех же условиях осадок Au° не выпадает и процесс ограничивается реакцией образования комплекса одновалентного золота. Хлоридный раствор, в котором устойчива аквакислота $\text{H}_2[\text{O}Au\text{Cl}_3]$, сохраняется до 372°C , но из него полностью выделяется металл при 379°C [251]. Прибавление 8%-ных растворов хлористых магния и кальция повышает температуру разложения до 454°C , а в присутствии хлористого натрия (8%-ный раствор) разложение не наблюдалось даже при 504°C [251]. Из галогеноводородных кислот наиболее устойчива золотохлористоводородная кислота [256], концентрации которой увеличиваются при растворении золота до 400°C и уменьшаются в 3,5 раза при 500°C . Золотоодистоводородная кислота (около 500°C) полностью восстанавливается до металлического золота. Концентрации золотобромистоводородной кислоты остаются почти неизменными в интервале $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ (рис. 25).

Таким образом, тетрахлораурнат устойчив до $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ в растворах с высоким содержанием золота. При 500°C существенно сказывается его термическое разложение. В более высоко-температурных флюидах он распадается или замещается иными, более устойчивыми соединениями.

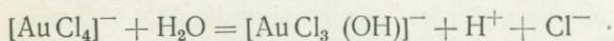
Гидролиз $[\text{AuCl}_4]^-$ лимитируется стадией акватации [154]



Стадия диссоциации аквакислоты протекает более интенсивно:



Первая ступень гидролиза тетрахлораурната



характеризуется следующими параметрами:

$$K = 1 \cdot 10^{-6}; \quad \Delta G_{298}^{\circ} = +8,184 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 7,4 \pm 17 \text{ ккал/моль}.$$

При постоянной активности хлорид-иона равновесие гидролиза с ростом температуры перемещается в кислую область.

Оценку относительного значения моногидрооксоформы $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ при повышенных температурах и давлениях можно дать, рассчитав константу первой ступени гидролиза, зная величины K_{298} , энтальпию этой реакции и приращение теплоемкости. Теплоемкости воды, ионов H^+ и Cl^- табулированы в работе И. К. Карпова [77], а для комплексов золота они вычислены по уравнению, приведенному С. С. Заводновым [60]. Константа равновесия при $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$ и давлении насыщенного пара воды определена по этому же уравнению [60], которое является модифицированным уравнением Г. Хелгесона [208]:

$$K_T = \lg K_{T, 298}^{\circ} + \frac{\Delta H_{298}^{\circ} (T - 298)}{2,3 R \cdot 298 \cdot T} + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\lg \frac{T}{298} - \frac{T - 298}{2,3 T_i} \right). \quad (82)$$

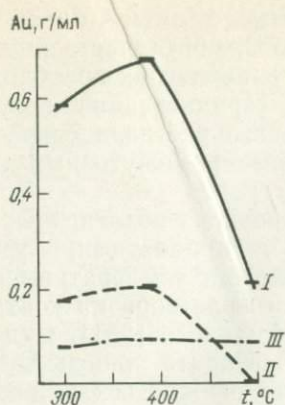


Рис. 25. Концентрации золота в виде золотогалогеноводородных кислот при высоких температурах и давлениях [256] в растворе соляной кислоты в присутствии Cl_2 (I), иодоводородной кислоты (II) и бромоводородной кислоты в присутствии Br_2 (III)

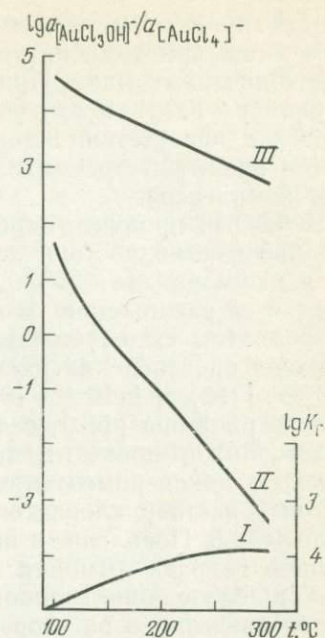


Рис. 26. Гидролиз тетрахлораурата при высоких температурах и давлениях: I — изменение константы гидролиза, II и III — соотношения гидролизованного и негидролизованного $[\text{AuCl}_4]^-$. Для кривой II pH буферизируется реакцией (70), а для кривой III — реакцией (71)

При расчете зависимости K_r от давления молярный объем ионов считался постоянным. Учитывалось только изменение молярного объема воды. Логарифмы константы первой ступени гидролиза тетрахлораурата (рис. 26) увеличиваются с ростом температуры. Соотношения между гидролизованной и негидролизованной формами хлораурата описываются следующими уравнениями

$$K_r = \frac{a_{[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-}}{a_{[\text{AuCl}_4]^-}} a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-};$$

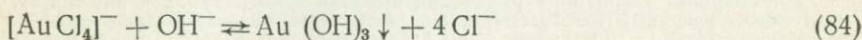
$$\frac{a_{[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-}}{a_{[\text{AuCl}_4]^-}} = K_r / a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-};$$

$$\lg \frac{a_{[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-}}{a_{[\text{AuCl}_4]^-}} = \lg K_r + \text{pH} - \lg a_{\text{Cl}^-}. \quad (83)$$

Гидролиз комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ рассчитан для верхнего и нижнего пределов pH, регулируемых буферными реакциями (70) и (71). Установлено (см. рис. 26), что в кислых хлоридно-натровых растворах, находящихся в равновесии с ассоциацией

кварц+алунит+гематит, гидролизированные формы Au^{3+} образуются лишь при температуре ниже 200°C , когда растворимость золота ничтожно мала. При больших температурах преобладает тетрахлораурат. С другой стороны, серицитизация полевых шпатов в присутствии хлоридно-натрового раствора сопровождается преимущественным образованием промежуточных хлор-гидрокомплексов.

Конечный продукт гидролиза — гидроокись золота, получаемая при взаимодействии хлорауратов с карбонатами, — устойчив в растворах до 280°C . Дальнейший рост температуры приводит к ее разложению, и из хлоридного раствора на контакте с карбонатом выделяется металлическое золото [251]. Судя по величине произведения растворимости гидрата окиси $\text{Au}^{3+} \times 10^{-50,1}$ [155] и $1 \cdot 10^{-45,7}$ [99], он может осаждаться из весьма кислого раствора [143], если не учитывать влияния других лигандов. Можно привести следующий пример. Для синтеза сульфидов в экспериментальной практике часто используется 10%-ный раствор хлористого аммония, обычно имеющий pH около 4—4,5. Появление в нем иона гидроксидла связано с диссоциацией гидрата аммония, являющегося продуктом гидролиза NH_4Cl . Образование гидроокиси золота под влиянием гидроксидла при введении в раствор навески золотохлористоводородной кислоты описывается реакцией



$$\Delta G_{298}^\circ = -6,86 \text{ ккал/моль}, \quad K_{298}^\circ = \frac{a_{\text{Cl}^-}^4}{a_{[\text{AuCl}_4]^-} a_{\text{OH}^-}} = 5,04;$$

$$\lg a_{\text{OH}^-} = 4 \lg a_{\text{Cl}^-} - \lg a_{[\text{AuCl}_4]^-} - \lg K,$$

так как $\lg a_{\text{OH}^-} = \lg K_w + \text{pH}$, то

$$\text{pH} = 4 \lg a_{\text{Cl}^-} - \lg a_{[\text{AuCl}_4]^-} - \lg K - \lg K_w. \quad (85)$$

При содержании золота в исходном растворе $2,03 \cdot 10^{-3}$ моль и концентрации хлорида 1,892 моль/кг H_2O образование $\text{Au}(\text{OH})_3$ возможно при $\text{pH} \geq 12,7$. Поэтому синтез золотоносных сульфидов в среде хлористого аммония не сопровождается образованием гидроокиси золота, но, возможно, протекает при участии гидролизированных форм хлораурата Au^{3+} , если золото вводится в реактор в форме золотохлористоводородной кислоты.

Гидролиз $[\text{AuCl}_2]^-$ только предполагается, так как количественных данных о нем пока нет, но реакция может иметь место, так как Au^+ является слабым основанием в противоположность более кислотному Au^{3+} [46, 252].

Обладая высоким сродством к электрону, золото легко восстанавливается в хлоридных растворах до металлического состояния. Сильными восстановителями, обычно используемыми для

препаратов, служат двухвалентное железо, сернистый газ, водород. Цианистый процесс заканчивается осаждением золота на цинке. Очень малые концентрации золота улавливаются активированным углем. Эффективные осадители золота при высоких температурах карбонаты — кальцит, родохрозит, сидерит, магнезит [62, 251]. Важнейшими восстановителями золота в гидротермальных растворах являются сульфиды. В растворах золотохлористоводородной кислоты количество выделившегося на сульфидах металла связано со степенью их электроположительности [183]. Из минералов, распространенных на золоторудных месторождениях, наиболее быстрое отложение коллоидального золота происходит на халькопирите и галените [62].

Дихлорауриат $[\text{AuCl}_2]^-$, тетрахлорауриат $[\text{AuCl}_4]^-$ и их гидролизированные формы — это эффективные переносчики золота, устойчивые в кислых и слабокислых хлоридных гидротермальных растворах с высоким окислительным потенциалом. Концентрации их достигают значительных величин при температурах до 500—600°C, и при низкой активности серы золото может мигрировать в весьма широком диапазоне температур и давлений хлоридных флюидов и растворов. Но в присутствии сероводорода, продуктов его диссоциации и промежуточных степеней окисления серы соотношения между активностями растворимых соединений золота могут сложиться не в пользу хлорауратов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ХЛОРИДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Моделирование — это эффективный метод познания процессов гидротермального рудообразования. Разработка программных комплексов для ЭВМ в целях решения задач химической термодинамики и развитие экспериментальных исследований в области высоких температур и давлений позволяют рассчитывать физико-химические характеристики, необходимые для создания моделей рудообразующих систем.

Теоретическая обработка результатов эксперимента путем расчетного воспроизведения его с помощью программных комплексов дает полную информацию об устойчивости комплексных соединений тяжелых металлов и золота в различных физико-химических обстановках. Взаимодействия раствора с вмещающей породой и раствора с выделившимися твердыми фазами являются потенциалопределяющими в гидротермальных системах, и процессы, происходящие в жидкой фазе или во флюиде, регулируются влиянием этих буферов. Поэтому важно рассмотреть состав раствора, находящегося в равновесии с наиболее часто встречающимися и широко распространенными сульфидными минералами. На золоторудных месторождениях это пирит и нередко сопутствующий ему пирротин. Кроме того,

пирит и пирротин — важнейшие минералы гидротермальных рудных тел. Проблема их образования посвящен ряд экспериментальных и теоретических исследований. Достаточно упомянуть работы Х. Л. Барнса с сотрудниками [235, 247] А. Л. Павлова [142], Р. П. Рафальского [166], Г. Р. Колонина с сотрудниками [84, 227], А. М. Масаловича [114]. Изучение гидротермального переноса показало, что как в щелочных [166], так и в кислых растворах при высоких температурах и давлениях пирит переносится в виде простых и комплексных ионов, а также в виде нейтральных соединений.

Очевидно, что в зависимости от смены Р—Т-условий и кислотно-основных свойств гидротермальных систем изменяются и формы миграции железа. Благодаря методу численного расчета химических равновесий в мультисистемах на ЭВМ [77] оказалось возможным исследование форм переноса пирита в достаточно широком интервале температур и давлений. Экспериментальными реперами, по которым проверялись расчеты, являлись данные о растворимости пирита в соляной кислоте, полученные А. М. Масаловичем [114]. Эти достаточно корректные опыты, сделанные в температурном интервале от 200 до 300°C под давлением насыщенных паров воды и в двухфазной системе раствор — пирит при 350—400°C, отражают перенос FeS_2 , по мнению экспериментаторов, в форме хлоркомплексов железа. Физико-химическое моделирование, основанное на применении вычислительной техники (БЭСМ-6), позволило расшифровать более широкий спектр соединений железа, присутствующих в растворе, при разных температурах и давлениях, а также выделить среди них важнейшие устойчивые формы с целью их дальнейшего использования при разработке физико-химических моделей гидротермального рудообразования.

• Метод расчета

Расчет основан на методах оптимального программирования в применении к решению задач химической термодинамики. Физико-химическое моделирование на ЭВМ обосновано в работах И. К. Карпова [77, 78, 80] с целью исследования мультисистем, находящихся в широком поле давлений и температур.

Рассмотрим изобарно-изотермические условия. Система находится в равновесии, когда ее функция свободной энергии достигает минимального значения. Функция свободной энергии мультисистемы (потенциал Гиббса) в приведенной векторной безразмерной форме выражается как

$$G(x) = \frac{g'x}{RT} + x' \ln(x/X') + x' \ln \gamma', \quad (86)$$

где $g' = (g_1, \dots, g_j, \dots, g_{n(L)})$ — вектор (верхний штрих обозна-

чает операцию транспонирования), элемент которого g_j является эмпирической функцией, выражающей относительную величину изобарно-изотермического потенциала 1 моль зависящего компонента при фиксированных температуре и давлении ($n(L)$ — число зависимых компонентов мультисистемы; L — конечное множество зависимых компонентов мультисистемы). В каждой фазе α содержится $n(\alpha)$ ($\alpha \in \Phi$) зависимых компонентов; l_α — подмножество зависимых компонентов в фазе α ; Φ — множество фаз мультисистемы общим числом $n(\Phi)$; $x' = (x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_{n(L)})$ — вектор мольных количеств зависимых компонентов, элемент которого x_j обозначает количество молей зависящего компонента в мультисистеме; $X' = (X_1, \dots, X_\alpha, \dots, X_{n(\Phi)})$ — вектор, элемент которого X_α обозначает общее число молей зависимых компонентов в фазе α : $X_\alpha = \sum x_j$; $j \in l_\alpha$; $\alpha \in \Phi$; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; $\gamma' = (\gamma_1, \dots, \gamma_j, \dots, \gamma_{n(L)})$ — вектор коэффициентов активности зависимых компонентов.

Согласно И. К. Карпову и др. [77],

$$g_{T,p} = \Delta G_{j,298}^\circ + (G_T - G_{298}^\circ)_j + (G_{T,p} - G_T)_j, \quad (87)$$

где ΔG_{298}° — изобарно-изотермический потенциал образования j -го компонента; $(G_T - G_{298}^\circ)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала j -го комплекса при изменении температуры от 298 до T °К; $(G_{T,p} - G_{298}^\circ)_j$ — приращение изобарно-изотермического потенциала при изменении давления.

Система уравнений баланса масс, включая уравнение электронейтральности и ограничения на объем системы, запишется в виде

$$Ax = b, \quad (88)$$

где $A \equiv \|a_{ij}\|$, $i = 1, \dots, n$; $j \in L$ — матрица коэффициентов, показывающих число молей независимого компонента в зависимом компоненте j . Уравнение электронейтральности и ограничение на объем включаются в систему уравнений (88) в зависимости от конкретного типа задач; $b = (b_1, \dots, b_j, \dots, b_n)$ — вектор исходного химического состава системы, элемент которого b_j есть общее число молей независимого компонента в системе.

В решении задачи минимизации потенциала системы (86) при ограничении, накладываемом уравнением (88) и $x \geq 0$,

определяется равновесный состав системы — вектор x :

$$x = \arg \min \{ G(x) [Ax = b, x \geq 0] \}.$$

Исходными условиями в этом случае являются: список зависимых компонентов системы (множество L), список фаз системы (множество Φ), задаваемое распределение зависимых компонентов по фазам — подмножества l_α , $\alpha \in \Phi$, вектор хи-

мического состава системы — вектор b , вектор относительных изобарно-изотермических потенциалов — зависимых компонентов мультисистемы — вектор g . Кроме того, предполагается известной процедура расчета коэффициентов активности зависимых компонентов системы. Такова прямая задача определения равновесного состава системы методом минимизации свободной энергии. Проверка в условиях данной модели задаваемого состава форм переноса железа осложняется тем, что изобарно-изотермические потенциалы ряда предполагаемых соединений нуждаются в уточнении. Их приближенные значения, полученные путем расчета изотерм растворимости, согласуются между собой и с имеющимися функциями g_T опорных, базисных ионов.

Если некоторые величины g_T неизвестны, то возникает естественный вопрос: можно ли, применяя метод минимизации, найти неизвестное значение g_j , $j \in Y$, обозначенное через Y_j , $j \in Y$ (где Y — подмножество множества L), т.е. найти решение в некотором смысле обратной задачи. В принципе такой подход правомерен, если имеется дополнительная информация о системе. В каких именно случаях удастся получить единственное решение обратной задачи, а в каких случаях это решение неоднозначно — тема специальных теоретических исследований. В настоящей работе лучше ограничиться указанием на то, что если известны данные о растворимости, то возможно определение неизвестных значений Y_j зависимых компонентов водного раствора. Кроме того, можно путем последовательной дискриминации гипотез о составе водного раствора выбрать наиболее достоверную модель компонентного состава среди конкурирующих моделей. Критерием в данном случае является мера расхождения экспериментальной растворимости с расчетной — функция $\psi(x, y)$.

Наиболее наглядной формой представления полученных результатов могут служить графики сопоставления расчетных кривых растворимости с экспериментальными. В целом же решение обратной задачи определения оптимального значения

$$\hat{y} \text{-вектора } \hat{y} \text{ можно записать в виде}$$

$$\hat{y} = \arg \min \{ \psi(x, y) \mid \{ \min G(x, y) \} ;$$

$$Ax = b; x \geq 0; \underline{y} \leq y \leq \bar{y} \},$$

где \underline{y} и \bar{y} — соответственно нижнее и верхнее ограничения неизвестного значения y .

Таким образом, задача сводится к минимизации функции $\psi(x, y)$ на множестве ограничений, задаваемом в неявном виде, поскольку эти ограничения являются результатом решения некоторого множества задач минимизации изобарно-изотермического потенциала мультисистемы $G(x, y)$.

Исследуемая система $H_2O-HCl-FeS_2$ включает твердую фазу, компоненты раствора и равновесную с ними газовую фазу при температурах 200—300°C. В интервале 350—400°C для нее в соответствии с условиями эксперимента [114] рассчитано равновесие жидкость — кристаллы FeS_2 . В растворе предполагаются следующие зависимые компоненты:

Соединения железа		Соединения серы		Растворенные газы	Ионы и молекулы в растворе	
Fe^{2+}	$FeCl_3^{\circ}$	H_2S	SO_4^{2-}	H_2	NH_4OH	HCl°
Fe^{3+}	$FeCl_4^-$	HS^-	$H_2SO_3^{\circ}$	O_2	NH_4^+	Cl^-
$FeCl^+$	$Fe(HS)^+$	S^{2-}	HSO_3^-	N_2	$H_2CO_3^{\circ}$	OH^-
$FeCl_2^{\circ}$	$Fe(HS)_2^{\circ}$	$H_2SO_4^{\circ}$	SO_3^{2-}	NH_3	HCO_3^-	H^+
$FeCl_3^-$	$Fe(HS)_3^-$	HSO_4^-			CO_3^{2-}	H_2O
$FeCl_4^{2-}$	$Fe(OH)^+$					
$FeCl_2^{2+}$	$Fe(OH)_2^{\circ}$					
$FeCl_2^+$	$Fe(HSO_4)^+$					

Расплавленная сера является второй жидкой фазой. В твердой фазе представлен пирит. Поскольку эксперименты выполнены в неконтролируемой атмосфере, в газовой фазе вполне вероятно присутствие H_2 , O_2 , H_2O , HCl , H_2S , N_2 , NH_3 , CO_2 , CO , SO_2 . Исходные векторы химического состава системы приведены в табл. 26. Эта сравнительно простая система, являющаяся примером взаимодействий в кислом растворе, вероятнее всего, содержит ничтожно малые концентрации аммиака, аммония, гидрата аммония, бикарбонат- и карбонат-ионов и окиси углерода. Существование жидкой серы также проблематично. Но эти компоненты включены в расчет с целью исследования их влияния на функционал системы — $G(x)$. Если это влияние окажется очень малым, то полученный результат позволяет не учитывать их при использовании в аналогичных случаях.

ТАБЛИЦА 26

ВЕКТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ ПИРИТА В 0,01—0,338 М СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Вектор химического состава	Стехиометрические единицы								
	Объем системы, см ³	Fe	Cl	S	C	N	H	O	Заряд
b_1	1600	1	0,01	2	0,0008	0,0464	111,03	55,524	0
b_2	1600	1	0,033	2	0,0008	0,0464	111,053	55,524	0
b_3	1600	1	0,112	2	0,0008	0,0464	111,132	55,524	0
b_4	1600	1	0,224	2	0,0008	0,0464	111,244	55,524	0
b_5	1600	1	0,338	2	0,0008	0,0464	111,538	55,524	0

Примечание.

Здесь и далее вектор b представляет собой валовой состав системы по всем ее химическим элементам (независимым компонентам), выраженный в молях на 1 кг раствора. Расчет ведется в n -мерном пространстве, где эти компоненты являются координатами.

Растворимость пирита находилась путем последовательного подбора функций $Y_j (Y_j \equiv g_j)$ неизвестных железосодержащих комплексов, при которых происходит совмещение экспериментальных и расчетных данных.

Для ионов и молекулярных соединений солянокислого водного раствора при 200—300°C и давлении насыщенных паров H_2O использованы величины g_T , опубликованные в работе И. К. Карпова и др. [77]. Изобарно-изотермические потенциалы пирита и индивидуальных газов (для $p=1$ бар) рассчитаны по уравнениям теплоемкости, а функции g_T сульфидной, сульфитной и сульфатной групп компонентов — по экспериментальным данным С. Вукотика [263] и согласованы с опытными результатами Ф. Селлека и др. [258] и Т. Н. Козинцевой [82]. Величины функций свободной энергии растворенных азота, аммиака, аммония и гидрата аммония вычислены по данным Дж. Хааса и Дж. Фичера [242]. g_T растворенных водорода и кислорода вычислены по их константам Генри, заимствованным из «Справочника термодинамических величин» [133].

Они согласованы с расчетными данными Г. Хелгесона [245]. До 400°C проведена экстраполяция функций g_T при допущении постоянства приращения теплоемкости. Наиболее труден расчет изобарно-изотермических потенциалов соединений, простых и комплексных ионов железа. При определении функций g_T хлоридов двухвалентного железа использован принцип приближенной зависимости изобарно-изотермических потенциалов комплексов от количества лигандов [80]. Для линейной интерполяции в качестве крайних точек на изотермах 200—400°C выбраны $g_T Fe^{+2}$ и $g_T FeCl_4^{2-}$ (рис. 27). Приближенные значения изобарно-изотермического потенциала последнего находились из допущения, что в наиболее кон-

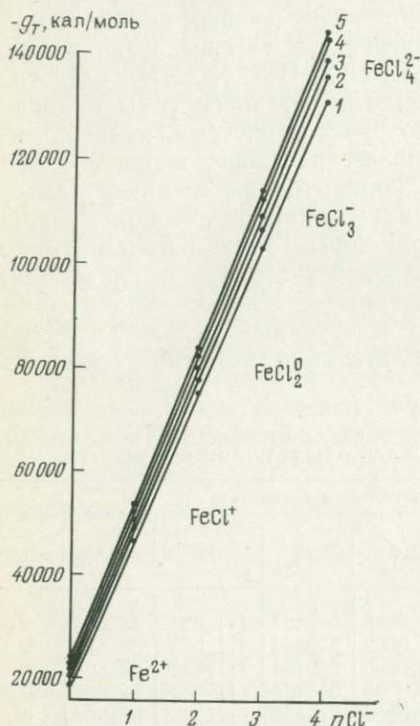


Рис. 27. Приближенная зависимость функций g_T хлоридных комплексов двухвалентного железа от числа внутрисферных групп Cl^- . Линии 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют изотермам 200, 250, 300, 350, 400°C

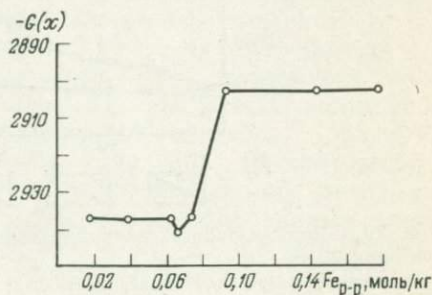
центрированных солянокислых растворах он преобладает. В ходе расчета растворимости пирита найденные величины постепенно корректировались методом «проб и ошибок». Приближенные значения g_T для группы гидросульфидных ионов Fe^{2+} вычислены из констант их нестойкости, опубликованных И. Л. Ходаковским [209]. Они скорректированы и согласованы между собой и другими компонентами при расчете равновесной растворимости пирита. Функции g_T хлоридов Fe^{3+} и гидратов окисей Fe^{2+} взяты из таблицы и экстраполированы от 300 к 400°C при допущении постоянства приращения теплоемкости ($\Delta\bar{C}_p$). Значение изобарно-изотермического потенциала кислого сульфата Fe^{2+} , подобранное методом «проб и ошибок», не противоречит экспериментальным и расчетным результатам.

Поскольку растворимость до 300°C изучена в трехфазной, а выше 300°C в двухфазной системе [114], в интервале от 200 до 300°C введено ограничение на объем системы, который принят в качестве независимого переменного. Мольные объемы газов в связи с этим включены в качестве независимых переменных в матрицу стехиометрических коэффициентов, а объем газовой фазы суммирован с объемом раствора в векторе химического состава системы соответственно коэффициентам заполнения, принятым в эксперименте. Молекулярные объемы индивидуальных газов рассчитаны из соотношения

$$V = \frac{RT}{P_{\text{чистого газа}}} \quad (89)$$

Коэффициенты активности зависимых компонентов рассчитываются по процедуре «Дебай» (подпрограмма программного комплекса «Селектор БЭСМ-6»), представляющей собой программированную реализацию уравнения Дебая—Гюккеля, модифицированного Г. Хелгесоном [245]. Процедурой предусматриваются различные варианты расчета и присвоения коэффициентов активности в зависимости от ионной силы. При вычислениях для трехфазной системы газ—раствор—пирит парциальные давления индивидуальных газов рассчитаны по процедуре «Фугаз», определяющей коэффициенты летучести

Рис. 28. Значения равновесной растворимости пирита, соответствующие минимуму свободной энергии системы пирит—соляная кислота



из приведенных давлений, температур и сжимаемости на основании данных Р. Рида и Т. Шервуда [169]. Мультисистема находится в равновесии, когда ее функция свободной энергии $G(x)$ имеет минимальное значение. Поэтому получаемая величина растворимости пирита, вычисленная в пределах точности эксперимента, всегда соответствует минимальному значению функции $G(x)$ системы (рис. 28).

Результаты расчетов

Критерием корректности являлось максимальное сближение расчетных и опытных кривых в пределах точности эксперимента, соответствующее минимальному значению свободной энергии системы. На рис. 29 показано удовлетворительное совмещение экспериментальных и расчетных кривых растворимости пирита.

Путем минимизации $Y_j (Y_j \equiv g_j)$ были уточнены приближен-

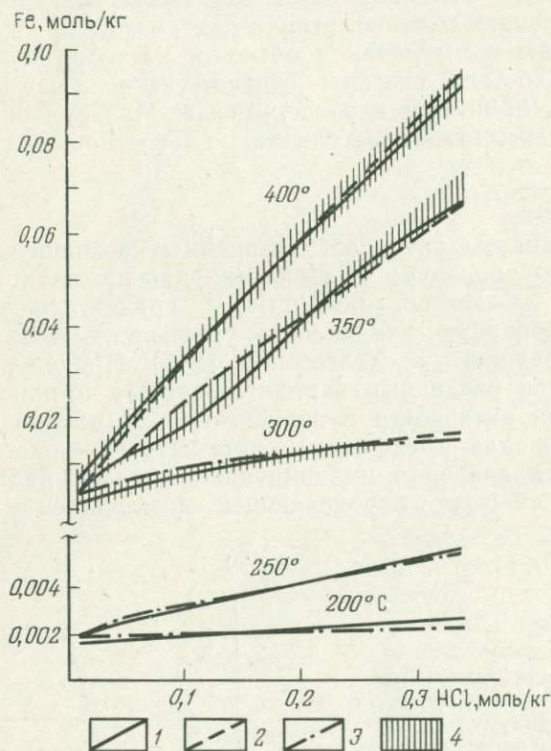


Рис. 29. Сопоставление экспериментальных и расчетных изотерм растворимости пирита.

1 — изотермы, полученные экспериментально; 2—3 — рассчитанные изотермы: 2 — при 300—400°C, для двухфазной системы; 3 — при 200—300°C, для трехфазной системы; 4 — разброс экспериментальных результатов, согласно А. М. Масаловичу [114]

ТАБЛИЦА 27

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ФУНКЦИИ g_T)НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИИ, ИОНОВ И КОМПЛЕКСОВ
ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА, СЕРЫ, ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА
В РАСТВОРЕ ккал/моль

Ион, комплекс, соединение	200°	250°	300°	350°	400°C
Fe^{2+}	-16,0±0,5	-19,1±0,2	-20,513± ±0,7	-23,0±0,5	24,280±1,0
$FeCl^+$	-22,0±2,0	-28,0±2,0	-42,0±3,0	-49,5±0,5	-52,0±2,5
$FeCl_2^0$	-42,0±3,0	-56,0±3,0	-78,0±6,0	-89,75±0,7	-95,0±1,0
$FeCl_3^-$	-58,0±4,0	-80,0±4,0	-103,0±5,0	-116,0±2,0	-119,0±0,5
$FeCl_4^{2-}$	-71,0±4,0	-93,0±4,0	-110,0±6,0	-120,0±5,0	-126,0±1,5
$Fe(HS)^+$	-31,0±3,0	-38,0±3,0	-40,5±1,5	-35,0±2,5	-40,0±2,5
$Fe(HS)_2^0$	-29,0±3,0	-33,0±3,0	-36,0±1,0	-46,0±6,0	-50,0±2,5
$Fe(HS)_3^-$	-27,5±3,0	-29,0±3,0	-30,0±1,5	-58,6±4,0	-60,0±4,0
$Fe(OH)^+$	-66,0±2,0	-65,7±2,0	-65,7±2,0	-70,0±2,0	-64,0±7,0
$Fe(OH)_2^0$	-110,0±2,0	-120,0± ±10,0	-120,0± ±10,0	-110,0± ±20,0	-96,0±10,0
$FeHSO^+$	-210,0±1,0	-190,0± ±10,0	-200,0±5,0	He опр.	He опр.
H_2S^0	-13,391	-15,842	-18,110	-20,800	-21,370
HS^-	-1,075	0,920	0,939	0,900	0,854
S^{2-}	25,488	27,631	30,528	30,360	35,400
O_{2p-p}	-0,093	-1,328	-2,804	He опр.	He опр.
H_{2p-p}	3,035	2,722	2,182	»	»

ные значения изобарно-изотермических потенциалов ионов, комплексов Fe^{2+} и некоторых компонентов раствора (табл. 27). Необходимо отметить, что наиболее точные величины g_T полученных для ионов, образующихся в наибольших концентрациях при растворении пирита, когда давление, температура и молярность HCl фиксированы. Минимизация функций Y_j и $G(x)$ позволяет находить такие компоненты, даже если значения их изобарно-изотермических потенциалов грубо приближены. При незначительных количествах остальных комплексов и соединений невозможно произвести расчет их функций g_T с большей точностью. Растворение сульфидов происходит инконгруэнтно. Распределение железа и серы между ионными, комплексными и молекулярными формами переноса зависит главным образом от температуры (рис. 30). Рассчитанный состав хлоридов железа не противоречит найденному методом растворимости количеству ионов хлора, сгруппированных около Fe^{2+} и изменяющемуся от 2 при 400°C до 0,8 при 200°C [114]. По мере снижения температуры раствора от 400—350°C преобладающие $FeCl_3^-$ и $FeCl_2$ сменяются ионом Fe^{2+} ,

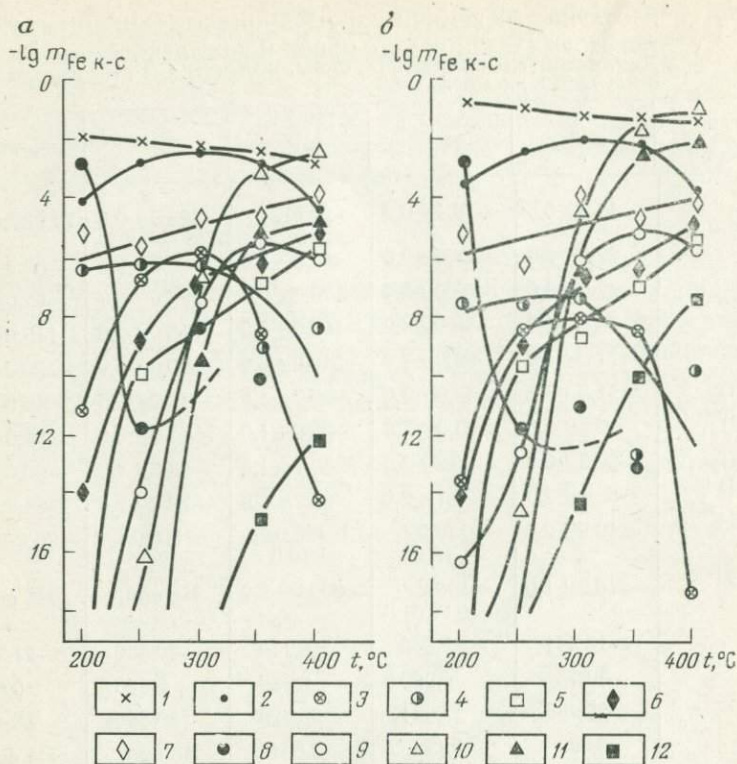


Рис. 30. Рассчитанные концентрации комплексов двухвалентного железа ($\lg m$) при растворении пирита в 0,01 М (а) и 0,338 М (б) соляной кислоте. 1 — pH; 2 — Fe^{2+} ; 3 — $\text{Fe}(\text{OH})_2$; 4 — $\text{Fe}(\text{OH})^+$; 5 — $\text{Fe}(\text{HS})_3^-$; 6 — $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$; 7 — $\text{Fe}(\text{HS})^+$; 8 — FeHSO_4^+ ; 9 — FeCl^+ ; 10 — FeCl_2^0 ; 11 — FeCl_3^- ; 12 — FeCl_4^{2-}

равновесным с хлоридными и гидросульфидными комплексами при 300—250°C. При 200°C пирит переходит в раствор преимущественно в виде иона Fe^{2+} и кислого сульфата FeHSO_4^+ .

В распределении трехвалентного железа между хлоридными комплексами отмечается и устойчивая тенденция преимущественного образования простых ионов FeCl_2^+ (рис. 31), так как их функция g_T характеризуется возрастанием по модулю с ростом температуры. Концентрации FeCl_2^+ , FeCl_3^- и FeCl_4^{2-} увеличиваются до 300°C, снижаясь в сторону более высоких температур, поскольку величины g_T FeCl_3^- и FeCl_4^{2-} при 250 и 275°C соответственно уменьшаются по модулю. Увеличение концентрации HCl в значительно большей мере повышает устойчивость хлоридов Fe^{3+} , чем акватированного иона Fe^{3+} .

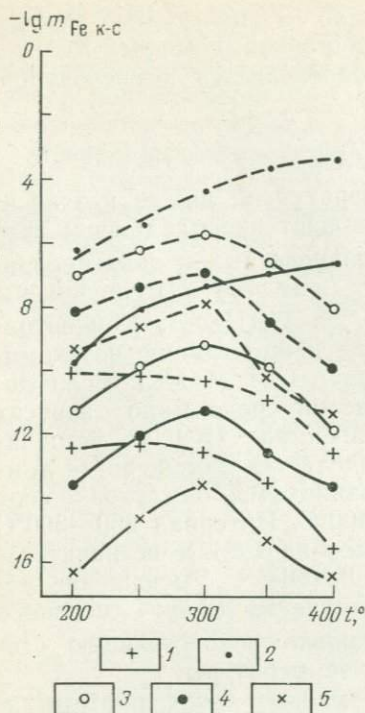


Рис. 31. Рассчитанные концентрации хлоридных комплексов трехвалентного железа ($\lg m$) при растворении пирита в 0,01 М (сплошные линии) и 0,338 М (штриховые линии) соляной кислоте.

1 — Fe^{3+} ; 2 — FeCl^{2+} ; 3 — FeCl_2^+ ; 4 — FeCl_3^0 ; 5 — FeCl_4^-

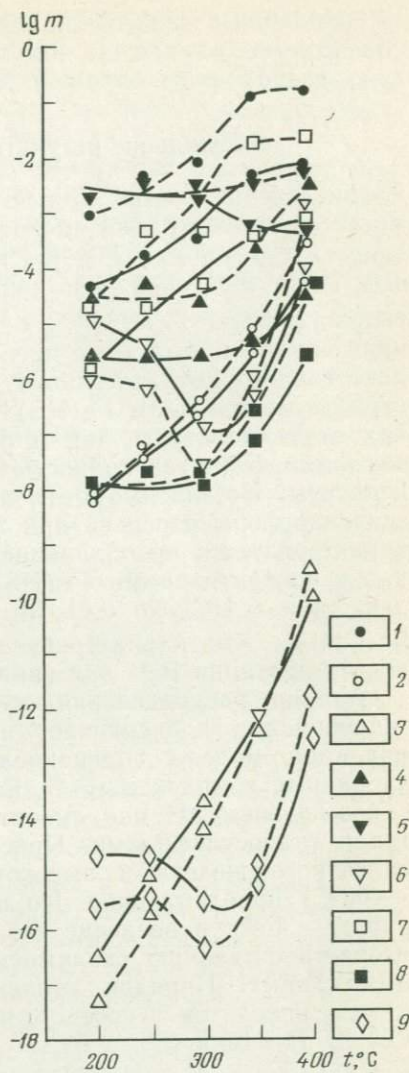


Рис. 32. Рассчитанные концентрации серасодержащих кислот и их диссоциатов ($\lg m$) при растворении пирита в 0,01 М (сплошные линии) и 0,338 М (штриховые линии) соляной кислоте.

1 — H_2S ; 2 — HS^- ; 3 — S^{2-} ; 4 — H_2SO_4 ; 5 — HSO_4^- ; 6 — SO_4^{2-} ; 7 — H_2SO_3 ; 8 — HSO_3^- ; 9 — SO_3^{2-}

Молярности серасодержащих соединений, образующихся при растворении дисульфида железа в соляной кислоте, показаны на рис. 32. Возрастание кислотности от 0,01 до 0,338 М HCl (более чем на порядок) повышает концентрацию недис-

соцированных серасодержащих кислот и значительно меньше сказывается на выходе их диссоциированных форм. Количество последних в большей мере определяется температурой.

Обсуждение результатов

Распределение комплексов по температурной шкале в зависимости от концентрации кислоты отражает преобладающее значение хлоридов FeCl_2 и FeCl_3 , равновесных с аквагидратированным ионом Fe^{2+} при 350—400°C (см. рис. 30). Им подчинены гидросульфиды $\text{Fe}(\text{HS})^+$, $\text{Fe}(\text{HS})_2$ и $\text{Fe}(\text{HS})_3^-$. Концентрация первого из них даже превосходит концентрацию незакомплексованного двухвалентного железа в 0,01 М HCl . Если логарифм молярности $\text{Fe}(\text{HS})^+$ в кислой среде мало зависит как от температуры, так и от количества HCl , то устойчивость хлорферритов полностью определяется изменениями температуры. Независимо от концентрации HCl они утрачивают значение форм переноса при 200—300°C. Интервал 250—300°C характеризуется преобладанием акваиона Fe^{2+} и незначительными концентрациями $\text{Fe}(\text{HS})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})^+$. Уменьшение содержания HCl до 0,01 М вовлекает в сферу переноса $\text{Fe}(\text{OH})_2$, что характеризует несколько возрастающую степень гидратации Fe^{2+} при снижении температуры.

Анализ распределения железа между хлорферритами и гидроокисями подчеркивает их несовместимость. В рассматриваемой модели солянокислого раствора более устойчивы хлоридные комплексы Fe^{2+} . Есть основания предполагать, что с повышением рН они сменяются как гидрооксокомплексами, так и гидросульфидами. Присутствие кислого сульфата двухвалентного железа в высокотемпературном растворе (300—400°C) проблематично. Но при 200°C он несомненно конкурирует с Fe^{2+} , и введение его в систему расчета обеспечивает удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных кривых. Порядок концентраций хлоридных комплексов железа находится в соответствии с расчетами Г. Р. Колонина и А. Б. Птицина [85, с. 69].

Поскольку рассматривается реальная система, состав ее невозможно представить в виде полей полного преобладания комплексов того или иного состава. В равновесии с преобладающим компонентом всегда находятся количественно уступающие ему соединения. Так, с хлоридами FeCl_n^{2-n} равновесны акваион Fe^{2+} и гидросульфиды $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$.

Концентрации хлоридных соединений трехвалентного железа, за исключением иона FeCl^{2+} , даже в 0,338 М HCl не превышают $1 \cdot 10^{-5,627}$ моль/кг (см. рис. 31). При увеличении температуры до 400°C наиболее устойчив FeCl^{2+} . Количество остальных комплексов Fe^{3+} в растворах выше 300°C уменьша-

ются, очевидно, вследствие сдвига равновесий в более восстановительную область, как это следует из расчета величин E_h . Это предположение подтверждается отрицательным наклоном кривой концентраций Fe^{3+} при более высоких температурах и уменьшением по модулю его функции g_T .

Преобладающими формами переноса серы в растворе при воспроизведении на ЭВМ эксперимента А. М. Масаловича [114] являются сероводород, бисульфат-ион, сернистая и серная кислоты (см. рис. 32). Концентрация их диссоциатов увеличивается с ростом температуры, и растворы при $400^\circ C$ содержат ионы SO_4^{2-} , HSO_3^- , HS^- в количестве более $1 \cdot 10^{-5}$ моль/кг. Моляльности сульфид- и сульфит-ионов не превышают $1 \cdot 10^{-9.5}$ и $1 \cdot 10^{-11.75}$ моль/кг соответственно. Аномальный ход кривых концентраций SO_4^{2-} и SO_3^{2-} объясняется конкуренцией их с недиссоциированными сернистой и сероводородной кислотами по отношению к сере. Так, экстремальным участкам на кривых сульфат- и сульфит-ионов соответствует увеличение угла наклона кривых H_2SO_3 и H_2S . Увеличение концентрации HCl (снижение pH) повышает количества всех серасодержащих соединений и ионов, в том числе моляльности SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и S^{2-} увеличиваются при $325-350^\circ C$. Снижение окислительно-восстановительного потенциала системы в высокотемпературных условиях является причиной значительного возрастания концентрации восстановленных форм серы: H_2S , HS^- , S^{2-} , H_2SO_3 , HSO_3^- и SO_3^{2-} . Рассчитанные равновесия серасодержащих соединений в совокупности с параметрами E_h-pH хорошо соответствуют построениям Р. П. Рафальского [166], сделанным на основании работы Г. Хелгесона [245]. Они также удовлетворительно сопоставимы по отношениям H_2S/HSO_4^- с данными Г. Р. Колонина и А. Б. Птицына [85]. Расхождение по p_{O_2} составляет один порядок и объясняется как разным подходом к оценке коэффициентов активности, так и взаимным влиянием зависимых компонентов, которое трудно учесть при построении диаграмм $p_{O_2}-pH$.

Для экспериментов, проведенных А. М. Масловичем под давлением насыщенных паров воды в интервале $200-300^\circ C$, рассчитаны парциальные давления кислотных газов, водорода и кислорода (рис. 33). С возрастанием растворимости пирита при увеличении концентрации кислоты увеличивается давление сероводорода и сернистого газа. Давление водорода изменяется незначительно, а давление кислорода несколько понижается, поскольку уменьшаются активность воды в растворе и ее летучесть во флюидной фазе. Хотя химический потенциал кислорода увеличивается с ростом температуры, свободный O_2 в системе отсутствует, так как он расходуется на образование гидроокисей, сульфатов и сульфитов. Давление кислорода не более $1 \cdot 10^{-26}$ бар.

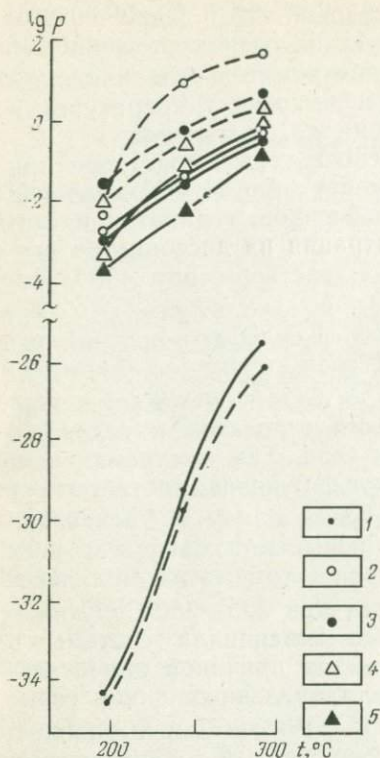


Рис. 33. Рассчитанные парциальные давления газов при растворении пирита в 0,01 М (сплошные линии) и 0,338 М (штриховые линии) соляной кислоте
 1 — O₂; 2 — HCl; 3 — H₂S; 4 — SO₂; 5 — H₂

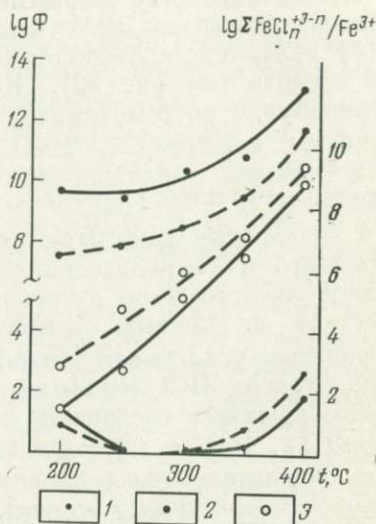


Рис. 34. Закомплексованность железа при растворении пирита в 0,01 М (сплошные линии) и 0,338 М (штриховые линии) соляной кислоте
 1 — двухвалентное железо; 2 — трехвалентное железо; 3 — трехвалентное железо, закомплексованность рассчитана по формуле

$$\lg \Phi = \lg \frac{\sum \text{FeCl}_n^{3-n}}{\text{Fe}^{3+}}$$
 (91) как $\lg \frac{\sum \text{FeCl}_n^{3-n}}{\text{Fe}^{3+}}$

Образование водорода и увеличение его парциального давления с ростом температуры обусловлено протеканием окислительных реакций, связанных с переменной валентности серы. При 350°C в двухфазной системе значительно увеличиваются концентрации серной, сернистой и сероводородной кислот вследствие растворения сернистого газа. По мнению Л. Н. Овчинникова [139], процесс идет по схеме



$$\Delta G_{298}^\circ = -32,59 \text{ ккал/моль}, \quad K_{298}^\circ = 23,8.$$

По-видимому, в сжатом высокотемпературном растворе (выше 400°C) при отсутствии свободной газовой фазы равновесия с участием сернистых соединений смещаются в сторону образования сульфатной группы компонентов. Об этом свиде-

тельствуют факты ранней гидротермальной ангидритизации, приведенные Л. Н. Овчинниковым [139], и присутствие ангидрита в высокотемпературных гидротермалитах [167]. С другой стороны, высокая концентрация HCl не препятствует образованию недиссоциированных молекул кислот, устойчивость которых повышается с ростом температуры.

Как установлено А. М. Масаловичем и показано в проведенном расчете, в гидротермальном переносе пирита значительную роль играют комплексные соединения железа. Их значение оценено с помощью функции закомплексованности (Φ) [85], равной

$$\Phi = \frac{C_M}{M^{m+}}, \quad (91)$$

где C_M — концентрация металла в растворе, (M^{m+}) — концентрация его свободных ионов.

