Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова. т. XLVIII, вып. 2, 1965 г.

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА ИЗ РУД КУРАНАХСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛДАНА

В. П. Боровицкий, В. Н. Шемякин

Растворимость золота в растворах различных неорганических соединений изучалась многими исследователями. Эксперименты проводились с металлическим золотом в виде пластинок, проволоки, порошка и с тонкодисперсными пленками золота на стекле. Золото растворяется обычно под действием сильных окислительных реагентов, например, свободного хлора (его действием объясняется хорошая растворимость золота в царской водке)

$$Au + 3HCl + HNO_3 = AuCl_3 + NO + 2H_2O.$$

При растворении золота в царской водке образуется комплексная золотохлористоводородная кислота

$$AuCl_3 + HCl = HAuCl_4.$$

Лучшим растворителем золота является насыщенная хлором соляная кислота

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2HAuCl_4.$$

Хороший растворитель золота — раствор цианистого натрия NaCN, под действием которого в присутствии кислорода образуются комплексные анионы золота

$$Au + 4CN^- + 2H_2O + O_2 = [Au(CN)_4]^- + 4OH^-.$$

На этом действии растворов цианистого натрия или калия основан промышленный метод извлечения золота из руд.

Наибольший интерес в гидрохимическом отношении представляют компоненты, действием которых можно объяснить процессы растворения золота в природных водах: ионы трехвалентного железа, двухвалентной меди, хлора, брома, йода и растворенный в воде кислород. Растворяющее действие этих компонентов на золото определяется их нормальным окислительно-восстановительным потенциалом.

Стандартные электродные потенциалы при 25° С в кислых растворах для систем, рассмотренных в этой статье, следующие (по В. М. Латимеру [1]), *в*:

$H_2 = 2H^+ + 2e$	0,000
$J^- + Au = AuJ + \bar{e}$	0,500
$CuCl = Cu^{2+} + Cl^- + \bar{e}$	0,538
$J^- = {}^1/_2\, J_2 + \bar{e}$	0,540
$CuBr = Cu^{2+} + Br^- + \bar{e}$	0,640
$Fe^{++} = Fe^{3+} + \bar{e}$	0,771
$CuJ = Cu^{2+} + J^- + \bar{e}$	0,860
$Au + 4Br^- = AuBr_4^- + 3\bar{e}$	0,870

$Au + 4Cl^- = AuCl_4^- + 3\bar{e}$ 1,000

$Br^- = {}^1/_2\, Br_2\,(-) + \bar{e}$ 1,065

$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e}$ 1,230

$Cl' = {}^1/_2\, Cl_2 + \bar{e}$ 1,359

$Au = Au^{3+} + 3\bar{e}$ 1,420

$Au + 3H_2O = Au(OH)_3 + 3H^+ + 3\bar{e}$ 1,450

$Au = Au^+ + \bar{e}$ 1,680

Эти компоненты присутствуют во всех рудничных водах Куранахской группы месторождений. В некоторых водах гидрокарбонатного железисто-марганцевого состава нами отмечены концентрации окисного железа в интервале 100—350 *мг/л* и марганца в интервале 50—150 *мг/л*. В этих водах содержание золота достигает до 10 *мкг/л*. К окислителям, которые не присутствуют постоянно в рудничных водах, но являются промежуточными продуктами, возникающими при окислительно-восстановительных процессах, происходящих в рудничной зоне, относятся Cl_2, Br_2 и J_2. Они могут образовываться при взаимодействии присутствующих в воде ионов Cl^-, Br^- и J^- с такими рудными компонентами, как MnO_2, Fe_2O_3, PbO_2 и др. Для ионов хлора наиболее эффективный окислитель — двуокись марганца. Процессы образования свободных галоидов в значительной степени зависят также от кислотности среды.

Растворяющее действие анионов галоидов на золото объясняется также способностью золота образовывать с ними комплексные соединения состава $AuCl_4^-$, $AuBr_4^-$ и AuJ_4^-, что способствует значительному снижению потенциала окисления золота [1]. Действие указанных выше окислителей и комплексообразователей на растворимость золота в сильной степени зависит от pH среды. Окислительная способность этих элементов понижается в присутствии восстановителей, например, ионов двухвалентного железа и органических кислот.