Трехвалентное железо в растворе полностью закомплексовано (рис. 34), поскольку концентрация его свободных ионов не превышает $1 \cdot 10^{-10,125}$ моль/кг при 400°C и становится еще меньше при охлаждении, что не противоречит опубликованным данным [85]. Повышение концентрации соляной кислоты незначительно стабилизирует ион Fe^{3+} и способствует образованию комплексов Fe^{2+} . Снижение закомплексованности Fe^{3+} , вычисленное по формуле (91), обусловлено более крутым наклоном кривой количества Fe^{3+} , чем кривой ΣFe в растворе в координатах «концентрация HCl — концентрация железистого комплекса или иона», что обуславливает кажущееся уменьшение функции Φ с увеличением концентрации кислоты. Закомп-

лексованность Fe^{3+} , представленная как $\frac{\Sigma\text{FeCl}_n^{+3-n}}{\text{Fe}^{3+}}$, отражает увеличение доли комплексов в растворе с ростом концентрации лиганда Cl^- .

В интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$ содержания иона Fe^{2+} и его комплексов почти равны, имеется лишь незначительный перевес в сторону последних. При 200°C закомплексованность двухвалентного железа увеличивается вследствие образования иона FeHSO_4^+ . Поскольку температуры выше 300°C характеризуются преобладанием хлоридов FeCl_2 и FeCl_3^- , а количество ионов Fe^{2+} уменьшается до $1 \cdot 10^{-4,437}$ моль/кг при 400°C в $0,01$ моль/кг HCl, растворы, нагретые выше 400°C , переносят металл главным образом в форме комплексных соединений. Охлаждение системы до 300°C и менее понижает концентрацию комплексов, но она все же превосходит на $1\text{--}1,5$ порядка молярность незакомплексованного двухвалентного железа или равна ей.

Численное моделирование эксперимента, примером которого служит приведенный расчет, может быть надежным методом

приближенного решения ряда физико-химических вопросов, ответ на которые трудно получить из-за технических сложностей. Программный комплекс «Селектор БЭСМ-6», используемый для расчета растворимости, позволяет в пределах точности эксперимента определить такие важные параметры растворов, как окислительно-восстановительный потенциал, рН и состав присутствующих железо- и серосодержащих компонентов. Найденные приближенные значения функций g_T железосодержащих комплексов по мере накопления экспериментальных данных могут быть уточнены. Полученные данные не противоречат имеющимся опубликованным результатам и могут применяться для объяснения эмпирически установленных геохимических закономерностей. Кроме того, результатом расчета является вывод об упрощении состава системы при построении более сложных моделей. Из 16 ионов и комплексов железа реально участвуют в переносе пирита только восемь: Fe^{2+} , $FeCl^+$, $FeCl^{\circ}$, $FeCl_3^-$, $FeCl_2^+$, $Fe(HS)^+$, $Fe(OH)^+$ и $FeHSO_4^+$. Из группы сернистых соединений целесообразно учитывать сероводородную, серную, сернистую кислоты, их кислые ионы и сульфат-ион. В кислых растворах можно пренебречь влиянием таких компонентов, как HCO_3^- , CO_3^{2-} , NH_{3p-p} , N_{2p-p} , NH_4OH , NH_4^+ , а в газовой фазе не существенны $NH_{3газ}$, $CO_{газ}$. Число реально значимых компонентов для достаточно корректного расчета системы не превысит 31.

Полученная термодинамическая информация позволяет оценить относительное влияние температуры и концентрации кислоты при гидротермальном переносе пирита. Изменение содержания HCl в наибольшей мере сказывается на растворимости FeS_2 при 350—400°C, когда образуются хлоркомплексы двухвалентного железа, устойчивые в близкритических и надкритических растворах (см. рис. 30). Причем характерна обратная зависимость от рН, связанная с повышением ионного произведения воды и уменьшением констант диссоциации кислотных компонентов, иллюстрирующая значение $-\lg a_{H^+}$ не как независимого параметра системы, а как величины, определяемой ее общим химическим составом и Р—Т-условиями.

Падение температуры ниже 300°C, особенно при уменьшении концентрации HCl менее 0,01 М, ставит фактор охлаждения на первое место, и растворимость пирита подчиняется величинам температурных градиентов. Увеличение содержания соляной кислоты в интервале 200—400°C значительно повышает количества сероводородной, сернистой и серной кислот. Содержание SO_4^{2-} и SO_3^{2-} наиболее чувствительны к изменениям баланса HCl в интервале 200—300°C, а ионы HSO_4^- и HSO_3^- реагируют на ее вариации лишь при 300—400°C. Концентрации же сульфид- и бисульфид-ионов зависят прежде всего от температуры системы.

Моделирование растворимости золота при 400°C

В экспериментальной работе Р. Хенли [246] длительность опытов зависела от быстроты установления равновесия в буферных реакциях, регулирующих парциальное давление кислорода и режим кислотности-щелочности. Равновесные соотношения между золотом и раствором обычно устанавливались в течение нескольких часов. Опыты С. Огрызло [253], выполненные при отсутствии буферов, продолжительностью от 43 до 59 ч, проводились в 0,05—1,0 н. солянокислом растворе. Поскольку в экспериментах С. Огрызло и Р. Хенли растворы были близки по составу и кислотности, можно достаточно уверенно считать, что величины растворимости золота, полученные С. Огрызло, соответствуют установившемуся равновесию. Сравнивая результаты, установленные этим автором при 300°C, и максимальные концентрации золота, найденные Р. Хенли при 500°C, следует ожидать, что при 400°C растворимость золота составит 1,5—2,5 г/кг H_2O .

Использование этой величины в качестве опорной позволяет провести приблизительный, моделирующий расчет с целью изучения возможного компонентного состава раствора в системе раствор соляной кислоты — золото при 400°C. Была проверена гипотеза, допускающая возможность образования 18 ионов и соединений золота: акваионов Au^+ , Au^{2+} , хлорауратов $[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, аквакислоты $[\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}]$, хлоргидрооксокомплексов $[\text{AuClOH}]^-$, $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$, гидрооксоионов $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Au}(\text{OH})]^{2+}$, ауридов $[\text{H}_2\text{AuO}_3]^-$, $[\text{HAuO}_3]^{2-}$, $[\text{AuO}_3]^{3-}$, гидроокисей одновалентного золота AuOH , $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$ и нерастворимой кристаллической гидроокиси золота $[\text{Au}(\text{OH})_3]^0$.

Как следует из уравнения (85), концентрация компонента раствора зависит от минимума изобарно-изотермического потенциала — функционала системы $G(x)$ и определяется изобарно-изотермическим потенциалом этого компонента [77].

Поскольку данные о величинах g_T при 400°C для всех перечисленных ионов, комплексов и соединений отсутствуют, были использованы приближенные значения, найденные при помощи экстраполяции к 400°C функций акваионов и хлорауратов, рассчитанных до 300°C в работе И. К. Карпова и др. [77]. Изобарно-изотермические потенциалы гидрооксокомплексов $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Au}(\text{OH})_2]^-$, гидроокисей одно- и двухвалентного золота и ауридов рассчитаны по машинному варианту уравнения (57), предложенного Г. Хелгесона [208]. Функции g_T хлоргидрооксокомплексов золота, подобно таковым платины, найдены графической интерполяцией аддитивной зависимости свободной энергии образования от числа групп гидроксила во внутренней сфере комплекса (рис. 35). Полученные таким обра-

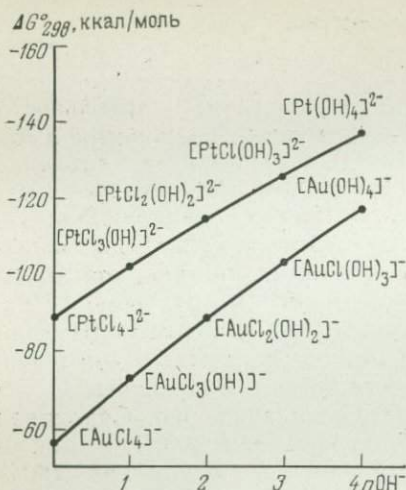


Рис. 35. Свободная энергия образования гидрооксохлоридных комплексов платины и золота в зависимости от внутрисферных групп OH^- . По «Справочнику термодинамических величин» [133]

Увеличение растворимости золота с возрастанием концентрации HCl (см. рис. 36, а, б) связано с наилучшими условиями образования хлорауратов. В процессе минимизации расхождения между расчетными и допускаемыми опорными концентрациями металла в растворе было необходимо увеличивать изобарно-изотермические потенциалы хлорауратов (уменьшать их значения по модулю). Так, функция $g_T[\text{AuCl}_2]^-$ составляет -42786 кал/моль при 300°C [77], а при 400°C ее значение не превышает -30000 кал/моль. Изобарно-изотермический потенциал комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ увеличился от -63566 кал/моль при 300°C до -50000 кал/моль при 400°C . Использование величин, полученных экстраполяцией от 300 к 400°C , давало резко завышенные результаты. Уменьшение модуля свободной энергии хлорауратов, очевидно, связано с нарастанием их термической неустойчивости в надкритическом флюиде, что уже отмечалось.

* В принципе с помощью программы «Селектор» решаются сложные физико-химические задачи с большим числом компонентов. И все же расчет растворимости при наличии буферов в ряде случаев затруднен как вследствие их значительной растворимости, так и в результате усложнения компонентного состава систем. Главным препятствием является недостаток термодинамических констант для растворимых соединений. Поэтому в целях некоторого упрощения систем и их соответствия условиям экспериментов [253] растворимость золота рассчитана в присутствии воздуха. Далее приведен аналогичный расчет для сероводородной среды с летучестью H_2 , регулируемой малорастворимым пирит-пирротинным буфером.

зом величины скорректированы в процессе минимизации функции $\psi(x, y)$. Расчет произведен для $0,0001-2,0$ Мл HCl в присутствии воздуха, состав которого принят по данным Р. Хорна [212]*. Вычисленные значения растворимости золота в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 36, а, табл. 28) соответствуют опорным величинам, составляя $2,54$ г в 1 Мл HCl и $3,04$ г/кг, H_2O в 2 Мл растворе HCl . В экспериментах С. Огрызло использована $0,5$ н. кислоты. Этой концентрации соответствует рассчитанная растворимость $1,98$ г/кг H_2O ($0,01008$ моль/кг).

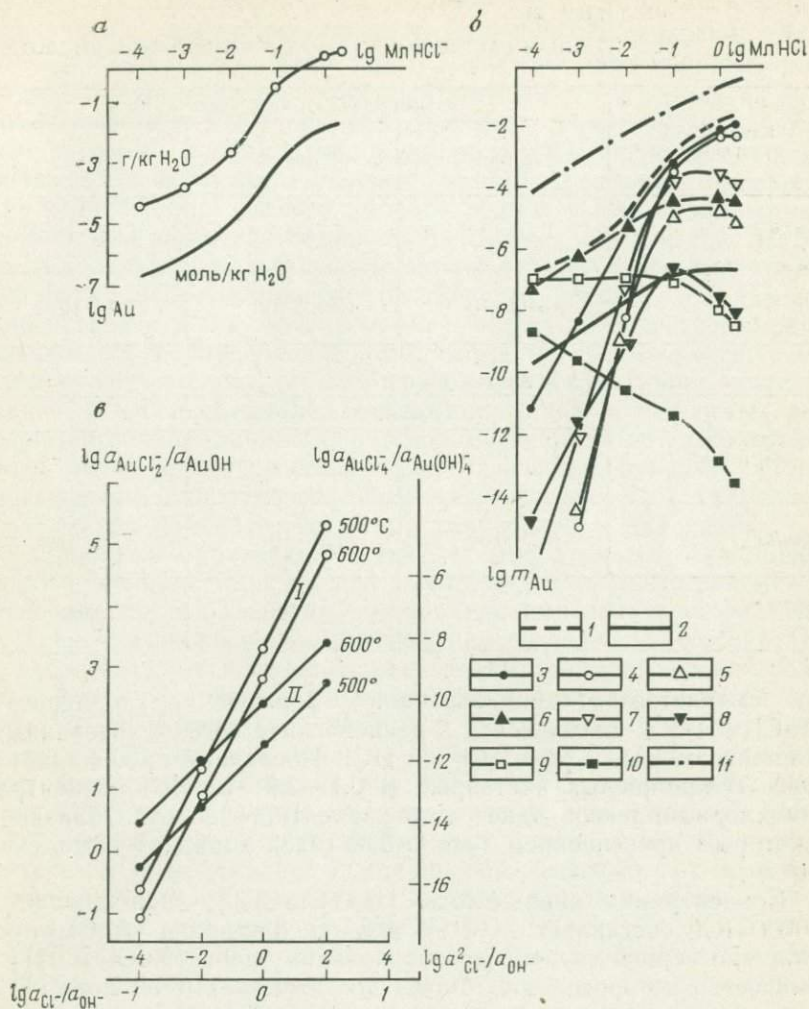


Рис. 36. Результаты физико-химического моделирования растворения золота при 400°C и давлении 1 кбар.

a — рассчитанная растворимость золота в соляной кислоте различной концентрации, *б* — рассчитанные концентрации комплексов золота в системе Au—HCl, *в* — высокотемпературный гидролиз хлоридных комплексов одновалентного (кривые I) и трехвалентного (кривые II) золота.

Для *б* 1 — рассчитанная кривая растворимости золота; 2 — Au⁺; 3 — [AuCl₂]⁻; 4 — [AuCl₄]⁻; 5 — [H₂O(AuCl₃)]; 6 — [AuCl(OH)]⁻; 7 — [AuCl₃(OH)]⁻; 8 — [AuCl₂(OH)₂]⁻; 9 — AuOH[°]; 10 — [Au(OH)₂]⁻; 11 — pH

Конфигурация концентрационной кривой обусловлена сменной комплексов и ионов золота в зависимости от содержания соляной кислоты. В 0,0001 M HCl преобладает нейтральная гидроксид Au(OH)[°]. С увеличением концентрации кислоты

ТАБЛИЦА 28

РАСЧИТАННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ 400°C

Единица измерения	Концентрация соляной кислоты, Мл		
	0,0001	0,001	0,01
моль/кг H ₂ O	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$7,73 \cdot 10^{-7}$	$1,087 \cdot 10^{-5}$
г/кг H ₂ O	$3,3405 \cdot 10^{-5}$	$1,5023 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$

«ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 28»

Единица измерения	Концентрация соляной кислоты, Мл		
	0,1	1,0	2,0
моль/кг H ₂ O	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-2}$
г/кг H ₂ O	$2,5 \cdot 10^{-1}$	2,54	3,04

она сменяется гидролизованной формой дихлораурата $[\text{AuCl}(\text{OH})]^-$, находящейся в равновесии с негидролизованным комплексом $[\text{AuCl}_2]^-$ в 0,01 Мл HCl. Последний преобладает в более солянокислых растворах. В 0,1—2,0 Мл HCl концентрации хлоркомплексов одно- и трехвалентного золота близки с некоторым превышением (около 0,09—0,38 порядка) комплекса Au^+ .

Концентрация аквакислоты $[\text{H}_2\text{O}(\text{AuCl}_3)]$, наибольшая в 1 Мл HCl, составляет $1 \cdot 10^{-4,65}$ моль/кг. Гидролиз $[\text{AuCl}_4]$ протекает по первой ступени до образования иона $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, количество которого в 1 М HCl достигает $1 \cdot 10^{-3,59}$ моль/кг, а затем уменьшается до $1 \cdot 10^{-3,91}$ моль/кг в 2 М HCl. Более глубокое гидролитическое разложение тетрахлораурата значения не имеет. Поэтому максимальное содержание иона $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ не превышает $1 \cdot 10^{-6,75}$ моль/кг.

Гидролиз дихлораурата усиливается в разбавленных солянокислых растворах. В 0,001 Мл HCl комплекс $[\text{AuCl}(\text{OH})]^-$ преобладает, а в 0,0001 Мл HCl разложение протекает полностью до образования моногидрооксоформы $\text{Au}(\text{OH})^0$. Остальные комплексы, введенные в модель, переопределяют систему. Их концентрации составляют не более $1 \cdot 10^{-12}$ — $1 \cdot 10^{-13}$ моль/кг. Ауранты $[\text{HAuO}_3]^{2-}$ и $[\text{AuO}_3]^{3-}$ отсутствуют. Эти формы вполне могут быть исключены из расчетов растворимости золота в кислых растворах. Крутизна кривой растворимости (см. рис. 36, б) за-

висит от состава комплексов и изменений их устойчивости при увеличении содержания кислоты. Относительно пологий отрезок кривой в 0,0001—0,001 Мл HCl соответствует образованию гидролизованных форм одновалентного золота. Увеличение наклона графика в 0,001—0,1 Мл растворе объясняется ростом концентрации хлорауратов, аквазолото (III) кислоты и гидролизованных форм трехвалентного золота. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты приводит к выполаживанию кривой вследствие снижения концентрации комплексов Au^{3+} и их гидролизованных форм. Несмотря на приближенный характер функций g_T компонентов раствора, с помощью минимизации разности между ожидаемыми и расчетными растворимостями найдено распределение комплексов, не противоречащее общим представлениям об их устойчивости и о величине концентрации золота в растворе. Публикация таких необходимых экспериментальных данных о растворимости позволит детализировать форму кривых и более точно рассчитать функции свободной энергии хлорауратов, промежуточных форм и гидрооксокомплексов для надкритических температур и давлений.

Проблема образования высокотемпературных соединений золота возникает при анализе некоторого несоответствия между относительно небольшими растворимостями золота ниже $450^{\circ}C$ и увеличивающейся термической неустойчивостью хлорауратов, с одной стороны, и резко возрастающими концентрациями золота в растворе при более высоких температурах, с другой (см. рис. 21). Сопоставление данных о растворимости и летучести золота [126] не дает положительного результата, так как хлоридовозгонка, наибольшая при 800 — $1000^{\circ}C$, чрезвычайно мала при $500^{\circ}C$ и совершенно не установлена при $600^{\circ}C$. Р. Хенли [246] считает, что в сверхкритических флюидах металл переносится в виде молекулярных соединений с высшей степенью окисления комплексобразователя, которые гидратированы и сольватированы по типу $[Au_2Cl_6(HCl)_2(H_2O)_n]$. По мнению Н. П. Барановой и др. [15], золото в растворах с температурой более $400^{\circ}C$ находится в форме гидролизованных хлоридных комплексов и гидрооксоформ. Соотношения между этими группами соединений, с одной стороны, определяются их высокотемпературными константами нестойкости, а с другой — составом раствора. Отсутствие проверенных фактов о составе комплексов золота в закритическом флюиде оправдывает попытку оценить подвижность металла путем исследования относительной прочности соединений, сравнивая их устойчивость при нормальных условиях и повышенных температурах, тем более что есть основание считать вероятной некоторую преемственность между составами высоко- и низкотемпературных форм. Далее проводится сравнение относительной устойчивости гидрооксокомплексов и хлорауратов, на основе которых, возможно, формируются нейтральные или заряженные частицы, ответст-

венные за растворимость золота в растворах выше их критической точки. Константы нестойкости хлорауратов и гидрооксосоединений можно рассчитать по формуле, предложенной Б. Н. Рыженко [174] для электролитической диссоциации при высоких температурах и давлениях:

$$pK_{T,p} = \frac{298}{T} \cdot pK_{298}^{\circ} + \frac{72600 |Z_i Z_j|}{aT} \left(\frac{1}{\epsilon_{T,p}} - 0,0128 \right), \quad (92)$$

где $pK_{T,p}$ — отрицательный логарифм константы диссоциации; $Z_i Z_j$ — заряды частиц в ассоциате; a — межатомное расстояние в ассоциате, Å; $\epsilon_{T,p}$ — диэлектрическая проницаемость воды при температуре T и давлении p .

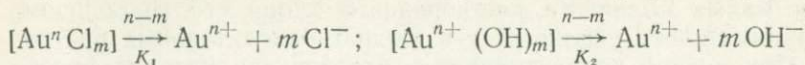
Хлоридные комплексы одновалентного золота, рассматриваемые как одно-одновалентные электролиты, характеризуются отношением $a/Z_i Z_j = 4-5$ Å. У аналогичных соединений трехвалентного золота эта величина составляет 1,5 Å [174].

В расчете констант диссоциации (констант нестойкости) при нормальных условиях ($T^{\circ}K = 298$; $p = 1$ кгс/см²) изобарно-изотермические потенциалы акваионов золота дихлораурата, гидрооксокомплексов Au³⁺, хлорид- и гидроксил-ионов заимствованы из работы И. К. Карпова и др. [77] и «Справочника термодинамических величин» [135]. Изобарно-изотермический потенциал Au(OH)^o найден графически (см. рис. 6). Константа нестойкости тетрахлораурата взята из справочника В. Латимера [99]. Величины pK_{298}° , необходимые для решения уравнения (92), приведены в табл. 29. В расчете использованы опубликованные [225] значения диэлектрической проницаемости воды. Хотя уравнение (92) имеет ограниченные возможности, но с его помощью можно приблизительно оценить устойчивость комплексов при параметрах, близких к воспроизведенным экспериментально ($t = 500-600^{\circ}C$, $p = 1-2$ кбар) [232, 246]. Уменьшение $pK_{T,p}$, отраженное в табл. 29, характеризует усиливающийся распад хлорауратов с ростом давления. В то же время терми-

ТАБЛИЦА 29
ЛОГАРИФМЫ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ (НЕСТОЙКОСТИ)
КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА, РАССЧИТАННЫЕ ПО УРАВНЕНИЮ (92)

Температура, °C	Давление, кгс/см ²	[AuCl ₂]-	[AuOH] ^o	[AuCl ₄]-	[Au(OH) ₄]-
25	1	-9,06	-0,663	-21,301	-51,1
500	1000	-5,72	-2,40	-14,96	-26,46
	2000	-4,63	-1,31	-11,66	-23,16
600	1000	-6,54	-3,67	-17,62	-27,79
	2000	-5,11	-2,24	-12,35	-22,52

ческая прочность комплексов как будто увеличивается. Соотношения между хлорауратами и гидрооксокомплексами могут быть выражены через их константы нестойкости (K_1 и K_2)



при условии, что активность комплексобразователя для всех образующихся разновидностей одинакова, поскольку она определяется интенсивными параметрами и составом системы. Активность же индивидуального комплекса зависит от активности соответствующих лигандов. Поэтому

$$K_1 = \frac{[\text{Au}^{n+}] \cdot [\text{Cl}^-]^m}{[\text{Au}^n \text{Cl}_m]^{n-m}}; \quad K_2 = \frac{[\text{Au}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^m}{[\text{Au}^n (\text{OH})_m]^{n-m}};$$

$$K_1 [\text{Au}^n \text{Cl}_m]^{n-m} / [\text{Cl}^-]^m = K_2 [\text{Au}^n (\text{OH})_m]^{n-m} / [\text{OH}^-]^m,$$

откуда

$$\frac{[\text{Au}^n \text{Cl}_m]^{n-m}}{[\text{Au}^n (\text{OH})_m]^{n-m}} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{[\text{Cl}^-]^m}{[\text{OH}^-]^m}. \quad (93)$$

Таким образом, отношения хлорауратов и конечных продуктов их гидролиза определяются константами диссоциации (нестойкости) комплексов и составом раствора. Но, поскольку точно оценить активность растворенных компонентов невозможно из-за отсутствия информации о коэффициентах активности, допускается ограничение отношений $a_{\text{Cl}^-}/a_{\text{OH}^-}$ дискретными значениями

0,0001; 0,01 и 100. Из результатов расчета следует, что при давлении 1 кбар гидроокись одновалентного золота в сверхкритическом флюиде преобладает, когда $a_{\text{Cl}^-}/a_{\text{OH}^-}$ меньше 0,0177 (см. рис. 36, в). При больших соотношениях лигандов устойчивы или промежуточная хлоргидрооксоформа или негидролизованная хлоридные комплексы (кривые I). Хлораурат трехвалентного золота полностью замещается гидрооксоформами или их гидратированными разновидностями (см. рис. 36, в, кривые II). Некоторое снижение соотношений по температуре на кривых I связано с разложением комплексов Au^+ . Хлоридный лиганд в гидрооксокомплексах Au^{3+} , очевидно, располагается во внешней сфере частицы или образует сольватную оболочку. Вследствие малой степени диссоциации высокотемпературных соединений в надкритических растворах логично обсуждать гидратацию и сольватацию комплексов, уровень которых оценить пока невозможно.

Исследование высокотемпературного переноса золота позволяет выявить особенность, характерную для многих металлов гидротермальных месторождений, хлоридные или сульфидные формы переноса которых в сверхкритическом интервале сменяются существенно гидроокисными соединениями [210].

Подвижность золота в хлоридных растворах подчиняется режиму окислителей и ограничивается при нормальных условиях кислородной поляризацией частиц металла, а в присутствии малых количеств растворенного хлора его гидролизом. Миграция золота усиливается в кислых окислительных растворах. При низких концентрациях растворенного металла преобладают хлоридные соединения одновалентного золота. С повышением температуры от 200 до 300°C увеличивается растворимость золота в зоне галоидно-серноокислотных вторичных кварцитов. В ореолах серицитизации постмагматических месторождений низкие парциальные давления кислорода ограничивают переход металла в раствор в форме хлорауратов.

Увеличение концентрации золота в кислых окислительных высокотемпературных растворах вызвано, с одной стороны, окислением хлористого водорода и образованием хлора, а с другой — (особенно в интервале более 450°C) появлением таких форм переноса, как гидратированные гидрооксохлориды с одновалентным комплексообразователем и гидрооксокомплексы Au^{3+} с хлоридной сольватной оболочкой. Установленная ступенчатая смена форм переноса золота с постепенным вытеснением гидроокиси и гидрооксихлорида Au^+ хлорауратами, обусловленная увеличением концентрации соляной кислоты, не исключает активности восстановителей, которые могут образовываться, если одновременно с золотом растворяются сульфиды, например пирит. Это обстоятельство может оказаться непреодолимым препятствием для подвижности металла в виде комплексов с хлоридным и гидроксильным лигандами. Обильное выделение золота из хлоридного раствора в твердую фазу происходит при снижении температуры с 600°C. В интервале 400—100°C восстановление металла зависит в основном от изменений окислительно-восстановительного режима. Осаждение золота происходит вследствие нейтрализации раствора, повышения активности восстановителей: сероводорода, водорода, сернистого газа, двухвалентного железа. В результате значительных пересыщений могут образовываться коллоидные растворы — золи различной концентрации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ОБРАЗОВАНИЯ
КОЛЛОИДАЛЬНОГО ЗОЛОТА

Возможность образования коллоидов с различной концентрацией золота и их устойчивость в растворах хлористого натрия были исследованы по методике, описанной выше. В качестве рабочих препаратов использовалось дробленое кварцевое стекло фракции $-0,5+0,25$ мм с закрепленным на нем слоем тонкодисперсных частиц металла, полученных термовосстановлением золотохлористоводородной кислоты. Исходный материал находился в контакте с раствором в качающихся и неподвижных автоклавах в течение 24—144 ч при температурах 200—400°C и давлении 1000 кгс/см². Несколько опытов было проведено с золотой пластинкой толщиной 0,1 мм, чистотой золота 999,9, площадью 39,66 см², подвешиваемой к крышке реактора, на дне которого помещались 1,5 г чистого кварцевого стекла. Измерения рН сделаны перед опытами и после окончания их на приборе ЛПУ-01 с точностью 0,02—0,04 ед. Кислотно-щелочной режим создавался добавлением соляной кислоты и едкого натра; оба реактива марки «х. ч.». Хлористый натрий марки «х. ч.» перед употреблением дважды перекристаллизовывался из воды и прокаливался при 400°C. Растворы 0,001—7,3 Мл NaCl готовились на основе бидистиллята. Давление создавалось заполнением, определенным для соответствующих температур по P—V—T-соотношениям хлоридно-натровых растворов [101, 178]. Когда эксперименты заканчивались, автоклавы закаливались в проточной воде. Аликвотные доли раствора после фильтрования и обработки на ультрамикрочен-трифуге анализировались спектрохимическим методом и подвергались разделению на ионитах. После опытов с золотой пластинкой подготовка растворов была аналогичной. Пластина, извлеченная из вкладыша, кипятилась в концентрированном растворе КОН, тщательно отмывалась дистиллированной водой и взвешивалась.

Изменения содержания золота малозначимы при длительности опытов более 50 ч. Растворимость кремнезема в экспериментах различной продолжительности отражена на рис. 9. Опыты по изучению распределения золота в растворах с широким диапазоном концентраций хлористого натрия — от 0,001 до 7,3 Мл, с рН от 2 до 10 выполнены в неподвижных автокла-

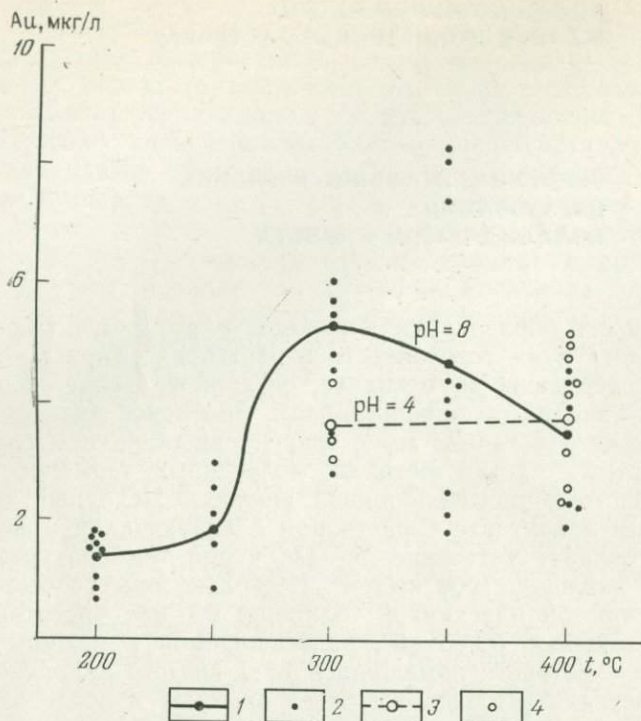


Рис. 37. Распределение золота в 5%-ном растворе хлористого натрия (после охлаждения, при нормальных условиях).

1 и 2 — исходный pH-8; 3 и 4 — исходный pH-4

вах при температуре 300°C, давлении 1000 кгс/см²; продолжительность их 24 ч. Для исследования содержаний золота и кремнезема при температуре 200—400°C в 5%-ном растворе хлористого натрия были поставлены эксперименты длительно-стью до 144 ч, проведенные в качающихся автоклавах.

Концентрации металла, установленные в растворах после экспериментов, отражены в табл. 30—32. Графически распределение золота в 5%-ном растворе NaCl с исходным pH-8 в координатах «содержание золота, мкг/л — температура» изображается в виде сложной асимметричной кривой второго порядка, имеющей максимум около 300°C (рис. 37). Эти содержания в 10—30 раз меньше концентраций золота в чистой воде при тех же температурах и давлениях (см. рис. 10,а). По изотерме 300°C в кислом хлоридном натровом растворе количество золота ниже, а по изотерме 400°C почти равно содержанию его в щелочном растворе. Вероятно в кислой среде распределение золота выражается более пологой кривой без выраженного максимума около 300°C, но имеющей положительный на-

ТАБЛИЦА 30

СОДЕРЖАНИЕ ЗОЛОТА В 5%-НОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ
(ДАВЛЕНИЕ 1000 кгс/см² H₂O). ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТОВ 24—100 ч

рН	200°		250°		300°		350°		400°С	
	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>
8	10	1,43±0,20	8	1,88±0,36	14	5,30±0,90	10	4,70±0,77	10	3,62±0,50
4	—	—	—	—	9	3,15±0,78	—	—	14	3,80±0,43

n — число экспериментов, *C* — содержание золота, мкг/л.

ТАБЛИЦА 31

СОДЕРЖАНИЕ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ПРИ 300°С
И ДАВЛЕНИИ 1000 кгс/см² H₂O. ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТА 24 ч

рН	Концентрация NaCl, вес. %										Насыщенный раствор	
	5		10		15		20		25		<i>n</i>	<i>C</i>
	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>		
2	13	2,40±0,34	14	4,92±0,85	18	2,27±0,34	4	2,08±0,56	9	1,60±0,29	5	1,06±0,15
7	9	1,70±0,36	6	2,30±0,48	13	1,31±0,20	6	1,73±0,41	16	0,0	24	0,95±0,24
10	7	4,80±0,57	4	2,45±0,44	16	1,44±0,15	4	2,13±0,24	4	1,09±0,13	13	0,87±0,27

n — число экспериментов, *C* — содержание золота, мкг/л.

ТАБЛИЦА 32

СОДЕРЖАНИЕ ЗОЛОТА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ
ПРИ 300°С И ДАВЛЕНИИ 1000 кгс/см² H₂O. ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТОВ 24 ч

рН	Концентрация раствора, моль/кг							
	0,0		0,001		0,01		0,1	
	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>C</i>
2	2	5,0±0,6	9	3,9±0,6	4	1,8±0,2	5	1,16±0,11
7	2	93,5±4,3	3	79,6±7,6	6	4,3±0,3	2	3,31±0,5
10	6	87,2±3,9	3	81,0±13,7	3	6,11±0,17	6	2,46±0,16

n — число экспериментов, *C* — содержание золота, мкг/л.

клон, характеризующий концентрации золота, увеличивающиеся с ростом температуры. Дисперсия содержаний золота наиболее велика при 300 и 350°C. В опытах 92, 99, 105 (t 400°C, длительность 24 ч), установлена потеря массы золотой пластинки, равная соответственно 0,0207; 0,0333 и 0,0425 г.

Поведение золота в хлоридном натровом растворе отличается некоторыми особенностями. Кварцевое стекло с содержанием золота 72—78 г/т, служившее исходным препаратом, обычно окрашено примесью металла в слабый вишнево-розовый цвет. После выщелачивания в бидистилляте и 5%-ном растворе NaCl с рН-8 1,5-граммовая навеска стекла совершенно обесцвечивалась. В экспериментах с кислым раствором (рН-4) окраска препарата оставалась прежней или изменялась незначительно.

Золото в виде отдельной кристаллической фазы, взвешенной в жидкости, появлялось вследствие возникновения градиента температуры по продольной оси автоклава, превышающего 15—19°C, а также в случаях разгерметизации вкладышей, сопровождавшейся потерей 3—5 см³ растворителя. Золото самопроизвольно выделялось из растворов, нагретых до 400°C. Его обособления представлены (рис. 38): дендритами и губчатыми скоплениями; пластинчатыми кристаллами, правильными и искаженными, а также их сростками; ажурными пленками.

Дендриты золота тонкого ажурного строения, макроскопически имеют вид чешуек «пльвучего» золота, располагающихся в центральной части вогнутого мениска на поверхности раствора. В плане размер их не превышает 0,004—0,25 мм. Дендриты построены из удаленных индивидов, являющихся агрегатами мельчайших пластинчатых кристаллов, сросшихся ребрами или вершинами.

Губчатые скопления золота округлой формы с тенденцией к уплощению, поперечник их 0,195—1,02 мм. Они встречаются в донной фазе в виде желтовато-коричневых округленных комочков, сложенных спутанными чешуйками очень чистого красновато-желтого цвета и яркого блеска. Конституция скоплений рыхлая. Чешуйчатые индивиды не сцементированы. Подобные выделения легко разрушаются механически. Они характеризуются значительной пористостью и большой внутренней поверхностью. В отдельных случаях губчатые скопления золота пропитаны кремнистым гелем и захвачены его пленками или глобулами.

Правильные кристаллические формы и их сростки получены из кислого (рН-4) и близнеитрального растворов после нагрева до 400°C. Кристаллы пластинчатые треугольникообразного габитуса с притупленными вершинами от 0,01 до 0,09 мм в поперечнике, иногда весьма искаженного облика. Пластинчатые треугольникообразные кристаллы, соединяясь вер-

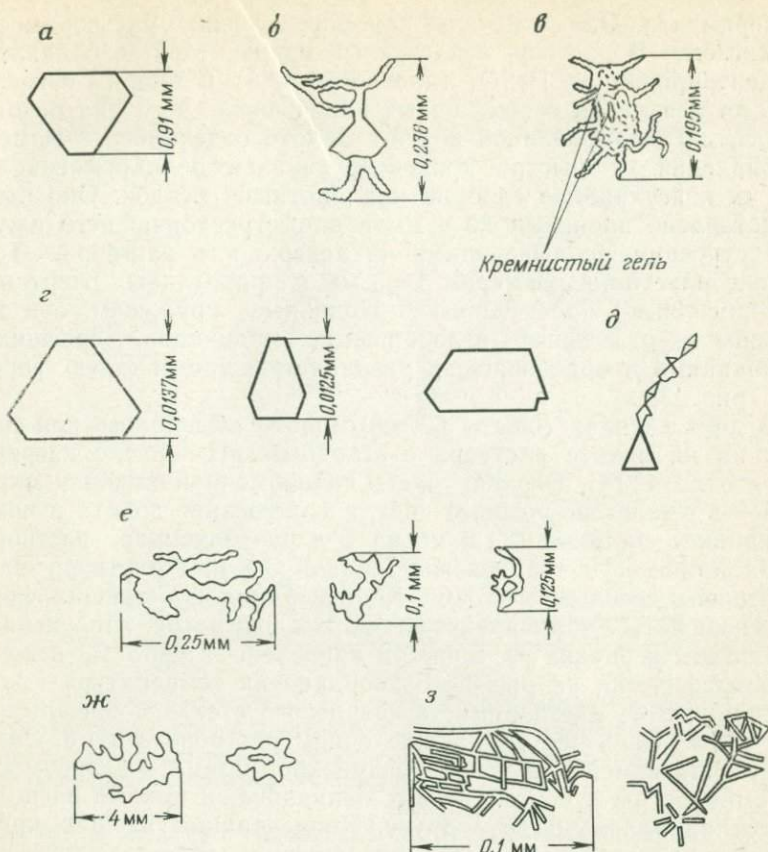


Рис. 38. Кристаллы золота, образовавшиеся в 5%-ном растворе хлористого натрия после охлаждения его от 400°C до комнатной температуры (опыты 93, 99, 109):

а, б, в, г, д — правильные кристаллические формы и их сростки, *в* — губчатые скопления, *е, ж* — дендриты, *з* — ажурные пленки

шинами и гранями, образуют проволоковидные выделения золота. Удлиненные агрегаты срстаются в различных направлениях, образуя ажурные дендритовидные, кресто- и звездообразные скопления, иногда связанные гелем SiO_2 . Срстающиеся кристаллы формируют дендриты с прихотливо изрезанными очертаниями (см. рис. 38, *е*). Проволоковидные, кресто- и звездообразные удлиненные агрегаты свойственны кислому раствору. В близнезтральной среде формируются преимущественно широкие пластинчатые выделения металла и изолированные крупные плоские кристаллы. Во всех случаях золото характеризовалось красновато-желтым цветом и ярким блеском.

Ажурные пленки золота не образовывались в ходе

эксперимента. Они отмечены при определении растворимости кремнезема. В раствор, извлеченный из реактора, добавлялась концентрированная H_2SO_4 (плотность 1,84) и проба нагревалась до появления густых белых паров, после чего она разбавлялась дистиллированной водой. Золото отделялось в момент разбавления от быстро конденсирующихся поликремнекислот при их коагуляции в глобулы или плотный осадок. Оно было представлено пленками до 4 мм в диаметре тончайшего ажурного строения, всплывающими на поверхность раствора. Тончайшие пластинки размером 4×3 мм и прихотливых очертаний (см. рис. 38,ж) просвечивают. Подобные кружевам, они построены из отдельных иглообразных индивидов, сросшихся окончаниями и образовавших разлапистую древовидную форму (см. рис. 38,з).

В двух случаях (опыты 67, 88) золото выделялось при разделении на ионите раствора с исходным рН-8 после нагревания его до $400^\circ C$. Верхняя часть ионообменной колонки окрасилась в фиолетово-розовый цвет, а содержание золота в ионообменнике составило 1,2 мг на 1 л разделяемого раствора.

Растворимость кварцевого стекла в 5%-ном растворе NaCl определена весовым методом. Концентрация простейших форм кремнекислоты установлена на фотоколориметре. Полученные результаты и оценка их точности приведены в табл. 33 и показаны графически на рис. 39. В координатах температура — концентрация SiO_2 растворимости кварцевого стекла в кислой среде с рН-4 выше, чем в слабощелочном растворе с рН-8. Закономерность изменения концентраций кремнезема в зависимости от температуры в обоих случаях одинакова, и кривые располагаются параллельно друг другу. Концентрация низших кремнекислот, определенная после охлаждения слабощелочного раствора, не зависит от температуры нагревания и составляет

ТАБЛИЦА 33

РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА В 5%-НОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ, ДАВЛЕНИЕ 1000 кгс/см², ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТОВ 24—144 ч

рН	200°		250°		300°		350°		400°С	
	n	C	n	C	n	C	n	C	n	C
8	4	445 ± 15	3	946 ± 19	6	1479 ± 45	4	2122 ± 150	5	2985 ± 150
	5	92 ± 7	7	90 ± 4	9	106 ± 7	7	90 ± 6	10	93 ± 5
4	—	—	—	—	4	1692 ± 46	—	—	3	3344 ± 227
	—	—	—	—	5	126 ± 14	—	—	5	169 ± 6

n — числе опытов, C — концентрация, мг/л.

Примечание.

В числителе число опытов и суммированная концентрация кремнезема, в знаменателе — число опытов и концентрация колориметрируемых форм кремнекислоты.

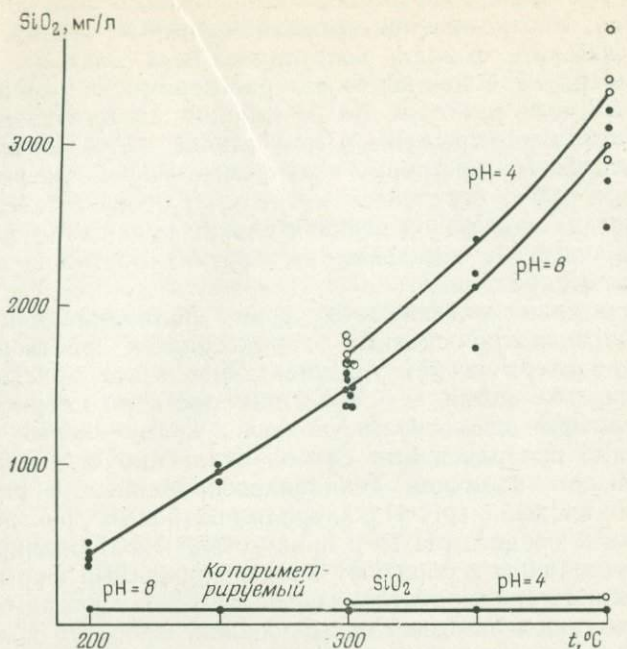


Рис. 39. Растворимость кварцевого стекла в 5%-ном растворе хлористого натрия при $pH=0-1$ кбар и различных исходных pH . Колориметрируемый SiO_2 соответствует концентрации простейших форм кремнекислоты после охлаждения растворов до комнатной температуры

0,09—0,1 мг/мл, что соответствует растворимости кремнекислоты в 5%-ном $NaCl$ при стандартных условиях [27]. В кислом растворе содержание простейших кремнекислот 0,12—0,16 мг/мл, обнаруживается тенденция к возрастанию содержания с увеличением температуры. Величина отношения между концентрацией колориметрируемого SiO_2 и растворимостью кремнезема понижается прямо пропорционально росту температуры. Во время охлаждения автоклавов происходит полимеризация, обусловленная неустойчивостью растворов кремнекислот, полученных при высоких давлениях и температурах. В условиях комнатных температур они оказываются пересыщенными. В слабощелочном растворе с исходным $pH=8$ после нагревания до $200^\circ C$ отмечается опалесценция, переходящая при $250^\circ C$ в сильную опалесценцию и заметное замутнение. После нагревания до $300^\circ C$ возникают неустойчивые мути, быстро коагулирующие в хлопьевидные частицы, и формируются плотные осадки. Сильно замутненные растворы с большим количеством хлопьевидных выделений, обычные при $350^\circ C$, содержат тяжелые белесые осадки над донной фазой, иногда спекшейся. После нагревания до $400^\circ C$ в растворе взвешен белый, сероватый тон-

козернистый материал, очень быстро отстаивающийся. Над спекшейся, плотно цементированной донной фазой располагается тяжелый, хорошо коагулированный осадок.

Несмотря на более высокую растворимость кремнезема в кислом 5%-ном растворе NaCl, явления полимеризации и поликонденсации выражены в нем слабее. Слабоопалесцирующие, мутноватые растворы, получаемые после нагревания до 300°C, при 400°C становятся мутными и обычно содержат над спекшейся донной фазой незначительное количество хлопьевидного коагулята. В отдельных же случаях растворы остаются слабоопалесцирующими.

Показательна зависимость уровня полимеризации кремнекислот от кислотно-основных характеристик растворителя в изобарно-изотермических условиях. Хотя в воде растворимость SiO₂ несколько выше, чем в 5%-ном растворе хлористого натрия различной кислотности, водный кремнекислый раствор совершенно прозрачен или слабо опалесцирует. Замутнение, обусловленное наличием поликонденсированных форм, характеризует кислый (pH-4) хлоридно-натровый раствор SiO₂. В щелочной среде с pH-10 в присутствии NaCl поликремнекислоты неустойчивы и образуют конденсированные формы в виде хлопьевидного или зернистого взвешенного материала, быстро отстаивающегося в плотный белый осадок. Скорость поликонденсации особенно велика при механическом воздействии (встряхивании) и наблюдается визуально при перенесении раствора из реактора в мерный цилиндр. В случае пересыщений, обусловленных наличием градиента температур или изотермическим снижением давления, на стенках реактора образуются корки геля SiO₂, а в донной фазе появляются обильные пористые скопления мелких шаровидных гранул белого цвета. Кристаллы, пластинки и комковидные выделения золота встречаются как внутри, так и на поверхности этих образований. Вероятно, они являются аналогами золотин, образующихся в кварце рудных жил.

Несколько иные формы поликремнекислот наблюдаются при разделении кремнекислого хлоридно-натрового раствора с исходным pH-4 на сильнощелочном анионите АВ-17. После отделения коагулированного SiO₂ на ультрамикроцентрифуге прозрачный раствор на выходе ионообменной колонки опалесцировал, мутнел и в нем разрастались спутанные прозрачные нити, охватывающие всю толщу жидкости, которые через некоторое время оседали на дне приемного сосуда в виде прозрачного геля, почти неотличимого от выше расположенного раствора. Причиной спонтанной коагуляции фильтрата является резкое увеличение его щелочности в результате функционирования ионообменника. Повышение концентрации OH⁻-ионов при нейтрализации кислого кремнистого раствора катализирует процесс полимеризации SiO₂ [2].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Содержания золота и кремнезема в 5%-ном растворе хлористого натрия оказались более низкими, чем в воде. Поэтому для получения полной информации о распределении золота и SiO_2 в широком диапазоне концентраций хлористого натрия были проведены эксперименты продолжительностью 24 ч с 0,001—7,3 Мл растворами NaCl и кварцевым стеклом, содержащим 72 г/т тонкодисперсного золота в неподвижных автоклавах при температуре 300°C и давлении $1000 \text{ кгс/см}^2 \text{ H}_2\text{O}$. Выбор температуры определен положением максимумов на концентрационных кривых золота в воде и 5%-ном NaCl , а принятая величина давления жидкой фазы представляется вероятной для гипогенных рудных месторождений. Полученные результаты приведены в табл. 31, 32, 34 и показаны на рис. 40 и 41.

Содержание золота определено в кислом (рН-2), нейтральном (рН-7) и щелочном (рН-10) растворах (см. рис. 40).

В кислых растворах максимальные концентрации золота (5,0—4,92 мг/л) установлены в «нулевом» по NaCl (и в 10%-ном (1,9 Мл) растворах. В области низких концентраций соли содержания золота уменьшаются, достигая минимума (1,6 мг/л) в 0,1 Мл NaCl . При содержании хлористого натрия больше 1,9 Мл количество золота также понижается и составляет 1,06 мг/л в насыщенном растворе (7,3 Мл).

В нейтральных растворах четко выражен регрессивный характер распределения золота с увеличением моляльности хлористого натрия. Максимальные концентрации золота (93,5—79,6 мг/л), свойственные наиболее разбавленным растворам, с увеличением содержания NaCl более или менее плавно снижаются от 4,3 мг/л в 0,01 Мл растворе HCl до 0,95 мг/л в насыщенном растворе.

В щелочных растворах конфигурация кривой распределения золота в зависимости от концентрации хлористого натрия подчинена тем же закономерностям. Содержания золота в очень разбавленных растворах сравнительно высоки—до 84,0—87,2 мг/л. В присутствии 5%-ного (0,9 Мл) NaCl наблюдается максимальная концентрация золота (4,8 мг/л), сменяемая в области 0,1 Мл NaCl минимальной (2,64 мг/л), сопряженной с постепенным уменьшением содержания золота до 0,97 мг/л в насыщенном растворе. Аналогичен характер распределения золота в тех же растворах после нагрева их до 400°C при давлении $1000 \text{ кгс/см}^2 \text{ H}_2\text{O}$ в течение 19 ч. Содержания золота в растворах хлористого натрия после экспериментов при 400°C следующее:

Концентрация хлористого натрия, моль/кг H_2O	1,9	3,0	4,3	7,3
Ац, мг/л	$2,3 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	$1,28 \pm 0,08$

pH	Концентрация хлористого натрия,									
	0,00		0,001		0,01		0,1		0,9	
	n	C	n	C	n	C	n	C	n	C
2	3	1232±51	3	1938±97	2	1804±103	2	1714±279	4	1477±65
	2	268±2	3	318±1	3	216±15	1	216	3	188±3
7	6	1509±103	3	1075±16	3	945±33	3	821±38	1	875
	3	142±3	3	130±4	1	122	3	121±2	6	88±5
10	2	1831±293	4	1300±227	3	1154±10	5	935±59	5	891±59
	6	154±4	6	172±1	6	138±5	6	124±5	4	84±2

n — число опытов, C — концентрация кремнезема, мг/л.
В числителе — число опытов и общее количество кремнекислоты, найденное весовым
форм кремнекислоты.

В разбавленных растворах наиболее низкие концентрации золота установлены в кислой среде. В присутствии 0,9—7,3 Мл хлористого натрия содержания золота в щелочной и нейтральной средах несколько меньше, чем в кислом растворе (pH-2).

Содержание кремнезема при растворении кварцевого стекла в 0,001—7,3 Мл растворах хлористого натрия и распределение мономерной формы кремнекислоты исследованы в кислой (pH-2), нейтральной (pH-7) и щелочной (pH-10) средах (см. рис. 41 и табл. 34). В кислых растворах концентрационная кривая воднорастворимого кремнезема в зависимости от содержания NaCl имеет выпуклую форму с двумя резкими перегибами при 0,001 Мл NaCl (1938 мг/л) и при 4,3 Мл NaCl (955 мг/л). В области содержаний хлористого натрия, заключенной между этими величинами, растворимость SiO₂ постепенно уменьшается. В наиболее разбавленных (менее 0,001 Мл) и наиболее крепких (4,3 Мл) растворах количество растворимого кремнезема резко снижается. В первом случае кривая распределения имеет положительный наклон, во втором — отрицательный. Конфигурация концентрационной кривой колориметрируемого SiO₂ в общем аналогична кривой общего кремнезема, но отрицательный наклон ее (высаливание мономера) проявляется значительно раньше, уже для 0,9 Мл NaCl.

В нейтральных растворах облик кривой распределения SiO₂ ступенчатый, с двумя участками с отрицательными наклонами. Один из них, расположенный в разбавленных растворах (менее 0,001 Мл), соответствует снижению концентрации SiO₂ от 1509 до 1075 мг/л, другой характеризует уменьшение содержания кремнезема с 902 до 384 мг/л с повышением количества хлористого натрия более чем на 10% (1,9 Мл). Между

моль/кг	Концентрация хлористого натрия,									
	1,9		3,0		4,3		5,7		7,3	
	n	C	n	C	n	C	n	C	n	C
—	—	—	4	1070±150	2	955±82	3	438±87	4	165±5
	4	127±2	4	101±12	3	71±7	3	67±4	—	62±6
4	902±108	5	809±88	2	647±22	2	482±82	3	384±12	
	6	87±8	5	80±8	4	65±5	4	55±6	6	53±6
5	897±88	5	601±33	1	500±5	2	530±5	2	401±106	
	4	76±4	4	77±4	3	70±2	4	56±5	4	57±5

методом, в знаменателе — число опытов и величины для простейших колориметрируемых

этим пороговыми концентрациями соли располагается зона, в которой достигнутая за 24 ч растворимость двуокиси кремния составляет 800—1000 мг/л. Кривая изменения содержания колориметрируемого SiO₂ имеет незначительный отрицательный наклон, характеризующий уменьшение количества простейших форм кремнекислоты с увеличением концентрации NaCl.

В щелочных растворах кривая распределения SiO₂ также ступенчатая, аналогичная описанной, с теми же пороговыми концентрациями NaCl. Но в области больших разбавлений (менее 0,001 Мл) установлены большие растворимости кварцевого стекла—1831—1300 мг/л. При содержании хлористого натрия более 1,9 Мл зафиксированы величины того же порядка, что и в растворах с pH-7 (897—401 мг/л). Между пороговыми концентрациями растворимость SiO₂ плавно снижается с увеличением концентрации хлорида натрия. Кривая распределения малополимеризованных кремнекислот (колориметрируемый SiO₂) характеризуется слабо выраженным максимумом при 0,001 Мл растворе и имеет отрицательный наклон при больших концентрациях NaCl.

Визуально полимеризация кремнекислот устанавливается по опалесценции и замутнению жидкости, зафиксированным в 0,1 Мл и более концентрированных растворах. При содержании NaCl 25—26,4% (насыщенный раствор) замутнение ослабевает, что связано с невысокой концентрацией растворенного SiO₂.

По мере увеличения количества NaCl наблюдается закономерное уменьшение концентрации золота и кремнезема в растворе. Это четко выраженная тенденция нарушается наличием на кривых распределения золота сопряженных минимума и максимума в 0,1—1,9 Мл растворах. В кислом растворе, содер-

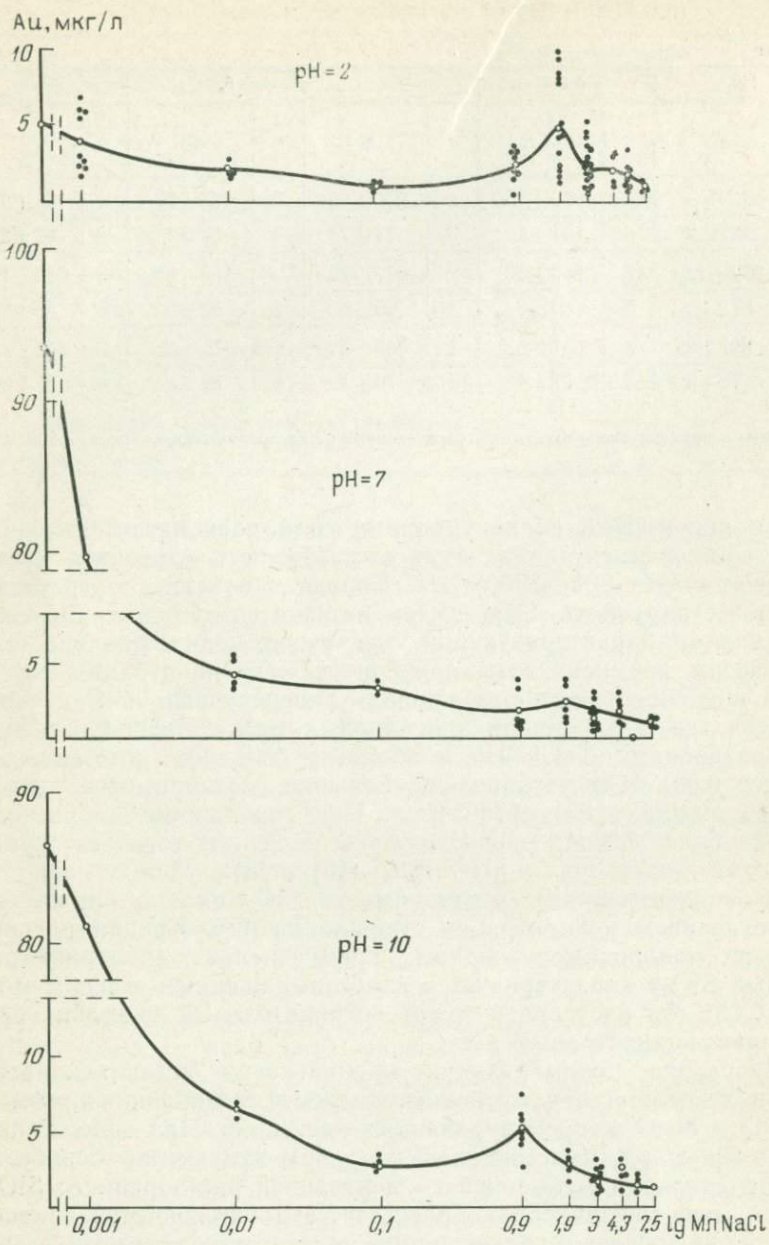


Рис. 40. Распределение золота в растворах хлористого натрия после нагревания до 300°C при $p_{H_2O} = 1$ кбар

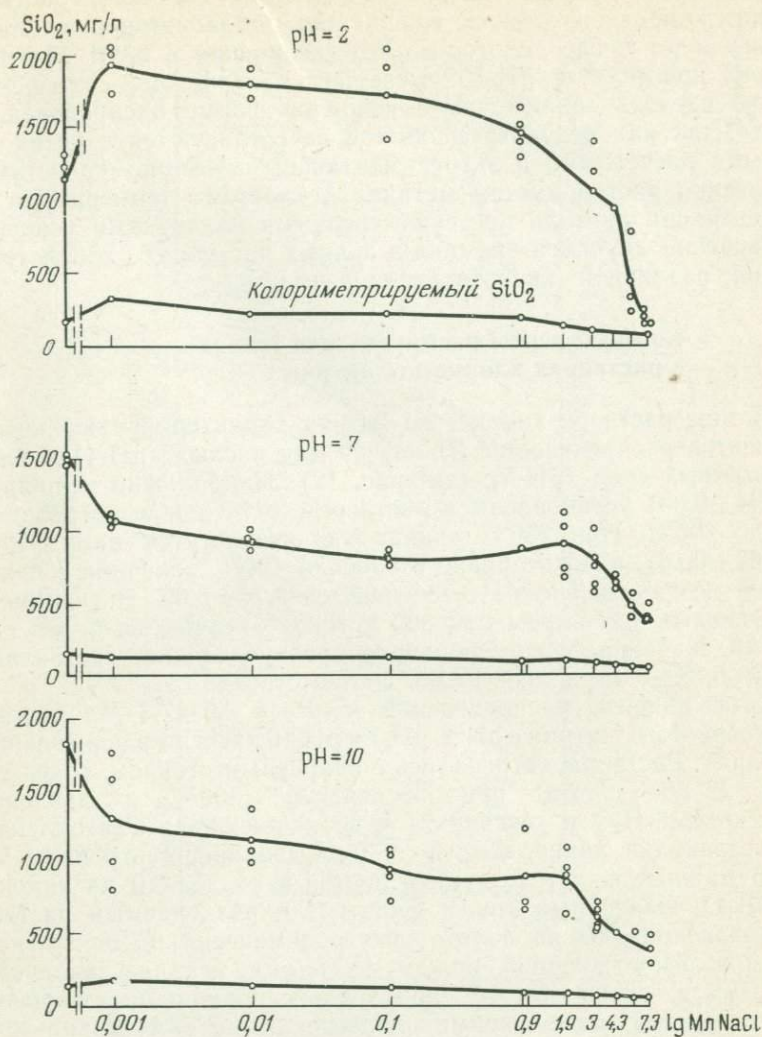


Рис. 41. Распределение двуокиси кремния в растворах хлористого натрия после нагревания до 300°C при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

жанием менее 1,9 Мл NaCl, концентрация золота ниже, чем в эквимолярных, нейтральных и щелочных растворах. В более крепких подкисленных рассолах количество золота несколько выше, чем в щелочных и нейтральных средах. Иные соотношения характеризуют распределение SiO₂. В кислых разбавленных растворах содержание кремнезема больше, чем в соответствующих нейтральных и щелочных растворах. При больших

концентрациях хлорида натрия подкисление понижает растворимость кварцевого стекла. Количество малополимеризованных кремнекислот после некоторого его увеличения в 0,001 Мл растворах при рН-2 и рН-10 уменьшается с ростом солености. Можно сделать заключение о неионной форме распределения золота, так как результаты опытов не согласуются с установленными расчетными и экспериментальными закономерностями увеличения растворимости металла с ростом температуры и концентрации лиганда и с существенными различиями условий растворения двуокиси кремния в водных растворах хлористого натрия различной кислотности-щелочности.

Коэффициенты распределения золота в растворах хлористого натрия

В 5%-ном растворе хлористого натрия характер кривых коэффициентов распределения (l) изучен для кислых (рН-4) и слабощелочных сред (рН-8) (см. рис. 12). Наибольшие величины l ($0,94 \pm 0,03$) установлены в растворе с рН-8 после нагревания его до 200°C . При 250°C кривая характеризуется минимумом l ($0,67 \pm 0,16$), а в интервале от 300 до 400°C величина l изменяется незначительно от $0,73 \pm 0,02$ до $0,76 \pm 0,09$. Эксперименты с кислым раствором при 300 и 400°C отличаются более высокими значениями коэффициентов распределения, составляющими $0,78 \pm 0,05$ и $0,85 \pm 0,05$ соответственно.

Коэффициенты распределения золота в 0,9—7,3 Мл растворах хлористого натрия с рН-2, рН-7 и рН-10 изучены в нормальных условиях. Растворы нагревались с кварцевым стеклом, содержащим 72 г/т золота, при температуре 300°C и давлении $1000 \text{ кгс/см}^2 \text{ H}_2\text{O}$ в течение 24 ч в качающихся автоклавах. После закалки аликвотные доли их были профильтрованы через бумажные фильтры с синей лентой и разделены на анионите АВ-17. Озоленный ионит, фильтрат и разделяемый раствор проанализированы на золото спектрохимически. С целью изучения взаимоотношений между частицами металла, распределенными в жидкости, и поликонденсированными формами кремнекислот, вызывающими опалесценцию и замутнение жидкой фазы, бумажные фильтры, содержащие отфильтрованный кремнистый гель, также проанализированы спектрохимически на золото. Коэффициенты распределения и концентрации золота, связанного с коагулированной водной двуокисью кремния, отражены на рис. 42 в координатах концентрация золота — концентрация NaCl (кривые I) и l — концентрация NaCl (кривые II).

Между коэффициентами распределения и содержанием хлористого натрия в растворе, очевидно, существует параболическая зависимость. Вершина параболы располагается около 20%-ного NaCl. При увеличении кислотности среды минимум

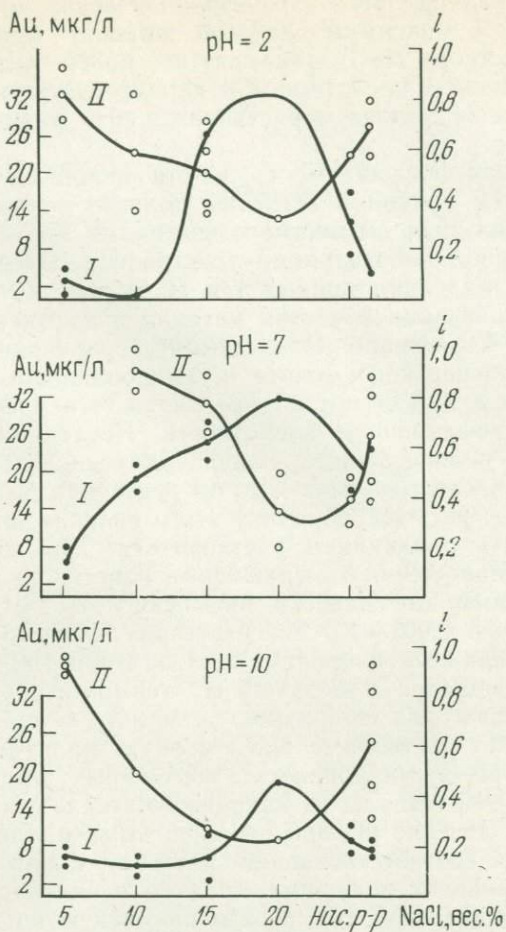


Рис. 42. Концентрация золота в гелях кремнекислоты (кривая I) и коэффициенты распределения l (кривая II) в растворах хлористого натрия после нагревания их до 300°C при $p_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар и различных исходных величинах pH

l занимает все более высокое положение. Позиция его определяется значениями, равными 0,22; 0,35 и 0,324 при pH равным 10, 7 и 2 соответственно. В целом кривая коэффициентов также поднимается вверх по шкале l с увеличением кислотности раствора. Так, величины коэффициентов распределения после экспериментов в насыщенном растворе хлорида натрия с pH равным 2; 7 и 10 составляют 0,689; 0,639 и 0,621 соответственно. Концентрация золота, ассоциирующего с поликонденсированными кремнекислотами, связана с содержанием NaCl соотношением, обратным наблюдаемому у l . Очевидно, в идеаль-

ном случае, как при рН-7, это параболическая кривая. Подобно минимуму l , максимум на этой кривой, приуроченный к 20%-ному раствору NaCl, занимает все более высокое положение с увеличением кислотности и характеризуется значениями 16,72; 32,38 и 34,2 мкг/л в растворах с рН равным 10, 7 и 2 соответственно.

Наименьшая поглощаемость золота анионитом, вероятно всего, является причиной наиболее полного осаждения его на бумажных фильтрах совместно с частицами кремнекислого геля при заданной концентрации электролита. Очевидно, противоположные тенденции кривых I и II на рис. 42 обусловлены совместной коагуляцией частиц металла и кремнекислоты, распределенных в растворе. По-видимому, происходит взаимная коагуляция дисперсного золота и коллоидального SiO_2 , наиболее полная в 20%-ном растворе хлористого натрия и усиливающаяся с увеличением кислотности. Последний фактор играет важную роль в распределении кремнекислоты, концентрация которой в кислых 0,001—1,0 Мл растворах NaCl отчетливо повышена (см. рис. 41). Причину этого явления, очевидно, следует связывать с влиянием растворителя. Для проверки сделанного предположения 1,5-граммовые навески кварцевого стекла и 0,2-граммовые навески кремнекислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выщелачивались в 0,001—1,0 Мл растворах хлористого натрия с рН-2—4 в запаянных кварцевых ампулах при $100 \pm 1^\circ\text{C}$. Исследование проводилось в воздушном термостате, снабженном приспособлением для вращения запаянных кварцевых ампул с 0,001—1,0 Мл растворами NaCl и бидистиллятом.

Температура регулировалась контактным термометром с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Ампулы из кварцевого стекла тщательно промывались и в течение нескольких дней вымачивались в растворе, в точности соответствовавшем раствору, с которым необходимо было провести эксперимент. Затем в них насыпали дробленое кварцевое стекло (1,5 г) или кремневую кислоту (0,2 г), заливали бидистиллят или раствор (50%-ное заполнение), после чего ампулы запаявали и закрепляли на валу термостата, где они вращались в течение 72 ч. По окончании опытов установка остывала на воздухе в течение 1 ч. Из вскрытых ампул раствор удалялся декантацией. Полученные результаты приведены на рис. 43. Суммарное содержание кремнезема (кривая I) в растворе с рН-2 увеличивается с ростом концентрации NaCl от 0,001 до 1,0 Мл. Поведение содержания простейших кремнекислот аналогично (кривая II).

Кривые растворения кремнекислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислых 0,001—1,0 Мл растворах NaCl (см. рис. 43,б) характеризуются максимумом при концентрациях соли около 0,001 моль/кг. Наибольшее содержание колориметрируемого кремнезема составляет 152,5 мг/л при рН-4.

Так как равновесные концентрации кремнекислоты устанавли-

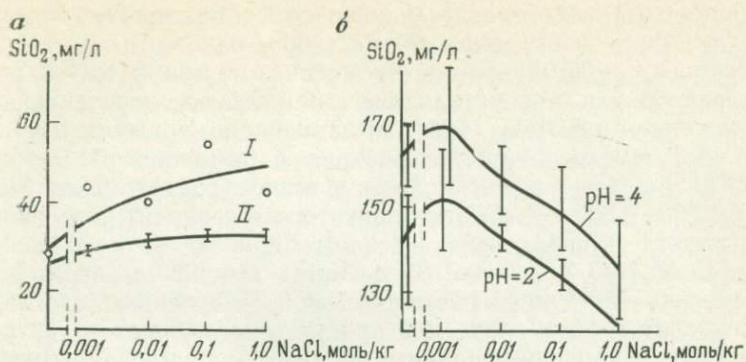


Рис. 43. Концентрации двуокиси кремния в растворах хлористого натрия после нагревания их до $100 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 72 ч:

a — растворение кварцевого стекла (кривая I — концентрация кремнезема в растворе, кривая II — концентрация простейших форм кремнекислоты), *б* — концентрация простейших форм кремнекислоты при растворении порошкообразного геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На оси абсцисс концентрации хлористого натрия выражены в логарифмическом масштабе

ливаются при 100°C через 20—25 сут [127, 262], то полученные кривые характеризуют скорее всего скорость растворения SiO_2 , которая незначительно возрастает с увеличением концентрации раствора хлористого натрия, взаимодействующего с кварцевым стеклом (см. рис. 43,а). Когда раствор находится в контакте с гелем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, наблюдаются обратные тенденции (см. рис. 43,б). Количество растворенной колориметрируемой кремнекислоты уменьшается с ростом концентрации хлористого натрия. Некоторое увеличение растворимости двуокиси кремния установлено лишь в 0,001 Мл растворе хлорида натрия.

Таким образом, концентрации кремнекислот зависят не только от состава раствора, но и от вида твердой фазы. Они постепенно увеличиваются с ростом содержания NaCl от 0 до 1 моль/кг в растворе, находящемся в контакте с кварцем. При растворении геля SiO_2 наибольшее количество кремнекислоты зафиксировано только в разбавленном 0,001 Мл растворе хлорида натрия.

Растворимости кварцевого стекла, представленные на рис. 41, значительно ближе к равновесию, так как, по данным Дж. Кеннеди [249], при 300°C оно устанавливается через 4—16 ч. Вид концентрационной кривой кремнезема в кислых растворах, содержащих 0,001—0,9 моль/кг хлористого натрия, вероятно, отражает своеобразный механизм растворения SiO_2 с образованием гидроксохлоридных соединений кремния. Эти комплексы формируются при взаимодействии хлорид-иона с кремнекислотным мономером в кислой среде и достаточно надежно фиксируются с помощью кондуктометрии [81]. При кондуктометрическом титровании на нейтрализацию силиката

натрия расходуется гораздо больше соляной кислоты, чем на нейтрализацию эквимольного раствора едкого натра.

Поскольку полимеризация кремнекислот при pH-2—3 рассматривается как автокаталитический процесс, протекающий с поглощением протона [124], была сделана попытка изучить его в присутствии хлористого натрия с помощью pH-метрии. Исходный раствор кремнекислоты в воде с содержанием SiO_2 , равным 790—1305 мг/л, был приготовлен путем нагревания бидистиллята с кварцевым стеклом при 300°C и давлении 1000 кгс/см² H_2O в течение 36 ч. Часть его использована для приготовления 15%-ного раствора NaCl. Полученные растворы кремнекислот в бидистилляте и в присутствии хлористого натрия помещались в парафинированные колбы с эвакуированным воздухом, где они хранились в течение недели (144 ч). Исследование сопровождалось постановкой холостых опытов. Измерение pH и определения концентрации мономерной кремнекислоты производились до и после ее отстаивания.

Полимеризация по истечении 144 ч наиболее полно протекала в 15%-ном растворе NaCl, в котором концентрация простейшей формы кремнекислоты иногда достигала всего 18,9% исходной. Раствор SiO_2 в воде после отстаивания остался по-прежнему прозрачным. В присутствии хлористого натрия из первоначально гомогенного раствора выделился слой прозрачного вязкого желеобразного геля, над которым находилась взвешенная в жидкости полимерная масса, представленная прозрачными волокнами, пронизывающими прилегающее к гелю пространство. Выше располагался чистый слой. 15-ый раствор хлористого натрия ускоряет полимеризацию растворенного SiO_2 и способствует установлению равновесия $\text{мономер} \rightarrow \text{тяжелый полимер (конденсат)} \rightarrow \text{гель}$.

Разность активностей ионов водорода до и после отстаива-

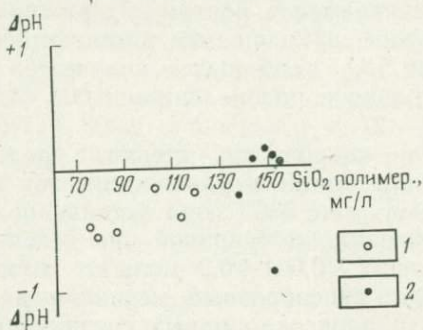


Рис. 44. Изменение активности ионов водорода при полимеризации кремнекислоты:

1 — в воде; 2 — в 15%-ном растворе хлористого натрия

ния кремнекислоты в чистой воде и в хлоридно-натровом растворе, представленная как ΔpH на рис. 44 в зависимости от количества полимера, характеризует очень незначительные отклонения кислотно-основного равновесия от исходной величины pH . Раствор кремнекислоты в воде имеет $\Delta pH < 0$, что подтверждает некоторое повышение активности OH^- при полимеризации. В присутствии хлорида натрия $\Delta pH > 0$, хотя имеются и противоположные значения. Незначительное повышение кислотности раствора вызвано, с одной стороны, кислой реакцией образовавшегося кремнистого геля, а с другой — возможным обменом ионов водорода, находящихся во внешней обкладке двойного электрического слоя частиц SiO_2 , на ионы натрия.

УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДОВ ЗОЛОТА И КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

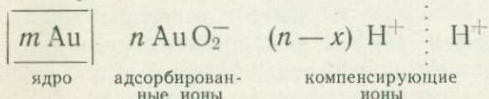
Распределение золота в воде и 5%-ном растворе хлористого натрия в зависимости от температуры имеет в общем одинаковый характер (см. рис. 10 и 37), но различается величиной концентрации. Резкое снижение количества металла на 1—1,5 порядка при увеличении содержания соли в растворе по сравнению с чистой водой служит доказательством присутствия золота к моменту анализа только в коллоидном состоянии. Источниками коллоидно-дисперсного золота в растворе являются твердая фаза золота, образующаяся при растворении кварцевой основы препаратов, и кристаллические фазы, появляющиеся при самовосстановлении хлорауратов и их гидролизованных форм в результате охлаждения реакторов.

Из сопоставления величин коэффициентов распределения золота в соленом растворе и в воде после экспериментов при 200—400°C (см. рис. 12) видна более высокая степень дисперсности коллоида в присутствии хлористого натрия. Адсорбция кислого золя, полученного в опытах при 300—400°C, выше, чем слабощелочного. Эти признаки косвенно свидетельствуют о вторичном происхождении части дисперсного золота в хлоридно-натровом растворе вследствие самовосстановления хлорауратов во время закалки.

Впервые устойчивость кремнистых и золотых зольей в широком диапазоне концентрации хлористого натрия исследовал К. Фрондель [241]. При комнатных температурах степень дисперсности золота он определял по изменению цвета раствора. Знак заряда частиц был установлен им путем ультрамикроскопического наблюдения над электрофорезом. В воде и 0,035 н. растворах $NaCl$ им установлен отрицательный заряд зольей. При концентрации $NaCl$ более 0,24 н. золи заряжены положительно. В интервале 0,035—0,24 н. $NaCl$ расположена зона ну-

левого заряда (коагуляции). Кривые распределения золота в растворе с содержанием хлористого натрия от 0,001 до 7,3 моль/кг после нагревания до 300°C, представленные на рис. 40, отражают уменьшение концентрации золота в 0,1 Мл растворах и некоторое повышение ее в 0,9—1,9 Мл растворах. Вполне очевидно, что повышенные концентрации коллоидального металла в разбавленных растворах соответствуют зоне отрицательных зольей. Минимум около 0,1 Мл характеризует зону коагуляции. Максимум расположен в зоне положительных зольей. В данном случае происходит обратимая коагуляция коллоида и переход его частиц из осадка в положительный золь. Наблюдается пептизация, физический смысл которой заключается в увеличении степени диффузности двойных электрических слоев [145].

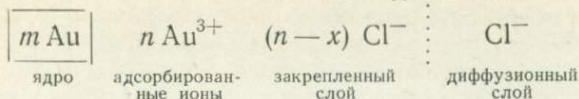
В связи с этим небезынтересно рассмотреть изменения в структуре коллоидной частицы золота, влекущие ее перезарядку и происходящие под воздействием переменных концентраций электролита. Как уже указано, в чистой воде мицелла дисперсного золота имеет облик



Наблюдаемые явления перезарядки золь золота и его пептизации хлористым натрием обусловлены переменной знака ζ -потенциала при изменении потенциалопределяющей среды. В случае перезарядки кривая изменения ζ -потенциала, обнаруживаемого на границе закрепленных диффузионных противоионов двойного электрического слоя, меняет первоначальное положение, переходя в положительную зону [146]. Перезарядка поверхности связана с тем, что в адсорбционной части двойного слоя находится избыток катионов.

Характер химических взаимодействий в системе $\text{Au}-\text{O}_2-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ изменяет соотношение между анионом AuO_2^- и ионами противоположного знака с адсорбционными свойствами, соответствующими изменениям во внешнем растворе. Такими характерными адсорбционными свойствами (потенциалами) обладают многозарядные катионы. Они адсорбируются ядром в сверхэквивалентном количестве, и концентрация их, необходимая для перезарядки поверхности, очень невелика.

В системе $\text{Au}-\text{Cl}-\text{O}_2$, как уже указывалось, присутствует комплекс $[\text{AuCl}_4]^-$, образующий при диссоциации катион Au^{3+} . Аураг, располагающийся на внутренней обкладке двойного слоя в разбавленном растворе, неустойчив при избытке Cl^- и трансформируется в хлоридный комплекс Au^{3+} . Таким образом, увеличивающаяся концентрация хлористого натрия в высокотемпературном концентрированном растворе приводит к химической перестройке мицеллы и смене знака заряда:



Увеличение ионной силы раствора, сжимающей двойной электрической слой, совместно с перестройкой мицеллы сокращает ζ -потенциал до нуля. В момент достижения нулевого, или изоэлектрического, состояния лиофобная система утрачивает агрегативную устойчивость и обычно происходит полная коагуляция. На кривых распределения (см. рис. 40) этот феномен отсутствует. Концентрация NaCl около 0,1 Мл характеризует зону скрытой коагуляции, где золь стабилизирован поликремнекислотами и поэтому в значительной мере гидратирован. Обмен H^+ на Na^+ , происходящий в диффузионной части отрицательно заряженной мицеллы, а также наличие Cl^- в ее внешней обкладке при положительном заряде дополнительно увеличивают уровень гидратации золя.

На уровне скрытой коагуляции коллоидные частицы отделены друг от друга слоями лиофильного стабилизатора и гидратными прокладками, что и облегчает пептизацию дисперсного золота при увеличении концентрации хлористого натрия до 0,9—1,9 моль/кг. При больших содержаниях соли значительно снижается активность воды, вследствие чего происходит дегидратация мицелл и резко уменьшается количество стабилизатора. Сжатие диффузионной части двойного слоя способствует слипанию частиц и полной коагуляции коллоида. В высокотемпературных сжатых хлоридных натровых растворах золотой золь, стабилизированный поликремнекислотами, характеризуется двумя порогом концентрации коагуляции: около 0,1 Мл, когда процесс обратим, и около 1,9—3,0 Мл, с полной утратой агрегативной устойчивости. Устойчивость коллоида золота в значительной мере зависит от рН дисперсионной среды. Отрицательные золи менее концентрированы в кислых растворах чем в нейтральных и щелочных. При положительном заряде, наоборот, более насыщены кислые золи. Причиной различной устойчивости зольей является взаимодействие адсорбированных ионов с окружающей средой. Увеличение кислотности усиливает обменное разложение AuO_2^- , уменьшая отрицательный ζ -потенциал частицы. Положительно заряженный золь стабилизируется в кислой среде, так как она благоприятствует образованию трехвалентного катиона золота. В щелочных и нейтральных разбавленных растворах значительная устойчивость аурата способствует повышению концентрации отрицательных зольей. Коллоидальное золото может быть коагулировано любыми электролитами. Это воздействие тем сильнее, чем выше валентность их ионов. Особенно интенсивно воздействуют на устойчивость зольей трех- и четырехвалентные ионы. Среднее значение порогов коагуляции

отрицательного золя золота под их влиянием, по данным А. Г. Пасынского [145], следующее:

Валентность коагулирующего иона	I	II	III	IV
Порог коагуляции, ммоль/л	24	0,38	0,006	0,0009

Судя по кривым распределения, величина пороговых концентраций в высокотемпературных условиях повысится на 1,23 порядка вследствие стабилизации золя поликремнекислотами и явления перезарядки. Поэтому важен вывод с незначительной транспортирующей роли кремнекислых концентрированных (до 1,9—3,0 Мл) хлоридно-натровых растворов, так как они содержат дисперсную фазу золота в количестве не более 5 мг/г в широком диапазоне рН. Бóльшее значение приобретают золи в растворах с концентрацией хлорида натрия менее 0,1 моль/кг, устойчивые в нейтральных и слабощелочных растворах.

Изучение степени полимеризации растворенного SiO_2 при снижении температуры гидротермального раствора важно, так как поликремнекислоты и их поликонденсированные формы стабилизируют золотые золи. Для объяснения процесса растворения кварца в воде наиболее вероятным является предположение О. П. Мчедлова-Петросяна [11] о деполимеризации и гидратации силоксанных связей. Механизм образования комплексов кремния с шестерной координацией предполагается Р. Айлером [2], И. Г. Ганеевым и В. Н. Румянцевым [43]. В то же время при кристаллохимическом подходе к изучению ионной структуры растворов проводится определенная аналогия с кристаллогидратами, которая дает основания для суждения о существовании в водной среде комплексов с четверной координацией кремния [38].

В результате деполимеризации и гидратации SiO_2 путем присоединения молекулярной воды образуется ортокремневая кислота H_4SiO_4 . В то же время установлена связь между растворимостью двуокиси кремния и величиной K_w [173], свидетельствующая об участии в реакции растворения продуктов термической диссоциации H_2O . Процесс растворения кварца, по мнению Б. М. Мицюка [124], протекает через образование нестойких, промежуточных комплексов с пятикоординационным кремнием, что облегчает гидролиз силоксанных связей и переход атомов кремния в растворы в виде ортокремнекислоты.

При уменьшении температуры и давления система становится неравновесной. В ней происходят изменения, направленные в сторону уменьшения свободной энергии и заключающиеся в полимеризации ортокремневой кислоты и силикатных ионов. Полимеризация является следствием образования высокоактивных силоксанных связей ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) вместо силанольных групп ($-\text{Si}-\text{OH}$) [2]. В связи с этим становится понятным

полимеризующее воздействие иона OH^- , связывающего H^+ в малодиссоциированную воду и обнажающего связь $\text{Si}-\text{O}-$, медленно замыкающуюся на полимер. Поликонденсация кремнекислот является неравновесным процессом, а его продукты — метастабильными, трансформирующимися в коллоидную фазу. Кремнистые полимеры, занимающие промежуточное положение между устойчивыми в растворе ортокремнекислотой и силикатными ионами, с одной стороны, и твердыми модификациями SiO_2 — с другой, имеющими для кремния координационное число (к. ч.), равное 4, очевидно, характеризуются октаэдрическим расположением атомов кислорода вокруг кремния с к.ч. = 6. Вероятно также сочетание октаэдров с тетраэдрами или циклическое строение. Эти возможные стереохимические аномалии и обуславливают неустойчивость поликремнекислот. Изобарическое снижение температуры смещает равновесие в сторону более низких концентраций растворенного $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$. В результате этого часть двуокиси кремния, равновесная с раствором при более высоких температурах, становится избыточной и кристаллизуется вследствие стремления системы к минимуму свободной энергии (ΔG), соответствующему данным температуре и давлению. В случае значительных пересыщений кремнистый раствор через метастабильное полимерное состояние переходит в коллоиды различных концентраций [59]. Относительная степень пересыщения кремнекислот при снижении температуры раствора от величины t_1 до $t_n^\circ\text{C}$ может быть вычислена в процентах как разность растворимостей SiO_2 при температурах t_1 и $t_n^\circ\text{C}$, отнесенная к растворимости при $t_1^\circ\text{C}$. Допускается, что вся растворенная двуокись кремния в данном положении равновесия представлена ортокремневой кислотой.

Увеличение степени пересыщения соответствует нарастающей неравновесности системы, особенно при уменьшении температуры до 300°C и ниже, когда более 50% находящегося в растворе кремнезема становится избыточным (рис. 45). При 290°C [59] начинается самопроизвольная полимеризация кремнекислот до частиц с молекулярной массой более 2000, которые конденсируются в коллоиды, когда температура раствора достигает 105°C . Поэтому возможно заключение о наилучших условиях взаимодействия коллоидального золота с тяжелыми поликремнекислотами в гидротермальных растворах при температурах ниже 300°C .

Форма концентрационных кривых растворенного кремнезема, полученных в результате 24-часовых экспериментов, проведенных при 300°C , отражает кинетические особенности процесса (см. рис. 41). В 0,001—3,0 Мл растворе хлористого натрия с исходным рН-2 скорость растворения кварцевого стекла выше, чем при отсутствии соли или при ее больших концентрациях. Дж. Ван Лир и др. [262] показали, что подобное увеличение скорости растворения кварца в 0,001—0,1 н. растворах хлорида

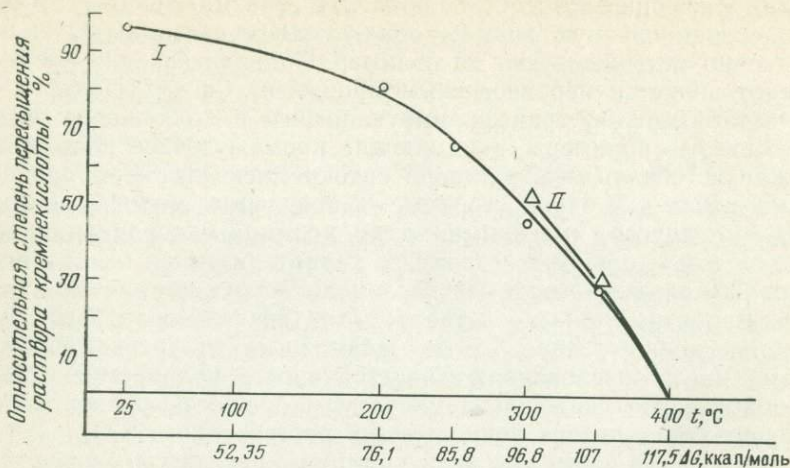


Рис. 45. Относительная степень пересыщения раствора кремнекислоты в воде (кривая I) и в 5%-ном растворе хлористого натрия (кривая II) при охлаждении от 400°C до комнатной температуры

натрия обусловлено снижением энергии активации. Вероятно, при pH-2 избыток иона H^+ изменяет структуру двойного электрического слоя на частицах твердого SiO_2 , способствуя обмену гидроксила на Cl^- . Хлорид-ион характеризуется отрицательной гидратацией [87]. Он уменьшает энергию активации процесса вследствие повышения гидрофильных свойств участка присоединения и снижает его поверхностное натяжение, облегчая взаимодействие SiO_2 с растворителем. С увеличением концентрации соли более 1 моль/л гидратация поверхности ухудшается в результате уменьшения активности H_2O , что приводит к существенному снижению растворимости кремнезема.

Деполимеризующее влияние низких содержаний Cl^- -иона, очевидно, объясняется его воздействием на прочность связи гидроксила с кремнием, несколько ослабленной избытком H^+ . Деполимеризация в умеренно кислой среде под влиянием хлорида не имеет большого значения, так как связь $Si-Cl$ очень быстро гидролизует. Кроме того, в кислом растворе диссоциация кремнекислоты подавлена, и форма H_4SiO_4 наиболее устойчива в широком диапазоне содержаний хлористого натрия. Количество ее при возрастании концентрации соли уменьшается лишь вследствие снижения растворимости SiO_2 . В щелочной и нейтральной средах скорость растворения снижается, и по мере увеличения ионной силы выделяются три области устойчивости кремнезема.

Концентрация двуокиси кремния (см. рис. 41) отличается резким снижением в сильноразбавленных (0,001 Мл) растворах и более постепенным — в интервале концентраций от 0,001 до

1,9 моль/кг. При больших количествах соли содержание SiO_2 вновь резко уменьшается. Ступенчатый характер концентрационной кривой, очевидно, обусловлен различной степенью гидратации поверхности частиц кварцевого стекла, что в первую очередь связано со стабилизацией в их структуре двойного электрического слоя групп OH^- .

В разбавленных растворах кремнезем подвергается только воздействию воды. С увеличением содержания соли (0,001 — 0,9 Мл NaCl) устойчивость SiO_2 повышается в результате роста концентрации положительно гидратированного Na^+ [87]. Ион Cl^- не принимает участия в реакции, так как он «работает» только в кислой среде. Дальнейший рост устойчивости кварца в 1,9—7,3 Мл растворах связан с дегидратирующим влиянием ионных пар.

Повышение щелочности стимулирует диссоциацию ортокремнекислоты и образование силикатных ионов, преимущественным формированием которых обусловлена более высокая концентрация SiO_2 в растворах с исходным pH -10 по сравнению с нейтральной средой. При содержании более 0,5 н. NaCl в щелочном растворе появляются полимерные $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}^{2-}$ и продукты их диссоциации $\text{HSi}_4\text{O}_{10}^{3-}$ [38]. Образование полиядерных комплексов, по-видимому, вызвано активацией силоксанных связей из-за дегидратирующего влияния соли. При 300°C кислые и нейтральные хлоридно-натровые растворы характеризуются преобладанием мономерной ортокремнекислоты. Полимеризация ее происходит в результате пересыщения при охлаждении. В щелочных разбавленных растворах повышается активность ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, при больших концентрациях соли наряду с ними образуются полиядерные комплексы типа $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{HSi}_4\text{O}_{10}^{3-}$. Уменьшение отношения мономер — полимер при росте содержания NaCl связано со снижением растворимости SiO_2 . В кислом (pH -4) 5%-ном (0,9 Мл) растворе NaCl при температурах 200 — 400°C и $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ кгс/см² растворимость кремнезема больше, чем в щелочном растворе (pH -8) (см. рис. 41), но в обоих случаях меньше, чем в бидистилляте, вследствие снижения активности H_2O . Относительная степень пересыщения кремнекислот в воде и кислом растворе хлористого натрия при 300 — 400°C показана на рис. 45. Симбатный ход кривых свидетельствует о тождественности форм переноса SiO_2 в H_2O и 5%-ном NaCl , а также об единстве механизмов растворения. Но пересыщение в присутствии хлористого натрия несколько больше, особенно в кислом растворе, так как кривая растворимости здесь имеет более крутой наклон в координатах концентрация SiO_2 — температура (см. рис. 39). Благоприятные условия взаимодействия коллоидального золота с кремнекислотами, образующимися при пересыщении, устанавливаются при снижении температуры ни-

же 300°C, когда полимеризуется большая часть растворенного SiO₂.

Иной ход полимеризации кремнекислоты в слабощелочном 5%-ном растворе хлористого натрия. Коллоид, активно образующийся после опытов при 300°C, представлен рыхлым серовато-белым гелем в донной части вкладышей. Снижение температуры с 350°C до комнатной характеризуется выпадением уплотняющихся коллоидальных агрегатов, частично цементирующих кварцевое стекло. В растворах после опытов при 400°C гель имел облик плотной раскалывающейся сероватой массы с отдельными флоккулами, плотно цементирующей нерастворившийся исходный материал. Повышение степени коагулированности и механической прочности коллоида обусловлено его гидротермальным старением и образованием в относительно высокотемпературных условиях.

Частицы кремнистых коллоидов состоят из трехмерной сетки SiO₄⁴⁻. На поверхности их формируются группы OH⁻, ионы кислорода которых составляют адсорбционный слой, заряжающий мицеллу отрицательно, а H⁺ образуют закрепленную и диффузионную часть компенсирующей обкладки, благодаря чему золи SiO₂ имеют слабокислый характер. Выраженное снижение устойчивости золь обусловлено наличием слабощелочной дисперсионной среды (рН исходного раствора 8), взаимодействующей с поликремнекислотами и понижающей степень диффузности двойных электрических слоев вследствие реакции гидроксила с адсорбированным протоном. Кроме того, силикат-ионы H₃SiO₄⁻, устойчивые при увеличении рН, замещают гидроксильную группу в молекуле H₄SiO₄ [124], которая освобождается и участвует в автокаталитической реакции полимеризации, образуя следующий силикатный ион. Полученные в опытах золи кремнекислоты

ТАБЛИЦА 35
рН ЗОЛЕЙ КРЕМНЕКИСЛОТЫ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ
КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 200—400°C
И ДАВЛЕНИИ 1000 кгс/см²

Растворитель	200°	250°	300°	350°	400°С
Вода	6,21	—	5,65	5,61	5,57
5%-ный раствор хлористого натрия, рН-8	7,43±0,39	7,49±0,69	7,34±0,94	5,58±1,60	7,31±1,40
5%-ный раствор хлористого натрия, рН-4	—	—	5,66±0,08	—	4,11±0,02

и золота имеют слабокислый характер (табл. 35). При растворении кварцевого стекла в воде и 5%-ном растворе хлористого натрия с исходным рН-4, кислотность золя повышается прямо пропорционально увеличению растворимости кремнезема с ростом температуры. Золь, образовавшийся в растворе с исходным рН-8, имеет более низкую активность ионов водорода, не зависящую от концентрации растворенной двуокиси кремния.

Золи кремнезема, обладающие большой поверхностью, характеризуются высокой сорбирующей способностью. Они заряжены отрицательно и адсорбируют частицы дисперсной фазы противоположного заряда, катионы и комплексы с положительным зарядом. Из катионов одновалентных металлов лучше всего адсорбируется серебро. Из многовалентных катионов наиболее сильна адсорбция алюминия и тория [2]. Таким образом, одно- и трехзарядные катионы золота, образующиеся при диссоциации хлорауратов и их гидрализатов, могут также быть адсорбированы кремнистыми золями.

По имеющимся экспериментальным данным Г. Б. Жилинского и С. И. Бурковского [59] коллоидообразование происходит только при снижении температуры до 100—105°C в особо чистых углекислых натровых растворах. Поскольку полимеризация начинается при 290°C, достаточно появления в системе отвердителя-полимеризатора, чтобы произошло образование зелей и сгущение их в гели. Под «отверждением» понимаются реакции структурирования путем образования поперечных химических связей и возникновение сетчатого строения. При температуре +10÷+20°C таким полимеризатором является углекислота [39], которая под давлением 4—5 кгс/см² вызывает полное отверждение раствора силиката натрия в течение 2—5 мин. Взаимодействие ее с кремнекислым раствором сопровождается образованием однородного геля без структурных элементов, что характеризует его почти мгновенную коагуляцию. Взаимодействие раствора кремнекислоты с углекислотой в высокотемпературных условиях детально не изучено. Известно, что при давлении более 1,5 кбар как водные, так и хлоридно-натровые растворы снижают свое значение как переносчики кремнезема, когда концентрация СО₂ превышает 10 вес. % [137]. Растворимость кварца при дальнейшем увеличении мольной доли углекислоты во флюиде существенно уменьшается. Поэтому повышение концентрации двуокиси углерода в гидротермальных растворах, возможно, приведет к значительным пересыщениям кремнекислот и к последующей их полимеризации и золеобразованию.