Действие указанных выше реагентов на золото изучалось в лабораториях многих исследователей. А. Брокау [8] растворял золото в смесях растворов серной кислоты и хлористого натрия с твердым пирилюзитом. На основании этих опытов он утверждает, что хлористый натрий, соляная и серная кислоты растворяют золото только в присутствии сильных окислителей типа двуокиси марганца, а сульфат окиси железа золота не растворяет.

Г. Стокс [9] и С. Огрызло [2] выявили хорошую растворимость золота в смеси трехвалентного железа с соляной кислотой при повышенных температурах. При этом в растворе соляной кислоты золото растворяется значительно хуже, чем в смеси кислоты с хлорным железом. При воздействии раствора соляной кислоты растворение золота следует, по-видимому, отнести за счет окислительного действия кислорода воздуха в сильнокислой среде. Во втором случае растворение золота можно объяснить в основном окислительным действием ионов трехвалентного железа и хлор-ионов, которые образуют комплексы с золотом.

В растворах хлористого натрия и хлористого аммония, а также углекислого натрия при 200° С золото не растворялось. С. Огрызло [2] установил, что некоторое количество золота растворяется в растворе соляной кислоты с добавкой окиси железа при 200° С — за счет окисляющего действия окиси

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2,$$

$$4Au + 16HCl + 3O_2 = 4HAuCl_4 + 6H_2O.$$

По В. Макауфею [3], солянокислые растворы сульфата окиси железа при 38° С растворяют золото, которое выделяется при охлаждении рас-

твора в виде блесток. Солянокислые растворы хлорной меди в тех же условиях также растворяют золото, что объясняется окисляющим действием ионов двухвалентной меди и кислорода воздуха. Однако растворимость золота в солях меди ниже, чем в солях окисного железа, так как нормальный окислительно-восстановительный потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,771) выше, чем потенциал пары $Cu^{2+}/CuCl$ (0,538). В. Макауфей установил также, что золото растворяется в сульфате окисного железа даже в присутствии закисных солей. Но с увеличением концентрации солей растворимость золота уменьшается.

Концентрированная серная кислота в присутствии небольших количеств HNO_3 способна растворять золото, которое осаждается в виде фиолетового или коричневого порошка при разбавлении раствора водой. Концентрированная селеновая кислота при 230—300° С точно так же действует на золото с образованием селената золота [$Au(SeO_4)_3$] и выделением SeO_2, причем селенат золота придает раствору красновато-желтый цвет.

Интересны опыты В. М. Крейтера [3] по растворимости тонкодисперсного золота в виде пленок, нанесенных на стекло, в серной, соляной и азотной кислотах, в растворах сульфатов и хлоридов окисного железа и двухвалентной меди, а также в растворе двухлористого олова. Пленки тонкодисперсного золота получались путем термического разложения капли раствора золото-хлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$). Количество металлического тонкодисперсного золота в каждой пленке достигало $28 \cdot 10^{-5}$ *г*.

Как установлено опытами, пленки почти полностью растворяются в концентрированных соляной и азотной кислотах в течение нескольких дней при комнатной температуре. Крепкая серная кислота не вызывает существенных изменений в структуре пленки, однако при повышенной температуре также способна растворять часть золота. Действие серной кислоты на золото в сильной степени зависит от концентрации ее в растворе и температуры, причем пленки золота претерпевают наибольшие изменения по линии раздела жидкой и газообразной фаз. При повышенной температуре золотые пленки быстро растворяются в 0,5 н. растворе хлорного железа.

Растворение золотых пленок в сульфате окисного железа идет крайне медленно и лишь в сильнокислой среде. Процесс ускоряется с повышением температуры, а также при добавлении галоидных солей. В. М. Крейтер указывает на существенную роль кислорода воздуха в процессе растворения золота растворами описанных выше реагентов.

Таким образом, единой точки зрения на растворимость золота не существует. Различная растворимость в растворах одних и тех же реагентов объясняется, по-видимому, тем, что указанные исследователи пользовались образцами различной чистоты, формы и характера их поверхности. Опыты проводились в разных условиях температур, давлений, присутствия и доступа кислорода воздуха, действия света и других факторов.