Взаимодействие коллоидального золота с кремнекислотными золями

К. Фрондель [241] показал стабилизацию коллоидального золота золями кремнезема в хлоридно-натровых растворах различной кислотности-щелочности. Но количественная оценка этого

процесса отсутствует. По мнению А. В. Думанского [56], взаимодействия в коллоидной системе могут быть достаточно полно изучены, если ее представить как трехкомпонентную: дисперсионная среда — дисперсная фаза — стабилизатор и графически изобразить в виде тройной (триангулярной) диаграммы. Поскольку на диаграмме достигается полное отражение процесса, отношения между золотыми и кремнистыми золями лучше всего рассмотреть в системе дисперсионная среда (вода, раствор хлористого натрия) — дисперсная фаза (золото) — стабилизатор (золь кремнезема). В работе К. Фронделя [241] трудно количественно оценить соотношения, наиболее благоприятствующие устойчивости коллоидов Au и SiO₂ в указанных трех координатах.

Повышение устойчивости золь золота в кремнекислой среде обусловлено адсорбционными взаимодействиями полимеризованных форм SiO₂ с коллоидным металлом. Взаимоотношения со стабилизатором обеспечивают создание сольватных оболочек, повышающих агрегативную устойчивость системы [146]. Треугольная диаграмма, построенная по методике А. В. Думанского, использована для количественного изображения соотношений между золотом SiO₂ и 0,001—7,3 Мл раство-

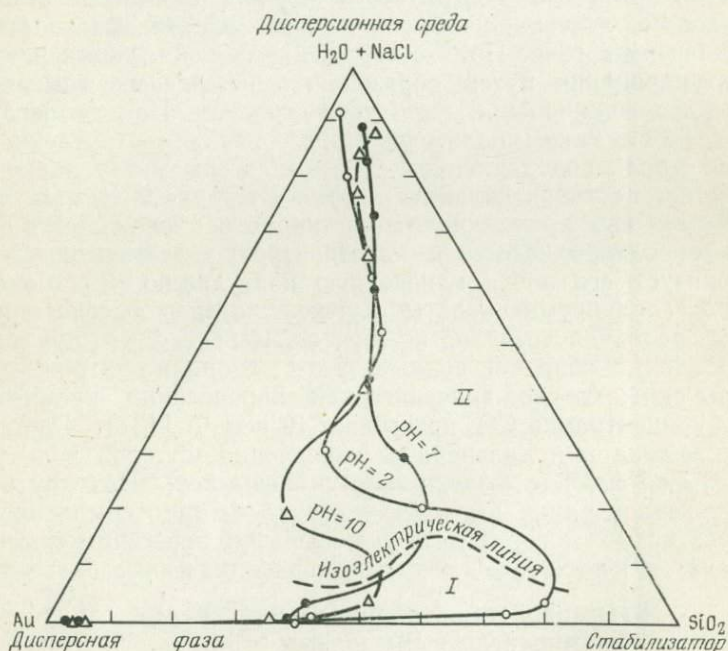


Рис. 46. Тройная диаграмма системы дисперсионная фаза (Au) — стабилизатор (SiO₂ — дисперсионная среда (раствор хлористого натрия) после нагревания до 300°C при p_{H₂O} - 1 кбар и разным исходном pH; зоны золь: I — отрицательных, II — положительных

ром хлористого натрия для изучения образования золей в опытах при 300°C и давлении $1000 \text{ кг/см}^2 \text{ H}_2\text{O}$ (рис. 46). Поскольку концентрации золота, SiO_2 и NaCl при соблюдении истинных величин несопоставимы в масштабе диаграммы, содержания хлорида в дисперсионной среде для наглядности увеличены десятикратно, содержания полимеризованной двуокиси кремния в 10^3 раз, концентрации золота в 10^9 раз.

Метастабильное состояние золотых и кремнистых коллоидов характеризуется областью экстремумов в разбавленных растворах (нижняя часть диаграммы), которые выделяют в системе поля отрицательных (I) и положительных (II) золей. Даже небольшое количество хлористого натрия в дисперсионной среде значительно понижает концентрацию коллоидального золота. При отсутствии соли золь золота достаточно устойчив и влияние стабилизатора не так существенно. Наименьшие содержания дисперсной фазы соответствуют наименьшему значению ζ -потенциала. Они характеризуют изоэлектрическое состояние системы. Изоэлектрическая линия, отражающая явление скрытой коагуляции в кислых и щелочных золях, располагается при одинаково низких концентрациях электролита. В нейтральной среде скрытая коагуляция происходит в более крепких растворах. Увеличение содержания NaCl до $0,9$ — $1,9$ моль/кг оказывает пептизирующее влияние, повышающее концентрацию золотого золя в зоне положительного заряда. Пептизация наиболее полно протекает в щелочных и кислых золях, в нейтральной среде она менее выражена. Доля стабилизатора при пептизации одинакова во всех трех случаях и не зависит от величины pH. Вдоль изоэлектрической линии количество растворенного кремнезема для стабилизации коллоидального золота относительно невелико в щелочных и нейтральных растворах ($\text{pH}=7$ — 10), составляя $0,0135$ и $0,0131$ моль соответственно, и максимально ($0,025$ моль) при $\text{pH}=2$. Благодаря наличию кремнекислот при перезарядке сохраняется агрегативная устойчивость золей. Зона скрытой коагуляции характеризуется наиболее эффективным стабилизирующим влиянием поликонденсированного кремнезема в щелочной и нейтральной средах, а в кислой среде для сохранения устойчивости золя золота требуется более высокая концентрация кремнекислоты. Когда в дисперсионной среде содержание электролита более 10 вес. %, коллоидная система $\text{Au}-\text{SiO}_2$ разрушается.

Диаграмма состояния тройной системы после экспериментов, выполненных при давлении $1000 \text{ кг/см}^2 \text{ H}_2\text{O}$, изображена на рис. 47. Система $\text{Au}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, расположенная в левой части диаграммы, характеризуется отсутствием выраженной зависимости между содержаниями коллоидального золота и кремнезема.

Концентрация золя золота определяется лишь свойствами сжатого перегретого раствора. В закритической области она сни-

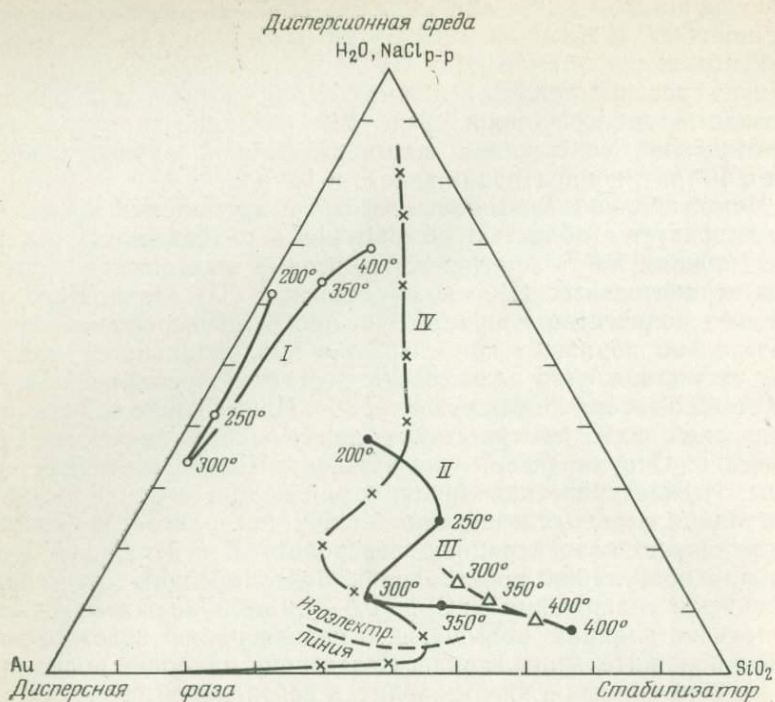


Рис. 47. Тройная диаграмма устойчивости коллоидной системы золото — кремнезем в воде (I), растворах хлористого натрия после экспериментов при 200—400°C и $p_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар:

II — 5%-ном с исходным pH-8; III — 5%-ном с исходным pH-4; IV — раствор с возрастающей (до 25%) концентрацией NaCl с исходным pH-7

жается, хотя растворимость SiO₂ и содержание поликонденсированных форм, образующихся при охлаждении, увеличиваются. Отраженные на диаграмме соотношения не характеризуют стабилизацию золота коллоидальном кремнеземном. Но она все же имеет место в воде, поскольку не происходит отделения золота от геля SiO₂, даже при его взаимодействии с концентрированной H₂SO₄ (плотность 1,82). Сегрегация металла в двуокиси кремния происходит лишь во время прокаливания последней при 1050°C. Между частицами золота и агрегатами кремнистого геля образуются прочные адсорбционные связи. После экспериментов при 300°C получают наиболее концентрированные золи золота.

Кривая, характеризующая состояние системы Au — SiO₂ — 5%-ный раствор NaCl, располагается в зоне положительных золь выше изоэлектрической линии на изотерме 300°C (см. рис. 47, IV). Концентрация золота не имеет четкой зависимости от содержания полимеризованного кремнезема и подчиняется вариациям высокотемпературных свойств дисперсионной среды. Уве-

лишение доли SiO_2 с ростом температуры сопровождается уменьшением количества золота.

Несмотря на то что при охлаждении высокотемпературных растворов процесс огрубения коллоидального золота, образованного за счет тонкодисперсного металла, нанесенного на основу из кварцевого стекла, протекает интенсивно, форма концентрационной кривой золота (см. рис. 37) характеризует два уровня устойчивости золей. Коллоиды с большим содержанием металла образуются после растворения препаратов при $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

Меньшие содержания золота в дисперсной фазе установлены при охлаждении от $200\text{--}250^\circ\text{C}$. Эти различия обусловлены в первом случае лучшей растворимостью подложки и стабилизирующим влиянием тяжелых кремнекислот, образование которых начинается с 290°C . Менее концентрированные золотые золи стабилизируются слабее из-за уменьшения количества поликремнекислот вследствие меньшей растворимости кремнезема в опытах при температуре $200\text{--}250^\circ\text{C}$. Концентрации золя золота, полученного в щелочной среде при 300°C , выше, чем полученного в кислой среде, в результате лучшей стабилизации поликонденсированным SiO_2 . Разбавление хлоридно-натровых растворов в изобарно-изотермических условиях приводит к перезарядке коллоидального золота и пептизирует его отрицательные золи. По-

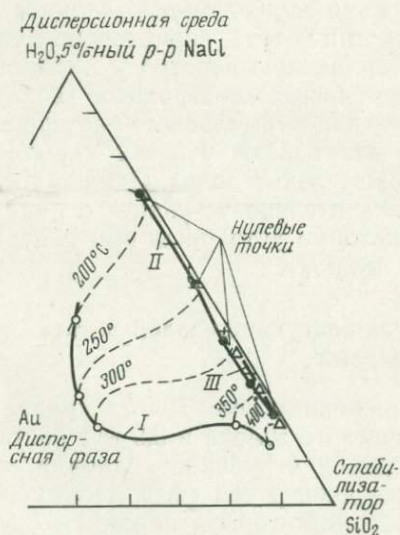


Рис. 48. Тройная диаграмма устойчивости коллоидной системы золото — кремнезем в зависимости от температуры нагревания растворов и состава дисперсионной среды при $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар:

I — вода; II — 5%-ный NaCl с исходным pH-8; III — 5%-ный NaCl с исходным pH-4

ложительно заряженный золь золота при концентрации хлорида натрия более 5 вес. % утрачивает агрегативную устойчивость.

Разрыв между системами $\text{Au} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Au} - \text{SiO}_2 - 5\%$ -ный раствор NaCl , отраженный на диаграмме, обусловлен влиянием электролита, оказывающего глубокое воздействие на устойчивость коллоидального золота. Для построения диаграмм устойчивости коллоидной системы к используемым трем координатам прибавлена четвертая — температура, перпендикулярная к плоскости чертежа. Проекция этой диаграммы, имеющей облик тригональной призмы, изображена на рис. 48. Дисперсионная среда представлена объемными величинами, дисперсная фаза и стабилизатор выражены весовыми единицами, отнесенными к объемным при вышеуказанных увеличениях. Кривые соответствуют изотермическим сечениям поверхностей, перпендикулярных к поверхности чертежа. С увеличением температуры более 300°C агрегативная устойчивость системы нарушается, значительно уменьшается отношение Au/SiO_2 (золото соответствует концентрации коллоидального металла).

В высокотемпературных условиях при нагреве более 400°C очевидно углубляющееся разрушение коллоидной системы $\text{Au} - \text{SiO}_2 -$ раствор. Вдоль изотерм при увеличении концентрации электролита наблюдается тот же эффект уменьшения отношения Au/SiO_2 . Система через изоэлектрические минимумы переходит из отрицательно заряженных коллоидов в зону положительного заряда частиц золота, значительно меньшую по объему и в общем представляющую переход к полной коагуляции. В случае одно-одновалентных электролитов геохимически интересны концентрации гидротермальных растворов от 0,1 до 2,0—3,0 моль/кг. Они охватывают участки скрытой коагуляции и пептизации в положительных золях. Однако последние по содержанию металла значительно уступают отрицательно заряженным коллоидам, которые устойчивы при содержаниях электролитов менее 0,1 моль/кг.

Взаимная коагуляция зольей золота и кремнезема

Положительно заряженный золь золота крайне неустойчив. Наличием кристаллического золота в 0,9 Мл растворах хлористого натрия подтверждается огрубение коллоида, являющееся причиной седиментации дисперсной фазы. Полимеризованные кремнекислоты, содержание которых снижается с увеличением концентрации электролита более 1,9 моль/кг, не могут в концентрированных растворах соли эффективно стабилизировать полидисперсную металлическую фазу. Увеличение ионной силы раствора, огрубение и полимеризация настолько понижают ξ -потенциалы золота и коллоидального SiO_2 , что они становятся сопоставимыми или близкими по величине. Будучи противоположно заряже-

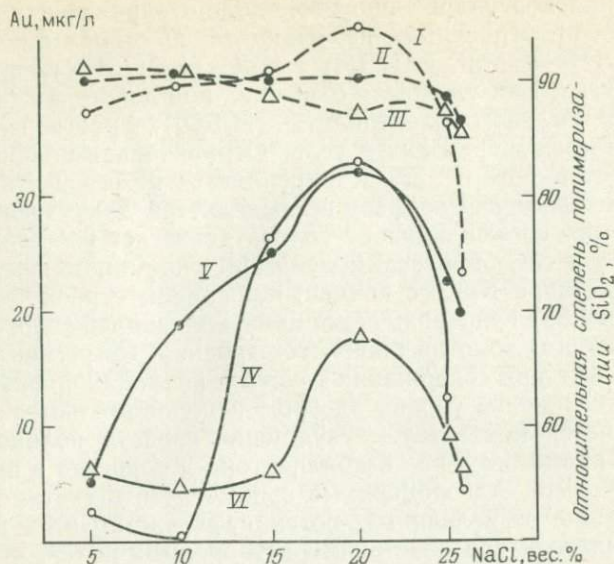


Рис. 49. Взаимосвязь между относительной степенью полимеризации кремнекислоты и количеством золота, адсорбированным гелем кремнезема в растворах хлористого натрия с разными исходными рН после нагревания их до 300° при $p_{\text{H}_2\text{O}}-1$ кбар:

I, IV с рН-2; II, V с рН-7; III, VI с рН-10

ны, золи золота и кремнезема взаимно коагулируют. Это явление идентифицируется по экстремумам на кривых коэффициентов распределения и содержаний золота, связанного с осажженным, полимеризованным и коагулированным SiO_2 в 20%-ном растворе NaCl (см. рис. 42). На рис. 49 сопоставлено количество золота, поглощенного (адсорбированного) коагулированным кремнеземом, с относительной степенью полимеризации SiO_2 , вычисленной как отношение между полимеризованной частью кремнекислоты и концентрацией мономера H_4SiO_4 , определенной колориметрически после опытов при 300°C и давлении 1000 кгс/см² H_2O . В кислом растворе кривые адсорбции (IV) и полимеризации (I) симбатны. С увеличением щелочности эти соотношения сохраняются. Глубокая полимеризация кремнекислот в кислом растворе является, очевидно, причиной наиболее полного осаждения коллоидального золота на частицах кремнистого золя в 20%-ном растворе хлористого натрия (кривые IV—V). Уменьшение концентрации коллоидального кремнезема с увеличением исходного рН до 7—10 приводит к соответствующему уменьшению адсорбции золота. Снижение максимальных значений на адсорбционных кривых соответствует уменьшению концентрации поликремнекислот (см. рис. 41) и соответственно меньшей концентрации кремнистого золя, прореагировавшего с эквивалентным количеством золота.

Взаимная коагуляция противоположно заряженных золей — явление распространенное, изученное на примерах коллоидальных $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и MnO_2 [187], SiO_2 и Fe_2O_3 [214] и ряде других. Как уже было отмечено, под действием большого количества сильного электролита (H_2SO_4), растворенный в воде кремнезем переходит в гель. Отрицательный золь золота коагулирует вместе с SiO_2 и закрепляется на его частицах. Металл в кристаллическую фазу не выделяется даже тогда, когда концентрация коллоидального золота достигает 0,2 мг/л. Образование геля SiO_2 при взаимодействии кремнистых золей в 5%-ном растворе NaCl с концентрированной серной кислотой (плотность 1,82) сопровождается кристаллизацией золота в виде просвечивающих золотин ажурного строения. Сегрегация металла происходит при содержании золота в коллоидной фазе 0,05—0,12 мг/л. Снижение уровня адсорбции положительных золотых золей является показателем ухудшения свойств поликонденсированного кремнезема как стабилизатора и сорбента в присутствии электролита. Адсорбционные взаимосвязи в системе SiO_2 — Au , зависящие от величины ζ -потенциала частиц этих веществ, уменьшающегося под действием растворенных солей, ослабевают по мере роста концентрации NaCl . Дальнейшее разделение SiO_2 и золота происходит в процессе прокаливании кремнистого геля при температуре 1050°C.

Нужно отметить, что устойчивость лиофобной системы в водном растворе зависит от ее гидрофилизации, поэтому ухудшение стабилизирующих свойств связано со снижением активности воды в присутствии электролита, который нарушает и изменяет структуру гидратных оболочек. Под влиянием сильных осушителей (концентрированная H_2SO_4) они исчезают совершенно, и слабо стабилизированная лиофобная система полностью утрачивает агрегатную устойчивость.

Обзор результатов эксперимента позволяет заключить, что в полученных растворах золото представлено коллоидно-дисперсной формой. Концентрации коллоидального золота, наиболее высокие в воде, значительно снижаются в растворах хлористого натрия. В воде и разбавленных растворах золи золота заряжены отрицательно. С увеличением концентрации NaCl они перезаряжаются и становятся положительными. Явление перезарядки обусловлено химическим взаимодействием внутренней обкладки двойного электрического слоя мицеллы с внешним раствором электролита. Пептизация положительных золей происходит в 0,9—1,9 Мл растворах хлористого натрия. Коллоидальное золото способно к быстрой коагуляции и кристаллизации, особенно при изотермическом снижении давления.

Хлорид-ион ускоряет растворение кремнезема и, возможно, выполняет роль деполимеризатора в кислых растворах хлористого натрия с концентрацией не более 1,9 моль/кг. Стабилизирующее влияние кремнезема наиболее эффективно при смене за-

ряда частиц золота в нейтральных и слабощелочных растворах. В положительных золях оно значительно ослаблено. В 20%-ном растворе хлористого натрия золотые и кремнистые коллоиды взаимно коагулируют. При повышении солености более 5—10 вес. % NaCl коллоидная система Au—SiO₂ неустойчива. Наиболее устойчивые и концентрированные золи золота получены после опытов при температуре 300°C. Этот верхний температурный предел не зависит от давления и наблюдается лишь в разбавленных растворах с концентрацией хлористого натрия менее 1,9 моль/кг. В закритической области содержание коллоидального металла понижается, что свидетельствует о преобладании в высокотемпературных гидротермальных растворах ионных и комплексных форм переноса золота.

Неустойчивость коллоидального золота в растворах электролитов является существенным препятствием для дальнейшей транспортировки металла в этой форме. Эпизодически возникающие золотые коллоиды, стабилизированные кремнеземом, существуют относительно короткое время. Они быстро фиксируются в виде гелей сложного состава, создающих своеобразные текстуры колломорфных руд близповерхностных месторождений золота.

Наличие хлористого натрия, обычно присутствующего во включениях в кварце золоторудных месторождений, видимо, не во всех случаях может служить доказательством переноса золота в форме хлоридных комплексных соединений. Эффективный хлоридный перенос этого элемента, вероятнее всего, возможен при высоком парциальном давлении окислителей — хлора или кислорода в кислых растворах. Золоторудные же месторождения характеризуются, как правило, проявлениями пропилитизации, хлоритизации и серицитизации в предрудных ореолах и отложением продуктивных ассоциаций из нейтральных или слабощелочных растворов. В рудных телах умеренно сульфидной формации prominently золотоносны полиметаллические ассоциации, осаждающиеся на фоне несколько возрастающей щелочности. На месторождениях малосульфидной формации золото выделяется позднее, чем то небольшое количество сульфидов, которое устанавливается в рудах, и иногда ассоциирует с карбонатами. Выделение золота, хотя и сопровождается выделением сульфатных минералов, все же происходит при низком парциальном давлении кислорода. Золотые рудопроявления известны в массивах вторичных кварцитов сульфатно-галоидного профиля, но крупные месторождения, связанные с этой формацией, отсутствуют [179]. Золотоносность кварц-гематитовой ассоциации очень низкая (не превышает 2 г/т [118] и наблюдается довольно редко. Совместно с сульфидами, в частности с пиритами, в которых нередко распространено тонкодисперсное, субмикроскопическое золото, оно кристаллизуется в восстановительной обстановке минералообразования. Так, парциальное давление кислорода на верхнем пределе устойчивости пирита составляет $4 \cdot 10^{-41}$ и $1 \cdot 10^{-26}$ кгс/см² при 150 и 300°C соответственно [85] при активности серы 0,1 моль/кг.

Повышение сернистости раствора значительно расширяет поле металлического золота за счет сужения поля хлорауратов и ауратов [44] при постоянной активности хлорид-иона. Сера всегда фиксируется в гидротермальных месторождениях. В то же время хлоридные соединения вследствие их высокой растворимости отмечаются довольно редко. Чаще всего это минералы-узники, заключенные в вакуолях среди жильных минералов. Но в тех случаях, когда галогенидные растворы действительно являлись транспортной средой хлорсодержащие минералы распространены довольно широко. Так, формирование ангарс-илимских железорудных месторождений, в которых хлоридный перенос рудных компонентов как будто не вызывает возражений

[4, 144], сопровождалось образованием хлоридных минералов в течение всех стадий процесса, причем содержание Cl^- в них увеличивалось от ранних этапов к поздним. В предрудных скарнах встречается скаполит, ассоциирующий с высокотемпературными диопсидом, эпидотом, цоивитом, хлоритом и относящийся к хлорсодержащему мариалиту. Количество хлора в нем 0,163% [4]. В среднетемпературный этап формируется магнетитовое оруденение, сопровождающееся кристаллизацией апатита, состоящего на 58% из хлоридного минерала (хлорапатита) [32]. Кальцит, широко распространенный в разновозрастных карбонатных гидротермалитах, содержит трехфазные сингенетические включения растворов — рассолов хлоридного состава с концентрацией до 600 г/л [37]. Поздний гидротермальный хлорит замещается и обрастает хлорманассеитом содержащим до 11 вес. % хлора (устное сообщение Г. Д. Феоктистова). Из самых поздних порций растворов кристаллизуется крупнокристаллический галит, заполняющий пустоты, стенки которых выстланы магнетитом, розетки хлорита и кристаллами кальцита [32].

В противоположность приведенному примеру каких-либо хлорсодержащих минералов, кроме хлоритов в газовой-жидких включениях, на золоторудных месторождениях не установлено, а концентрации хлора в зависимости от возраста минеральных ассоциаций изменяются незакономерно. Так, в рудных кварцах Приамурья установлено, что наиболее высокие содержания хлорид-иона имеются только в продуктивных стадиях. В менее золотосодержащих кварцах они снижаются [125]. Золото-серебряные месторождения северо-восточных районов характеризуются повышенными концентрациями хлористых солей на ранних стадиях формирования. Более поздние минералы отлагаются из бикарбонатных кальциево-магниевых растворов [172]. При образовании золотых месторождений не выдерживается схема, согласно которой количество хлорида в растворе должно было бы увеличиваться по мере снижения температуры при переходе от ранних парагенезисов к поздним вследствие разрушения хлоридных комплексов и соединений. Это заставляет с известной осторожностью относиться к хлоридной модели переноса золота и искать иные формы миграции металла в эндогенных условиях, а часто наблюдаемую связь золота с хлорид-ионом рассматривать как косвенную. Альтернативой хлорауратам являются сернистые соединения золота, поскольку сера вездесуща и распространена на всех месторождениях, в количествах намного превосходящих хлор.

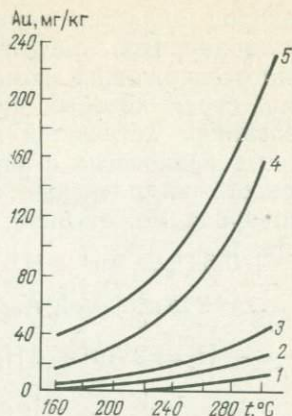
ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ

Многими исследователями считалось [142, 202, 226, 250], что золото как одно-, так и трехвалентное переносится в форме отно-

сительно простых сульфидных комплексов типа $(Au^{m+}S_n)^{m-2n}$. Однако проведенные эксперименты [62, 202, 253, 259] показали, что роль соединений этого вида незначительна. Наиболее важны комплексные ионы, в которых лигандом является частица HS^- — ион гидросульфида. Существование гидросульфидных комплексов бесспорно [260], так как твердые сульфиды золота Au_2S , Au_2S_2 , Au_2S_3 растворяются в натровых полисульфидных, сульфидных и гидросульфидных растворах, в которых предполагается существование тиоауратов различной комплектности. Высокая подвижность золота в щелочно-сульфидном растворе доказана Г. Смитом [260] при синтезе калаверита. Гидротермальная кристаллизация стибнита, реальгара и аурипигмента из сернисто-сурьмянисто-мышьяковистых сплавов в растворах едкого натра и буры при 200—300°C и давлении 800 кгс/см², проведенная в золотых реакторах, подтвердила возможность образования сульфидов мышьяка и сурьмы, содержащих от 100 до 2000 г/т золота [236]. Переход золота в гидросульфидный раствор установлен при исследовании сульфидного замещения мраморов [247]. 5,5 Мл раствор бисульфида натрия имел исходный рН=8,6. В горячей зоне с температурой 452±3°C помещался золотой тигель, содержащий 1,08 г пирротина и 0,13 г сфалерита, а в холодной зоне (425±3°C) в стенках мраморного образца происходило замещение карбоната переотложенными сульфидами. По окончании эксперимента исходный пирротин преобразовывался в крупные, хорошо ограненные кристаллы, между которыми располагались идиоморфные пластинчатые обособления золота. Слабые растворы соляной кислоты и едкого натра с рН, изменяющимся от 3 до 9, содержат около $1 \cdot 10^{-6}$ моль/кг золота при 200—250°C [53]. Вначале С. Огрызло [253], а затем Б. Вейсбергом [246] было установлено, что в изобарно-изотермических условиях растворимость золота увеличивается с ростом концентрации гидросульфида натрия. Более сернистый сульфид натрия — менее эффективный растворитель. Последнее, заслуживающее внимания геохимиков исследование состава комплексов золота в щелочно-сульфидных растворах выполнено Т. Сьюардом [259]. Он определил растворимость золота и рассчитал константы образования ионов $[Au(HS)_2]^-$ и $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$ при 175—252°C (табл. 3). Экспериментально установленные концентрационные зависимости характеризуют возрастающую растворимость золота при увеличении температуры и особенно при увеличении содержания сероводорода (рис. 50). Константы образования ионов $[Au(HS)_2]^-$ и $[Au_2(HS)_2S]^{2-}$, вычисленные Т. Сьюардом [259] при ионной силе I 0,5 моль/кг, отражают относительное увеличение прочности внутренней сферы поляядерного комплекса с ростом температуры.

Последующие термодинамические расчеты реакций с уча-

Рис. 50. Концентрация золота в растворе, содержащем 0,15 моль/кг гидросульфида натрия и 0,35 моль/кг хлористого натрия, с переменным отношением $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$, равным 350 (кривая 1), 4,11 (кривая 2), 1,6 (кривая 3), 0,43 (кривая 4), 0,15 (кривая 5) при $p_{\text{H}_2\text{O}}=1$ кбар. По Т. Сьюарду [259]



стием гидросульфидных комплексов золота основаны на их изобарно-изотермических потенциалах, что требует нахождения константы образования этих ионов при нулевой ионной силе путем привлечения коэффициентов активности лигандов. Константы образования комплексов при $I=0,5$ моль/кг [259] и $I=0$ приведены в табл. 36.

Для случая бесконечного разбавления $\lg K_{I=0} = \lg K_{I=0,5} - \Sigma \lg \gamma$. Коэффициенты активности (γ) ионов $\text{Au}^+[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$, $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ ввиду крайне низких концентраций приняты равными единице. Коэффициенты активности HS^- и S^{2-} в интервале 100—300°C интерполированы по средненонным величинам γ для одно-двухвалентных и двух-двухвалентных электролитов, рекомендованных Р. П. Рафальским [166]. Состав комплексов зависит от кислотности раствора. Ион $[\text{Au}(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ преобладает в щелочной среде с $\text{pH} > 7$; $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ устойчив в нейтральных условиях ($\text{pH} = 6-8$). В кислом растворе с $\text{pH} < 5$ золото растворяется в форме $\text{Au}(\text{HS})$.

Активность сернистых комплексов золота в растворе определяется, с одной стороны, окислительно-восстановительным потенциалом, а с другой — кислотностью-щелочностью систе-

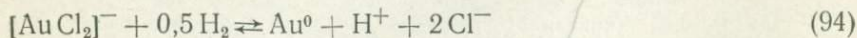
ТАБЛИЦА 36

ЛОГАРИФМЫ КОНСТАНТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ

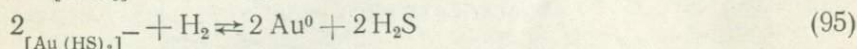
$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ И $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Комплекс	Ионная сила, моль/кг	175°	200°	225°	250°С
$[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$	0,5	+23,1	+21,1	+20,3	+19,5
	0	+22,04	+21,02	+19,02	+17,96
$[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$	0,5	+53,0	+50,7	+49,3	+47,9
	0	+52,065	+48,563	+46,86	+45,05

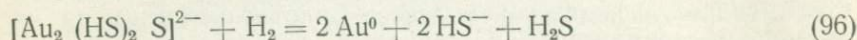
мы. Водород является одинаково сильным восстановителем как для хлорауратов, так и для тиоауратов. Изменение активности золотосодержащих комплексов в растворе, равновесном с газами, среди которых присутствует водород, рассчитано с использованием летучестей и активностей компонентов, находящихся в равновесии с пиритом в системе $\text{FeS}_2\text{—HCl}$ [114]. Устойчивость комплексных ионов золота как функция летучести водорода может быть представлена в виде



$$\lg a_{[\text{AuCl}_2]^-} = 2 \lg a_{\text{Cl}^-} - \lg K_{94} - 0,5 \lg f_{\text{H}_2} - \text{pH};$$



$$\lg a_{[\text{Au}(\text{HS})_2]^-} = \lg a_{(\text{HS})^-} + \lg a_{(\text{H}_2\text{S})} - 0,5 \lg K_{95} - 0,5 \lg f_{\text{H}_2};$$



$$\lg a_{[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}} = 2 \lg a_{(\text{HS})^-} + \lg a_{\text{H}_2\text{S}} - \lg K_{96}.$$

Константы равновесия реакций (94)—(96) рассчитаны для температур 175—300°C и давления насыщенных паров воды по функциям g_T ионов Cl^- , HS^- , H^+ , Au^+ и сероводорода, заимствованным из работы И. К. Карпова [77]. Изобарно-изотермические потенциалы $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ и $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ вычислены методом наименьших квадратов на основании величин их констант образования (см. табл. 36) и свободных энергий лигандов (табл. 37).

Точность расчета при нахождении $g_T[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ равна $\pm 0,486$ ккал/моль. Для иона $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ она составляет $\pm 0,287$ ккал/моль.

Двухъядерный комплекс при повышении температуры оказывается более устойчивым по сравнению с мооядерным тиоауратом. Сопоставление рассчитанных констант равновесия реакций (94—96) позволяет сделать вывод о преимущественной устойчивости комплекса $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ при увеличении летучести водорода (рис. 51,а), хотя активность его остается весь-

ТАБЛИЦА 37

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ТИОАУРАТОВ,
ккал/моль

Комплекс	175°	200°	225°	250°	300°C
$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	-5,188	-4,450	-3,712	-2,975	-1,500
$[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$	-5,528	-6,810	-8,092	-9,375	-11,940

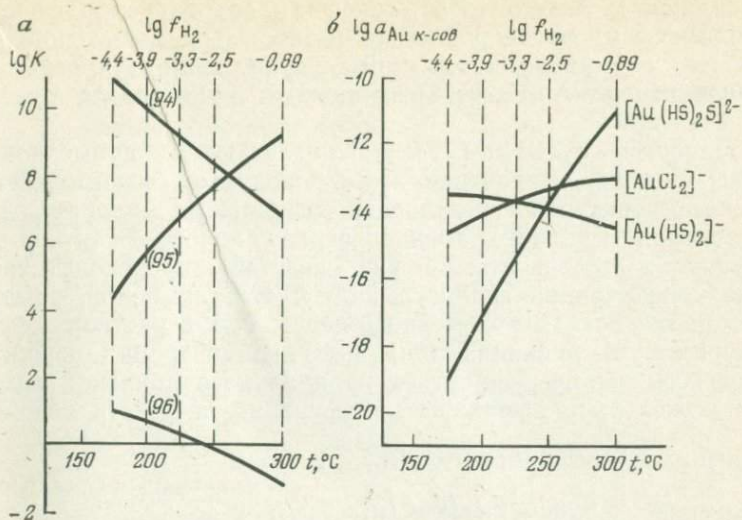
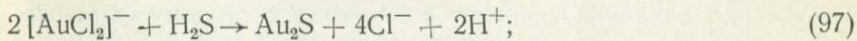


Рис. 51. Устойчивость хлораурата и тиауратов в присутствии водорода при высоких температурах и давлениях.

a — константы равновесия реакций (94)–(96), *б* — активность хлоридных и сернистых комплексов золота в зависимости от температуры и летучести водорода

ма низкой даже в высокотемпературных растворах (см. рис. 51,б). Кроме того, водород препятствует растворению золота как в виде дихлораурата, так и в виде тиауратов при тех концентрациях гидросульфид-иона, которые равновесны с пиритом в 0,01 Мл HCl (см. рис. 51,б). Но, поскольку золото все же растворяется в присутствии FeS₂ в растворах с pH = 2–5 [53], вероятнее всего образуются нейтральные частицы типа [Au(HS)]⁰ или положительно заряженные комплексы. Согласно данным Т. Сьюарда [259], они преобладают в кислой среде.

Хлораураты быстро восстанавливаются сероводородом с образованием коллоидальных сульфидов Au₂S и Au₂S₃ [158], которые легко взаимодействуют с гидросульфидными растворами. Продуктами реакций являются хорошо растворимые комплексные тиаураты [260]. Один из вариантов трансформации хлоридных соединений золота с образованием сернистых комплексов может быть выражен как



В более щелочной среде возможно образование полиядерного комплекса



По данным Г. Смита [260]; сульфиды золота наиболее полно осаждаются из растворов ниже $+40^{\circ}\text{C}$. При повышении температуры они разлагаются с выделением золота и серы. Например, распад Au_2S_2 [158] происходит в интервале температур $197-200^{\circ}\text{C}$.

Полностью сульфиды золота разлагаются примерно при 240°C . Поэтому, вероятнее всего, продуктом взаимодействия высокотемпературных растворов, содержащих хлораураты, с сероводородом является тонкодисперсное золото. Если при этом повышается щелочность, то, как следствие, происходит увеличение концентрации гидросульфид- и сульфид-ионов, реагируя с которыми, металл может вновь переходить в раствор в форме тиауратов. В реакциях (95), (96) концентрация сернистых комплексов золота зависит от парциального давления водорода и может быть выражена как функция летучести водорода:

$$a_{[\text{Au}(\text{HS})_2]^-} = (a_{(\text{HS})}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{S}} / (K_{95} \cdot f_{\text{H}_2}))^{0,5};$$

$$a_{[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}} = a_{(\text{HS})}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{S}} / K_{96} \cdot f_{\text{H}_2}.$$

Очевидно, что повышение f_{H_2} сдвигает реакции влево, затрудняя переход металла в раствор. Отсюда становится понятным снижение растворимости золота (рис. 52), зафиксированное Т. Сьюардом [259]; при увеличении общего давления. В своих экспериментах парциальное давление водорода в системе он регулировал буфером пирит—пирротин по реакции

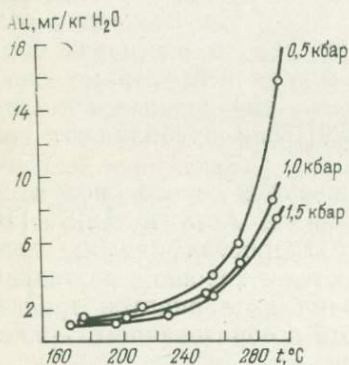
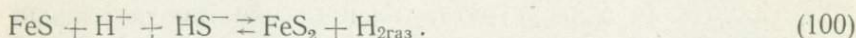


Рис. 52. Влияние давления на концентрацию золота в хлоридно-гидросульфидно-натровом растворе (0,15 Мл $\text{NaHS} + 0,35$ Мл NaCl) с отношением $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S} = 350$. По данным Т. Сьюарда [259].

Увеличение давления сдвигает равновесие в сторону образования пирротина, особенно при температуре более 175°C , когда имеется положительный объемный эффект реакции. Уменьшение летучести водорода становится заметным, если величина рН задается буферами, например реакцией (71). Но в рассматриваемой системе активность ионов H^+ зависит только от диссоциации сероводорода и, следовательно, летучесть H_2 может увеличиваться с ростом давления, поскольку она непо-

ТАБЛИЦА 38
 ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ (100) (K_{100})
 И ДИССОЦИАЦИИ СЕРОВОДОРОДА ($H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$)
 ОТ ДАВЛЕНИЯ (K_p ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 кбар, K_T ПРИ ДАВЛЕНИИ
 НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ)

Температура, °С	$\lg K_{p100}/K_{T100}$	$\lg K_{pH_2S}/K_{TH_2S}$
175	+0,04	0,32
200	-0,04	0,37
225	-0,12	0,44
250	-0,23	0,51

средственно связана с активностью диссоциатов H_2S :

$$K_{100} = f_{H_2}/a_{H^+} a_{(HS)^-};$$

$$f_{H_2} = K_{100} a_{H^+} a_{(HS)^-}. \quad (101)$$

Хотя, как показано Т. Сьюардом [259], величина K_{100} уменьшается с ростом давления, необходимо учитывать, что диссоциация сероводорода вследствие отрицательного объемного эффекта возрастает при этом значительно больше [238], и увеличение члена уравнения (101), связанного с рН и активностью гидросульфида, перекрывает барическое уменьшение K_{100} (табл. 38).

Поэтому рост общего давления в системе, буферизуемой реакцией (100), увеличивает летучесть водорода, что приводит к снижению растворимости золота.

Т. Сьюард отмечает аномально увеличивающуюся концентрацию золота при уменьшении рН, измеренном в нормальных условиях, когда кислотность раствора увеличивается в результате повышения содержания сероводорода. Привлечение соединений вида $Au(HS)$, устойчивых в кислой среде, обычно не дает удовлетворительного объяснения такой высокой растворимости металла. Надежное решение, соответствующее результатам эксперимента, может быть получено путем последовательной дискриминации гипотез о составе сернистых соединений золота, устойчивых в существенно сероводородных растворах. Проверка соответствия предполагаемых комплексных форм и экспериментально установленных концентрационных зависимостей может производиться благодаря внедрению в практику обработки опытных данных программного комплекса «Селектор», разработанного под руководством И. К. Карпова [77, 78].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

В результате численного моделирования, дублирующего физико-химический эксперимент, с помощью комплекса «Селектор»

достигается минимизация разности между опытными и расчетными величинами, соответствующая минимуму потенциала Гиббса системы и минимальной невязке баланса масс. Наибольшие трудности при постановке моделирования обусловлены ограниченностью исходной термодинамической информации. Причем главным препятствием является неполная изменчивость константы ионизации сероводорода по температуре и давлению. Изотермическое приращение ее при переходе от давления насыщенных паров воды к давлению 1 кбар, несомненно, сказывается на величине свободной энергии сероводорода и продуктов его диссоциации. Последнее в свою очередь влияет на изобарно-изотермические потенциалы всех сульфидных и гидросульфидных комплексов, находящихся в растворе. Поэтому экстраполяция функций g_T компонентов на давление, равное 1 кбар, заведомо является источником ошибки, величиной которой оценить по крайней мере затруднительно.

Сделанный моделирующий расчет вследствие приближенности термодинамической исходной информации также является приближенным в отношении точности границ смены одних комплексов другими, хотя вид или состав их менее зависит от влияния давления и больше определяется общей концентрацией независимых компонентов и их химическими потенциалами, регулируемые температурой.

Методом физико-химического моделирования на ЭВМ БЭСМ-6 исследован переход золота в водный раствор, содержащий 0,35 моль/кг NaCl и 0,15 моль/кг NaHS с отношением HS^-/H_2S , изменяющимся от 350 до 0,15. Эксперимент проведен при давлении 1 кбар и температурах от 175 до 300°C [259]. Моделирование выполнено для изотермы 250°C. Концентрация по оси абсцисс (рис. 53, б) представлена сероводородом, находящимся в 0,15 Мл растворе гидросульфида натрия. Последний приготовлен путем насыщения эквимольного раствора едкого натра сероводородом.

Исходный вектор химического состава рассчитан методом минимизации ΔG для системы $NaOH - H_2S - H_2O$ по отношениям HS^-/H_2 , задаваемым до эксперимента при 25°C и атмосферном давлении. Рассчитанный pH исходного раствора при нормальных условиях находится в хорошем соответствии с измерениями Т. Сьюарда [259] лишь в том случае, когда отношение HS^-/H_2S меньше 0,43. Для более сероводородного раствора имеются существенные расхождения (см. рис. 51, а). Химический состав моделируемой системы приведен в табл. 39. Отношения HS^-/H_2S регулируются величиной pH, но в работе Т. Сьюарда [259] не указан способ увеличения кислотности системы. Поэтому принятые в эксперименте активности ионов водорода и величины отношения HS^-/H_2S достигались введением дополнительного количества сероводорода, что увеличивало концентрацию серы. Содержания избыточного сероводоро-

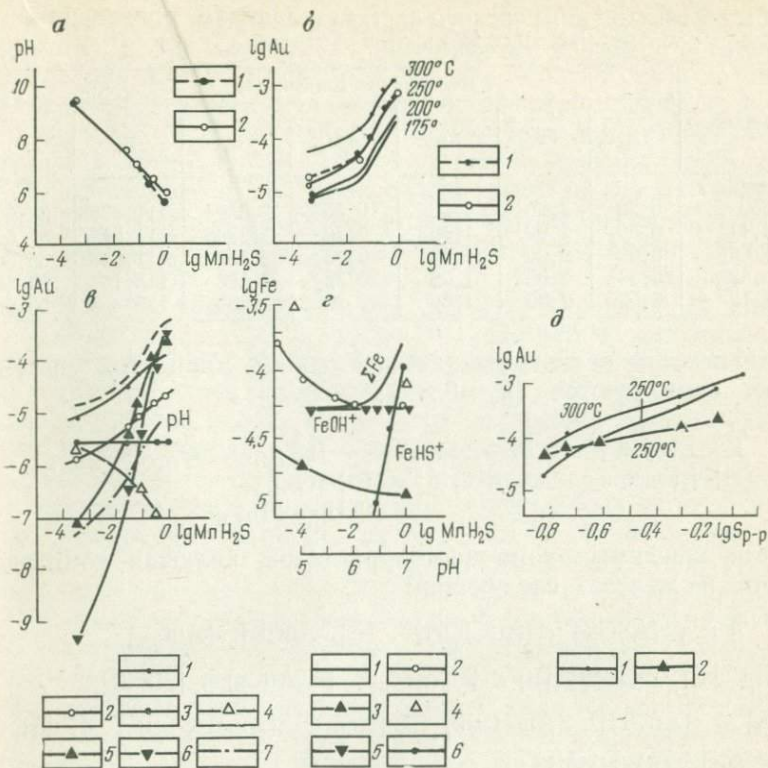


Рис. 53. Результаты моделирования растворимости золота на ЭВМ БЭСМ-6. а — исходный pH в зависимости от концентрации растворенного сероводорода (1 — рассчитанный; 2 — по данным Т. Сьюарда [259]); б — изотермы растворимости золота в зависимости от концентрации сероводорода (1 — по данным Т. Сьюарда [259]; 2 — рассчитанные); в — рассчитанные концентрации комплексов золота (логарифм молярности) в зависимости от содержания сероводорода (1 — AuHS^0 ; 2 — $\text{Au}(\text{HS})_2^-$; 3 — $\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}^{2-}$; 4 — AuS^- ; 5 — $\text{Au}(\text{H}_2\text{S})^+$; 6 — $\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_2^+$; 7 — pH. Штриховая линия — рассчитанная растворимость золота при 250°C и p-1 кбар; г — растворимость буфера пирит — пирротин в зависимости от концентрации сероводорода при 250°C и p-1 кбар (логарифмы молярности) (1 — рассчитанная суммарная концентрация железа; 2 — рассчитанная концентрация железа как функция pH; 3 — растворимость буфера пирит — пирротин, по данным Т. П. Широусовой и др. [227]; 4 — то же, по данным Т. Сьюарда [259]; 5 — рассчитанная концентрация иона $\text{Fe}(\text{OH}^+)$; 6 — то же, иона $\text{Fe}(\text{HS}^+)$); д — рассчитанные растворимости золота (1) и железа (2) как функции суммарной концентрации серы в растворе

да (знаменатель в отношении $\text{HS}^-/(\text{H}_2\text{S})$) равны:

HS^-/H_2	350	4,11	1,60	0,43	0,15
H_2S , моль	0,0004	0,0365	0,093	0,348	1,0

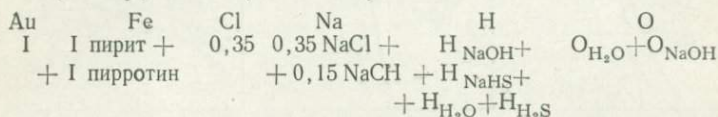
Так как эксперименты проведены в присутствии буфера пирит — пирротин, содержание серы в векторе химического состава выражается суммой

$$S_{\text{общ}} = S_{\text{пирит}} + S_{\text{пирротин}} + S_{\text{NaHS}} + S_{\text{H}_2\text{S}_{p=p}}$$

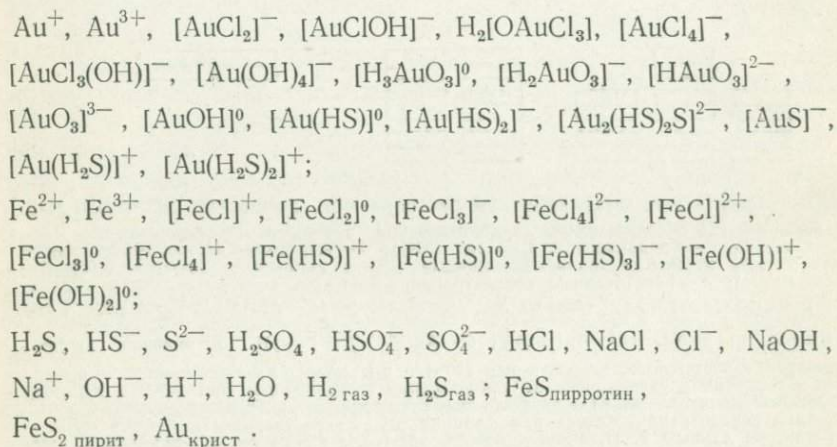
ТАБЛИЦА 39
 ВЕКТОР ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ
 Au—HS—NaCl—H₂O, МОЛЬ

HS—/H ₂ S	Независимые компоненты						
	Na	Fe	Au	Cl	S	H	O
350	0,50	2,00	1,00	0,35	3,2604	111,4708	55,66
4,11	0,50	2,00	1,00	0,35	3,2965	111,543	55,66
1,60	0,50	2,00	1,00	0,35	3,353	111,656	55,66
0,43	0,50	2,00	1,00	0,35	3,608	112,166	55,66
0,15	0,50	2,00	1,00	0,35	4,260	113,470	55,66

Количества остальных независимых компонентов системы также суммируются (в молях):



Состав зависимых компонентов раствора, включая комплексы золота и железа, следующий:



Изобарно-изотермические потенциалы хлоридных, гидрооксохлоридных и гидрооксокомплексов, а также соединения Au(HS) и иона [AuS]⁻ приняты по табуляции И. К. Карпова и др. [77] или рассчитаны через константы равновесия по уравнению (57). Комплексы [Au(H₂S)]⁺ и [Au(H₂S)₂]⁺ были введены в рассчитываемую систему в процессе минимизации функции ψ (x, y), поскольку, как это уже указывалось, данных только о гидросульфидных комплексах золота недостаточно для полного соответствия расчетной кривой растворимости экспериментальной. Установленными расхождениями выявлена необходимость

введения в систему дополнительных сульфидных комплексов золота. Изобарно-изотермические потенциалы их были найдены методом проб и ошибок. Функции g_T ионов и соединений железа при 250°C включены в расчет в соответствии со значениями, полученными при моделировании растворения пирита в 0,01—0,338 М соляной кислоте. Изобарно-изотермические потенциалы компонентов раствора заимствованы из работы И. К. Карпова и др. [77]. Свободные энергии газов — водорода и сероводорода — рассчитаны по формуле (89). Изобарно-изотермический потенциал пирита рассчитан по уравнению теплоемкости из работы И. К. Карпова и др. [77]. Состав пирротина соответствует кривой Арнольда [200], уточненной по данным Г. Р. Колонина с сотрудниками [84]. По ней проведена экстраполяция до 250°C. Минимальному расхождению расчетных и экспериментальных растворимостей соответствует пирротин с железистостью 47,38% ($\text{FeS}_{1,11}$) и функцией $g_T = 32\,200 \pm 100$ ккал/моль, установленной методом проб и ошибок.

Найденные в экспериментах зависимости растворимости золота от исходной концентрации сероводорода или от исходного отношения $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ (см. рис. 53,б) имеют четко выраженное увеличение угла наклона, когда содержание H_2S более 0,0365 моль/кг, а $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ меньше 4,11. Такой облик концентрационных кривых сохраняется в широком интервале составов раствора. Так, изотерма 238°C, изученная Т. Сьюардом [259] при содержаниях гидросульфида натрия 0,5 Мл, хлористого натрия 2,5 моль/кг, суммарной серы около 3,9 моль/кг с $\text{pH} = 6,2$, характеризуется наивысшей растворимостью золота, равной 546 мг/кг. Рассчитанная 250-градусная изотерма находится в хорошем соответствии с экспериментальной кривой. Ее расчет требует привлечения более широкого спектра растворимых соединений золота, существенно дополняющего данные Т. Сьюарда [259] (см. рис. 53,в). Следует отметить появление комплексов в растворах с исходным содержанием H_2S более 0,0365 моль/кг, обуславливающих резкий излом экспериментальных и расчетных изотерм. Концентрационные зависимости тиауратов (см. рис. 53,в) отражают неустойчивость иона $[\text{AuS}]$ с увеличением содержания H_2S . Концентрация двухъядерного комплекса $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ остается неизменной, а содержания $\text{Au}(\text{HS})$ и $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ возрастают. Изменение угла наклона изотерм растворимости золота вызвано появлением в системе ионов $[\text{Au}(\text{H}_2\text{S})]^+$ и $[\text{Au}(\text{H}_2\text{S})_2]^+$. Введение этих комплексов в матрицу исходных данных необходимо вследствие повышения содержания сероводорода.

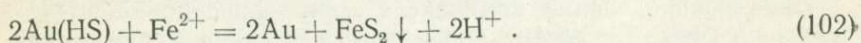
Иное распределение комплексов при фиксированном содержании серы. Т. Сьюард предположил, что, когда суммарная концентрация сульфидной серы не превышает 0,5 моль, в растворе с $\text{pH} = 4$ преобладает $\text{Au}(\text{HS})$ ($1 \cdot 10^{-5,3} - 1 \cdot 10^{-5,4}$ моль/кг). В слабощелочных условиях наибольшая растворимость золота

связана с ионом $[\text{Au}(\text{HS})_2]^-$ ($1 \cdot 10^{-3,5} - 1 \cdot 10^{-4,2}$ моль/кг). В более щелочных растворах с $\text{pH}=9$ доминирует комплекс $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ ($1 \cdot 10^{-4,2} - 1 \cdot 10^{-4,9}$ моль/кг). Из-за крайне низкой растворимости сульфидов пирит-пирротиновый буфер оказывается достаточно устойчивым. В широком интервале исходных концентраций сероводорода вплоть до $0,348$ моль/кг ($\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}=0,43$) он растворяется через образование иона $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ (см. рис. 53,з). Содержание гидросульфидного комплекса $[\text{Fe}(\text{HS})]^+$ резко увеличивается при исходном $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}=1,6$, и в существенно сероводородных растворах он количественно преобладает. Суммарная концентрация железа возрастает от $5,496 \cdot 10^{-5}$ моль/л, когда начальное содержание H_2S составляет от $0,0004$ до $1,835 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 1 Мл H_2S . Вычисленные значения растворимости буфера являются промежуточными между величинами, определенными экспериментально Т. Сьюардом [259] и Г. Р. Колониным [227], и отличаются от них на $0,3-0,5$ порядка.

При изменении концентрации сероводорода соотношение фаз пирит-пирротинового буфера не остается постоянным. Его устойчивость определяется изобарно-изотермическим потенциалом пирита и свободной энергией пирротина, теснейшим образом связанной с его стехиометрией при данном составе раствора и фиксированной температуре.

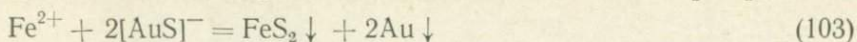
Повышение содержания H_2S приводит к слабой пиритизации буфера. При максимальной концентрации сероводорода фазовое отношение составляет $1,0009857$ в пользу пирита. Результаты экспериментов и моделирующие расчеты позволяют найти тесную взаимосвязь растворимости с содержанием сульфидной серы в растворе. В данном расчете оно увеличивается вследствие создания необходимого pH и отношения $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ путем добавления в систему сероводорода (см. рис. 53,д). Для железа эта связь менее выражена. Уменьшение концентрации серы одновременно со снижением температуры является причиной осаждения золота и сульфидов железа. Прямая корреляция растворимости золота и содержания сульфидной серы имеет важное геохимическое значение, так как любое понижение сернистости раствора — пиритизация или окисление до сульфата с выпадением твердых фаз — будет причиной существенного уменьшения содержания растворенного металла.

Осаждение золота, сопровождающееся выделением пирита, происходит также вследствие появления в растворе некомплексованного двухвалентного железа:

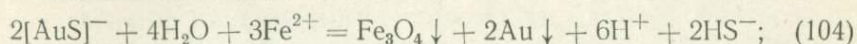


Если в гидротермальной фазе, содержащей растворенное золото, повышается активность ферро-иона, то энергетически более выгодна пиритизация с выделением самородного металла, чем

кристаллизация парагенезиса магнетит + золото [143]:

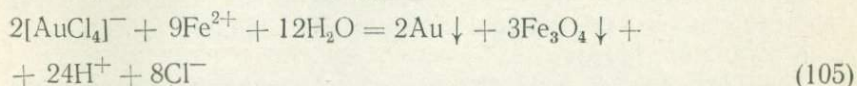


$$\Delta G_{298}^\circ = -26,7 \text{ ккал/моль } K = 1 \cdot 10^{19,07};$$



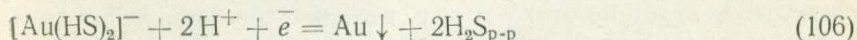
$$\Delta G_{298}^\circ = 29,28 \text{ ккал/моль } K = 1 \cdot 10^{-21,83}.$$

Отложение золота, ассоциирующего с магнетитом, термодинамически более предпочтительно в окислительных условиях, в поле устойчивости хлорауратов:



$$\Delta G_{298}^\circ = -2,62 \text{ ккал/моль } K = 1 \cdot 10^{1,9}.$$

Устойчивость гидросульфидов золота в зависимости от окислительно-восстановительных условий и кислотно-основных свойств в сжатых высокотемпературных растворах регулируется парциальным давлением кислорода и режимом pH. Взаимосвязь активности золотосодержащего комплекса и окислительно-восстановительного потенциала выражается следующими реакциями:

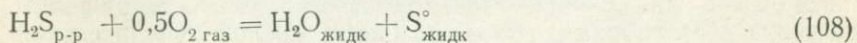


$$Eh = E^\circ + \frac{2,303 RT}{F} \lg \frac{a_{[\text{Au}(\text{HS})_2]^-} (a_{\text{H}^+}^2)}{a_{\text{H}_2\text{S}}^2},$$

$$\lg a_{[\text{Au}(\text{HS})_2]^-} = \left(Eh - E^\circ + \frac{4,606 RT}{F} \text{pH} + \frac{4,606 RT}{F} \lg a_{\text{H}_2\text{S}} \right) : \frac{2,303 RT}{F}, \quad (107)$$

где Eh — окислительно-восстановительный потенциал, В; E° — нормальный потенциал, В; a — активность компонента; F — число Фарадея.

Активность растворенного сероводорода определяется окислительным потенциалом системы и обусловлена летучестью кислорода, поскольку при высоких температурах возможно взаимодействие, описываемое следующей реакцией:



$$\lg a_{\text{H}_2\text{S}} = -\lg K_{108} - 0,5 \lg f_{\text{O}_2}.$$

Это уравнение позволяет вести расчет с минимальным числом неизвестных величин, принимая активность жидкой воды и жидкой серы, равной 1. Нужно отметить, что состав полиядерного комплекса $[\text{Au}_2(\text{HS})_2\text{S}]^{2-}$ достаточно ярко отражает его

устойчивость в щелочных растворах, в которых он преобладает при $pH > 9$.

В следующих далее расчетах оценена устойчивость только иона $[Au(HS)_2]^-$, так как для него оказалось возможным найти величины функции g_T . Отсутствие информации об изобарно-изотермических потенциалах соединения $Au(HS)$ затрудняет исследование его устойчивости в координатах $Eh - pH$. Данные о летучести кислорода, необходимые в расчетах, были получены ранее при рассмотрении окислительного потенциала буфера магнетит — гематит как верхнего предела значений f_{O_2} в гидротермальных системах. Существенно восстановительную бескислородную обстановку отражают оценки f_{O_2} , данные Х. Холландом [175].

Наиболее низкое значение pH , использованное для оценки устойчивости тиауратов, характеризует зону вторичных кварцитов с алунитом и гематитом. Поведение сульфидных комплексов золота в щелочных и близонейтральных растворах рассмотрено при значениях pH , устанавливаемых буферной реакцией (71) серицитизации полевых шпатов.

Поскольку наиболее эффективным окислителем, универсальное действие которого в гидротермальных растворах, очевидно, бесспорно, является кислород, Eh окислительно-восстановительных реакций жестко определяется кислородным потенциалом системы. Вследствие этого э. д. с. реакции восстановления тиаурата $[Au(HS)_2]^-$ принята равной электрическому эквиваленту образования воды:



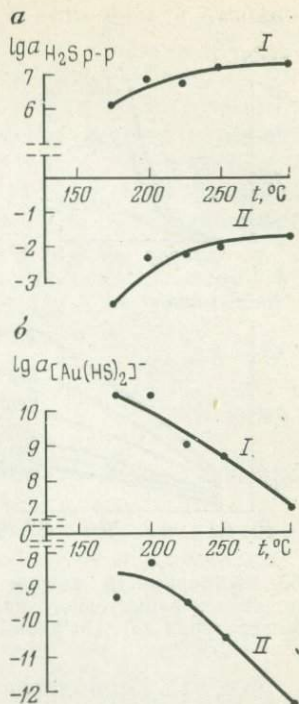
$$Eh_{[Au(HS)_2]^-} = Eh_{H_2O} = E^\circ + 0,000496 T \lg f_{O_2} - 0,000198 T pH,$$

где летучести кислорода по гематит-магнетитовому буферу соответствует pH , буферируемый ассоциацией вторичных кварцитов, а низкий кислородный потенциал, по оценке Холланда, соответствует более щелочным условиям ореолов серицитизации.

Активность сероводорода, вычисляемая по реакции (108), наиболее высока в растворах с минимальным $\lg f_{O_2} = -56,3$ и $-47,4$ при 175 и 300°C соответственно для условий зон серицитизации (рис. 54,а, кривая I). В зоне вторичных кварцитов H_2S неустойчив. Он целиком окисляется до элементарной серы (см. рис. 54,а кривая II). Активность тиаурата $[Au(HS)_2]^-$ рассмотрена для случая взаимодействия золотосодержащего раствора с растворами, находящимися в кислой окислительной обстановке сульфатно-галогидных вторичных кварцитов и в существенно щелочной сероводородной среде в ореолах гидролиза полевых шпатов. Путем решения уравнения (107) установлено, что высокий кислотный и окислительный потенциалы зон кислотного выщелачивания являются причиной полного разложения сульфидных соединений золота и приводят к массовому

Рис. 54. Устойчивость тиауратов в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала при высоких температурах и давлениях.

a — активность растворенного сероводорода: кривая *I* соответствует зоне серицитизации полевых шпатов (см. реакцию (71)) при летучести кислорода по Х. Холланду [175], кривая *II* — зоне сульфатно-хлоридных вторичных кварцитов (см. реакцию (70)) при летучести кислорода, рассчитанной для буфера гематит — магнетит; *b* — активность тиаурата в зонах серицитизации (кривая *I*) и в зонах сульфатно-хлоридных вторичных кварцитов (кривая *II*)



выделению металла (см. рис. 54,б, кривая *II*). В то же время сернистые комплексы золота очень устойчивы в щелочной обстановке при гидролизе полевых шпатов (см. рис. 54,б, кривая *I*). Концентрация их в этой зоне определяется суммой факторов, главнейшие из которых — изменения режима кислорода, сероводорода и кислотности-щелочности растворов. При снижении температуры концентрация тиауратов наиболее сильно понижается в растворах с высоким содержанием сероводорода (см. рис. 50). В менее сероводородных растворах с отношением $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ более 1,6—4,11 концентрационная зависимость золота от температуры выражена слабее.

СОВМЕСТНЫЙ ПЕРЕНОС ЗОЛОТА И КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРАХ

Высокая устойчивость тиауратов в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах благоприятствует переносу золота совместно с большими количествами кремнезема. В работах В. С. Балицкого и др. [13, 14, 141] показано, что высокая растворимость кварца в растворах сернистого натрия, достигающая 35 г/т при 300°C, связана с глубоким гидролизом Na_2S

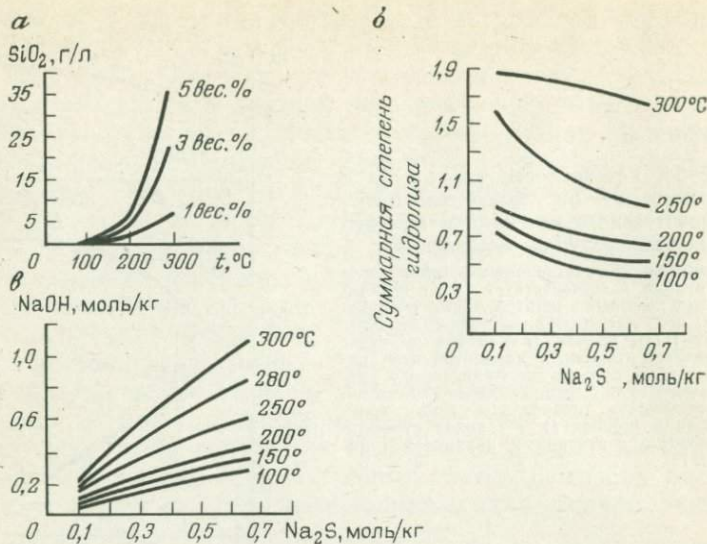


Рис. 55. Растворимость кварца (а) и гидролиз (б) в растворах сульфида натрия; концентрация едкого натра в растворе сернистого натрия при высоких температурах (в). По данным В. С. Балицкого и др. [13, 14, 141]

(рис. 55, а, б). Гидролитическое расщепление сульфида натрия протекает двухступенчато:



Степень гидролиза увеличивается с ростом температуры. Это настолько повышает растворимость кварца, что значительно превосходит таковую в эквимольных растворах едкого натра. Увеличение наклона концентрационных кривых связано с резким возрастанием степени высокотемпературного гидролиза сульфидного и дисульфидного ионов.

Кривые растворимости золота и кварца в сульфидных растворах (см. рис. 50 и 55, а) характеризуются одинаковым обликом, объясняющимся в сущности одной и той же причиной — возрастанием активности сероводорода.

Растворение золота зависит от исходной величины отношения $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$. Концентрация кремнезема в растворе увеличивается с ростом концентрации сульфида натрия и тоже связана с этим отношением вследствие высокотемпературного гидролиза продуктов диссоциации сероводорода. Величина $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ в сульфидно-натровых растворах регулируется второй ступенью гидролиза сульфид-иона. Установление закономерностей совместного переноса золота и двуокиси кремния в присутствии сульфидной серы требует рассмотрения растворимости этих компо-

нентов на какой-то общей основе. Общим знаменателем может служить гидросульфидно-сероводородное отношение в растворах. Зависимость растворимости кварца от отношения $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ может быть найдена, поскольку оба члена этого отношения образуются при взаимодействии сульфида натрия с водой. Анализ растворимости кварца в сульфидных растворах, полученных В. С. Балицким с соавторами [13, 14, 141] позволяет получить концентрационные зависимости между растворенным кремнеземом и сернистыми компонентами.

Расчет величины $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ производится по второй ступени гидролиза Na_2S (см. реакцию (111)):

$$K_{111} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}} a_{(\text{OH})^-}}{a_{(\text{HS})^-}};$$

$$\frac{a_{(\text{HS})^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{a_{(\text{OH})^-}}{K_{111}}; \lg \frac{a_{(\text{HS})^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = \lg (\text{OH})^- + \lg \gamma_{(\text{OH})^-} - \lg K_{111}. \quad (112)$$

Константа второй ступени гидролиза вычислена с использованием термодинамических величин компонентов процесса (111), заимствованных из работы И. К. Карпова и др. [77]:

$t, ^\circ\text{C}$	150	200	250	275	300
K_{111}	-4,938	-4,384	-3,884	-3,613	-3,332

K_{111} рассчитана для давления насыщенных паров воды. Дальнейшее определение $\lg \text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ произведено по уравнению (112). Активность гидроксил-ионов рассчитана по количеству молей OH^- , определенному В. С. Балицким с соавторами [141] в 1—5%-ных растворах сульфида натрия при температуре 150—300°C (см. рис. 55,б). Коэффициенты активности OH^- при ионной силе от 0 до 1 моль/кг в том же интервале температур заимствованы из работы Г. Т. Остапенко и др. [141]. Результаты расчета, приведенные в табл. 40, характеризуют достаточно большое (почти в 15 раз) увеличение активности сероводорода в высокотемпературных сульфидно-натровых растворах. В разбавленных растворах, содержащих 1 вес. % Na_2S , гидролиз протекает полнее и концентрация сероводорода с увеличением температуры достигает больших величин (см. табл. 40,

ТАБЛИЦА 40

ЛОГАРИФМ ОТНОШЕНИЯ $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ В РАСТВОРАХ СУЛЬФИДА НАТРИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Концентрация Na_2S , вес. %	150°	200°	250°	275°	300°C
1	3,684	3,171	2,871	2,598	2,265
3	3,995	3,526	3,166	2,957	2,771
5	4,177	3,676	3,282	3,074	2,821

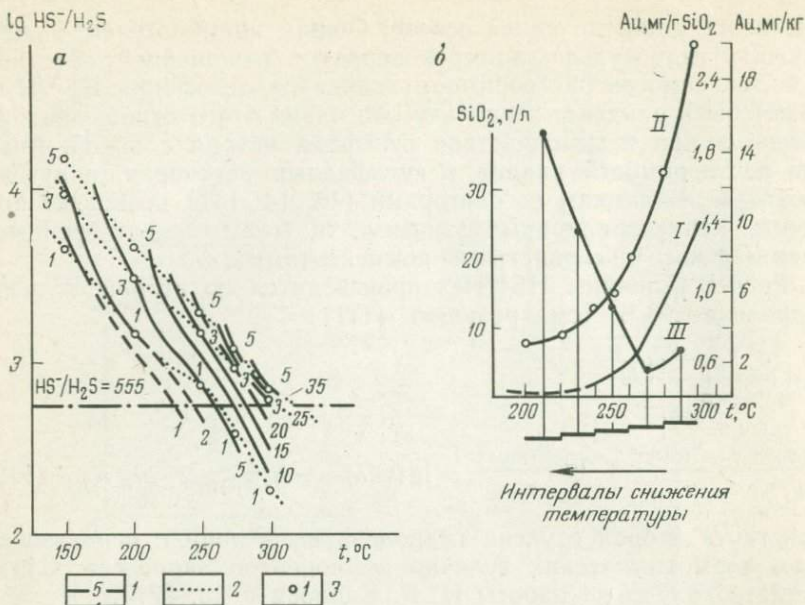


Рис. 56. Совместный перенос кремнезема и золота в сернистых растворах. *a* — растворимость кварца при высоких температурах в зависимости от гидросульфидно-сероводородного отношения (1 — концентрация двуокиси кремния, г/л; 2 — изменение отношения $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ в растворе с одинаковой исходной концентрацией сульфида натрия; 3 — исходная концентрация сульфида натрия, вес. %); *б* — концентрация кремнезема (кривая I) и золота (кривая II) в растворе с отношением $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}=555$, по данным Т. Сьюарда [259]; содержание золота в кварце (кривая III), кристаллизующемся при снижении температуры

рис. 56,а). Выражение зависимости содержания двуокиси кремния в растворе от степени гидролиза сульфида натрия получено путем совмещения значений растворимости кварца, опубликованных в работе В. С. Балицкого и др. [13], с рассчитанными величинами $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ при температурах 150—300°C. На рис. 56,а показано увеличение концентрации растворенного кремнезема с ростом содержания Na_2S от 1 до 5 вес. %. Связь растворимости SiO_2 с гидросульфидно-сероводородным отношением более сложная.

Совместный перенос SiO_2 и золота следует анализировать при унификации таких параметров раствора, как температура и содержание H_2S , поскольку сероводород сильно влияет на растворимость обоих компонентов. На рис. 56,б нанесены концентрации кремнезема и золота при постоянном отношении $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}=555$. Нужно признать известную условность такого приема, поскольку в экспериментах с золотом это отношение задавалось исходным составом раствора и поддерживалось постоянным при ионной силе, изменяющейся от 0,15 до 0,5 моль/кг. В экспериментах с кварцем неизменность отноше-

ния $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$ обусловлена увеличением ионной силы от 0,13 до 1,34 моль/кг, так как она охватывает весь диапазон изученных концентраций Na_2S от 1 до 5 вес. %. Сравнение растворимостей SiO_2 и золота при $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S} = \text{const}$ возможно, так как содержание растворенного металла не изменяется при увеличении ионной силы (I) от 0,15 до 0,5 моль/кг, а при постоянстве I зависит только от гидросульфидно-сероводородного отношения. Концентрация растворенного кремнезема в свою очередь регулируется гидролизом сульфидных компонентов, который происходит под влиянием режима сероводорода и, таким образом, зависит от соотношения его диссоциатов.

При постоянном отношении $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S} = 555$ кривые растворимости кварца и золота симбатны (см. рис. 56,б). Прерывистая кривая от 230 до 200°C соответствует экстраполяционным дополнениям, сделанным к результатам В. С. Балицкого [14] для выбранной величины $\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}$. Уменьшение растворимости кварца при снижении температуры предполагает кристаллизацию твердой фазы, содержащей золото, выделяющееся из раствора одновременно с кремнеземом. Кроме того, на рис. 56,б нанесена кривая золотоносности последовательно осаждающихся порций кварца при охлаждении раствора (шаг снижения температуры равен 20°C). Полученная тенденция довольно близко соответствует наблюдаемому на золоторудных месторождениях увеличению содержания металла в поздних генерациях кварца по отношению к ранним (см. рис. 56,б, табл. 41).

Повышение уровня золотоносности низкотемпературных фракций обусловлено уменьшением массы SiO_2 , выделяющейся при меньших температурах, по сравнению с отложением SiO_2 в более высокотемпературном интервале, когда происходит разубоживание вследствие кристаллизации больших количеств кварца. Дальнейшее снижение температуры приводит к таким величинам растворимости обоих компонентов, при которых образование сколько-нибудь существенных количеств твердых фаз невозможно.

ТАБЛИЦА 41

СОВМЕСТНОЕ ОТЛОЖЕНИЕ ЗОЛОТА И КВАРЦА
ИЗ СУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ СНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Число выделившихся твердых фаз	300—280°	280—260°	260—240°	240—220°	220—200°C
Кремнезема, г/л	10,35	8,65	3,36	1,04	0,25
Золота, мг/кг	7,1	4,8	3,1	1,4	0,48
Содержание золота (г) в 1 г выделившегося кремнезема	0,000686	0,000555	0,000923	0,001346	0,00192

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСАХ

Связь золота с сульфидными рудами объясняется его халькофильными тенденциями, а распределение металла в рудной массе зависит от стремления его выделиться в нейтральном металлическом состоянии вследствие низкого химического сродства. Являясь элементом с низким кларком, золото встречается в очень ограниченных количествах, а свободные энергии его соединений слишком низки, чтобы в какой-либо мере определять или задавать любые потенциалы в гидротермальной системе. Поэтому его равновесия комплекс — минерал находятся под влиянием более сильных воздействий со стороны интенсивно протекающих реакций минералообразования, а также взаимодействий с твердыми фазами, находящимися в контакте с золотосодержащим раствором. Устойчивость золотых комплексов регулируется не только изменениями температуры и давления, но и режимом $Eh-pH$. Последний же, будучи зависимым от химического состава системы и ее интенсивных параметров, устанавливает соотношения между окисленными и восстановленными формами золота. Явления перезарядки поверхностно контактирующих фаз и изменение их кислотно-основных свойств при разных температурах играют далеко не последнюю роль в распределении осаждающегося металла. На устойчивость золотых комплексов наиболее интенсивно воздействует режим серы и кислорода. С одной стороны, он определяет окислительно-восстановительный и кислотный потенциалы системы, а с другой — обуславливает кристаллизацию сульфидов тяжелых металлов. Ассоциация золота с последними, так же как и связь его с кварцем, типична для всех месторождений. Присутствие сульфидов всегда вызывает существенные изменения в равновесии между раствором и металлическим золотом. При разведке и эксплуатации золоторудных месторождений получены многочисленные доказательства того, что сульфидные минералы являются важнейшими осадителями и концентраторами металла. Причем нередко большая часть запасов находится в блоках, обогащенных сернистыми компонентами. Всеобщая связь золота с сульфидами заставляет внимательно рассмотреть то большое число исследований, которые посвящены этой проблеме, с физико-химических позиций для оценки взаимодействий в системе золотосодержащий раствор — сульфид. Опубликовано много работ, содержащих сведения о золотосодержании пирита, арсенипирита, халькопирита и блеклых руд. Эти минералы являются важнейшими в эксплуатируемых месторождениях, а их концентраты служат основным видом сырья, исключая, конечно, продукты амальгамирования, цианирования и гравитационного обогащения из золото-кварцевых месторождений. Но и на последних продуктивность сульфид-

ТАБЛИЦА 42
СОДЕРЖАНИЕ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДАХ

Минерал	Содержание золота, г/т	Литературный источник
Пирит	2,2—100	[171]
	0,004—2,68	[64]
	16,8—32,1	[186]
	5,3	[54]
	26,5	[27]
	0,5	[107]
	26	[51]
	7,0	[41]
	25,9—396	[190]
Галенит	1—10	[229]
	63,4	[171]
	38	[112]
	до 100	[228]
	0,007—0,178	[63]
	24	[186]
Сфалерит	40,4	[171]
	13,5	[69]
	до 120	[228]
	0,014—0,105	[63]
	56	[186]
Блеклая руда	10	[197]
	14,5	[69]
	114	[112]
	16,3	[186]
Арсенопирит	26—220	[171]
	50,7	[186]
	210,2	[190]
	177	[41]
	52,4—1180	[107]
	1,8	[65]
4	[134]	
Халькопирит	16,0	[69]
	20	[27]
	1—2,7	[123]
	24	[112]
	20—25	[12]
	4—20	[51]
	0,191	[65]
	140	[171]

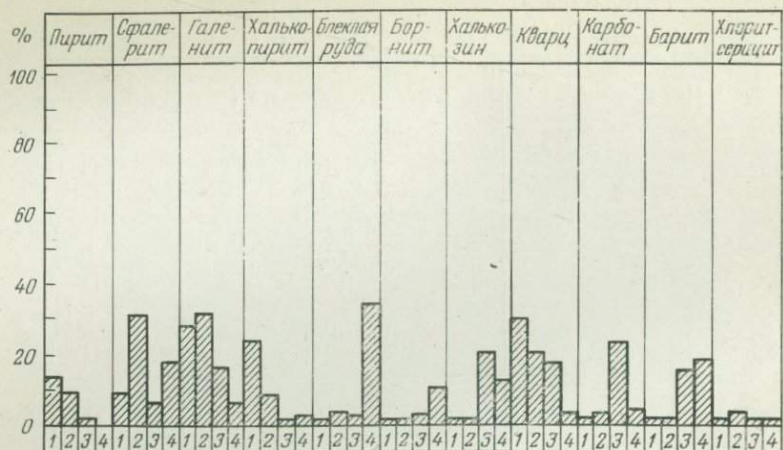


Рис. 57. Золотоносность сульфидов месторождений Лениногорского и Змеиногорского районов Рудного Алтая (1—Тишинское, 2—Риддер-Сокольное, 3—Среднее, 4—№ 1). По данным Д. И. Горжевского и Н. З. Исаковича [48]

ных ассоциаций неоспорима. Хотя диапазон содержаний золота в сульфидных минералах из разнотипных гидротермальных месторождений очень велик (табл. 42), он отражает их способность концентрировать большие количества золота.

Несмотря на высокий порядок представленных величин, нет оснований выделить какой-либо универсальный концентратор металла так как разброс содержаний в мономинеральных сульфидных фракциях в пределах одного месторождения достаточно широк. Отсутствие единого концентратора подтверждается не только при рассмотрении пространственно разобщенных разновозрастных месторождений, но и месторождений разновозрастных, относящихся к единой генетической ветви. На рис. 57 показаны минералогические ассоциации золота в полиметаллических месторождениях Лениногорского и Змеиногорского районов Рудного Алтая [48]. Характерна приуроченность металла к одному или двум сульфидам в пределах отдельно взятого месторождения. Но рассмотренные месторождения отличаются друг от друга набором минералов, с которыми золото тесно связано. Общим является выделение металла одновременно с образованием поздних рудных парагенезисов. В продуктивных ассоциациях золото нередко как бы наложено и корродирует прилегающие сульфиды.

Чтобы выявить важнейшие закономерности, определяющие формирование золотосодержащего сернистого минерала, необходимо рассмотреть золотоносность какой-то отдельной сульфидной фазы и проследить ее изменение по мере развития гидротермального процесса. Таким широко распространенным концентратором и носителем золота является пирит. По данным

В. Г. Прохорова [163], наиболее золотоносен он на собственно золоторудных месторождениях. Среднее содержание золота в пирите в жильных золоторудных месторождениях 17—3,0 г/т, в меднорудных 0,5 г/т, в железорудных 0,1 г/т, в полиметаллических 0,54 г/т, в колчеданных 0,6 г/т и в жильных кварц-молибденитовых 0,4 г/т. В течение рудного процесса концентрация золота в пирите, минимальная для ранних парагенезисов, увеличивается при отложении продуктивных ассоциаций и затем снижается на заключительных этапах. Так, на месторождении Бериккуль [171] золотоносность пирита при отложении пирротин-пиритовой ассоциации 4,1 г/т, кварц-пирит-арсенопиритовой 44 г/т, продуктивной карбонатной с сульфидами 100 г/т и пострудной карбонатной 2,2 г/т. Аналогично распределение золота в арсенопирите. Также закономерно изменяется концентрация металла в халькопирите из продуктивных и пострудных ассоциаций [27].

В пределах одной стадии последовательное отложение сменяющих друг друга парагенезисов представляет собой постепенную кристаллизацию минеральных фаз одного и того же цикла поступления раствора вследствие изменения условий существования гидротермальной системы. Поэтому золотоносность сульфида, пирита в частности, определяется прежде всего концентрацией золота в растворах, а также вариациями P , T , Eh и pH , которые установились в данном сечении колонны.

Общеизвестен факт нахождения на многих месторождениях тонкодисперсного золота, заключенного в более ранних пирите, арсенопирите, пирротине, и более крупного золота, кристаллизующегося несколько позже, чем отложения сульфидов свинца, цинка, меди, висмута и теллуридов, слагающих продуктивные ассоциации [41, 68, 107, 163, 171, 181]. Общим является то, что ранние крупные кристаллы пирита и арсенопирита содержат меньшие концентрации золота, чем более поздняя масса игольчатых и мелкозернистых сульфидов этого же состава [41, 50, 191]. Анализ условий распределения, морфологии и состава тонкодисперсного золота, данный в монографии Н. В. Петровской [150], также свидетельствует об его наибольших концентрациях в ранних генерациях сульфидов различного состава. Обсуждение вопроса о состоянии тонкодисперсного золота [42, 89, 119] привело к заключению о распределении золота в сульфидах в виде металлической кристаллически индивидуализированной примеси, приуроченной к дефектам решетки минерала-хозяина [131]. Сингенетический характер его не вызывает сомнений у большинства исследователей. Результаты изучения тонкодисперсного золота в арсенопирите из месторождения Кокпатас [89], видимо, не лишены ошибок, так как разложение предполагаемых сульфидов или арсенидов золота в азотной кислоте должно было сопровождаться выделением свободного металла, а не его растворением. Очевидно,

ТАБЛИЦА 43

ЗОЛОТОНОСНОСТЬ ПРОДУКТИВНЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ
И УСЛОВИЯ ИХ ОТЛОЖЕНИЯ

Минеральная ассоциация	Концентрация золота в сульфидях, г/т (в скобках условные единицы)	Температура отложения, °С	Давление, кгс/см ²	Состав раствора (в вес. %) и газовой фазы (в об. %)	Литературный источник
Золото-халькопиритовая	Пирит 2—256 Арсенопирит 64 Халькопирит 2—50 Пирротин 2—100 Блеклая руда 3,1—16 Бурнонит 4 Галенит 2—25 Сфалерит 2—50	205—240	560—570	Хлористый натрий 1—4; рН = 6,0—7,6	[109], [110], [180]
Продуктивная карбонатно-сульфидная	Пирит 100 Арсенопирит 220 Халькопирит 140 Пирротин 195 Галенит 63,4 Сфалерит 40,4	130—240	Не опр.	Растворимые хлористые соли до 30, растворы бикарбонатно-хлоридные кальциево-натровые; рН = 7,05. В газовой фазе H ₂ S + SO ₂ + SO ₃ + HCl + HCl + HF + NH ₃ = 4,8; CO ₂ 45,4, O ₂ — 9,9; N ₂ + редкие газы = 39,9	[171]
Кварц-пирротин-халькопирит-марказитовая	Марказит (0,6) Арсенопирит (1,1) Халькопирит (0,2) Блеклая руда (1,2) Галенит (1,6) Сфалерит (2,0)	215—340	175—1060	Во включениях твердые фазы хлористых солей. В газовой фазе CO ₂ 68,0; N ₂ + редкие газы = 32,0	[205]

высокие концентрации золота в «анионной» форме связаны с плохой очисткой растворителя. Эти результаты противоречат точным данным электронно-микроскопического, термического и химического анализов руд того же состава [42, 131]. Большинство исследователей считают, что сингенетический тонкорассеянный металл осаждается в результате резкого пересыщения растворов сульфидно-железистым материалом.

Крупнокристаллическое видимое золото, обычно связанное с полиметаллическими ассоциациями, включающими сульфосоли и теллуриды, чаще всего наложено на более ранние парагенезисы, содержащие субмикроскопический металл. Оно представлено пластинчатыми, неправильными, проволокообразными формами, дендритами или идиоморфными кристаллами. Золотины располагаются интерстициально, инкрустируют грани кристаллов сульфидов или размещаются в пустотах. В месторождениях малосульфидной формации золото выделяется в массе кварца и встречается в друзовых полостях, где оно нарастает на кристаллы сульфидов, карбонатов и хрустала. Частицы металла, обычно крупнее 50 мкм, включены в минералы в качестве механической примеси сравнительно легко заметной при микроскопическом изучении руд и отделяемой как при ручной отборке под биноклем, так и при гравитационном обогащении.

Золотоносность сульфидов поздних продуктивных ассоциаций неравномерна, и концентрации золота в сульфидах одинакового состава на разных месторождениях существенно отличаются друг от друга. Уровень содержания и вид концентратора варьируют в зависимости от изменения Р—Т-условий и состава раствора, реликты которого заключены в вакуолях (табл. 43). Высокие содержания золота связаны с сульфидами железа (пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин). Достаточно эффективными «осадителями» являются также сульфосоли, галенит и сфалерит. Концентрации золота в сульфидах одного состава различаются на 1—2 порядка, что, видимо, отражает концентрацию золота в эндогенном растворе и полноту взаимодействия его с минеральной фазой данного вида. М. С. Сахаровой [183] высказано предположение, подтвержденное экспериментальными исследованиями, о том, что уровень золотоносности сульфида зависит от его электрохимического потенциала. Чем более электроположителен минерал, тем большее содержание золота в нем фиксируется. Величина и знак потенциала теснейшим образом связаны с составом раствора. Сульфиды железа по величине E_h в широком интервале кислотности-щелочности при нормальных условиях располагаются в следующей последовательности: пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин. В природных рудах по степени золотоносности (см. табл. 43) они располагаются несколько иначе: арсенопирит, халькопирит, пирротин, пирит. Иногда концентрации золота в

пирите и халькопирите близки. Поскольку во многих работах отмечается наложенность золота в продуктивных ассоциациях и его кристаллизация в заключительные этапы формирования рудных парагенезисов, необходимо принимать во внимание влияние состава растворов и интенсивных параметров гидротермальных систем на величину потенциала сульфидов. По данным Г. Б. Свешникова [184], воздействие сернистых ионов на потенциал сульфидов весьма существенно при концентрациях Na_2S менее 1%, но более 0,00005%, когда сказываются их индивидуальные особенности. Кроме того, взаимодействия в полиминеральном рудном агрегате, состоящем из множества отдельных электродов, приводят к значительному понижению потенциала электроположительных кристаллов или отдельных их блоков и к повышению потенциалов электроотрицательных сульфидов.

Как было уже показано, содержания золота в растворах с низкими концентрациями сероводорода ($\text{HS}^-/\text{H}_2\text{S}=350-555$) (см. рис. 50) сравнительно мало уменьшаются при снижении температуры. В этих условиях одним из главных факторов, понижающих золотоносность раствора, является электрохимическое взаимодействие их с ранее выделившимися сернистыми минералами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА МЕЖДУ РАСТВОРОМ И СУЛЬФИДНЫМИ ФАЗАМИ

Выделение тонкозернистого золота, сингенетичного с сульфидами, и отложение более крупного металла на их поверхности заставляют более пристально рассмотреть механизмы образования этих рудных разновидностей и попытаться оценить факторы «емкости» включающих минералов, а также исследовать распределение золота между раствором и кристаллизующимся парагенезисом. С этой целью были проведены синтез пирита и пирротина в золотосодержащем растворе, а также гидротермальная перекристаллизация синтетических и природных сульфидов железа в присутствии золота. Поскольку спектрохимический и атомно-абсорбционный анализ требуют значительного количества материала и не свободны от существенных ошибок определений, а нейтронно-активационный метод был недоступен, применены радиоактивные изотопы ^{195}Au и ^{198}Au . Они гамма-активны; период полураспада первого 180 сут, второго 2,9 сут. В виде золотохлористоводородной кислоты изотопы вводились в 10%-ный раствор хлористого аммония, который является наиболее благоприятной средой для синтеза и перетложения сульфидов.

Результаты изучения поведения золота в процессе гидротермальной перекристаллизации пирита опубликованы А. Я. Пшеничкиным и др. [164]. Из шихты убогозолотоносного природ-

ного пирита в 2 Мл растворе хлористого аммония в зоне роста кристаллов с температурой 404—407°C получались кристаллы FeS₂ с содержанием золота от 0,76 до 1,97 мг/т. Повышение температуры в зоне роста до 450—460°C снижает концентрацию золота в них до 0,27—0,74 мг/т. В работе Э. Искандарова и др. [70] изложены результаты синтеза сульфидов серебра, меди и железа. Из смеси FeCl₃, AgCl, CuCl, Na₂S и HAuCl₄ в гидротермальном растворе при 250—400°C и давлении 100—500 кгс/см² были получены золотосодержащие борнит, халькопирит, пирит, марказит и аргентит. С помощью микрозонда «Камека» установлено, что золото в виде мельчайших обособлений насыщает все сульфиды, но наиболее сконцентрировано в аргентите, где его содержание увеличивается настолько, что образуются кристаллы золота.

Распределение золота между фазами, выделяющимися из базальтового расплава, изученное с помощью изотопа ¹⁹⁵Au [121], подчеркивает сидерофильные тенденции этого элемента. Золото накапливается главным образом в железе и меньше его в троилите при соотношении 27:1 в пользу металлической фазы. Золотоносность сульфида на 2 порядка выше, чем у силикатного стекла. По концентрации золота ильменит превосходит стекло в 2—4 раза.

Изучение распределения радиоактивного золота между раствором и кристаллизующимися сульфидами железа было проведено на стандартном оборудовании в лаборатории экспериментальной минералогии Института геохимии им. акад. А. П. Виноградова под техническим руководством В. Ф. Гелетия. В качестве исходных материалов использованы сера и железо марок «х.ч.» и «о.с.ч.» соответственно. Отношение Fe/S изменялось в зависимости от задачи синтеза. Для гидротермальной перекристаллизации использовались синтетический незолотоносный пирит, пирит из Калангуйского месторождения (Восточное Забайкалье) и пирротин из месторождения Норильск-1. Навеска шихты массой 4 г составлялась из них при фазовом соотношении 1:1. Состав примесей в природных сульфидах представлен в табл. 44.

Транспортной средой является 10%-ный раствор хлористого аммония («х.ч.»), приготовленный на основе бидистиллята.

ТАБЛИЦА 44

СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ, %

Минерал	CoO	NiO	Sc ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Pb	Sn	TiO ₂
Пирит	0,0028	0,019	0,018	0,012	<0,004	<0,0008	0,0019	<0,03
Пирротин	0,081	>1	0,019	0,0076	<0,004	0,0012	0,0015	<0,03

Аналитики В. А. Русакова и Т. И. Елизарьева.

ТАБЛИЦА 45

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ МОНОСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å
5	3,36	8	1,592	5	2,06	7	1,081
10	3,05	4	1,321	9	1,866	5	1,020
3	2,64	5	1,217	3	1,758		

Аналитик Т. Сутурина.

Условия съемки: FeK α , без фильтра, $D=57,3$ мм, $d=0,3$ мм.

Его рН при 20°C равен 4,4—4,5. В качестве носителя в раствор добавлялся стабильный изотоп ^{197}Au в расчете от 0,2 до 0,5 мкг на 1 г шихты, навеска которой не превышала 4—7 г. При работе с синтетическими фазами зона растворения имела температуру 500—610°C, а зона роста 490°C. Природные сульфиды перекристаллизовывались при температуре зоны растворения 410—413°C. В зоне роста устанавливалось 402—404°C. Давление 1000 кгс/см² задавалось степенью заполнения. Длительность экспериментов 7 сут. Опыты выполнены во вкладышах из сплава ВТ-6 емкостью 63—82 см³, имеющих ножевое уплотнение и пассивированных в кипящей концентрированной азотной кислоте. Измерения интенсивности гамма-излучения проведены в Институте земной коры СО АН СССР на установке PFT Linearverstärker analysator под руководством В. С. Лепина.

Минералы, полученные в результате экспериментов, представлены моносulfидом железа, гексагональным пирротинном, пиритом и черным тонкозернистым сульфидным осадком, имеющим сложный фазовый состав. Кристаллы моносulfида в виде тетраэдров до 3 мм в поперечнике с выраженной штриховкой на гранях образовались в зоне роста и шихте природных сульфидов. Фаза идентифицирована рентгеноструктурным анализом (табл. 45), имеет строение сфалерита.

Гексагональный пирротин представлен двумя разновидностями. Его толстотаблитчатые, призматические и боченковидные кристаллы, с хорошо заметными структурами роста и обладающие магнитными свойствами, образуются главным образом в зоне роста. При перекристаллизации природных сульфидов они отмечались и в зоне растворения. Отдельные кристаллы достигают 6 мм в поперечнике. Пирротин второй разновидности редко встречается в зоне роста и в шихте. Он связан главным образом с тонкозернистым черным сульфидным осадком и представляет собой скорее всего закалочную фазу. Это очень слабомагнитные гексагональные пластинки до 0,2—0,3 мм в поперечнике, обладающие слабо заметными гранями призмы, с блестящей или буроватой поверхностью пинакоида. Пирротины различаются не только магнитными свойствами, но и железистостью (табл. 46).

Облик кристаллов	Межплоскостное расстояние 102, Å	Fe, %
Толстотаблитчатые призматические	$2,063 \pm 0,001$	$47,10 \pm 0,15$
Тонкопластинчатые	$2,066 \pm 0,001$	$47,39 \pm 0,15$

Аналитик Т. Сутурина.
Условия съемки: «Дрон-1», CuK α , Ni фильтр, внутренний стандарт NaCl

Пирит образуется в значительно меньшем количестве и представлен хорошо образованными кубоктаэдрами или тетрагексаэдрами до 3 мм в поперечнике или их цепочковидными сростками. Магнетит получен в виде отдельных корок мельчайших октаэдрических кристаллов до 0,05—0,1 мм. Чаще всего он встречается в виде сплошных черных налетов или рубашек на пирите. Декорированные грани сульфидов обрастают октаэдрическими кристаллами магнетита размером сотые доли миллиметра. При закалке автоклавов в проточной воде внутри реакторов образовывался обильный осадок черных тонкозернистых сульфидов, быстро коагулирующий и довольно легко отделяемый декантацией от донных фаз. В отдельных опытах осадки удается разделить гранулометрически. Во фракциях крупнее 0,1 мм фиксируются плотно слипшиеся округлые флоккулы и плотные корки микрозернистого строения. Мелкие фракции сложены пылевидным быстроуплотняющимся материалом. При больших увеличениях под микроскопом видно, что он сложен сгустками и ветвистыми удлиненными сростками мельчайших зерен и кристаллов, трудно определяемых визуально. Состав осадков непостоянный. Параметры их кристаллических ячеек представлены в табл. 47. Перечисленные продукты аналогичны описанным в работах Н. Ю. Икорниковой [66] и А. М. Масаловича [115].