Для выяснения растворимости золота в природных условиях нами проделаны эксперименты с различными образцами окисленных руд из месторождений Куранахской группы Алданского района, содержащих мелкодисперсное золото. При выборе образцов учитывали содержание в них серебра и двуокиси марганца. В качестве основных растворяющих реагентов испытаны водные растворы хлоридов и сульфатов железа и меди, хлористого натрия, соляной и серной кислот, а также все перечисленные растворы с добавками иодидов и бромидов калия. Иногда в руды добавляли небольшое количество пирита и пиролюзита. Опыты проводились при комнатной и повышенной (95° С) температуре.

Количество растворенного золота контролировали спектральным и химическим методами. Химически золото определяли колориметриче-

ским методом с парадиметиламинобензилиденроданином. При значительном содержании золота (1—100 *мкг/л*) анализ проводили экстракционным методом, разработанным Н. С. Полуэктовым [4], при содержании золота меньше 1 *мкг/л* — методом ВИТРа [5].

Для сокращения времени колориметрического определения золота изготовлен и испытан прибор, который дает возможность одновременно получить 16 фиксированных парафином пятен комплекса золота с роданином. Золото в растворах солей железа и меди определялось по методике концентрирования золота металлической ртутью, образующейся при восстановлении солей двухвалентной ртути двухххлористым оловом.

Для выяснения общего фона миграции элементов, помимо контроля растворимости золота, после каждого опыта концентрировали и спектрально определяли 20 элементов. Экспериментальными образцами были руды с размером фракций 0,1 *мм* и меньше. Каждый образец подвергался спектральному анализу на комплекс элементов и пробирному — на содержание золота (табл. 1). Спектральный анализ проводили двумя методами: обычным полуколичественным и количественным двудуговым [5, 6].

Таблица 1

Результаты спектрального анализа *

Содержание Au, *г/т*	⩾1%	⩾0,1%	⩾0,01%	⩾0,001%	⩾0,0001%	⩾0,00001%
0,5	Si, Al, Fe	Mg, Mn, As	Ca, V, Ba, Na	Ni, Ti, Cr, Cu, Pb, Zn, Tl, La	Co, Be, Ag, Ge	Bi, Mo
3,0	Si, Al, Fe	Mg	Ca, Mn, Ti, As, Ba Na	Ni, Co, V, Cr, Cu, Pb, Zn, Ga, La	Be, Ag, Te, Ge	Bi
7,8	Si, Al, Fe	Mg, Mn	Ca, V, As, Ba, Na	Ni, Co, Ti, Cr, Cu, Pb, Zn, La	Be, Ag, Tl, Ge	Bi
12,6	Si, Al, Fe	Mg, Ca, Ti, Ba, Na	Mn, V, Zr, Pb, Zn, Cu, Ga	Ag, Y	Be	—
17,0	Si, Al, Fe	Mg, Ca, Ti, Ba, Na	Mn, V, Cu, Pb, Zn, As, Ga	Ni, Co, Be, Ag, V, Sb	Tl, Ge	Bi
18,2	Si, Al, Fe	Mg, Mn	Ca, Ti, As, Ba, Na	Ni, Co, V, Cr, Cu, Pb, Zn, Ge, Ga, La	Be, As, Tl	Bi
21,0	Si, Al, Fe	Mg, Ca	Mn, Ti, V, As, Ba, Na	Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, Sb, Ge, La	Be, Ag, Tl, Ga	Bi

* Выполнены в спектральных лабораториях Ленинградского горного института (Н. А. Асташкиной) и Ленинградского университета (Н. Е. Карташевой).

Определение растворимости при обычной температуре в зависимости от концентрации хлоридов и сульфатов окисного железа и меди заключалось в следующем. Навески руды весом 50 *г*, что соответствовало содержанию 600 *мкг* золота, помещали в литровые бутыли и заливали растворами хлорного железа концентраций 10^{-6}—10^{-2} *моль/л*. Все растворы

Таблица 2

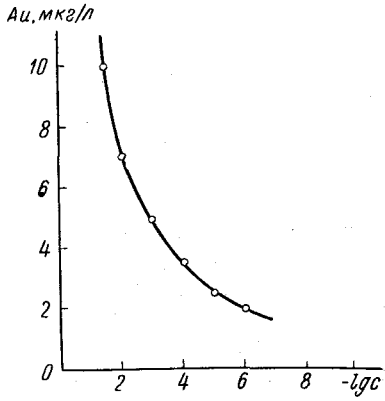
Анализ вытяжек на золото из руд при комнатной температуре и двухнедельном контакте раствора с рудой