Радиоактивность полученных фаз связана с их массой непрямолинейно (рис. 58), что позволяет сделать заключение о сложной функциональной зависимости между интенсивностью излучения и захватом изотопа сульфидами. Для оценки относительного обогащения минералов радиоактивным изотопом использованы коэффициенты распределения (табл. 48), представляющие собой отношение концентраций γ -активной примеси в двух сравниваемых фазах. В табл. 48 K_γ вычислен как отношение интенсивностей излучения сульфидных фаз, выраженных в количестве распадов за 1 мин при массе вещества равной 1 г. Представление о распределении радиоактивной примеси в полученных минералах дает также и статистическая диаграмма (рис. 59,а), на которой видно увеличение γ -активности с уменьшением размера монокристаллов сульфидов.

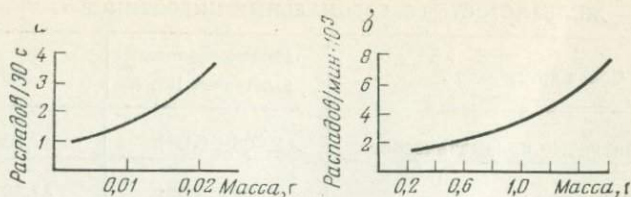


Рис. 58. Интенсивность γ -излучения синтезированных сульфидов: а — тонкопластинчатого гексагонального пирротина; б — тонкозернистого сульфидного осадка (80% троилит, 20% пирротин)

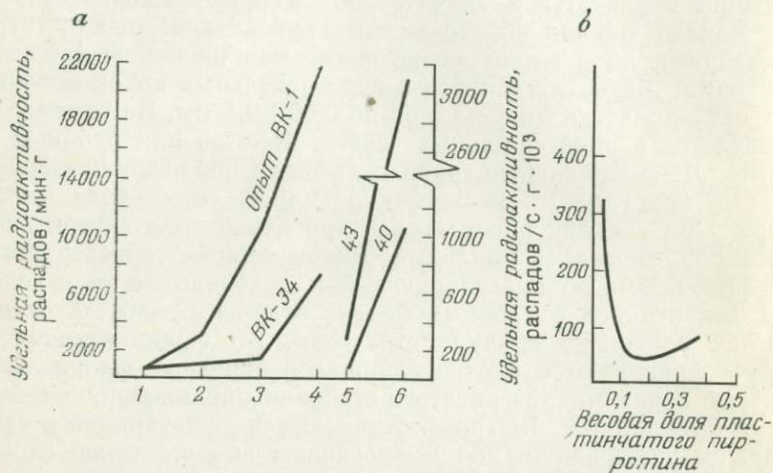


Рис. 59. Удельная радиоактивность сульфидов: а — синтезированных фаз (1—2 — монокристаллов пирротина от 5 до 0,5 мм и от 0,2 до 0,1 мм в поперечнике соответственно; 3 — тонкопластинчатого пирротина; 4 — тонкозернистого сульфидного осадка; 5—6 — пирита в донной фазе и образовавшегося над ним сульфидного осадка соответственно); б — в зависимости от весовой доли тонкопластинчатого пирротина

Наибольшее количество изотопа сконцентрировано в тонкозернистых сульфидных осадках. Раствор хлористого аммония, являвшийся транспортной средой, после экспериментов отделялся от твердых фаз под вакуумом на двойных плотных фильтрах с синей лентой. Он резко пахнет сероводородом и сразу же становится зеленоватым, опалесцирующим, затем буреет и выделяет белый творожистый осадок элементарной серы и небольшое количество черного дисперсного сульфидного материала. Концентрация серы, сульфат-иона и железа в отфильтрованных растворах после гидротермальной перекристаллизации природных пирита и пирротина следующая ($t=400^{\circ}\text{C}$, $p=1$ кбар):

Серя элементарная, вес. %	Сульфат-ион, вес. %	Сумма железа, вес. %
$0,182 \pm 0,085$	$0,438 \pm 0,123$	$1,612 \pm 0,192$

ТАБЛИЦА 47

ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК СУЛЬФИДНЫХ ОСАДКОВ

№ п/п	Опыт 43 А		Опыт 43 А		Опыт 40 А	
	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
1	3	3,87	1	4,73	1	3,83
2	1	3,29	2	3,82	3	3,10
3	6	3,00	2	3,28	6	2,97
4	8	2,74	1	3,12	5	2,70
5	6	2,68	7	2,97	6	2,63
6	2	2,42	2	2,71	1	2,51
7	3	2,31	7	2,65	5	2,41
8	2	2,22	2	2,51	4	2,29
9	9	2,089	3	2,41	5	2,20
10	5	1,932	4	2,30	9	2,083
11	7	1,722	2	2,21	3	2,039
12	4	1,633	1	2,15	6	1,909
13	6	1,580	10	2,086	4	1,796
14	1	1,464	4ш	1,915	7	1,715
15	2	1,445	2ш	1,799	8	1,629
16	2	1,368	7	1,719	2	1,594
17	3	1,330	5	1,633	3	1,560
18	3	1,292	2ш	1,498	5	1,501
19	4	1,222	3	1,468	2	1,465
20	2ш	1,182	4	1,445	5	1,446
21	4	1,118	4	1,330	3	1,328
22	4	1,106	1	1,316	1	1,317
23	2	1,052	3ш	1,225	2	1,242
24	3	1,043	1	1,213	2	1,225
25	4	1,035	5	1,184	3	1,209
26	2	1,006	3	1,134	6	1,181
27			6	1,117	2ш	1,153
28			6	1,106	2ш	1,133
29			1	1,092	4	1,117
30			6	1,052	6	1,106
31			6	1,043	1ш	1,093
32			4	1,007	2ш	1,052
33			3ш	0,9952	8	1,042
34			1	0,9899	6	1,0066
35					1ш	0,9952
36					3	0,9900
37					1	0,9875
Диагностика	Троилит, примесь неидентифицированной фазы		Троилит, 15% пирита		Пирит, 15% троилита и пирротина	
Агрегатное состояние	>0,1 мм (флоккулы, корки сульфидного геля)		0,1 мм (тонкозернистый пылевидный материал)		<0,1 мм (тонкозернистый пылевидный материал)	

ТАБЛИЦА 48
КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО
ИЗОТОПА ^{195}Au

Сравниваемые фазы	Коэффициент распределения, K_{α}
Фракция монокристаллов $>0,2$ мм пирит/пирротин	0,455—0,898
Толстотаблитчатые призматические кристаллы магнитного пирротина >1 мм/тонкопластинчатые кристаллы пирротина $<0,2$ мм	0,0654—0,0970
Монокристаллы пирита >1 мм/монокристаллы пирита <1 мм	0,427
Монокристаллы пирита/тонкозернистый сульфидный осадок	0,014—0,077
Монокристаллы пирротина/тонкозернистый сульфидный осадок	0,0183—0,0311
Пластинчатые слабомагнитные монокристаллы пирротина $<0,2$ мм/тонкозернистый сульфидный осадок	0,188—0,475
Тонкозернистый сульфидный осадок/исходный раствор изотопа ^{195}Au	0,1056—0,4027

Их радиоактивность не превышала фоновых величин и характеризовала полное отсутствие изотопа, который весь находился в твердых продуктах синтеза и фиксировался на стенках реакторов.

При исследовании распределения золота между 10%-ным раствором хлористого аммония с переменным содержанием изотопа ($0,2 \text{ см}^3$ в опыте 40; $0,9 \text{ см}^3$ в опыте 43) и донной фазой синтетического пирита, истертого до $0,1$ мм при 500°C , было обнаружено, что раствор, полученный после эксперимента и отфильтрованный, нерадиоактивен. Изотоп был распределен между пиритом и тонкозернистым сульфидным осадком, выделившимся при закатке автоклавов. Коэффициент распределения составил $0,05603$ — $0,10006$ в пользу осадка. Рассеянная среди полученного пирротина его пластинчатая слабомагнитная разновидность, размер которой мельче $0,2$ мм, но крупнее $0,1$ мм, содержит высокую концентрацию изотопа, увеличивающуюся по мере уменьшения его весовой доли (табл. 49). Такое же преимущественное накопление изотопа в тонкопластинчатых кристаллах обнаружено при гидротермальной перекристаллизации природного пирротина, с температурой зоны роста 400°C (см. рис. 59,б). Распределение изотопа между сульфидными фаза-

ТАБЛИЦА 49

ДАнные для РАСЧЕТА ВЕСОВОЙ ДОЛИ ПЛАСТИНЧАТОГО ПИРРОТИНА И ЕГО УДЕЛЬНАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ, РАСП./МИН-Г

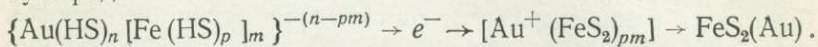
Элементы расчета	ВК-34	ВК-1
Масса пирротиновой фракции, г	1,7556	2,0469
Масса пластинчатого пирротина, г	0,0657	0,0054
Весовая доля пластинчатого пирротина, %	3,74	0,263
Удельная радиоактивность пластинчатого пирротина	1370	10370

ми находится в зависимости от состава тонкозернистого осадка. Троилитовая тонкозернистая сульфидная фаза содержит бóльшую концентрацию изотопа, чем в случае ее пиритового состава.

Интенсивность излучения или золотоносность полученных сульфидов, представленная в виде коэффициентов распределения (см. табл. 48), характеризует преимущественный захват золота пирротинном. Изотоп концентрируется как на поверхности, так и внутри крупных кристаллов, поскольку при их дроблении до 0,5 мм радиоактивность не изменяется. Она лишь немного увеличивается во фракции мельче 0,2 мм, очевидно, вследствие снижения уровня внутреннего поглощения. Толстобластчатый и грубопризматический магнитный пирротин значительно уступает по содержанию изотопа пластинчатой разновидности, которая представлена большим количеством очень мелких кристалликов, имеющих резко выраженную поверхность пинакоида и совершенно неразвитые грани призмы. Небольшое увеличение золотоносности отмечается и у пирита при образовании сростков кристаллов мельче 1—0,2 мм. Наибольшей концентрацией золота характеризуются обильные массы тонкозернистых сульфидов, выделяющихся при закалке растров. Этот материал является самым эффективным концентратом золота, обладающим коллекторными свойствами, вследствие большой поверхности множества образующихся частиц. Хотя содержание изотопа в сульфидах увеличивается с ростом его исходной концентрации, во всех случаях устанавливается повышение золотоносности фазы с уменьшением размера ее индивидов, что увязывается с возрастанием их удельной поверхности.

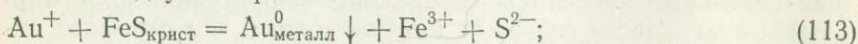
Наблюдается поверхностный эффект, когда свободно растущие отдельные кристаллы со сравнительно ограниченной площадью поверхности содержат меньше золота, чем огромное чи-

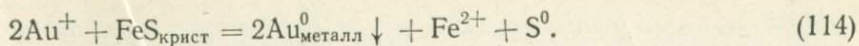
сло мелких и мельчайших сульфидных обособлений, выпадающих из раствора при резком спаде температуры и давления. Эффект возрастания удельной поверхности выражен и в величине коэффициента распределения ^{195}Au между крупными кристаллами пирротина и его тонкопластинчатой разновидностью, составляющего 0,0654—0,0970 в пользу последней. Большая площадь поверхности осаждающейся фазы определяет ее коллекторные свойства по отношению к золоту и ее высокую золотоносность. Эта зависимость позволяет сделать предположение о сорбционном механизме захвата тонкодисперсного золота сульфидами, кристаллизующимися из гидротермального раствора. С одной стороны, возможно, как показал В. А. Нарсеев [128], происходит образование гидро- и полисульфидных сополимеров железа и золота сложного состава $\{\text{Au}(\text{HS})_n [\text{Fe}(\text{HS})_p]_m\}^{-(n-pm)}$, эволюционирующих в золотосодержащий сульфид:



С другой стороны, нельзя исключить вариант захвата золота растущим кристаллом вследствие ионообменных или электронно-ионообменных реакций, протекающих на его поверхности.

Известно [3], что при сорбции проявляются два эффекта: первый (ΔL_p), связанный с разностью значений растворимости сорбента и осаждающегося компонента, обуславливающий возможность протекания ионообменной реакции, и второй, проявляющийся вследствие частичной диссоциации сорбента, поддерживающей концентрацию ионов-осадителей, фиксированную при данных давлении, температуре и составе раствора. В порядке уменьшения величины произведений растворимости сульфиды тяжелых металлов располагаются в следующий ряд: FeS , ZnS , NiS , CoS , PbS , CuS , Ag_2S , HgS , Ir_2S_3 , Rh_2S_3 , PtS_2 , RuS_2 , OsS_2 , PdS , Au_2S_3 , в котором все сернистые соединения, стоящие перед Au_2S_3 , являются сорбентами золота. Наилучший среди них — моосульфид железа, возглавляющий этот ряд. Установлено [3], что механизм сорбции Au^{3+} сульфидами свинца, меди и ртути соответствует ионообменной реакции. При этом взаимодействии происходит восстановление золота до элементарного состояния. Нет оснований предполагать существенные отличия в случае восстановления комплексов одновалентного золота, устойчивых в сернистых растворах. Они образуются в результате взаимодействия золотохлористоводородной кислоты с продуктами реакций растворения серы и сульфидов, находящихся в донной фазе или кристаллизующихся из компонентов шихты. Электронно-ионообменная реакция, регулирующая осаждение золота на поверхности кристаллов пирротина и частиц тонкодисперсного сульфидного осадка, может быть представлена двумя вариантами:





Константы их равновесия, рассчитанные для температур 25—300°C при давлении насыщенных паров воды, характеризуют наибольшую вероятность осаждения золота на пирротине путем окисления сульфидной серы до более высоких валентных состояний (рис. 60).

Сорбция (S) зависит от многих переменных величин [3]:

$$S = f(\Delta L_p, K_B, \alpha_H, \alpha_M, K_t, K_c, C),$$

где ΔL_p — разность произведений растворимости сульфида-сорбента и сорбируемого компонента; K_B — величина, связанная с константами нестойкости комплексов, находящихся в растворе; α_H — величина, учитывающая растворение сульфида-сорбента; α_M — константа, отражающая взаимодействие компонентов сорбента, образовавшихся в результате сорбции, с окружающим раствором; K_t — коэффициент сорбции, зависящий от температуры; K_c — фактор, отражающий свойства сульфида-сорбента, его удельную поверхность, кристаллическую структуру и другие физические характеристики; C — концентрация сорбирующихся ионов.

Резко повышенная концентрация радиоактивного золота в разновидностях пирротина, имеющих хорошо развитую поверхность, подтверждает справедливость введения коэффициента K_c . В то же время возрастание содержания изотопа в полученных сульфидных фазах с увеличением его исходного количества характеризует зависимость функции S от содержания сорбируемого компонента в растворе. Снижение уровня золотоносности пирита в исследованном парагенезисе обусловлено меньшей растворимостью дисульфида железа, чем моносульфида, как при нормальных, так и при повышенных температурах [133]. Таким образом, сорбционный механизм объясняет появление тонкодисперсного сингенетического золота, содержащегося в сульфидах железа, и может быть распространен на ранние генерации железисто-медных и железисто-мышьяковистых сульфидов типа арсенипирита и халькопирита. Он соответствует фактам, установленным в экспериментах и наблюдаемым в природе. В частности, получает объяснение повышенная золотоносность относительно поздних масс сульфидов, чем более ранних крупных кристаллов. В этом явлении отражается зависимость сорбции от величины поверхности большого числа выделяющихся кристаллов.

Судя по величине коэффициентов распределения (см. табл. 48), золото аккумулируется крупными растущими кристаллами в ограниченном количестве. Массовое осаждение его на выделяющихся сульфидных фазах происходит только при быстром снижении температур и давлений или заметном изменении химического состава раствора. Если процесс отложения продук-

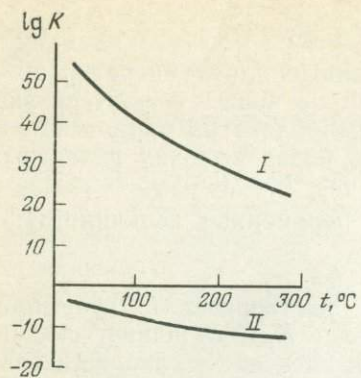


Рис. 60. Константа равновесия реакции восстановления золота на моносульфиде железа в результате окисления серы (кривая I) и двухвалентного железа (кривая II)

центратором и носителем золота является пирит. По данным тивных ассоциаций развивается эволюционно, в гидротермальной фазе постепенно увеличивается концентрация золота. Крупные частицы металла образуются, когда рудная масса закристаллизовалась и компоненты ее находятся в квазиравновесном состоянии между собой и контактирующим раствором. Отложение золота на поверхности сульфидов происходит под воздействием электрохимических факторов. М. С. Сахаровой [183] установлено, что по величине Eh минералы-осадители располагаются в ряд, который возглавляется пиритом, а завершается галенитом и самородным висмутом. Металлическое золото ха-

ТАБЛИЦА 50
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СУЛЬФИДОВ ПРИ ПОВЫШЕ

Реакция	Формула Eh
$\text{FeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{S}$ пирит (115)	$E_h = E^\circ - 0,000397 T p\text{H} - 0,000198 T \lg [\text{H}_2\text{S}]$
$\text{FeS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{S}$ пирротин (116)	$E_h = E^\circ - 0,000198 T p\text{H} - 0,0000992 T \lg [\text{H}_2\text{S}]$
$\text{PbS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^0 + \text{H}_2\text{S}$ галенит (117)	$E_h = E^\circ - 0,000198 T p\text{H} - 0,0000992 T \lg [\text{H}_2\text{S}]$
$\text{ZnS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^0 + \text{H}_2\text{S}$ сфалерит (118)	$E_h = E^\circ - 0,000198 T p\text{H} - 0,0000992 T \lg [\text{H}_2\text{S}]$

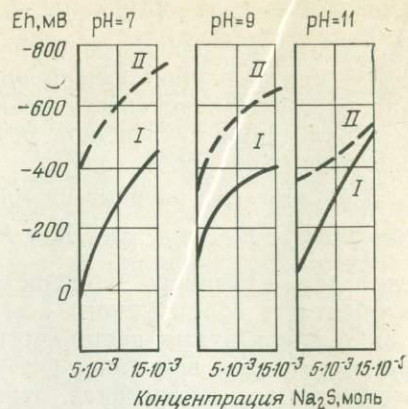


Рис. 61. Сравнение электрохимических потенциалов пиритового (кривая I) и прит-стального электродов (кривая II) в растворе сульфида натрия. По данным В. А. Бочарова и В. П. Сапожникова [28]

рактируется потенциалом, имеющим значения, промежуточные между двумя последними минералами [97]. Последовательность в этом ряду, характерная для нормальных условий, несколько изменяется в высокотемпературном интервале, поскольку она определяется реакциями устойчивости сульфидов-осадителей (табл. 50). Свободные энергии реакций рассчитаны по изобарно-изотермическим потенциалам компонентов, заимствованным из работ Г. Р. Колонина и А. Б. Птицина [85] и Г. Б. Наумова и др. [133]. Хотя общая последовательность величин потенциалов сохраняется, нужно отметить, что при высоких температурах проявляются индивидуальные свойства сульфидов. Так, реакция устойчивости сфалерита имеет более низкий E° , чем у пирита. Следовательно, она способствует более полному осаждению золота в присутствии кристаллического ZnS . Результат расчета как будто подтверждается в отдельных случаях рудничной практикой, в которой известны примеры сравнительно невысокой золотоносности ранних кварц-пиритовых руд и связи богатых содержаниями с участками медно-свинцово-цинковой минерализации.

Распределение крупнокристаллического золота в рудах обычно крайне неравномерное. Находясь под влиянием электрохимических потенциалов сульфидов, оно зависит и от возможности взаимодействия твердых фаз с раствором, что определяется проницаемостью закристаллизованной рудной массы. Кроме того, между ассоциирующими минералами устанавливаются не только ионные, но и электронные равновесия. Критерием такого равновесия является выравнивание электрохимических потенциалов минеральных фаз [165]. Поэтому у сульфидов, имеющих высокие потенциалы, но находящихся в полиминеральном рудном агрегате, величина Eh значительно понижается. Таково, например, взаимодействие пиритового и стального

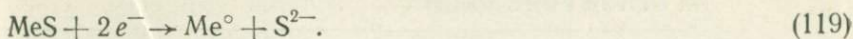
ННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

150°		200°		300°С	
ΔG	E°	ΔG	E°	ΔG	E°
+23,707	-0,514	+22,890	-0,496	+19,835	-0,430
+17,140	-0,372	+16,820	-0,365	+15,732	-0,341
+14,484	-0,314	+13,830	-0,299	+10,973	-0,238
+40,510	-0,878	+39,680	-0,680	+37,453	-0,812

электродов, помещенных в раствор сернистого натрия (рис. 61) [28]. Существенное выравнивание потенциалов сульфидных электродов вследствие неоднородности состава рудных агрегатов уменьшает осаждающую способность по отношению к золоту у наиболее электроположительных минералов.

Нерастворимые сернистые компоненты руд являются полупроводниками, и величина их электрохимического потенциала во многом зависит от всегда имеющихся анионных или катионных вакансий. В минералах с анионными вакансиями, характеризующихся электронной проводимостью (п-тип), значения электрохимического потенциала обычно более низкие, чем в минералах с катионными вакансиями, обладающих дырочной проводимостью (р-тип). Но связь содержания крупного золота с полупроводниковыми свойствами сульфидов устанавливается довольно трудно. Так, В. Г. Прохоров [163] считает золотоносными пириты с дырочной проводимостью. Другими исследователями [61, 88, 170] на золоторудных месторождениях установлены сульфиды с обоими типами проводимости. В крупных кристаллах, как правило, чередуются зоны с п- и р-проводимостью. Даже поверхность пиритов бывает гетерогенна по своим полупроводниковым свойствам. Причем высокая золотоносность часто приурочена к пиритам с проводимостью обоих типов. Общим для них является низкое удельное сопротивление [170]. Ранние генерации пиритов, иногда обладающие р-типом проводимости, значительно уступают по содержаниям золота более поздним генерациям с п-типом электрических свойств. В то же время ассоциирующий с ними арсенопирит имеет противоположное распределение золота в зависимости от типа проводимости, и наибольшие концентрации металла сосредоточены в кристаллах р-типа с низким удельным сопротивлением [61]. Примечательно то, что изменения типов проводимости, сопровождающиеся возрастанием содержания золота, связаны с участками повышенной проницаемости в рудных телах, куда могут проникать остаточные растворы, содержащие комплексные соединения золота. Равновесие между зонами п- и р-типов устанавливается путем образования двойных электрических слоев и контактной разности потенциалов, в результате чего возбуждаются гальванические пары, производящие электролитическое разложение растворимых соединений золота. Так, в пиритах Березовского месторождения с р-проводимостью установлены проницаемые для растворов зоны с п-проводимостью. Вдоль их контактов отлагается видимое золото [170]. Проницаемые участки сульфидных руд, находящихся во взаимодействии с остаточным золотосодержащим раствором, электрохимически осаждают металл в виде крупных частиц. На поверхности минералов происходит прямое восстановление золота, не сопровождающееся выделением промежуточных побочных фаз [176]. При возникновении гальванических пар возможна катодная по-

ляризация с образованием металлов по типу



В этом случае вполне вероятно цементация золота на металлических пленках, которой сопутствует понижение пробности краевой части золотин. Повышение содержания железа и меди, устанавливаемое во внешнем контуре крупных выделений золота, ассоциирующих с пиритом и халькопиритом [182], может объясняться не только встречной диффузией элементов, но и загрязнением золота вследствие цементации. Анионный состав раствора почти не изменяет потенциал осаждения золота, но сильно влияет на чистоту металла. Проба золота заметно повышается при осаждении на пирите в карбонатных и бикарбонатных средах [176] и понижается при отложении из галогенидных растворов.

Таким образом, крупные кристаллы сульфидов ранних генераций, образующиеся в золотосодержащем растворе, могут содержать сравнительно небольшие концентрации металла. Золотоносность резко повышается при последующем обильном выпадении сульфидных фаз не только вследствие снижения температуры и давления, но и при изменении химического состава раствора. Последнее возможно как при росте кислотности, так и при увеличении окислительного потенциала системы. При эволюционном развитии процесса золото накапливается в остаточных порциях растворов, а когда они приходят в квазиравновесное состояние с кристаллическими сульфидными фазами, оно начинает отлагаться на проницаемых участках рудных агрегатов вследствие электрохимических взаимодействий. Потенциалы сульфидов, регулирующие осаждение металла при повышенных температурах, существенным образом отличаются от таковых, установленных при нормальных условиях. В малосульфидных кварцевых рудах, в которых пирит и кварц являются важнейшими золотосодержащими фазами, электрохимическое осаждающее влияние первого несомненно. В полиминеральных сульфидно-кварцевых агрегатах золотоносность отдельных минералов регулируется их общим взаимодействием с раствором и определяется установлением электронных равновесий.

В данном разделе сделана попытка связать полученные результаты с установленными закономерностями отложения золота в рудных телах. В настоящее время практикой разведки и эксплуатации накоплено достаточно материалов для проверки выводов любых физико-химических гипотез и главным критерием является соответствие теории установленным фактам. «Чутье», интуиция рудничных геологов, отвечающих за успешную добычу металла, основано на знании эмпирических закономерностей размещения золотой минерализации на конкретных месторождениях. Оно базируется на информации об изменениях вещественного состава, взаимодействиях типов пород, руд и о геологической структуре месторождения.

В каждом конкретном случае последовательность отложения и состав образующихся минералов могут быть оценены методами химической термодинамики. Результаты расчетов и моделирующих экспериментов, сопоставленные с геологическими наблюдениями и обширным литературным материалом, позволяют более обоснованно выделить главные факторы, регулирующие отложение золота при формировании рудных тел. Факторы первой группы учитывают наиболее глубокое воздействие на гидротермальную систему, которое оказывают взаимодействия ее с вмещающей средой, выражаемые в терминах термодинамики. Факторы второй группы связаны с характером золота как элемента с крайне неустойчивыми формами переноса и выраженным стремлением к самородности, обуславливающим его крайне неравномерное распределение.

При формировании золоторудных гидротермальных месторождений масштабы и характер оруденения находятся под влиянием многочисленных факторов обеих групп, роль которых необходимо оценивать в каждом случае исходя из конкретных условий. Поскольку концентрации золота исчисляются граммами, реже десятками граммов металла на 1 т руды, то степень его консервации в жильном выполнении будет сильно зависеть от локальных флюктуаций в данной системе. Результатом такой зависимости является крайне неравномерное распределение золота в рудах, заметное даже в пределах одного штуфа.

Вместе с тем главная причина, обуславливающая размещение золота, — изменение параметров физико-химического состояния гидротермального раствора, из которого идет образование данного рудного тела. Т. е. поведение золота определяется общим ходом эволюции раствора и характером взаимодействия его с вмещающими породами и ранее отложенным минеральным веществом.

Нужно заметить, что окислительно-восстановительный и кислотно-щелочной потенциалы гидротермальной системы определяют формы переноса золота. Хлораураты устойчивы в специфических условиях высоких парциальных давлений окислителей и кислотностей, которые очень редко устанавливаются при формировании геологических объектов и совершенно не отмечены на собственно золоторудных месторождениях. Гидрооксокомплексы, наиболее устойчивые при повышении щелочности, лимитируются образованием конкурирующих соединений золота. Поэтому они не могут рассматриваться в качестве ведущих форм переноса. Противоречия между результатами расчетов и закономерностями минерального состава рудных месторождений могут быть преодолены, если допустить перенос основного количества металла в форме тиауратов, образующихся в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах, содержащих сульфидную серу. Наклон концентрационных изотерм растворимости золота в сернистых растворах сильно зависит от содержания в них сероводорода. Значительное снижение концентрации золота с уменьшением температуры от 300 до 240° С характерно лишь для содержаний растворенного сероводорода более 0,0365 моль. Но, поскольку для большинства типов месторождений нехарактерна высокая золотоносность ранних ассоциаций, растворы, из которых происходило отложение металла, очевидно, содержали менее 0,0365 моль H_2S . Наибольшее количество металла рассеивается в предрудных литохимических ореолах, когда температуры пропитывающих поровых растворов снижаются до 240—400°С. На ранних продуктивных стадиях рудоотложения охлаждение растворов и сопряженное уменьшение давления понижают растворимость сульфидов, многочисленные мелкие кристаллы которых содержат тонкодисперсное сингенетичное золото. В низкотемпературном интервале гидротермальная система локализована в малом объеме и происходит отложение поздних продуктивных ассоциаций. На этом этапе концентрация растворенного золота уже значительно меньше зависит от снижения температуры. Пространственно-временное постоянство геотермических градиентов определяется термостатированием структуры, вмещающей как месторождение в целом, так и отдельные рудные тела. Стационарный режим теплообмена формирует оруденение, протяженное на глубину и со стабильным распределением запасов в вертикальном сечении тел, обусловленным этажным расположением рудных столбов. Детальные барометрические исследования на жильных золоторудных месторождениях показывают, что это в значительной мере термостатированные структуры с длительным режимом развития. Так, Е. В. Бахановой [18] для месторождений Бестюбе по данным максимальных температур гомогенизации газовой-жидких включений в кварце установлена прямая вертикальная температурная зональность по падению кварцевых

жил. Значения вертикального градиента температур составляют 7—10°C на 100 м. Это обстоятельство способствовало формированию протяженного по вертикали золотого оруденения.

Приуроченность золоторудных месторождений к массивам гранитоидов не обязательно имеет генетическую природу. Ранее нами [105] отмечался факт преобладающего расположения главных золотоносных массивов степнякского типа в зонах эндоконтактов крупных массивов гранитоидов. Штоки диоритов и габбро-диоритов формировались в зонах, прогретых огромными массами гранитных расплавов, что предопределило длительность процесса их эволюции. В этом случае массивы гранитоидов являлись мощными экзотермостатами, вследствие чего потери тепла штоками габбро-диоритового состава в эндоконтактовой зоне гранитного батолита была минимальной. Это обстоятельство обусловило благоприятные условия для локализации оруденения внутри штоков или вблизи них.

Сравнительно небольшой температурный наклон концентрационной зависимости золота в растворах с содержанием сероводорода менее 0,0365 моль определяет растворимость золота как функцию летучести сероводорода. Снижение общего давления понижает парциальное давление H_2S , усиливая диссоциацию тиоауратов, приводящую к осаждению металла. Н. В. Петровская [150] справедливо считает, что крупные богатые скопления золота образуются на участках локального спада давлений вплоть до вскипания растворов. Обычно причину подобных явлений находят за пределами данной системы: наложение тектонических напряжений, приоткрывание трещин или же резкое увеличение их объема, поступление в связи с этим новых порций растворов иного состава или вадозовых вод и т. п. Не отрицая возможность подобных явлений, следует указать, что резкое ступенчатое изменение свойств гидротермальных растворов происходит вследствие медленных изменений их состава, которые могут привести к скачкообразному переходу флюидов в новое, качественно иное состояние.

Если рассмотреть примеры ионных равновесий, приведенные Д. Н. Батлером [17], то очевидно, что, например, скачкообразное изменение рН титруемых растворов является типичным для взаимодействия кислот и оснований. На рис. 62 приведена такая кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором $NaOH$, т. е. титрование сильной кислоты сильным основанием. Следует обратить внимание на то, как меняется рН среды. Логарифм активности ионов водорода увеличивается лишь на 1 единицу при добавлении 40 мл $NaOH$, затем чуть более чем на 1 единицу при добавлении следующих 9 мл, после чего следует резкое возрастание рН на 6 единиц при добавлении всего 0,2 мл $NaOH$. Иными словами при достижении критической концентрации едкого натра происходит скачкообразная перестройка системы, и раствор вместо кислого (рН-4) становится

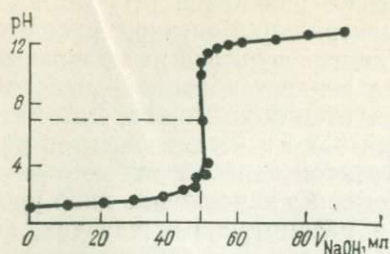


Рис. 62. Кривая титрования соляной кислоты раствором едкого натра. По Д. Батлеру [17].

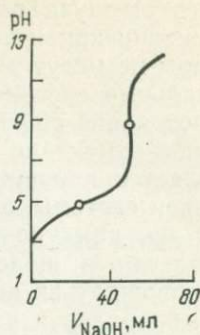


Рис. 63. Кривая титрования уксусной кислоты раствором едкого натра. По Д. Батлеру [17].

щелочным (рН-12). Аналогичная зависимость устанавливается и для процессов взаимодействия слабых кислот и оснований с сильными. На рис. 63 приведен пример титрования слабой кислоты (0,1 М CH_3COOH) сильным основанием (0,1 М раствор NaOH). В этом случае кривая титрования несколько отличается от таковой для HCl и NaOH .

При изучении гидротермальных месторождений методами термобарометрии установлены факты резкого падения давления растворов. Обычно подобное явление объясняют приоткрыванием рудовмещающих трещин или даже выходом трещины-жилы на дневную поверхность. Но наряду с этим следует предположить, что снижение давления во флюидных системах, особенно в застойных и полужастойных условиях, происходит в результате развития процессов минералообразования, вызывающих связывание воды или одного из газообразных компонентов. Например, начало отложения карбонатов приведет к падению давления CO_2 во флюиде и снижению давления во всей системе. Но наибольший эффект уменьшения давления будет при развитии процессов образования минералов, в состав которых входят H_2O , OH^- или H_3O^+ , — серицита, хлорита, эпидота и др. Отсюда становится очевидным, что в застойных или полужастойных условиях изменение боковых пород, предшествующее выполнению трещинной полости, может привести к падению давления в системе и послужить толчком к развитию процессов рудообразования.

Естественно, что в инфильтрационных структурах, в которых месторождения формируются в восходящей колонне флюидов, этот эффект будет оказывать минимальное влияние на эволюцию гидротермальных систем, поскольку убывание одного из компонентов восполняется из внешнего эндогенного источника.

При рассмотрении процессов эволюции гидротермальных систем отмечается резкое изменение физико-химических свойств растворов и массовое выпадение минерального вещества. Но в

том и в другом случае очевидно резкое изменение рН раствора при достижении критической концентрации. Конечно, приведенные примеры не могут в таком виде переноситься на природные гидротермальные системы, но показанная тенденция изменения рН для протекания реакций нейтрализации возможна. Даже незначительное изменение активности одного из компонентов раствора является причиной существенной перестройки всей гидротермальной системы, с переходом ее на качественно иной уровень, или же, как указывалось в рассмотренных случаях, из кислой области в щелочную. Несомненно, подобное явление будет сопровождаться выделением из растворов в твердую фазу одних минералов и растворением других. Не исключено, что флюктуации подобного рода (но с меньшей амплитудой) происходят на всех этапах эволюции гидротермальных систем, выражается это в корродировании и замещении отлагаемых жильных минералов. Вероятность реализации такого механизма предполагалась А. Г. Бетехтиным [24] при рассмотрении режима кислорода и серы в гидротермальном процессе. Насколько влияют изменения окислительно-восстановительного потенциала на устойчивость тиауратов можно судить по рис. 54. Полное их разложение происходит при повышении летучести кислорода и окислении сероводорода. Золото отлагается при взаимодействии растворов с окислительными барьерами. Ими являются прежде всего участки контакта гидротермальных систем с глубинными подземными растворами или с зонами нисходящих аэрированных вод. Эти случаи возможны для близповерхностных месторождений, формирующихся в молодых вулканических областях. В глубинных месторождениях окислительно-восстановительный потенциал определяется взаимодействием порового и гидротермального растворов. Но, поскольку процесс минералообразования протекает в пределах гидротермально переработанной зоны, окисляющее влияние неизменных вмещающих пород на гидросульфидные соединения золота, вероятно, незначительно.

Для золоторудных месторождений, размещающихся среди метасоматически измененных пород, особое значение приобретает фактор зрелости той или иной метасоматически переработанной зоны, в которой локализовано оруденение. Большое значение при этом имеет последовательность развития метасоматических процессов, которые, на первый взгляд, не являются продуктивными и не влияют на распределение золота. Но при более углубленном анализе становится очевидным, что именно эти процессы сыграли большую роль в формировании золотого оруденения. Например, развитие явлений пропилитизации на многих золоторудных месторождениях предшествует ряду других метасоматических процессов. Поскольку в основных породах золото в значительной мере связано с темноцветными минералами и плагиоклазом, то замещение их хлоритом, эпидотом,

кальцитом, серицитом при наличии растворенного сероводорода сопровождается выносом металла и обуславливает в итоге повышение концентраций золота в растворах, что является одной из многих предпосылок для образования золотоносных руд. Так, А. Б. Диаров [52] для изученного им месторождения отмечает, что формированию адуляр-кварцевых метасоматитов с золотым и полиметаллическим оруденением предшествует пропилизация. А. Г. Миронов [120], изучив геохимию золота в вулканитах Енисейского кряжа, пришел к выводу, что процесс зеленокаменного метаморфизма вулканитов — это подготовительный этап, способствующий дальнейшему высвобождению и переносу золота, когда вовлечение его в миграцию осуществлялось при последующих процессах собственно гидротермальной деятельности, формирующей метасоматиты. Таким образом, любой метасоматический процесс, идущий по линии формирования минеральных ассоциаций с меньшей емкостью по отношению к золоту, в основе является рудогенерирующим. И, хотя на большинстве месторождений концентрация золота в околорудных метасоматитах намного ниже содержаний металла в промышленных контурах, забалансовые запасы, сосредоточенные в метасоматически измененных породах, как правило, огромны.

Воздействия факторов второй группы обуславливают неоднородности, различия в условиях распределения золота при формировании рудных тел. Это скорее всего наименее изученные воздействия электрокинетических, диффузионных и сорбционных потенциалов, устанавливающихся на границах раздела минеральных фаз и остаточных растворов. Возможность образования оруденения в результате осаждения золота из поровых растворов, разгружающихся в трещинных зонах, до сих пор находится в стадии обсуждения. В то же время имеются многочисленные доказательства привноса золота из эндогенных источников. Привносимое золото не могло беспрепятственно мигрировать из рудомещающего структурного элемента, будь то жильное тело, штокверковая или сульфидно-вкрапленная зоны. Его растворимые соединения являются достаточно крупными анионами и характеризуются ограниченной подвижностью. По отношению к золоту обмен между собственно рудным телом, хорошо проницаемым, насыщенным раствором, и окружающими породами затруднен вследствие различий пористости и состава межзерновых электролитов вдоль контуров метасоматических зон. Наряду с постепенным уменьшением содержания металла с удалением от оруденелых участков имеются резкие уменьшения уровня золотоносности, обусловленные существованием полупроницаемых диффузионных границ. Они характеризуют смену минеральных парагенезисов и связаны с осмотическими, фильтрационными и сорбционными эффектами. В течение всего времени формирования месторождения устойчиво существовали концентрационные градиенты золота между рудными телами, около-

рудными метасоматитами и вмещающими породами, обусловленные главным образом кинетическими препятствиями.

Изменение состава минеральных ассоциаций связано с вариациями термодинамических параметров системы. Но распределение продуктивных парагенезисов зависит как от неоднородностей Р—Т-поля, так и от тепловых и физико-механических свойств кристаллизующегося рудного тела.

Как видно из табл. 51, охлаждающаяся рудная масса гетерогенна по степени теплового расширения ее компонентов. Причем различия наиболее существенны для рудных минералов и вмещающих пород. Увеличение плотности при снижении температуры приводит к возникновению напряжений, реализующихся в виде зон повышенной пористости и капиллярной проницаемости, развивающихся внутри рудных скоплений неравномерно. Очевидно, что эти проницаемые участки располагаются вдоль контактов различных минеральных фаз и вдоль контактов с вмещающими метасоматитами, существенно отличающихся от жильной массы по тепловым свойствам. Поэтому остаточные растворы, содержащие растворенное золото, распределяются в рудных зонах неравномерно, пропитывая наиболее доступные ослабленные участки. Инфильтрация растворов, происходящая

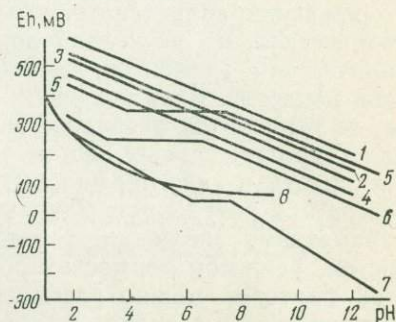
ТАБЛИЦА 51
ОБЪЕМНОЕ РАСШИРЕНИЕ МИНЕРАЛОВ [194], %

Минерал	Объемное расширение в интервале температур от 20 до			
	100°	200°	300°	400°С
Галенит	0,490	1,099	1,70	2,402
Барит	0,434	1,023	1,64	2,381
Кварц	0,36	0,78	1,32	1,89
Пирит	0,219	0,529	0,92	1,291
Сфалерит	0,156	0,386	0,62	0,898
Роговая обманка	0,16	0,42	0,68	0,97
Микроклин	0,128	0,398	0,56	0,644
Плагиоклаз	0,12	0,32	0,45	0,57

вследствие интрарудных подвижек и контракционных явлений, захватывает лишь отдельные блоки месторождений, все более сужающиеся по мере затухания процесса. Поэтому поздние продуктивные ассоциации не распространяются равномерно, а локализуются лишь в проницаемых участках, куда отжимаются остаточные растворы. В их пределах кристаллические сульфиды вступают в контакт с золотосодержащими гидросульфидными комплексами и образуют микрогальванические пары как между собой, так и с осаждающимися частицами золота. Возникающая при этом контактная разность потенциалов, достигающая десятков и сотен милливольт (рис. 64), обуславливает

Рис. 64. Электрохимические потенциалы компонентов сульфидных руд и золота в соляной кислоте, воде и едком натре. По М. С. Сахаровой [183] (для 1—7) и Ю. И. Курдяеву и др. [97] (для 8):

1 — пирит, 2 — арсенопирит, 3 — халькопирит, 4 — пирротин, 5 — блеклая руда, 6 — галенит, 7 — самородный висмут, 8 — золото



анодное поведение золота и катодное выщелачивание сульфидов с метасоматическим замещением их кристаллическим золотом. Капиллярная проницаемость рудной массы, проявляющаяся вследствие контракции и тектонических импульсов, способствует дегазации гидротермальных растворов и локальным снижениям давления, приводящим к смещениям кислотно-основных равновесий и выпадению золота. Кристаллизация последнего, как отмечала Н. В. Петровская [150], особенно быстро происходит в зонах сгущения дефектов и выходов дислокаций, каковыми являются свежие сколы рудных и жильных минералов.

Все перечисленные факторы отложения металла установлены в пределах месторождений. Наиболее глубокое воздействие оказывают изменения основных параметров состояния раствора — температуры, давления и химического состава.

Реконструкция динамики рудообразования, так необходимая для оценки перспектив месторождений, осложняется нерегулярными, часто случайными флюктуациями P—T-поля и физико-механических полей, особенно на заключительных этапах формирования оруденения.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В геологической литературе вопросы формирования золоторудных гидротермальных месторождений обсуждаются достаточно регулярно по мере накопления новых фактических или экспериментальных данных. Отличительной чертой золоторудных месторождений является то, что золото присутствует в рудах в количествах, на несколько порядков меньших по сравнению с количеством элементов, вообще не представляющих практической ценности. Если же учесть и химическую пассивность золота, то становится очевидной незначительная его роль в эволюции гидротермальных систем в целом. Иными словами, поведение золота в гидротермальных системах в первую очередь определяется поведением макрокомпонентов, физико-химическими параметрами эволюции, флюидным режимом гидротермальных систем, режимом термостатирования и т. п. Только с учетом этих факторов можно рассматривать специфические черты поведения золота в гидротермальном процессе. Здесь мы анализируем этот вопрос на основании принципиально новых данных, которые получены нами в последние годы, и рассматриваем известные ранее факты с новых позиций.

ВЛИЯНИЕ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА НА ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Для выяснения особенностей флюидного режима гидротермального процесса, формирующего золотое оруденение, нами рассмотрены два типа месторождений — метаморфогенного и собственно «классического» гидротермального, имевших близкие параметры образования. На этих примерах видно, что у золоторудных гидротермальных систем различного генетического типа есть черты сходства эволюции флюидов по мере развития процессов минералообразования, но в то же время каждый из них имеет свои характерные генетические особенности.

Метаморфогенные золотоносные кварцевые жилы

Установление связи оруденения с процессами регионального метаморфизма неразрывно связано с изучением рудообразующих сред и исследованием флюидов метаморфических зон. Поэтому интересна информация, полученная при анализе газов, заключенных в метаморфогенных кварцевых жилах. Газовый состав

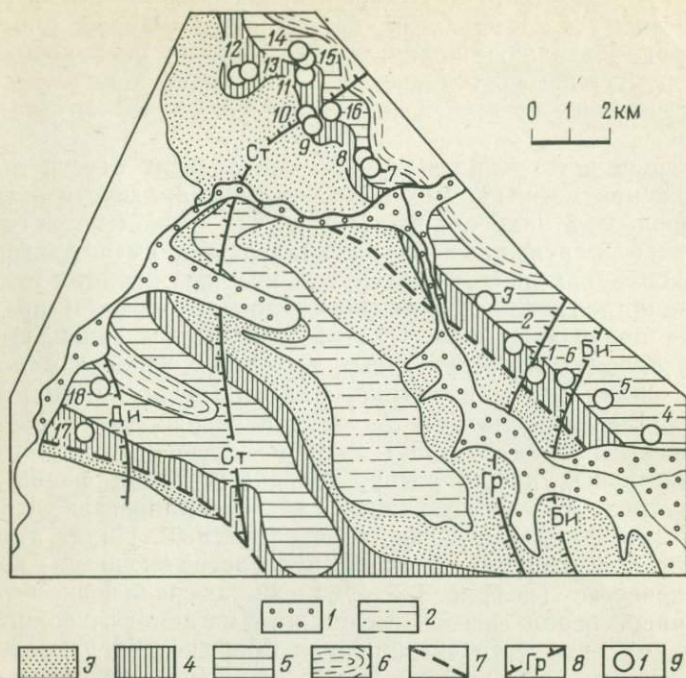


Рис. 65. Схема отбора проб жильного кварца

1 — четвертичные образования; 2—6 — позднпротерозойские отложения: 2 — вачская, анангская, догалдынская свиты (углисто-кварцевые и углистые сланцы, песчаники, полевшпат-кварцевые и полимиктовые алеволиты), 3 — аунакитская свита (сланцы, углисто-слюдистые алеволиты, кварцитовидные песчаники), 4 — имняхская свита (полевшпат-кварцево-известковые песчаники, слюдистые сланцы), 5 — хомолхинская свита (сланцы, углисто-слюдисто-кварцевые алеволиты, кварцитовидные песчаники), 6 — угаханская свита (известняки, песчаники, известковые алеволиты); 7 — разрывные нарушения; 8 — изограды метаморфических минералов (Би — биотит, Гр — гранат, Ди — дистен, Ст — ставролит); 9 — места взятия проб жильного кварца

включений в кварце несомненно отражает общие тенденции эволюции флюида в монохронной полифациальной метаморфической колонне.

Ленский золотосный район, где предполагается метаморфогенно-гидротермальный тип золотого оруденения, характеризуется распространением слабозолотосных кварцевых жил. Нами исследованы жилы, залегающие среди метаморфизованных верхнепротерозойских отложений в центральной части этого региона. Пробы жильного кварца отобраны из сланцевой (хомолхинская свита), терригенно-карбонатной (имняхская свита) и кварцито-сланцевой (аунакитская свита) толщ на северной окраине Бодайбинского синклиория (рис. 65).

Эти литологически устойчивые комплексы метаморфизованы от зеленосланцевой до амфиболитовой фации. Смена парагенезисов в них отмечена изографами биотита, граната-альмандина,

ставролита и дистена. Метаморфическая зональность, включая парагенезисы со ставролитом, ориентирована вкрест простира-ния пород. Названные толщи в зоне дистена расположены в иной структурной обстановке, что заставляет привлекать дан-ные, полученные по этой зоне метаморфизма, только для срав-нения.

Насыщенность кварцевыми жилами зависит от структурно-го положения и физико-механической неоднородности вмещаю-щих пород. Они наиболее часты в замках сложных сжатых ан-тиклиналей, нарушенных позднекладчатými смещениями, и в разрывных зонах вдоль подвернутых крыльев крупных складок. В большинстве случаев протяженность жил невелика. В пределах жильных полей кварцевые тела размещаются в синкладчатых и позднекладчатых структурных элементах. Иногда маломощ-ные прожилки смяты в мелкие складки, аналогичные птигма-титовым. Вещественный состав жил тесно связан с составом окружающих пород [29, 34]. Молочно-белый крупнокристалли-ческий жильный кварц, распространенный среди фации зеле-ных сланцев, в зоне устойчивости дистена становится прозрач-ным, гигантокристаллическим, хрусталевидным. Пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, блеклая руда, встречающиеся в неболь-шом количестве (не более 1,2—2%) в жилах среди низкометамор-физованных пород, несвойственны жилам в зонах глубокого ме-таморфизма, где устойчив пирротин. Среди зеленосланцевой фа-ции распространена равновесная ассоциация «пирит—пирро-тин». В породах зеленосланцевой фации жильные зоны сопровож-даются ореолами изменений типа лиственитизации [220], харак-теризующимися выраженной вертикальной зональностью, прив-носом углекислоты, серы и калия. В зонах образования граната, ставролита, дистена вдоль контактов жил располагаются слюды-стые, карбонатно-, гранатово- и дистеново-слюдитые оторочки мощностью не более 1÷5 см. Качественный состав элементов-примей в жилах и вмещающих породах одинаков [30]. Само-родное золото встречается в жильном кварце чаще всего среди низкометаморфизованных пород. Оно отложилось позже суль-фидов свинца, цинка и меди. Более ранние прожилково-суль-фидные руды пиритового и пирит-пирротинового состава, рас-пространенные в зонах хлорита и биотита, пересекаются кварцевыми жилами.

Вдоль поздних тектонических нарушений установлено сме-щение и дробление отдельных тел. В контактовых ореолах ран-непалеозойских интрузий гранитов жилы деформированы, бу-динированы и содержат магнетит. Дайки гранит-порфиров па-леозойского возраста пересекают их.

Особенности размещения, вещественного состава и соотно-шений с более поздними магматическими образованиями поз-воляют предположить метаморфогенный источник кварцевых жил. Они сформировались почти одновременно с метаморфиче-

ТАБЛИЦА 52

ХАРАКТЕРИСТИКА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ

Включения	Характеристика включений по заполнению	Морфология	Размер, мм	Пространственное расположение	Температура, °С	
					декрипитации	гомогенизации
Первичные	Однофазовые газовые, двухфазовые жидкогазовые	Угловатые, изометричные, удлинненно-зубчатые, отрицательные кристаллы, объемные, плоские	0,03—0,005	Зоны, цепочки, не выходящие за пределы зерна	220—280	—
	Двухфазовые, многофазовые жидкогазовые, газовой-жидкие	Отрицательные кристаллы, объемные и плоские	0,05—0,001 и менее		360—500	340—380
Вторичные	Двухфазовые, трехфазовые газовой-жидкие, углекислородные	Угловатые, изометричные, удлиненные, сложных контуров отрицательные кристаллы, объемные, чаще плоские	0,03—0,002	Зоны, рассекающие соседние зерна	135—220	240—320
	Двухфазовые газовой-жидкие и жидкогазовые	Удлиненные, трубчатые, сложных контуров, разнонаполненные	0,04—0,005	Короткие зоны в пределах зерен	160	180—200
	Двухфазовые газовой-жидкие	Удлиненные, извилистые, сложных контуров, расшнурованные	0,02—0,001	Зоны вдоль залеченных трещин, зоны перекристаллизации в кварце поздней генерации	100	120
	Однофазовые жидкие	Угловатые, удлиненные, извилистые сложных контуров	0,015—0,0005		60	—

скими преобразованиями вмещающих пород в значительной мере за счет мобилизации вещества последних.

Особенности морфологии и расположения в поликристаллическом кварцевом агрегате позволяют выделить первичные и вторичные включения (табл. 52).

Первичные включения встречаются в виде цепочек или зон вдоль ребер и участков роста зерен кварца или распределены в объеме кристаллов. Среди них наблюдаются вакуоли, содержащие одну-две твердые фазы, обычно угловатые или кубические, оптически изотропные, представленные, по всей вероятности, галитом. Температура гомогенизации этой группы включений увеличивается, а коэффициент заполнения уменьшается по мере усиления метаморфизма вмещающих пород. В зонах хлорита и биотита гомогенизация в вакуолях происходит в жидкую фазу, в зонах граната, ставролита, дистена — в газовую. Вторичные газовой-жидкие включения встречаются в прозрачном гигантозернистом кварце из зон глубокого метаморфизма и приурочены к залеченным трещинам и зонам поздней перекристаллизации. Кварцевые агрегаты зеленосланцевой фации насыщены вторичными включениями, многообразными по ориентировке, форме и заполнению. Распределение вакуолей весьма неравномерное. Нередки блоки, совершенно лишенные включений, что обуславливает большой разброс в результатах газового анализа. Зоны перекристаллизации сложены мелкозернистым кварцем с друзовыми пустотами и кристаллами карбоната. Перекристаллизованный, друзовый и ассоциирующий с сульфидами кварц содержит только двухфазовые газовой-жидкие и однофазовые жидкие включения. По методике, предложенной В. Б. Наумовым и С. Д. Малиным [132], установлено, что давление минералообразования при консервации вторичных трехфазовых водно-углекислых включений не превышало 1,5 кбар.

Исследование газов выполнено по методике, опубликованной ранее [106]: 5-граммовая навеска жильного кварца фракции $-1,0+0,5$ мм, отобранного под бинокулярной лупой и раздробленного до $-0,5+0,25$ мм, помещалась в кварцевую печь объемом 20 см³ с нагревом, регулируемым с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$. Производился дифференцированный отбор газовых проб путем термического вскрытия (взрывания) включений в соответствии с декриптограммами кварцевых образцов. Длительность пробоотбора 1 ч. Выделяющиеся газы в токе очищенного азота собирались в газовой ловушке. Аликвота объемом 1 см³ анализировалась на хроматографе УХ-1. Для определения CO₂ и H₂O использована колонна с полисорбтом. H₂, CH₄ и CO определялись в колонне с молекулярными ситами. Чувствительность анализа на CH₄, CO, CO₂, H₂O — 0,0005 мл в измеряемом объеме, чувствительность на H₂ — 0,00001 мл. Точность анализа 10%. Результаты определения газов из жильного кварца приведены в

ТАБЛИЦА 53
СОДЕРЖАНИЕ ГАЗОВ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ
ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОН, см³/г КВАРЦА

Зона устойчи- вости мета- морфического минерала	Номер проба*	Свита	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄
Хлорита	4	Хомолхинская	0,063	0,299	0,0034	0,139	0,003
	5	»	0,000	0,247	0,000	0,047	0,000
Биотита	1	Имнянская	0,032	0,078	0,0055	0,018	0,008
	6	Хомолхинская	0,000	0,015	0,000	0,036	0,007
	21	Аунакитская	0,144	0,000	0,012	0,112	0,038
Граната	3	Хомолхинская	0,089	0,498	0,010	0,225	0,023
	7	»	0,000	0,252	0,0062	0,110	0,006
	8	»	0,031	0,283	0,000	0,073	0,002
	9	Имнянская	0,261	0,098	0,030	0,25	0,036
	19	Аунакитская	0,000	0,578	0,000	0,616	0,000
	20	»	Следы	0,044	0,0114	0,064	0,014
Ставролита	10	Имнянская	0,073	0,428	0,0453	0,400	0,034
	11	»	0,000	0,096	0,000	0,014	0,000
	12	»	0,000	0,151	0,000	0,178	0,003
	14	Хомолхинская	0,074	0,270	0,0060	0,400	0,008
	15	»	0,011	1,309	0,000	0,092	0,000
Дистена	17	Имнянская	0,000	0,660	0,000	0,266	0,000
	18	Хомолхинская	0,000	0,944	0,000	0,142	0,006
	33	Кварц-мусковитовый за- мещающий комплекс в пегматитах	0,000	0,248	0,038	0,074	0,050

* Номера проб соответствуют их номерам на рис. 64. Пробы 19—21 и 33 взяты на юго-западной окраине Бодайбинского синклинория.

табл. 53. Изменение состава флюида в зависимости от температуры пробоотбора показано в табл. 54. Очевидно, что при 200—300°C вскрываются крупные водно-углекислые вторичные включения, а при 600—800°C масса мелких «первичных» включений и идет дегазация всего объема кристалла [98]. Когда температура пробоотбора не превышает 200—300°C, газ представлен только CO₂ и H₂O. При нагревании более 400—600°C флюид состоит из H₂O, CO₂, CO, H₂ и CH₄. Величины газовых отношений (рис. 66) наглядно иллюстрируют изменение состава флюида в различных зонах метаморфизма. Неравномерное распределение включений и перекристаллизация, особенно интенсивная на участках распространения мусковитовых пегматитов в зоне дистена, являются причиной разброса аналитических данных, отраженных в табл. 55.

Имеется корреляционная зависимость (см. рис. 66) между

ТАБЛИЦА 54
ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ЖИЛЬНОГО КВАРЦА
МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ЗОН, см³/г

Зона устойчивости метаморфического минерала	Номер пробы	Свита	Температура извлечения газа, °С	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄
Хлорита	4	Хомолхинская	200	0,057	0,03	Нет	Нет	Нет
			600	0,006	0,136	0,0034	0,050	0,002
			800	Нет	0,133	Нет	0,089	0,001
Граната	3	Хомолхинская	200	0,031	0,058	Нет	Нет	Нет
			300	0,013	0,096	»	Следы	»
			600	0,025	0,272	»	0,035	Следы
			800	0,020	0,072	0,0100	0,190	0,023

усилением метаморфизма и возрастанием отношения CO/CO₂, которому сопутствует уменьшение водно-углекислого отношения H₂O/CO₂, что отмечалось для подобных образований и в других метаморфических комплексах [106]. Максимум отношения CO/CO₂ расположен в зоне дистена, а меньшие его величины связаны с зонами устойчивости ставролита, граната и биотита. Отношение H₂O/CO₂, представленное сложной кривой, снижается от пород зеленосланцевой фации к породам амфиболитовой фации.

Объемы газов и газовые отношения из жильных кварцев прогрессивной метаморфической серии свидетельствуют о повышении восстановленности флюидных систем по мере нара-

ТАБЛИЦА 55
СООТНОШЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Отношение газовых компонентов	Зона устойчивости			
	Хлорита		Биотита	
	\bar{X}	Разброс	\bar{X}	Разброс
H ₂ O/CO ₂	0,30 (3)*	0,0—5,0	0,25 (3)	0,0—0,41
CO/CO ₂	0,31 (3)	0,18—0,52	0,43 (4)	0,0—2,4
H ₂ +CO+CH ₄ /CO ₂ +H ₂ O	0,27 (2)	0,19—0,40	0,56 (2)	0,28—1,12

\bar{X} — величина среднего логарифмического.

* В скобках — число проанализированных проб жильного кварца.

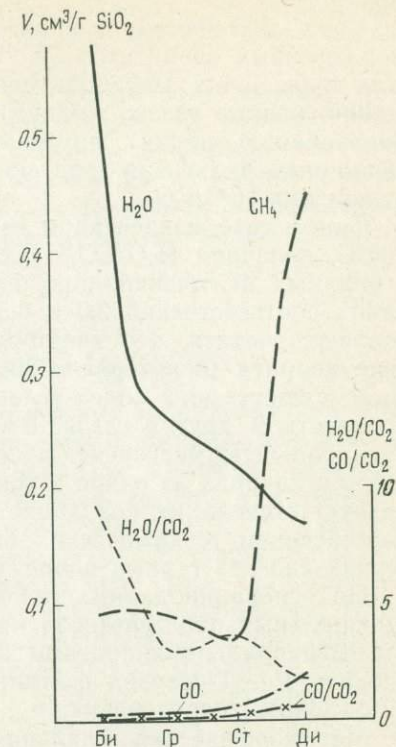


Рис. 66. Объем газов V, выделенных из 1 г жильного кварца, и газовые отношения в различных зонах метаморфизма:

Би — биотита, Гр — граната, Ст — ставролита, Ди — дистена

тания метаморфизма. Но при последующем наложении процессов гранитизации происходит повышение окислительного потенциала газов.

В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ ИЗ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ЗОН

метаморфического минерала	Граната		Ставролита		Дистена	
	\bar{X}	Разброс	\bar{X}	Разброс	\bar{X}	Разброс
	H ₂ O/CO ₂	0,18 (4)	2,66—0,11	0,17 (4)	0,27—0,009	—
CO/CO ₂	0,81 (4)	0,26—3,08	0,35 (4)	0,07—1,48	0,24 (2)	0,15—0,40
H ₂ +CO+CH ₄ /CO ₂ +H ₂ O	0,76 (6)	0,25—2,03	1,22 (3)	0,95—1,41	0,34 (3)	0,16—0,64

Зона дистена характеризуется широким развитием метаморфогенных пегматитов и перекристаллизацией кварцевых жил в условиях амфиболитовой фации, что приводит к обогащению кварца газово-жидкими включениями и к широкому образованию мелких друзовых полостей. Здесь консервация вторичных включений протекала на фоне резкого повышения отношения H_2O/CO_2 .

Так, в газе, извлеченном из первичных включений при $400-800^\circ C$, величина H_2O/CO_2 составляет $0,02-0,17$, а в газе из вторичных включений, полученном при 300 и $200-280^\circ C$, она равна соответственно $2,0$ и $0,54-22,0$. Полученные данные позволяют считать, что кварц-сульфидное золотое оруденение в зоне хлорита (в интервале $200-300^\circ C$) формировалось с участием существенно водно-углекислого флюида с подчиненным количеством других газов. Вместе с тем необходимо подчеркнуть большую дисперсию абсолютных значений содержания газов в кварцах из одной и той же зоны, иллюстрирующую или разную степень их сохранности, или дифференциацию под воздействием геохимических барьеров и изменения теплофизических свойств горных пород, в которых формировались жилы.

На основании данных газового анализа и с учетом состава минеральных парагенезисов метаморфических пород, с которыми изофациальны кварцевые жилы, была предпринята попытка оценить $P-T$ -условия формирования кварцев и связанного с ними золотого оруденения.

Метаморфическая зональная колонна, с которой пространственно и генетически связаны жилы, относится к фациальным сериям высоких давлений типов B_1 по схеме В. А. Глебовицкого [45]. Отношение давления флюида (p_f) к давлению твердых фаз (p_s) рассчитано исходя из величины p_s при формировании породообразующих парагенезисов в этой серии. Величина p_f найдена с учетом концентрации раствора в вакуолях и его газонасыщенности.

В зоне устойчивости хлорита она вычислена на основании использования диаграмм $P-T-F-C$ для растворов хлористого натрия [67], а также величины отношения H_2O/CO_2 и равна $\frac{2}{3} p_s$, что составляет 2 кбар. Температура отложения кварца не превышает $350^\circ C$. Так как в зоне устойчивости граната вдоль контактов жил встречаются кристаллы дистена, очевидно, что давление флюида не менее 4 кбар. В то же время давление твердых фаз, судя по устойчивости парагенезиса гранат + хлорит + мусковит, не менее 6 кбар. Поэтому отношение p_f/p_s также составляет $\frac{2}{3}$. Температура отложения кварца с поправкой на давление к температуре гомогенизации не более $500^\circ C$. Поскольку парагенезисы жильных и породообразующих минералов взаимосвязаны, справедливо заключение о постоянстве отношения $p_f/p_s = \frac{2}{3}$ во всем сечении метаморфической колонны. Путем введения поправок на давление к тем-

пературам гомогенизации установлено, что в зоне устойчивости биотита кварц отлагался примерно при 400°C , в зоне ставролита при 550°C , в зоне дистена при 600°C .

Таким образом, поскольку кварцевые золотоносные жилы формировались в зеленосланцевой фации, то температура их образования не превышала 350°C , а p_f флюида не выше 2 кбар, в то время как золото выделялось на конечных этапах рудообразования, которые характеризуются $t < 300^{\circ}\text{C}$, $p_t < < 1,5$ кбар, из собственно гидротермальных водно-углекислых растворов.

Кварцевые жилы гипабиссальной золото-полиметаллической формации

Для характеристики флюидного режима гипабиссальных месторождений золото-полиметаллической формации использованы данные хроматографического анализа жильных кварцев из рудных жил одного из месторождений. Наряду с материалами авторов частично использованы анализы проб Е. В. Бахановой. Методика анализа описана ранее [106]. Месторождение представлено серией сближенных кварцевых жил, залегающих в толще переслаивающихся туфосланцев и алевролитов. Наряду с преобладающим кварцем в различных количествах присутствуют серицит, хлорит, пирит, арсенопирит, марказит, сфалерит, галенит, висмутин, кальцит. По данным гомогенизации газожидких включений температурный диапазон минералообразования $450 \pm 95^{\circ}\text{C}$ [18].

Из рудных жил на разных горизонтах были отобраны образцы кварцев, которые тщательно очищались под бинокулярной лупой, а затем промывались в 10%-ном растворе HCl для растворения карбонатов, образующих с кварцем очень тесные сростания. Обычно при хроматографическом анализе кварцев наличие кальцита фиксируется по высокому содержанию CO_2 (более 1 мл/г кварца). Необходимо подчеркнуть, что кальцит по сравнению с кварцем обладает более высокой способностью к консервации компонентов флюида — H_2O , CH_4 , CO , H_2 и N_2 , которые частично накапливаются на плоскостях спайности карбонатов. Но использование кварца как минерала, присутствующего во всех рудных телах, целесообразно еще и потому, что в отличие от кальцита он не разлагается при нагревании. Из сравнения данных табл. 56 видно, что для отдельных жил наблюдается сходство флюидных параметров, а для других его нет, даже на одном уровне опробования. Так для жилы 1 с увеличением глубины на 45 м незначительно снижается количество H_2O , CH_4 и N_2 и в той же мере растет количество CO_2 и H_2 . В общем эти изменения можно признать мало существенными, и в целом на таком отрезке состав компонентов флюида оставался практически неизменным.

ТАБЛИЦА 56
СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ В ЖИЛЬНЫХ КВАРЦАХ, см³/г

Номер жилы	Число проб	Горизонт, м	H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	H ₂ O/CO ₂
1	18	430	4,5	0,18	—	0,003	0,04	0,01	25
		385	4,7	0,13	0,006	0,006	—	0,02	36,15
2	14	430	5,25	0,09	—	0,02	0,17	0,01	58,3
		385	4,7	0,12	—	0,03	0,03	0,02	36,1
3	11	430	2,56	0,10	—	0,003	—	0,02	25,6
		520	2,45	0,03	—	—	—	0,02	81,6
4	17	430	3,6	0,12	—	0,004	0,01	0,01	30,0

На этом же интервале глубин в жиле 2 изменения более существенны: с увеличением глубины в кварце растет содержание H₂O и H₂, для остальных компонентов различия в содержаниях ничтожны.

Если в жилах 1 и 2 содержания H₂O в кварцах близки и колеблются в пределах 4,5—5,25 мл/г, то в жиле 3 на обоих горизонтах (430 и 520 м) в кварце устанавливается довольно низкое содержание H₂O—2,56 и 2,45 мл/г соответственно. Это обстоятельство, возможно, указывает и на снижение содержания H₂O в составе рудообразующего флюида за счет других газов, которые данным методом не определяются (например, He, H₂S, Cl₂ и др.).

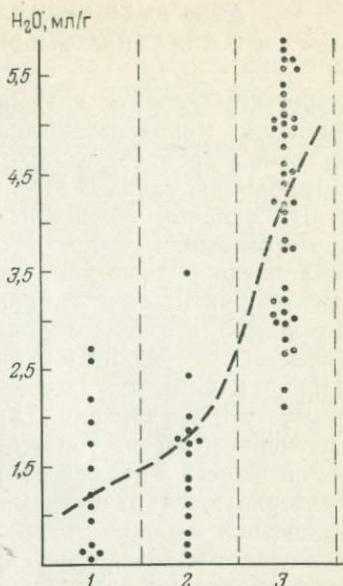
Сравнение флюидного состава кварцев из разных жил на одном горизонте, например 430 м, показывает, что они во многом, а особенно по содержанию H₂O, отличаются друг от друга, хотя для жил 1,3 и 4 значения отношения H₂O/CO₂ очень близки и колеблются в интервале 25—30. Изменения отношения H₂O/CO₂ с глубиной изменяются незакономерно — в одних случаях падают, в других возрастают.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1. Если принять общепринятую точку зрения, что флюидные компоненты, заключенные в минералах, отображают состав исходного гидротермального флюида, то очевидна высокая степень гетерогенности гидротермальных систем, когда в пределах одного уровня рудообразования состав флюидов является качественно иным.

2. На стадии жильного выполнения каждая трещинная зона или полость является самостоятельной флюидной системой, в которой состав растворов отвечает таковому для всей мегасистемы рудного поля, но в каждом конкретном случае эволюционирует исходя из конкретных физико-химических условий, существующих в конкретном участке жилы. Это обстоятельство

Рис. 67. Содержание воды в кварцах редкометалльных пегматитов (1), редкометалльных жильно-грейзеновых тел (2) и кварцевожильных золоторудных месторождений (3)



в итоге предопределяет крайне неравномерное распределение в жилах не только золота, но и других жильных минералов.

Подобная автономность отдельных рудных жил усугубляется тем, что в процессе формирования жильного выполнения отдельные участки жильной полости могут обособиться от основного флюидопотока и в дальнейшем эволюционировать как самостоятельные изолированные системы. Все это в целом создает весьма сложную картину формирования жильного выполнения, в котором неравномерность распределения золота лишь подчеркивает гетерогенность той гидротермальной системы, которая сформировала данное рудное тело.

Сравнение газовых анализов кварцев из гипабиссальных золото-полиметаллических месторождений с таковыми из редкометалльных замещенных пегматитов и кварц-вольфрамитовых месторождений (рис. 67) показывает, что кварцы из золоторудных месторождений содержат значительно большее количество воды и очень мало всех остальных газов. Это позволяет считать, что флюидные системы, из которых формировались жильные золото-сульфидные месторождения, были в основном гидротермальными, в отличие от пегматитовых и редкометалльных жильно-грейзеновых, в которых значительная доля флюида была представлена не только газами, но и другими сложными легколетучими соединениями галогенидов. Это обстоятельство является еще одним аргументом в пользу вывода, что средние- и низкотемпературные системы, формирующие гидротермальные золоторудные месторождения, в основе являются типичными гидротермальными.

РОЛЬ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД В ЛОКАЛИЗАЦИИ ЗОЛОТОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Прежде чем перейти к конкретным примерам оценки роли вмещающих пород в локализации золотого оруденения в гидротермальном процессе, необходимо остановиться на особенностях формирования таких месторождений. В зависимости от конкретных условий возможны различные варианты консервации гидротермальных систем до стадии месторождений, когда роль вмещающего рудные тела субстрата может быть различна.

Если обратиться к типичным жильным месторождениям, то, как правило, в их формировании выделяется ранний этап метасоматического преобразования боковых пород. Этот этап в подавляющем числе случаев не является продуктивным в отношении золотого оруденения. Так, по данным В. Н. Сазонова [177], на изученном им месторождении метасоматиты березит-лиственитовой формации и связанные с ними жильные образования характеризуются развитием наложенного оруденения, сформировавшегося в более позднюю стадию процесса. Оруденение накладывается обычно на внутреннюю, реже на промежуточную и очень редко на внешнюю зоны метасоматитов. Аналогичную зависимость установил и Ю. А. Аверин [1]. На изученном им месторождении ранняя малопродуктивная стадия пространственно совмещается с зонами карбонат-кварц-серицитовых метасоматитов. В целом же корреляция между типами изменения вмещающих пород и содержаниями более позднего золота отсутствует. Метасоматиты и преобладающая часть жильного выполнения предшествуют золотому оруденению.

Подобное явление обусловлено тем, что обычно отложение золота из растворов происходило на заключительных этапах гидротермального процесса на фоне падения температуры и давления и, как подчеркивает Н. В. Петровская [149], процесс сопровождался неоднократным переотложением и перекристаллизацией золота с накоплением его на конечных стадиях процесса. Наиболее четко такое различие во времени проявления метасоматоза околорудных пород и формирования золотого оруденения проявляется в высокотемпературных метасоматитах, особенно в скернах. В значительной мере этот вывод справедлив и для среднетемпературных месторождений, что, как указывает В. А. Нарсеев [130], в значительной мере снижает эффективность использования признака околорудных изменений на практике.

При образовании жильных тел процесс изменения вмещающих пород является более ранним, опережающим, и может сыграть большую роль в формировании будущего жильного выполнения и повлиять на его рудоносность. Так, по данным Н. И. Бородаевского [26], при прочих равных условиях золотоносность лиственитов зависит от состава исходных пород, из

которых наиболее благоприятны изверженные или пирокластические породы основного состава, а наименее — осадочные и метаморфические. На этой стадии идет активный массообмен между гидротермальным раствором и породой, что в итоге приводит к появлению в жильной массе минералов из околожильных метасоматитов. Начало отложения жильного материала на стенках трещины знаменует этап обособления флюидной системы от вмещающих пород, и, если этот процесс проявляется достаточно широко, гидротермальная система оказывается изолированной в трещинной полости и далее эволюционирует в локальном пространстве, когда влияние вмещающего жилу субстрата исключено. В данном случае околорудные метасоматиты и слой минерального вещества на стенках трещины играют роль термостата [105], предохраняющего систему от быстрой консервации. Поскольку объем гидротермальной системы при этом уменьшается, то это может привести к увеличению в ней давления, прорыву приальбандовых частей жилы и выходу рудоносного флюида во вмещающие породы, что в итоге выразится в появлении прожилков в околожильном пространстве.

Несколько иная картина наблюдается при средне-низкотемпературном развитии процесса, когда формируются большие массы метасоматитов, центральные зоны которых имеют также метасоматическую природу.

На Быньговском месторождении Р. О. Берзон [23] описывает рудоносные метасоматиты по породам андезит-базальтового состава со следующей зональностью (от периферии к центру): сильнохлоритизированные порфиры и туфы; хлорит-карбонатные, альбит-кварц-серицит-карбонатные и серицит-карбонатные метасоматиты; метасоматические кварцевые жилы, несущие основное промышленное оруденение. Метасоматиты также золотоносны, и степень их золотоносности зависит от наличия кварцевых жил.

Часто содержание золота в метасоматитах определяется количеством в них пирита или других сульфидов. Так, в березитах Березовского месторождения золото концентрируется в пиритах, если золотоносность березитов быстро затухает в стороны от стенок жилы [122]. В этом варианте влияние вмещающих пород на степень золотоносности метасоматитов является определяющим. По данным Б. Н. Лузгина [108], на изученном им золоторудном скарновом поле отчетливо проявляется зависимость состава рудных образований от железистости скарнов или в конечном счете от железистости исходных вмещающих пород. Здесь пирит-халькопиритовые руды, локализованные в темных апотуфовых скарнах, сменяются борнитовыми рудами, приуроченными к известнякам, с которыми связаны повышенные концентрации золота.

Многочисленные факты влияния вмещающих пород на состав залегающих в них рудных тел приводит Д. А. Тимофеев-

ский [199]. На Бериккульском месторождении он описал смену кварцевых и кварцево-сульфидных жил, залегающих в порфиритах, чисто сульфидными залежами в известняках. Такая смена пород достаточно контрастна, кремнезем гидротермальных растворов в карбонатной среде реализуется во вновь образованных силикатах и золото концентрируется в сульфидах.

Особое место среди рассматриваемых месторождений занимают объекты с прожилково-вкрапленным типом руд, слагающих протяженные минерализованные зоны с широким развитием метасоматических явлений. В этих случаях при гидротермальном процессе раствор взаимодействует с огромным объемом пород, циркулируя по системе трещин разного масштаба, развитых в них. При этом роль исходного субстрата в распределении рудной минерализации и золота возрастает многократно и проявляется даже в микромаштабах. Например, при пересечении тектонической зоной переслаивающейся пачки сланцев различного состава золотоносный пирит развивается только в меланократовых, обогащенных железосодержащими минералами разностях.

В последнее время большое число работ посвящено зонам метасоматитов с прожилково-вкрапленным оруденением, приуроченным к черным углистым сланцам, в которых формируются значительные по размерам месторождения или же протяженные минерализованные зоны с убогим оруденением. В таких месторождениях приуроченность золотого оруденения к обогащенным углеродом пластам и пачкам не вызывает сомнений. В. Г. Петров [148], изучая подобные образования в Енисейском крыже, указывает, что продуктивными на золото являются зоны метасоматитов, приуроченные к обогащенным углеродом кварц-серицит-хлоритовым сланцам и филлитам.

Аналогичная зависимость установлена нами и на Кокчетавской глыбе, где метасоматические средне- и низкотемпературные зоны при пересечении углеродсодержащих сланцев обогащаются золотоносными сульфидами. Иными словами, прослой этих пород служат восстановительным барьером для флюидов любого генезиса, являясь эффективным осадителем золота.

Таким образом, роль вмещающих пород в локализации золотого оруденения в гидротермальном процессе неоднозначна и при прочих равных условиях во многом определяется структурными факторами и общей динамикой консервации золотоносных гидротермальных систем. Если же вслед за Г. Л. Поспеловым [162] считать, что многие месторождения формируются в застойных или полужастойных условиях, то процессы образования околорудных метасоматитов и жильного выполнения тесно связаны, и рудоносная гидротермальная система может образоваться в ходе взаимодействия первоначально нерудоносных растворов с боковыми горными порода-

ми. В этом случае процесс метасоматического преобразования пород является рудогенерирующим. Рассмотрим в общих чертах такую модель, в которой гидротермальная система возникает в большом объеме трещиноватых и пористых пород с благоприятным режимом массопереноса в режиме термостатирования и первоначально не является рудоносной.

Возникновение гидротермальной системы может быть обусловлено многими явлениями (восходящие потоки глубинных флюидов, кристаллизация магматических масс, процессы метаморфизма и т. п.), но объем ее будет лимитироваться суммарной пористостью и трещиноватостью пород, а длительность — режимом термостатирования. Согласно идеям Г. Л. Поспелова [162], эволюция гидротермальной системы протекает в застойных или полустойных условиях, конечно за исключением приповерхностных систем в областях новейшего вулканизма. Следовательно, во времени объем флюидной фазы в гидротермальной системе почти не изменяется, а перераспределение химических соединений во флюиде происходит за счет градиентов, которые являются основной движущей силой массопереноса. Т. е. сам гидротермальный раствор в объеме пор и трещин играет роль проводящей (транспортной) системы, существенно не перемещаясь в пространстве. На этой стадии развития гидротермальной системы для золота характерны простые ионные формы переноса или же, что весьма вероятно, наличие в растворе тонкодисперсного самородного золота, размеры образований которого будут лимитироваться вязкостью раствора и градиентом давлений по вертикальному сечению системы. Основная движущая сила, приводящая к образованию руд, — это градиент химических потенциалов, возникающий в ходе эволюции гидротермальной системы. Особенность последней заключается в том, что первоначальные количества рудного вещества в растворе малы и не достигают критических концентраций, необходимых для начала минералообразования. Поэтому особое значение имеют процессы дифференциации вещества в гидротермальной системе, приводящие к формированию минеральных скоплений. Этот процесс совершается в режиме квазитермостатирования при наличии температурного градиента по вертикальному сечению системы.

Концентрирование минерального вещества в гидротермальной системе обусловлено в первую очередь двумя процессами — падением температуры и взаимодействием растворов с вмещающими породами. Поскольку максимальная теплоотдача характерна для верхних частей системы, то здесь на фоне снижения температуры начинают интенсивно развиваться процессы метасоматического преобразования пород, которые идут с экзоэффектом и являются одними из источников эндотермостатирования [105]. Для процессов метасоматического преобразования пород характерно широкое развитие гидратсодер-

жащих минералов (хлорит, мусковит, серицит, эпидот, амфиболы и др.), что приводит к широкому связыванию воды, уменьшению объема гидротермальной системы и росту в остаточных растворах концентрации растворенных компонентов.

При достижении критических концентраций на фоне падения температуры начинаются процессы комплексообразования и полимеризации, имеющие решающее значение для формирования будущего месторождения. Суть явления заключается в том, что связывание любого элемента в комплексе или полимере приводит к резкому падению (почти до нуля) его химического потенциала (активность) в данном участке системы. Вследствие этого возникает градиент химических потенциалов, по вектору которого совершается миграция элементов к месту полимеризации или комплексообразования, где в перспективе должно произойти формирование будущих рудных минералов. Как было показано В. А. Нарсеевым [129], полимеризация в растворах — это подготовительный этап, предшествующий минералообразованию, поэтому участки будущего скопления массивных руд в предкристаллизационный период будут представлены скоплениями полимеров будущих минералов. В этих условиях перераспределение элементов в системе зависит от изменения активностей ионов, на базе которых возникают комплексы, полимеры или минералы. Таким образом, верхняя часть гидротермальной системы, в которой в первую очередь начнутся процессы концентрирования растворов с дальнейшими явлениями комплексообразования и полимеризации, играет роль своеобразного «насоса», обуславливающего длительный массоперенос из нижних частей гидротермальной системы и концентрацию рудного вещества в сравнительно небольшом по вертикали интервале. При длительном режиме термостатирования и минимальном градиенте температур оруденение будет растянуто по вертикали.

Если рассматривать состав минералов золоторудных месторождений, то в первом приближении их можно разделить на две большие группы: соединения с серой (сульфиды, сульфосоли) и с кислородом (окиси, силикаты, карбонаты и т. д.). Следовательно, преобладание той или иной минеральной формы при прочих равных условиях определяется активностью анионов серы или кислорода с учетом, конечно, их сродства к этим элементам и возможности образования соответствующих минералов ([102, 113]. Вследствие этого обстоятельства распределение элементов между стержневой частью рудного тела и его зальбандами также зависит от активности перечисленных анионов, на базе которых образуются минералы. Поясним это на примере некоторых золоторудных месторождений, изученных Л. А. Ивановым и нами.

Рассматриваемые золото-барит-полиметаллические месторождения контролируются широтной зоной разломов, от кото-

рой они удалены к югу на 5—10 км. Все месторождения этого типа пространственно тяготеют к местам развития эффузивов девона.

По минеральному составу месторождения очень близки, некоторое отличие проявляется лишь в количественном соотношении ряда элементов и в структуре руд. Из рудных минералов наиболее распространены галенит, сфалерит, халькопирит и пирит. В меньших количествах отмечаются блеклые руды, аргентит и самородное золото. Жильные минералы представлены баритом, кварцем, реже кальцитом. Характерные околорудные изменения — хлоритизация и серцитизация.

Вокруг рудных тел всех рассматриваемых месторождений в результате опробования установлены эндогенные ореолы рассеяния свинца, цинка, меди, мышьяка, молибдена и серебра. Этим же комплексом элементов рудные тела оконтуриваются в зоне гипергенеза. Граница между рудными телами и ореолами рассеяния условная. Одинаковый элементный и минеральный состав рудных тел и эндогенных ореолов позволяет считать, что первичные ореолы образовались одновременно с рудными телами, те и другие имеют один и тот же рудоносный источник, поэтому при изучении ореолы рассеяния и рудные тела рассматривались совместно.

Изученные аналитические данные подвергались статистической обработке с применением вероятностного трафарета для логарифмически нормального распределения. При этом нижние аномальные содержания и геохимический фон устанавливались по пробам, отобраным из пород, заведомо не подвергавшихся воздействию гидротермальных растворов. Линейная продуктивность ореолов по профилям и разрезам определялась по формуле А. П. Соловова [189]. Коэффициент ранговой корреляции для всех пар элементов вычисляется по формуле, рекомендуемой С. В. Григоряном и Е. М. Янишевским [49].

В результате этих работ выявлены следующие закономерности:

1) содержания элементов, входящих в состав сульфидов (Pb, Cu, Zn), слагающих рудные тела на периферии, ниже фоновых содержаний (отрицательные аномалии), что свидетельствует об их выносе из боковых пород. Продуктивность этих элементов с учетом отрицательных аномалий значительно больше нуля, следовательно, основная часть их привносилась растворами;

2) элементы-спутники (As, Ag, Au, Sb) тяготеют к рудным телам. Поведение их на периферии неясно, так как кларк этих элементов значительно ниже чувствительности спектрального анализа;

3) элементы, образующие окисные минералы (Mn, V, Cr, Ti, Zr), на периферии рудных тел образуют аномалии, превышающие фон в 2—10 раз. В то же время в рудных телах со-

ТАБЛИЦА 57

СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ, ОБРАЗУЮЩИХ ОКИСНЫЕ МИНЕРАЛЫ
НА ЗОЛОТО-БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ, %

Содержания элементов	Mn·10 ⁻²	V·10 ⁻³	Zr·10 ⁻³	Cr·10 ⁻³	Ti·10 ⁻²
Фоновые	4	5	5	5	2
В рудных телах	0,1	1	0	1	0,5
На периферии рудных тел	20	8	10	20	5

держания этих элементов значительно ниже фоновых (табл. 57).

Продуктивность этих элементов с учетом отрицательных аномалий в рудных телах близка к нулю, что свидетельствует о том, что эти элементы были перераспределены в процессе рудообразования и растворами не привносились, а аномальные содержания на периферии рудных тел образовались за счет выноса этих элементов из объема, занятого рудными телами.

В связи с тем, что элементы халькофильной группы слагают рудные тела, а элементы, образующие окислы, располагаются на их периферии, корреляционные связи между первыми и вторыми отрицательные (табл. 58).

Полученные коэффициенты значимы (5%-ный уровень значимости). Все изложенное наглядно иллюстрирует наш тезис о роли градиентов химических потенциалов в формировании рудной зональности. Механизм формирования таких рудных тел представляется следующим.

При формировании гидротермальных систем в серии тектонических зон, прорезающих эффузивные породы, начались интенсивные процессы взаимодействия в системе раствор-порода, что привело к широкому развитию серицита и хлорита в околотрещинных метасоматитах. Вследствие этого во вновь образующихся силикатах накапливались элементы с высоким средством

ТАБЛИЦА 58

КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ
ХАЛЬКОФИЛЬНОЙ ГРУППЫ И ЭЛЕМЕНТОВ,
ОБРАЗУЮЩИХ ОКИСЛЫ

Элемент	Pb	Cu	Zn	As	Ag	Sb
Mn	-0,9	-0,9	-0,8	-0,6	-0,5	-0,6
V	-0,8	-0,6	-0,6	-0,7	-0,6	-0,6
Zr	-0,9	-0,9	-0,8	-0,6	-0,7	-0,5
Cr	-0,8	-0,9	-0,9	-0,5	-0,6	-0,6
Ti	-0,8	-0,8	-0,8	-0,7	-0,7	-0,6

к кислороду — Mn, V, Cr, Zr, Ti, что привело к появлению градиента по этим элементам между стержневой частью трещины и ее вмещающими породами, т. е. к постоянному выносу их в околотрещинное пространство. По мере связывания воды в хлорите и сериците происходило дальнейшее концентрирование гидротерм и рост в них активности серы, на базе которой начались процессы комплексообразования и полимеризации со связыванием халькофильных элементов. В этом случае возник обратный градиент, направленный от вмещающих пород к трещине, и частичный вынос халькофилов из околотрещинного пространства, преобразованного метасоматическими процессами. В результате фиксируется обратное соотношение литофильных и халькофильных элементов в рудном теле и вмещающих породах.

Из приведенных примеров видно, что роль вмещающих пород в локализации золотого оруденения определяется не только физико-химическими факторами, но и в значительной мере динамикой формирования того или иного месторождения, обуславливающей масштабы и длительность взаимодействия растворов с породами и влияющей на продуктивность отдельных рудных тел и месторождений в целом.

РОЛЬ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Оценив стабильность термодинамического режима как один из ведущих факторов в формировании эндогенных месторождений, Ф. А. Летников и В. А. Нарсеев [105] ввели понятие о термостатировании природных систем.

Под термостатированием понимается явление стабилизации теплового поля природных систем (магматических или гидротермальных) в результате экзотермических реакций в самих системах (эндотермостатирование) или под воздействием внешнего постоянного теплового источника (экзотермостатирование).

Ранее нами [105] были детально рассмотрены различные типы термостатированных структур и с общих позиций оценена их эффективность как рудолокализирующих структур. Поскольку в данной работе мы рассматриваем гидротермальный процесс, остановимся на локальных термостатах, в которых непосредственно размещаются рудные тела. В режиме экзотермостатирования количество тепловой энергии, поступающей в систему, обусловлено усилением теплового потока, имеющего глубинную природу. Как известно из закона теплопроводности Фурье, поток тепла прямо пропорционален градиенту температуры, точно так же как по закону Фика поток массы прямо пропорционален градиенту концентрации. Так как ни одно из этих явлений не проявляется в чистом виде, то мы всегда имеем дело со сложным механизмом тепломассопереноса, когда при прочих рав-

ных условиях может превалировать или перенос массы, или перенос тепла. При возникновении температурного градиента тепло может передаваться обычным кондуктивным потоком (например, от контакта интрузии) и в то же время проницаемость толщ пород для флюидов будет минимальной. В этом случае возможен вариант, когда кондуктивный прогрев будет опережать массоперенос, вернее, тепломассоперенос. Если же рассматривать в этом плане зоны повышенной проницаемости в верхних этажах земной коры, то преимущество, несомненно имеют флюидные потоки, которые выступат в роли теплоносителя. Поэтому режим экзотермостатирования гидротермальных месторождений целесообразно рассматривать с учетом явлений торможения и концентрирования флюидных потоков под естественными экранами, игравшими роль кинетических барьеров. Кроме экранов такого рода при движении флюидопотока в земной коре могут возникать явления термоэкранирования иного типа. Так, если в сечении флюидопотока возникает зона с преобладающим развитием эндотермических процессов, то эта зона будет носить характер тепловой ловушки, над которой уменьшится тепловой поток, в то время как ниже ее он усилится. Если имеются блоки пород с резко повышенной теплоемкостью, то при образовании тектонических зон с более высокой теплоемкостью пород (за счет их сжатия или милонитизации) такие участки тоже будут играть роль тепловых экранов или ловушек.

Особого рассмотрения заслуживают случаи эндотермостатирования, когда убывание тепловой энергии восполняется в результате процессов в самой системе. Как нами было показано ранее [105], если рассматривать в порядке значимости различные процессы эндотермостатирования, то они по энергетическому вкладу разместятся в следующем порядке: 1) реакции окисления флюидных компонентов, реакции в растворах; 2) метасоматические реакции во вмещающих породах; 3) процессы полимеризации и кристаллизации. В геологической практике видна роль процессов метасоматического преобразования пород при формировании локальных термостатов для конкретных рудных тел. Особенно это явление характерно для средне- и низкотемпературных месторождений, в которых рудный процесс очень тесно связан с метасоматическим и претекает или одновременно с ним (синрудные метасоматиты), или же следует непосредственно за ним, без перерыва. Так, для золоторудных полей Восточного Узбекистана М. Д. Увадьевым и др. [204] описаны метасоматиты аргиллитовой, березитовой и кварц-полевошпатовой формаций, вмещающие кварцево-рудные тела. Отмечаются очень тесная зависимость мощности и состава метасоматитов и кварцево-рудных тел, наличие в них однотипных геохимических ассоциаций элементов-примесей и четкая латеральная зональность метасоматитов относительно рудных тел.

Нередко температуры метасоматоза и рудоотложения раз-

личаются более существенно, продуктивные ассоциации также сопряжены с метасоматитами, но связь оруденения с ними не такая четкая. Благодаря этим и другим фактам тесной приуроченности протяженных рудных тел к зонам метасоматитов, их okayмляющих, когда объемы метасоматитов многократно превышают размеры рудных тел, становится очевидной термостатирующая роль «метасоматической рубашки» вокруг такого рудного тела. Как указывалось ранее [105], подавляющая часть околорудных метасоматитов формируется в результате экзотермических метасоматических реакций. Из расчетных данных следует [105], что для таких реакций в интервале температур 200—500°C и при давлении 1—3 кбар характерен экзотермический эффект от —18 до —54 ккал/моль при положительном объемном эффекте реакций. Т. е. развитие экзотермических метасоматических реакций восполняет потерю тепла в гидротермальной системе. Необходимо подчеркнуть одну особенность этих процессов — в своем большинстве они связывают воду в минералах метасоматитов (эпидот, мусковит, хлорит, биотит, серицит и т. п.). Этот процесс приводит к массовому «осушению» гидротермальной системы и к связыванию основного теплоносителя воды — в объеме породы. Поэтому степень экзотермостатирования будет в значительной мере определяться величиной экзотермического эффекта реакций, который во многом определяется составом исходных пород и пород конечного метасоматоза. Чем больше разница между изобарными потенциалами минералов исходных и конечных пород, тем выше при прочих равных условиях эффект экзотермостатирования. Например, развитие метасоматических кварцитов по диоритам будет происходить с большим экзотермическим эффектом, чем по гранитам, т. е. породы основного состава будут являться более калорийным «топливом» по сравнению с кислыми.

На стадии формирования жильного заполнения после образования приальбандовой оторочки имеет место еще один этап термостатирования остаточного флюида в полости жилы, при котором охлаждение частично компенсируется энергией, выделившейся при кристаллизации минералов.

Анализ большого геологического материала по эндогенным месторождениям, а золоторудным в особенности, показывает, что завершенность процессов термостатирования в общем определяет масштабы и характер рудообразования.

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В РУДНЫХ ТЕЛАХ

Материалы, приведенные в монографии Н. В. Петровской [150], посвященной описанию самородного золота, дают ясное представление о многообразии форм его выделения в гидротермаль-

ном процессе и о высокой степени их конвергентности. Это указывает на то, что процесс выделения золота из гидротермального раствора является функцией многих переменных, среди которых особое место занимают кинетические факторы. При формировании золоторудных месторождений выделение золота из растворов — процесс длительный, растянутый в широком температурном интервале, иногда до нескольких сот градусов. При этом часто имеют место полиморфность выделения золота и приуроченность его к различным минералам. Чаше золото преимущественно связано с каким-то одним минералом, например кварцем или пиритом.

Если рассматривать процесс длительного рудообразования, при котором характер выделения золота не меняется, то это однозначно указывает на неизменность состава гидротермального раствора и характера минералообразования в пределах конкретного рудного тела. Поэтому распределение в нем золота будет во многом обусловлено кинетическими факторами.

Соосаждение золота на растущих кристаллах жильных минералов можно рассматривать с позиций оценки взаимодействия растущего кристалла с примесями, которые не входят в его атомную структуру, являясь неструктурными. Механизм такого взаимодействия достаточно сложен и зависит от конкретных условий роста кристалла и свойств среды, в которой протекает его рост. В любом случае степень его взаимодействия со средой, захват примесей, форма и размеры будут определяться стремлением системы к минимуму свободной энергии.

В значительной мере степень концентрирования золота в образующихся из раствора минеральных агрегатов определяется поверхностной адсорбцией. Роль такого механизма особенно возрастает при адсорбции золота на частицах коллоидного SiO_2 в растворе и в результате могут образоваться скопления тонкозернистого коллоидного кварца с тончайшей вкрапленностью коллоидального золота. При адсорбции из растворов самородного золота следует учитывать, что адсорбция неполярных веществ полнее протекает на неполярных адсорбентах. Если оперировать функцией кислотности поверхности — N_0 , характеризующей протонодонорные свойства твердой фазы, то у кварца величина N_0 находится между +4,0 и +6,8, т. е. кислотность его очень мала [198]. Возможно, вследствие этого обстоятельства кварц часто является универсальным концентратором золота при его выпадении из гидротермальных растворов.

Вместе с тем адсорбция золота из растворов отличается многими особенностями и в первую очередь определяется состоянием его в растворе. Как показано выше, для золота кроме нахождения в ионном или молекулярном состоянии может быть характерно наличие разнообразных коллоидальных форм. Равновесие между этими формами не достигается, и они легко разрушаются даже при незначительных изменениях состояния

раствора, а количество адсорбированного золота определяется свойствами поверхности минералов.

В этом плане интересно рассмотрение минералов, слагающих жильное выполнение, в качестве твердых кислот и оснований с изменяющимися кислотными свойствами поверхности в зависимости от температуры, рН раствора, активности компонентов и т. п. Судя по экспериментальным работам [96], адсорбция золота меди и серебра на кварце сильно зависит от рН растворов и температуры. При этом на кривой адсорбции иногда устанавливается экстремум, который связан с переходом гидроокиси золота в коллоидальное состояние, обусловленным изменением рН раствора. Поскольку адсорбция сильно зависит от величины удельной поверхности, то изменение размерности минеральных агрегатов в ходе процесса минералообразования может оказать существенное влияние на адсорбцию золота из раствора. Обычно тонкозернистые агрегаты обладают более высокой сорбционной емкостью по сравнению с крупнозернистыми, что в итоге сказывается на их золотоносности. Большое значение для усиления или подавления сорбционных процессов имеет активность компонентов в растворах, обладающих ярко выраженными кислотными или основными свойствами, преимущественно сорбирующимися на поверхности растущих минералов, тем самым снижая их сорбционную емкость по отношению к золоту и другим микрокомпонентам.

К сожалению, в экспериментальной практике вопросы сорбционного осаждения золота на различных минералах, типоморфных для гидротермальных золоторудных месторождений, не получили должного освещения. Важность этой задачи очевидна, если учесть, что сорбированные на поверхности минералов частички золота затем становятся центрами кристаллизации и осаждения металла из растворов. В благоприятных условиях это может привести к формированию в жильной массе довольно крупных золотинок или агрегатов золота, хотя в общем минералообразование будет происходить из слабозолотоносных растворов.

1. *Аверин Ю. А.* О гидротермально измененных породах как индикаторах скрытого золотого оруденения. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969, с. 230—231.
2. *Айлер Р. К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1965. 288 с.
3. *Александров С. Т.* Сорбция ионов благородных металлов сульфидами свинца, меди и ртути из сильнокислых растворов. — Журн. аналитич. химии, т. 30, вып. 3, 1975, с. 528—532.
4. *Ангаро-Илимские* железорудные месторождения трапповой формации южной части Сибирской платформы. М., Госгеолтехиздат, 1960, 371 с.
5. *Аношин Г. Н.* Золото в магматических горных породах. Новосибирск, Наука, 1977. 206 с.
6. *Аношин Г. Н., Злобин В. А.* Некоторые геохимические предпосылки поисков золото-уранового оруденения. — В кн.: Проблемы региональной геологии и петрографии и методы геохим. и геофиз. исследований. Новосибирск, Наука, 1969, с. 75—78.
7. *Аренс Л. Х.* Использование потенциалов ионизации в геохимии. — В кн.: Проблемы геохимии. М., Наука, 1965, с. 137—146.
8. *Армер Б., Шмидбаур Х.* Химия золотоорганических соединений. — Успехи химии, т. 10, вып. 7, 1971, с. 1211—1235.
9. *Арутюнов В. С., Чайкин А. М.* Гибель атомов фтора на поверхности различных материалов. II. Медь, нержавеющая сталь, никель, алюминиевый сплав, золото. — Кинетика и катализ, т. 18, вып. 2, 1977, 316—320 с.
10. *Ахметов И. С.* Неорганическая химия. М., Высшая школа, 1969, 640 с.
11. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. М., 1965, 352 с.
12. *Бадалов С. Т.* О причинах возникновения концентраций золота в сульфидных минералах. — Узб. геол. журн., 1972, № 2, с. 53—56.
13. *Балицкий В. С., Орлова В. П., Остапенко Г. Т., Хетчиков Л. И.* Растворимость кварца в гидротермальных растворах сернистого натрия и фторидов калия, натрия и аммония. — В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., Наука, 1971, с. 220—224.
14. *Балицкий В. С.* Экспериментальное изучение геохимических условий формирования кристаллов кварца. Автореф. докт. дис. М., 1971, 49 с.
15. *Баранова Н. Н., Барсуков В. Л., Дарьина Т. Г., Банных Л. И.* О взаимодействии золота с водными щелочными растворами при 25 и 250°C. — Геохимия, 1977, № 6, с. 877—884.
16. *Барнс Х. Л., Чаманский Г. К.* Растворимость и перенос рудных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., Мир, 1970, с. 286—324.
17. *Батлер Д. Н.* Ионные равновесия. Л., Химия, 1973. 446 с.
18. *Баханова Е. В.* Особенности кварцев золоторудных месторождений Казахстана различной глубинности. — В сб.: Минералогия и генетические особенности месторождений Казахстана. Алма-Ата, изд. КазИМСа, 1975, вып. 1, с. 64—72.
19. *Бацанов С. С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962. 196 с.
20. *Бацанов С. С., Звягина Р. А.* Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов. Новосибирск, Наука, 1966. 386 с.

21. Бацанов С. С., Соколова М. Н., Ручкин Е. Д. Смешанные галогениды золота. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 9, с. 863—1865.
22. Белеванцев В. И., Колонин Т. Р., Ряховская С. К. Исследование гидролиза иона $AuCl_4^-$ в интервале температур 21—90°C. — Журн. неорганич. химии, т. 17, вып. 9, 1972, с. 2492—2497.
23. Берзон Р. О. Золотоносные метасоматиты Быньговского месторождения. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969, с. 234—235.
24. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении магматических рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 125—275.
25. Болтакс Б. И., Джафаров Т. Д., Усов О. Н. Влияние распада твердого раствора золота в кремнии на инфракрасный спектр колебаний кислоты. — Физика твердого тела, т. 11, № 4, 1969, с. 889—892.
26. Бородаевский Н. И. Признаки золотоносности лиственитов и родственных им пород. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969, с. 236—237.
27. Бороздин В. Г. К минералого-геохимической характеристике рудопроявлений золота в бассейне Кызылсу (Чаткальские горы). — Зап. Узб. отд-ния. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, вып. 26, с. 203—207.
28. Бочаров В. А., Сапожников В. П. О взаимодействии контактирующих электрохимических пар. — Цветные металлы, 1977, № 7, с. 80—82.
29. Буряк В. А. О генезисе золоторудной минерализации центральной части Ленского золотоносного района. — В кн.: Генетические особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальнего Востока. М., Наука, 1966, с. 66—100.
30. Буряк В. А., Летников Ф. А. О роли процессов регионального метаморфизма и ультраметаморфизма в развитии золотого оруденения. — В кн.: Вопросы геологии месторождений золота. Томск, Изд-во Томского ун-та, 1970, с. 19—25.
31. Варгафтик П. Б. Справочник теплофизических свойств газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963. 708 с.
32. Вахрушев В. А., Воронцов А. Е. Минералогия и генезис железорудных месторождений юга Сибирской платформы. Новосибирск, Наука, 1976. 198 с.
33. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
34. Вилор Н. В. Изменение состава кварцевых жил в зависимости от метаморфизма вмещающих пород. — Материалы конф. молодых науч. сотрудников. Иркутск, 1968, с. 68—72.
35. Волков С. В., Тимощенко Н. И., Фокина З. А., Буряк Н. И. Спектры и строение комплекса $AuCl_3SCl_4$ в неводных и неорганических и органических средах. — Укр. хим. журн., т. 43, № 6, 1977, с. 563—565.
36. Волкова Г. В., Филиппов А. А. Кинетика реакции окисления золота хлором в растворах хлористого натрия и соляной кислоты. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, вып. 2, № 4, 1974, с. 81—84.
37. Воробьев Е. И. Поиски солей по включениям в вулканических трубках. — V Всесоюз. совещание по термобарогеохимии. Тезисы докл. Уфа, 1976, с. 144—145.
38. Волосов А. Г., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н. Равновесия в системе SiO_2-H_2O при повышенных температурах. — Геохимия, 1972, № 5, с. 575—591.
39. Воронкевич С. Д., Евдокимова Л. А. Газовая силикатизация песчаных пород. М., Изд-во МГУ, 1974. 149 с.
40. Габуда С. П., Земсков С. В., Митькин В. И., Обмоин В. И. Кристаллические особенности фторидов золота (Ш) по данным ЯМР ^{19}F . — Журн. структурной химии, т. 18, № 3, 1977, с. 516—524.

41. Гаврилов А. М. О сингенетичном с сульфидами характере тонкодисперсного золота на золоторудном месторождении Бакырчик (Восточный Казахстан).—В кн.: Минеральный состав руд и изменения вмещающих пород в месторождениях золота, свинца и цинка. М., 1971, с. 159—165.

42. Гаврилов А. М., Алышева Э. И., Фролова К. Е., Беренштейн П. С. К вопросу о форме нахождения субмикроскопического золота в сульфидах некоторых золоторудных месторождений.—В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976, с. 32—33.

43. Ганев И. Г., Румянцев В. Н. О растворении и кристаллизации кварца в гидротермальных условиях.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 7, № 5, 1971, с. 882—883.

44. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. А. Растворы, минералы равновесия. М., Мир, 1968. 368 с.

45. Глебовицкий В. А. Проблемы эволюции метаморфических процессов в подвижных областях. Л., Наука, 1973. 170 с.

46. Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов.—Труды Ин-та геологии и геофизики, вып. 37. Новосибирск, Наука, 1977. 155 с.

47. Голева Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов. М., Недра, 1977. 215 с.

48. Горжевский Д. И., Исакович Н. З. О золотоносности полиметаллических месторождений Рудного Алтая.—Изв. вузов. Геология и разведка, 1977, № 7, с. 65—78.

49. Григорян С. В., Янишевский Е. М. Эндогенные геохимические ореолы рудных месторождений и их использование при поисках скрытого оруденения. М., Недра, 1968. 204 с.

50. Гуреев В. Ф., Константинов М. М., Алышева Э. И. О соотношении сингенетического тонкодисперсного и наложенного золота в пирите.—Докл. АН СССР, т. 181, № 5, 1968, с. 1229—1231.

51. Давлетов И. К. Характеры распределения золота в минералах различных типов гидротермальных месторождений (Средняя Азия).—В кн.: Минералогия золота. Тезисы докл. симпозиума «Минералогия и геохимия золота». Ч. I. Владивосток, 1974, с. 84—85.

52. Диаров А. Б. О проявлении новой золоторудной формации в Центральном Казахстане.—Изв. АН КазССР, 1966, № 6, с. 82—91.

53. Диман Е. Н. О минимальной пробыности золота в ассоциации с пиритом.—Геохимия, 1976, № 3, с. 404—412.

54. Дубинин В. Ф., Поляницын А. В. К методике опробования золоторудных месторождений Ленской области.—Колыма, 1971, № 8, с. 43—44.

55. Дубинский В. И., Шультман В. М., Пещевицкий Б. И. Об устойчивости тетрахло- и тетрабромоурат-ионов в водных растворах.—Журн. неорганич. химии, т. 13, вып. 1, 1968, с. 54—57.

56. Думанский А. В. Физико-химический анализ коллоидных систем.—Успехи химии, т. 1, вып. 2—3, 1932, с. 290—318.

57. Егорова Е. И. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М., Изд-во АН СССР, 1959. 149 с.

58. Еренбург А. М., Пещевицкий Б. И. О стандартном потенциале акваиона золота (I).—Журн. неорганич. химии, т. 14, вып. 10, 1969, с. 2714—2716.

59. Жилинский Г. Б., Бурковский С. И. Условия образования полимерных форм кремния и олова в гидротермальном растворе.—Вестн. АН КазССР, 1976, № 10, с. 66—68.

60. Заводнов С. С. Термодинамический метод расчета температурной зависимости констант равновесия.—В кн.: Гидрохимические материалы. Т. 55, 1971, с. 90—102.

61. Зарембо Ю. Г., Розова Е. В. Электрические свойства пирита и арсенипирита золоторудного месторождения Мурунтая (Центральные Кызыл-

кумы). — В кн.: Минеральный состав руд и изменения вмещающих пород в месторождениях золота, свинца и цинка. М., 1971, с. 91—100.

62. Звягинцев О. Е. Геохимия золота. М., Изд-во АН СССР, 1941. 114 с.

63. Злобин В. А., Вьюшкова Л. В. Геохимическая характеристика терригенных пород. — В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, с. 34—45.

64. Злобин В. А., Куликов А. А., Зазуленко Л. Б., Цимбалист В. Г. Источники рудных элементов в месторождениях заангарской части Енисейского кряжа. — В кн.: Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск, Наука, 1976, с. 71—82.

65. Иванов Ю. Г. К геохимии золота при формировании вольфрамового оруденения Дальнего Востока. — В кн.: Геохимия золота. Тезисы докл. симпозиума «Минералогия и геохимия золота». Ч. II. Владивосток, 1974, с. 113—116.

66. Икорникова Н. Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах. М., Наука, 1975. 222 с.

67. Икорникова Н. Ю., Егоров В. М. Экспериментальные РТФС-диаграммы водных растворов хлоридов Li, Na, K, Cs. — В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., Наука, 1968, с. 58—71.

68. Индолев Л. И., Гамянин Г. Н., Жданов Ю. Я., Самусиков В. П. Распределение, генерации и типоморфные особенности самородного золота в золото-сурьмяных месторождениях Якутии. — В кн.: Минералогия золота. Тезисы докл. симпозиума «Минералогия и геохимия золота». Ч. I. Владивосток, 1974, с. 50—51.

69. Исакович И. З., Королева Е. И. Золото в рудах свинцово-цинкового месторождения. — Труды ЦНИГРИ, вып. 107, 1973, с. 19—24.

70. Искандаров Э., Мусаев А., Хамрабаев И. Экспериментальное моделирование процессов магматогенного породо- и рудообразования. Ташкент, ФАН, 1976. 119 с.

71. Казаков В. П. Кинетика гидролиза $AuCl_4^-$ в кислой среде. — Журн. неогранич. химии, т. 10, вып. 5, 1965, с. 1276—1278.

72. Казаков В. П., Матвеева А. И., Еренбург А. М., Пещевецкий Б. И. Кинетика восстановления комплексных хлоридов золота (III) оксалатом в водном растворе. — Журн. неорганич. химии, т. 10, вып. 5, 1965, с. 1038—1044.

73. Казаков В. П., Коновалова М. В. Кинетика гидролиза $AuCl_4^-$ в щелочной среде. — Журн. неогранич. химии, т. 13, вып. 1, 1968, с. 66—70.

74. Каковский И. А. К теории гидрометаллургии благородных металлов. — Изв. АН СССР. Отд-ние техн. наук, 1957, № 7, с. 29—34.

75. Каковский И. А., Тюрин Н. Г. Поведение золота в полисульфидных растворах при повышенных температурах и давлениях. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1962, № 2, с. 104—111.

76. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., Наука, 1968. 143 с.

77. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976. 254 с.

78. Карпов И. К., Кислев А. И., Дорогокупец П. И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск, Наука, 1976. 131 с.

79. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974. 407 с.

80. Кашик С. А., Калинин А. С. К вопросу о формах растворенного железа в гидротермальных растворах. — Докл. АН СССР, т. 182, № 1, 1968, с. 190—192.

81. *Князькова И. С.* Исследование состояния кремнезема в водных растворах. — Автореф. канд. дис. М., 1974. 23 с.
82. *Козинцева Т. Н.* Исследование растворимости сероводорода в воде при повышенных температурах. — *Геохимия*, 1964, № 8, с. 758—765.
83. *Колонин Г. Р.* О тиосульфатной гипотезе переноса тяжелых металлов. — *Геология и геофизика*, 1968, № 4, с. 129—134.
84. *Колонин Г. Р., Лаптев Ю. В., Птицин А. Б., Широносова Г. П.* Минеральные равновесия в гидротермальных рудных системах. — В кн.: Физико-химические условия процессов минералообразования по теоретическим и экспериментальным данным. Новосибирск, 1976, с. 49—66.
85. *Колонин Г. Р., Птицин А. Б.* Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, Наука, 1974. 102 с.
86. *Колонин Г. Р., Широносова Г. П.* Изучение устойчивости комплексов AuCl_2^- и AuCl_4^- в гидротермальных растворах. — *Геохимия*, 1976, № 10, с. 1582—1599.
87. *Кононов В. И.* Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., Наука, 1965. 146 с.
88. *Коптюх Ю. М., Куделя В. К.* Структурные и физико-химические условия образования полиметаллических руд Береговского месторождения (Закарпатье). — *Геохимия и рудообразование*, 1977, вып. 6, с. 92—102.
89. *Коробушкин И. М.* О форме нахождения «тонкодисперсного» золота в пирите и арсенопирите. — *Докл. АН СССР*, т. 192, № 5, 1970, с. 1121—1122.
90. *Коробушкина Е. Д., Черняк А. С., Минеев Г. Г.* Растворение золота микроорганизмами и продуктами их метаболизма. — *Микробиология*, т. 13, вып. 1, 1974, с. 49—54.
91. *Коротаева И. Я.* Геохимия золота в континентальном осадкообразовании на примере Ундино-Донской депрессии (Восточное Забайкалье) и ее практические приложения. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1971. 26 с.
92. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Т. 1. М., Мир, 1969. 224 с.
93. *Кочубей В. Ф., Моин Ф. Б.* Термодинамика и кинетика процесса термического окисления хлористого водорода кислородом. — *Журн. прикладной химии*, т. 9, вып. 10, 1976, с. 2220—2223.
94. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика. М., Металлургиздат, 1962. 280 с.
95. *Кройт Г. Р.* Наука о коллоидах. М., Изд-во иностр. лит., 1955. 538 с.
96. *Крылов О. В.* Катализ неметаллами. Л., Химия, 1967. 240 с.
97. *Курдяев Ю. И., Ямпольская М. Я., Зеленов В. И.* Электрохимические свойства золота в связи с его флотуируемостью. — В кн.: Обогащение полезных ископаемых в морской воде. Владивосток, 1975, с. 37—43.
98. *Кучер М. И.* Диффузия азота в микроклине. — *Геохимия*, 1972, № 6, с. 730—734.
99. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954. 396 с.
100. *Легенда В. Я.* О роли диагенеза в концентрации золота в сульфидах некоторых осадочных пород. — *Докл. АН СССР*, т. 172, № 5, 1967, с. 1177—1179.
101. *Леммлейн Г. П., Клевцов П. В.* Соотношение основных термодинамических параметров для части системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. — *Геохимия*, 1961, № 2, с. 133—142.
102. *Летников Ф. А.* Изобарные потенциалы образования минералов и применение их в геохимии. М., Недра, 1965. 116 с.
103. *Летников Ф. А.* Физико-химические факторы, контролирующие протяженность оруденения в гидротермальных месторождениях. — В кн.: Проб-

лемы рудообразования. Труды IV симпозиума по генезису рудных месторождений. София, 1976, с. 28—32.

104. *Летников Ф. А., Кащеева Т. В., Минцис А. Ш.* Активированная вода. Новосибирск, Наука, 1976. 134 с.

105. *Летников Ф. А., Нарсеев В. А.* Термостатирование природных систем и его роль в геохимических процессах. — В кн.: Физико-химическая динамика процессов магнетизма и рудообразования. Новосибирск, Наука, 1971, с. 38—43.

106. *Летников Ф. А., Шкандрий Б. О.* Флюидный режим метаморфизма. — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л., Наука, 1976, с. 79—86.

107. *Ломакина Т. В.* Парагенетические минеральные ассоциации эндогенных руд Итакинского золоторудного месторождения. — Труды ЦНИГРИ, вып. 96, ч. I, 1971, М., с. 67—75.

108. *Лузгин Б. Н.* Характер и особенности минералогической зональности Синюхиновского золоторудного поля. — В кн.: Магматизм, литология и вопросы рудоносности Сибири. Новосибирск, Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1974, с. 128—135.

109. *Ляхов Ю. В.* Температурная зональность Дарасунского месторождения. — Геология рудных месторождений, 1975, № 2, с. 28—37.

110. *Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В.* Физико-химические закономерности процесса рудообразования на золото-молибденовых месторождениях Восточного Забайкалья. — В кн.: Вопросы геологии месторождений золота. Томск, 1970, с. 167—171.

111. *Максимов В. И.* Электрохлоринация как метод комплексного извлечения металлов. М., Металлургия, 1955. 159 с.

112. *Мансуров М. З., Назирова Р., Сташков Г. М.* О самородном золоте и теллуридах Кочбулака. — Зап. Узб. отд-ния Всесоюз. минерал. о-ва, вып. 26, 1973, с. 110—113.

113. *Маракушев А. А., Безмен Н. И.* Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М., Наука, 1972. 229 с.

114. *Масалович А. М.* Перенос вещества при отложении пирита в гидротермальных системах. — Геология рудных месторождений, 1975, № 2, с. 59—69.

115. *Масалович А. М.* Перекристаллизация пирита в водных растворах хлоридов. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, изд. Свердловского горного ин-та, 1971, с. 203—208.

116. *Мелентьев Б. И., Иваненко В. В., Памфилова Л. А.* Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М., Наука, 1968. 102 с.

117. *Миллер А. Д., Фишер Э. И.* Окисление и растворение золота в растворе Fe (III). — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, вып. 2, № 4, 1974, с. 77—80.

118. *Минералы Узбекистана.* Т. 4. Ташкент, ФАН, 1977. 296 с.

119. *Минигулов И. М.* Тонкодисперсное золото Лебединского месторождения. — Докл. АН СССР, т. 225, № 4, 1975, с. 918—919.

120. *Миронов А. Г.* Золото в метаморфизованных эффузивах бассейна верхнего течения р. Вороговки. — В кн.: Вопросы геологии и геофизики Сибири. Новосибирск, 1971, с. 53—58.

121. *Миронов А. Г., Альмухамедов А. И., Кренделев Ф. П., Медведев А. Я.* Изучение распределения золота между фазами базальтовой системы с помощью радиоактивного изотопа. — Докл. АН СССР, т. 236, № 6, 1977, с. 1461—1463.

122. *Михайлов Л. В.* Признаки золотоносности березитов. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969, с. 255—256.

123. *Михайлова Ю. В., Панкратьев П. В., Лазуренко В. И.* Некоторые особенности проявления золото-медной минерализации Ганук-Дандонгоканской перспективной полосы (Узбекская ССР). — Зап. Узб. отд-ния Всесоюз. минерал. о-ва, вып. 26, 1973, с. 95—99.

124. Мицюк Б. М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев, Наукова думка, 1974, 86 с.

125. Моиссенко В. Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М., Наука, 1977, 304 с.

126. Моиссенко В. Г., Шека С. А., Фатьянов И. И., Иванов В. С. Геохимические особенности распределения золота в породах Тихоокеанского пояса. М., Наука, 1971, 207 с.

127. Морачевский Ю. В., Пирютко М. М. О растворимости кремневой кислоты. — Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук, 1956, № 8, с. 894—901.

128. Нарсеев В. А. Полимерный механизм переноса и осаждения свободного золота в гидротермальных растворах. — В кн.: Геохимия золота. Ч. II. Тезисы докл. симпозиума «Минералогия и геохимия золота». Владивосток, 1974, с. 99—102.

129. Нарсеев В. А. Роль полимеризации в формировании расплавов и гидротермальном переносе вещества — Вестн. АН КазССР, 1964, № 8, с. 42—49.

130. Нарсеев В. А. Эндогенная зональность золоторудных месторождений Казахстана. Алма-Ата, 1973, 237 с.

131. Нарсеев В. А., Старова М. М. О природе тонкодисперсного золота в пиритах и арсенопиритах золоторудных месторождений. — В кн.: Минералогия золота. Тезисы докл. симпозиума «Минералогия и геохимия золота». Ч. I. Владивосток, 1974, с. 82—83.

132. Наумов В. Б., Малинин С. Д. Новый метод определения давления по газовой-жидким включениям. — Геохимия, 1968, № 4, с. 432—441.

133. Наумов Г. Б., Рыженко Б. В., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, 239 с.

134. Невзоров Ю. Т. О морфологических и генетических особенностях тонкодисперсного золота в сульфидных рудах (на примере Верхне-Халинского месторождения). — В сб.: Минералогия золота. Тезисы докл. симпозиума «Минералогия и геохимия золота». Ч. I. Владивосток, 1974, с. 86—87.

135. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М.—Л., Госхимиздат, 1948. 1005 с.

136. Николаева Н. М., Еренбург А. М., Антипина В. А. О температурной зависимости стандартных потенциалов галогенидных комплексов золота. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, № 9, вып. 4, 1972, с. 126—129.

137. Новгородов П. Г. Растворимость кварца в смеси H_2O-CO_2 и $H_2O-NaCl$ при $700^\circ C$ и давлении 1,5 кбар. — Геохимия, 1977, № 8, с. 1270—1273.

138. Новикова Е. И. Растворение золота в хлоридных растворах. — В кн.: Сб. научн. трудов. Вып. 20 (Геология, горное дело, металлургия) /Каз. горно-металлургический институт. М., Металлургиздат, 1959, с. 399—415.

139. Овчинников Л. Н. О роли SO_2 в гидротермальном рудообразовании. — Докл. АН СССР, т. 227, № 3, 1976, с. 680—682.

140. Ольшанова К. М., Прусанова М. А., Копылова В. Д., Морозова М. М. Руководство по ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. М., Химия, 1965, 200 с.

141. Остапенко Г. Т., Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С. Гидролиз водных растворов сульфида натрия и растворимость в этих растворах кварца. — Геохимия, 1969, № 1, с. 50—56.

142. Павлов А. Л. Эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем при рудообразовании. Новосибирск, Наука, 1976, 301 с.

143. Павлов А. Л., Павлова Л. К. Элементы термодинамики поведения золота в процессе рудообразования. — В кн.: Физика и физико-химия рудообразующих процессов. Новосибирск, Наука, 1971, с. 121—147.

144. Павлов Д. И. Магнетитовое рудообразование при участии экзогенных хлоридных вод. М., Наука, 1975, 245 с.

145. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М., Высшая школа, 1963. 297 с.

146. *Песков Н. П., Александрова-Прейс Е. М.* Курс коллоидной химии. Л., Госхимиздат, 1948. 384 с.
147. *Петров В. Г.* Золото и органическое вещество в осадочно-метаморфических толщах докембрия Енисейского края. — В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, с. 21—34.
148. *Петров В. Г.* Зоны околожильного метаморфизма золоторудных месторождений. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969, с. 262—263.
149. *Петровская Н. В.* Переотложение золота и кварца при процессах формирования золоторудных месторождений золота. — В кн.: Вопросы геологии месторождений золота. Томск, с. 133—140.
150. *Петровская Н. В.* Самородное золото. М., Наука, 1973. 347 с.
151. *Перчук Л. Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М., Наука, 1973. 318 с.
152. *Пещевицкий Б. И., Аношин Г. Н., Еренбург А. М.* О химических формах золота в морской воде. — Докл. АН СССР, т. 162, № 4, 1965, с. 915—917.
153. *Пещевицкий Б. И., Белеванцев В. И.* Гидролиз хлорокомплексов Au (III). — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, вып. 1, № 2, 1969, с. 82—89.
154. *Пещевицкий Б. И., Белеванцев В. И., Курбатова Н. В.* Гидролиз хлорокомплексов золота (III). — Журн. неорганич. химии, т. 16, вып. 7, 1971, с. 1898—1901.
155. *Пещевицкий Б. И., Еренбург А. М., Белеванцев В. И., Казаков В. П.* Устойчивость комплексных соединений золота в водных растворах. — Изв. СО АН СССР, Сер. хим. наук, вып. 4, № 9, 1970, с. 75—83.
156. *Пещевицкий Б. И., Шульман В. М.* К вопросу об окислительных потенциалах чистых окисленных форм и границах применимости платинового индикаторного электрода. — Докл. АН СССР, т. 144, № 2, 1962, с. 395—397.
157. *Писаренко А. П., Поспелов К. А., Яковлев А. Т.* Курс коллоидной химии. М., Высшая школа, 1964. 247 с.
158. *Плаксин И. Н.* Металлургия благородных металлов. М., Metallurgia, 1958. 366 с.
159. *Поведение золота в процессе гранитизации и пегматитообразования (Витимо-Патомское нагорье)* /В. А. Буряк, Ю. И. Сизых, А. И. Черненко и др. — Докл. АН СССР, т. 207, № 6, 1972, с. 1445—1448.
160. *Поведение золота в зоне окисления золото-сульфидных месторождений* /В. М. Крейтер, А. А. Аристов, И. С. Вольнский и др. М., Госгеолтехиздат, 1958. 267 с.
161. *Поликарпочкин В. В., Коротаяева И. Я., Сарпулова В. Н.* Анализ микроколичеств золота при геохимических поисках. — Заводская лаборатория, 1967, № 4, с. 441—444.
162. *Поспелов Г. Л.* Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматизма. Новосибирск, Наука, 1973. 355 с.
163. *Прохоров В. Г.* Пирит. Красноярск, 1970. 187 с.
164. *Пишеничкин А. Я., Коробейников А. Ф., Масалович А. М.* Кристалломорфология искусственного пирита и распределение в нем золота. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, вып. 4, ч. 106, 1977, с. 469—474.
165. *Ракчеев А. Д.* Электронные равновесия в ассоциациях рудных минералов и их значения для решения некоторых проблем современной минералогии. — В кн.: Вопросы региональной и генетической минералогии. Киев, Наукова думка, 1977, с. 3—11.
166. *Рафальский Р. П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973. 286 с.
167. *Резницкий Л. З.* Сингенетичные микровключения ангидрита в кальцитах и апатитах флогопитовых жил Слюдянки (Южное Прибайкалье). — Докл. АН СССР, т. 226, № 2, 1978, с. 433—436.
168. *Реми Т.* Курс неорганической химии. Т. 2. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 920 с.

169. Рид Р. К., Шервуд Т. К. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971. 702 с.

170. Розова Е. В., Михайлова Л. В. Изучение электрических свойств пиритов Березовского золоторудного месторождения (Средний Урал) в связи с их золотоносностью. — В кн.: Минеральный состав руд и изменения вмещающих пород в месторождениях золота, свинца и цинка. М., 1970, с. 75—85.

171. Рослякова Н. В. Геохимия золота в гидротермальном процессе на примере Берикунского золоторудного месторождения. — В кн.: Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск, Наука, 1976, с. 82—105.

172. Рудообразование на вулканогенных месторождениях /А. А. Сидоров, В. И. Гончаров, А. А. Еремин и др.— V Всесоюз. совещание по термобарогеохимии. Тезисы докладов. Уфа, 1976. 191 с.

173. Румянцев В. Н., Румянцева Г. В. О растворимости малорастворимых соединений в воде при повышенных давлениях и температурах. — Журн. неорганич. химии, т. 14, вып. 6, 1969, с. 1634—1636.

174. Рыженко Б. Н. Физико-химические основы определения форм переноса химических элементов в минералообразующих водных растворах. — Геохимия, 1975, № 11, с. 1635—1645.

175. Рябчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М., Наука, 1975. 230 с.

176. Ряховская С. К. Экспериментальное изучение процесса соосаждения золота и серебра и некоторые вопросы состава природного золота. — Автореф. канд. дис. М., 1977. 33 с.

177. Сазонов В. Н. Роль горизонтальной и вертикальной зональности метасоматитов березит-лиственитовой формации в поисках и прогнозе оруденения. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Тезисы докл. на IV Всесоюз. конф. Л., 1976, с. 114—115.

178. Самойлович Л. А. Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов (Справочное пособие). М., 1969. 35 с.

179. Сараев В. А. Золотоносность кварцитов Алтае-Саянской области. — Изв. Томского политехн. ин-та. Геология и разведка рудных и нерудных полезных ископаемых. Т. 289. Томск, 1976, с. 88—92.

180. Сахарова М. С. Минералогия золота Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье). — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, № 11, с. 51—68.

181. Сахарова М. С. Типоморфные особенности состава пирита золото-сульфидных месторождений. — Труды Минерал. музея АН СССР им. А. Е. Ферсмана, вып. 18, 1968, с. 228—234.

182. Сахарова М. С. Изучение состава самородного золота методом рентгеноспектрального микроанализа. — Докл. АН СССР, т. 186, № 2, 1969, с. 430—433.

183. Сахарова М. С., Лобачева И. К., Храмеева Н. В. Значения электрохимических потенциалов минералов при процессах отложения золота из растворов. — В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и теоретической петрографии. М., Наука, 1971, с. 143—148.

184. Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во ЛГУ, 1967. 159 с.

185. Сидоров А. А., Еремин А. А., Найбородин В. И. Околорудные изменения на месторождениях золото-серебряной формации. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. (Материалы к симпозиуму). Алма-Ата, 1969, с. 226—227.

186. Силичев М. К., Белозерцева Н. В. Распределение золота в сульфидах и сульфосолях другого из золоторудных месторождений. — Геохимия, 1975, № 11, с. 1741—1746.

187. Симаков В. И. О взаимодействии золь гидрата окиси железа, гидрата окиси алюминия, кремнекислоты и перекиси марганца. — В кн.: Сообщения отдела почвоведения, 1928, вып. 3, нов. серия. Госуд. институт опыты. агрономии, с. 28—35.

188. Синтез и некоторые свойства пентафторида золота /В. Б. Соколов, В. Н. Прусаков, А. В. Рыжков, Ю. В. Дробышевский, С. С. Хоршев.— Докл. АН СССР, т. 229, № 4, 1976, с. 884—887.

189. Соловов А. П. Параметры первичного ореола эндогенного месторождения.— Геология рудных месторождений, т. 8, № 3, 1966, с. 72—83.

190. Сорокин В. Н. О хемогенной и гидротермальной золотоносности на месторождении Бакырчик.— В кн.: Минеральный состав руд и изменения вмещающих пород в месторождениях золота, свинца и цинка. М., 1971, с. 148—158.

191. Сорокин В. Н. Об одной из возможных форм переноса золота в гидротермальных растворах.— Геохимия, 1973, № 12, с. 1891—1894.

192. Сорокин В. Н., Ломакина Т. В. Золотосодержащие минеральные ассоциации Миндякского рудного поля.— Геология рудных месторождений, т. 10, № 5, 1968, с. 41—50.

193. Справочник химика. Т. 3. М.—Л., Химия, 1964. 1005 с.

194. Справочник физических констант горных пород. М., Мир. 1969. 542 с.

195. Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., Химия, 1969. 480 с.

196. Стыркас А. Д. Электрохимическое растворение золота.— Журн. прикладной химии, т. 16, вып. 8, 1973, с. 1852—1854.

197. Султанмуратов Ш., Гамалеев Е. И., Дададжанов Б. О случае совместного нахождения золота и киновари в районе Западного продолжения Южно-Ферганского рудного пояса.— Узб. геол. журн., 1974, № 2, с. 88—91.

198. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., Мир, 1973. 183 с.

199. Тимофеевский Д. А. О типах эндогенной зональности в золоторудных месторождениях.— В кн.: Вопросы геологии месторождений золота. Томск, 1970, с. 146—152.

200. Тулмин П. Ш., Бартоп П. Б. мл. Термодинамическое исследование пирита и пирротина.— В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., Мир, 1968, с. 182—229.

201. Тюрин Н. Г. К вопросу о составе гидротермальных растворов.— Геология рудных месторождений, 1963, т. 5, № 4, с. 24—42.

202. Тюрин Н. Г. О времени выделения золота из металлоносных растворов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 8, с. 40—44.

203. Тюрин Н. Г. Ответ В. В. Щербине.— Геология рудных месторождений, т. 8, № 2, 1966, с. 118—120.

204. Увадьев М. Д., Гертман Ю. А., Мартынов В. В. Типы метасоматических процессов в золоторудных полях Восточного Узбекистана.— В кн.: Метасоматизм и рудообразование. Тезисы докл. IV Всесоюз. конф. Л., 1976, с. 114—115.

205. Условия образования золотого оруденения в комплексном рудном поле /Н. И. Андрусенко, Т. Н. Косовец, Л. К. Ушакова, Н. А. Шугурова, Л. И. Бочек.— Сов. геология, 1977, № 8, с. 65—77.

206. Фервей Е. И. Электрический двойной слой и устойчивость лиофобных коллоидов.— Успехи химии, т. 4, вып. 8, 1935, с. 1194—1249.

207. Фишер Э. И., Фишер В. Л., Миллер А. Д. Экспериментальные исследования характера взаимодействия природных органических кислот с золотом.— Сов. геология, 1974, № 7, с. 142—146.

208. Хеллгсон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., Мир, 1967. 183 с.

209. Ходаковский И. Л. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах.— Геохимия, 1966, № 8, с. 960—971.

210. Ходаковский И. Л. Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. Автореф. докт. дис. М., 1975. 53 с.

211. Хомутов Н. Е., Конник Э. И. Экспериментальное исследование растворимости кислорода в водных растворах электролитов.— Журн. физич. химии, т. 48, № 3, 1974, с. 620—626.

212. Хорн Р. Морская химия. М., Мир, 1972. 398 с.
213. Циклис Д. С., Куликова А. И. Определение сжимаемости кислорода при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C. — Журн. физич. химии, т. 39, № 7, 1965, с. 1752—1756.
214. Чернобережский Ю. М., Кулешина Л. Н., Абросимова Л. Э. Исследование процесса взаимной коагуляции суспензии на примере системы SiO_2 — Fe_2O_3 . — Коллоидный журнал, т. 33, вып. 4, 1970, с. 597—601.
215. Чернеев А. М., Черняева А. Е., Еремеева М. Н., Андреев М. И. Гидрогеохимия золота. — Геохимия, 1969. № 4, с. 449—459.
216. Черняк А. С., Шестопалова Л. Ф. Комплексообразование золота (I) в растворах аминокислот /Иргиридмет., Научн. труды. Вып. 29. Магада, 1975, с. 89—94.
217. Чуйко Ф. М., Тулюпа Т. В., Аришкевич А. М. Об устойчивости димеркапидных комплексов золота. — Журн. неорганич. химии, т. 22, вып. 6, 1977, с. 1602—1606.
218. Шабынин Л. Л. Некоторые экспериментальные данные о миграции золота в гипергенных условиях. — В кн.: Геология золоторудных месторождений. Новосибирск, Наука, 1970, с. 137—141.
219. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ. Т. 1. М., Химия, 1969. 667 с.
220. Шер С. Д. О процессе лиственитизации осадочных пород в южной части Ленского золотоносного района (бассейн р. Бодайбо). — Труды ЦНИГРИ, вып. 25, кн. 1, 1958, с. 67—81.
221. Шестопалова Л. Ф., Черняк А. С. Изучение растворимости золота в аминокислотах. — Журн. прикладной химии, т. 48, вып. 3, 1975, с. 718—719.
222. Шимонис И. В., Дыбина П. В. О влиянии анионного состава раствора на процесс растворения хлора в минеральных кислотах. — Изв. вузов. Химия и химич. технология, т. 13, № 7, 1970, с. 1050—1051.
223. Шлефер. Комплексообразование в растворах. М.—Л., Химия, 1964. 379 с.
224. Щербаков Ю. Г. Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях. М., Наука, 1967. 268 с.
225. Щербина В. В. Существуют ли тиосульфаты в гидротермальных растворах? — Геология рудных месторождений, т. 6, № 3, 1964, с. 110—112.
226. Щербина В. В. Значение форм переноса химических элементов в образовании руд. — Геология рудных месторождений. 1966, т. 8, № 5, с. 3—11.
227. Экспериментальное определение состава пирротина, равновесного с пиритом и сульфидным раствором /Т. П. Широносова, Г. Р. Колонин, В. Б. Василенко, Л. Д. Холодова, В. С. Павлюченко. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1976, с. 9—15.
228. Эфендиев Г. Х., Бабаева З. Э. Распределение серебра, висмута и золота в сульфидных минералах полиметаллических месторождений Малого Кавказа. — В кн.: Исследования в области неорганической химии. Баку, Эли, 1970, с. 10—26.
229. Эшкин В. Ю. Самородное золото в хрусталеносной кварцевой жиле на Приполярном Урале. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, ч. 94, вып. 2, 1965. с. 203—204.
230. Янсон Э. Ю. Комплексные соединения. М., Высшая школа, 1968. 174 с.
231. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
232. Anderson G. M., Burnham C. W. Reactions of quartz and corundum with aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures. — Amer. Journ. Sci., vol. 265, N 1, 1967, p. 12—27.
233. Blues E. T., Bryge-Smith D., Jawston J. W., Wall G. D. Gold (I) ketenide. — Journ. Chem. Soc. Chem. Communic. 1974, 13, p. 513—515.
234. Cloke K. L., Kelly W. C. Solubility of gold under inorganic supergene conditions. — Econ. Geol., vol. 59, N 2, 1964, p. 259—270.

235. *Crerar D. A., Barnes H. L.* Ore Solution Chemistry. V. Solubilities of Chalcopyrite and Chalcocite Assemblages in hydrothermal solution at 200–350°C. — *Econ. Geol.*, vol. 71, N 4, 1976, p. 772–794.
236. *Dicson F. W., Radtke A. S., Weissberg B. G., Heropoulos C.* Solid Solutions of Antimony, Arsenic and Gold in Stibnite (Sb_2S_3), orpiment (As_2S_3) and Realgar (As_2S_2). — *Econ. Geol.*, vol. 70, N 3, 1975, p. 591–594.
237. *Edwards A. J., Jones J. K.* Fluoride Crystal Structures. P. VIII. Neutron Diffraction Studies of Potassium tetrafluorobromate (III) and Potassium tetrafluoroaurate (III). — *Journ. Chem. Soc. (A)* 1969, N 13, p. 1936–1938.
238. *Ellis A. J., McFadden J. M.* Partial molal volumes of ions in hydrothermal solutions. — *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, vol. 36, N 4, 1972, p. 413–426.
239. *Einstein F. W. B., Rao P. R., Trofter S., Bertlett N.* The Crystal Structure of Gold trifluoride. — *Journ. Chem. Soc. (A)*, 1967, N 3, p. 478–482.
240. *Evers W. E.* Hydrothermal transport and Deposition of Gold. — *Econ. Geol.*, 1969, vol. 64, N 5, p. 575–576.
241. *FrondeU C.* Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions. — *Econ. Geol.*, vol. 33, N 1, 1938, p. 1–20.
242. *Haas J. L., Ficher J. R. a. J. r.* Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data. — *Amer. Journ. Sci.*, vol. 276, N 4, 1975, p: 525–545.
243. *Hawkins C. J., Monsted O., Bjerrum J.* Studies on Metal Coordination in Solution. V. The Complex Formation of Diphenylphosphinobenzene-sulphate with Gold (I). — *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24, N 3, 1970, p. 1059–1066.
244. *Helgeson G. C., Garrels R. M.* The hydrothermal transport and deposition of gold. — *Econ. Geol.*, vol. 63, N 10, 1968, p. 622–635.
245. *Helgeson H. C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — *Amer. Journ. Sci.*, vol. 267, N 7, 1969, p. 729–804.
246. *Henley R. W.* Solubility of Gold in Hydrothermal Chloride Solutions. — *Chem. Geology*, vol. 11, N 2, 1973, p. 73–88.
247. *Howd F. H., Barnes H. L.* Ore solution chemistry. IV. Replacement of Marble by Sulfides at 450°C. — *Econ. Geol.*, vol. 70, N 5, 1975, p. 968–981.
248. *McIlhihey P. C.* The action of ferric chloride on metallic Gold. — *Amer. Journ. Sci.*, vol. 11, N 7–12, 1896, p. 293–294.
249. *Kennedy J. S.* A portion of system silica – water. — *Econ. Geol.*, vol. 45, N 7, 1950, p. 629–653.
250. *Krauskopf K. B.* The Solubility of Gold. — *Econ. Geol.*, vol. 46, N 8, 1951, p. 858.
251. *Lenner N.* Further studies of the deposition of gold in nature. — *Econ. Geol.*, vol. 13, N 3, 1918, p. 161–184.
252. *Marakushev A. A.* Geochemical properties of Gold and Conditions of its Endogenic Concentration. — *Mineralium Deposita*, vol. 12, N 2, 1977, p. 123–141.
253. *Ogryslo S.* Hydrothermal experiments with Gold. — *Econ. Geol.*, vol. 30, N 4, 1935, p. 400–421.
254. *Peacock R. D.* Potassium fluoraurate (III). — *Chemistry and industry*, 1959, N 28, 904 p.
255. *Quist A. S., Marshall W. L.* Estimation of Dielectric Constant of water to 800°C. — *Journ. of Phys. Chemistry*, vol. 69, N 9, 1965, p. 3165–3167.
256. *Rabenau A., Rau H.* Hydrothermale Züchtung von Goldkristallen. — *Naturwissenschaften*, Jg. 55, H. 7, 1968, p. 336–339.
257. *Radtke A. S., Schliner B. J.* Studies of Hydrothermal Gold Deposition. I. Carlin Gold Deposit, Nevada. The Role of Carbonaceous Materials in Gold Deposition. — *Econ. Geol.*, vol. 65, N 2, 1970, p. 87–102.
258. *Selleck F. T., Carmichael L. T., Sage B. H.* Phase behavior in the

hydrogen sulfide — water system. — Industrial and Engineering Chemistry, vol. 44, N 9, 1952, p. 2219—2226.

259. *Seward T. M.* Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 37, N 3, 1973, p. 370—399.

260. *Smith F. G.* The alkali-sulphide theory of gold deposition. — *Econ. Geol.*, vol. 38, N 7, 1943, p. 561—590.

261. *Stokes H. N.* Experiments of the Solution, transportation and deposition of copper, silver and gold. *Zeit. Anorg. Chem.*, 1897, 14, 118, p. 644—650.

262. *Van Lier J. A., de'Bruyn P. L., Overbeek J. T. G.* The solubility of quartz. — *Journ. Phys. Chem.*, vol. 64, N 11, 1960, p. 1675—1681.

263. *Vucotic S.* Contribution a l'étude de la solubilité de la galène, de la blende et de la chalcopirite dans l'eau en présence d'hydrogène sulfuré entre 20 et 200°C. — *Bull. Bureau rech. géol et mineres*, 1963, N 3, p. 11—27.

264. *Weissberg B. C.* Solubility of Gold in Hydrothermal Alkaline Sulfid Solutions. — *Econ. Geol.*, vol. 65, N 5, 1970, p. 551—556.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Физико-химические свойства ионов и комплексов золота	6
Растворимость золота в воде	30
Растворимость золота в хлоридных растворах	55
Коллоидальное золото в хлоридно-натровых растворах	105
Геохимия гидросульфидных комплексов золота	140
Распределение золота в сульфидных парагенезисах	160
Факторы, влияющие на отложение золота	180
Некоторые вопросы формирования золоторудных гидротермальных месторождений	188
Список литературы	212

*Феликс Артемьевич Летников,
Николай Васильевич Вилор*

ЗОЛОТО В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

Редактор издательства З. И. Башмакова
Обложка художника А. Я. Толмачева
Художественный редактор В. В. Шутько
Технический редактор О. А. Колотвина
Корректор М. П. Курялева

ИБ № 2860

Сдано в набор 05.01.81.	Подписано в печать 13.04.81.	Т-05689
Формат 60×90 ^{1/16}	Бумага книжно-журн.	Гарнитура «Литературная»
Усл. печ. л. 14,0	Усл. кр.-отт. 14,37.	Уч.-изд. л. 15,06
Заказ 54/7248-8	Цена 2 р. 30 к.	Печать высокая
		Тираж 1500 экз.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19

Подольский филиал ПО «Периодика» Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25

3545

2 р. 30 к.

20 коп

20 коп



20 коп

НЕДРА