Состав раствора	Среднее содержание Au в навеске руды, *мкг*	Количество растворенного Au, *мкг*	Au растворенное, %
0,01 н. $FeCl_3$	600	7,0	1,17
0,01 н. $FeCl_3$+0,01 н. KJ	600	40	6,67
0,1 н. $CuSO_4$	600	10	1,67
0,1 н. $CuSO_4$+0,001 н. KBr	600	30	5,0
0,1 н. $CuSO_4$+0,0005 н. KJ	400	10,4	2,6
0,001 н. KBr	600	10,5	1,75
0,0005 н. KJ	400	1,5	0,38
0,1 н. H_2SO_4	400	1,5	0,38
0,1 н. H_2SO_4+0,01 н. KBr	400	23	5,75
0,1 н. H_2SO_4+0,01 н. KJ	400	15	3,75

содержали 0,2 *г-экв/л* соляной кислоты. Растворы при периодическом помешивании выдерживали в течение 15 дней и затем подвергали химическому анализу на золото (табл. 2) и спектральному определению с предварительным концентрированием 20 элементов.

Анализ на золото производили двумя методами. Первый метод заключался в концентрировании золота и других микроэлементов на активированном угле или смешанном сорбенте, озолении концентратов при 500° С и спектральном анализе золы на элементы, обнаруженные в экспериментальном образце руды.

Параллельными концентрированиями установили, что из растворов солей железа и меди активированным углем не достигается полного концентрирования золота и других элементов. Поэтому основным методом концентрирования микроэлементов был избран динамический метод концентрирования на смешанном сорбенте [7] с навеской сорбента 1—1,5 *г*.



Зависимость концентрации Au в вытяжках от концентрации $FeCl_3$ (*c* — концентрация растворов $FeCl_3$ *моль/л*).

Второй метод заключался в предварительном упаривании раствора до объема 100 *мл* и последующим концентрировании золота ртутью. Ртуть удаляли прокаливанием при 500° С и остаток подвергали спектральному либо химическому анализу на золото. Параллельные опыты показали хорошую сходимость результатов при спектральном и химическом определениях золота (см. рисунок). С повышением концентрации хлорного железа растворимость серебра вследствие роста концентрации хлор-ионов падает. Одновременно существенно возрастает растворимость марганца. Экспериментально установлено, что в растворах с одной и той же концентрацией хлорного железа растворимость золота выше у руд с более высоким содержанием марганца. Аналогична зависимость и для 0,2 н. раствора соляной кислоты. Воздействие двуокиси марганца на золото можно выразить уравнением

$$2Au + 3MnO_2 + 14HCl = 2HAuCl_4 + 3MnCl_2 + 6H_2O.$$

В качестве промежуточного продукта образуется хлор, который здесь выступает окислителем золота

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$
$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3.$$

Аналогичные эксперименты провели с сульфатом и хлоридом меди при изменении концентрации растворов от 10^{-5} до 10^{-2} *моль/л* и постоянной концентрации серной кислоты 0,2 *г-экв/л*. Установлено, что эти растворы частично растворяют золото, но значительно медленнее, чем растворы хлорного железа. При этом растворы хлористой меди за равный промежуток времени и при одних и тех же концентрациях растворяют в 10 раз большее количество золота, чем растворы сульфата меди. Растворимость золота в растворах сульфата окисного железа примерно та же, что и растворимость в растворе хлорида меди.

Влияние йода и брома на растворимость золота изучали на перечисленных выше растворах с добавками $5 \cdot 10^{-4}$—10^{-2} моля KJ, либо KBr на 1 *л* раствора. Так как ионы Br^- и J^- довольно хорошо окисляются до свободного состояния присутствующими в руде окислителями, то добавки KJ или KBr увеличивают количество растворенного золота в 10—30 раз. Свободные Br_2 и J_2 способны окислять золото с одновременным образованием довольно устойчивых комплексов.

Параллельно с описанными экспериментами серией опытов определяли растворимость золота в растворах хлоридов железа и меди в слабокислой среде и нейтральном и слабокислом растворах хлористого натрия при повышенной температуре. Опыты проводили в круглодонной литровой колбе, снабженной электрической мешалкой и обратным холодильником. Образец — руды фракции 0,1 *мм* и менее с содержанием золота 21 *г/т* и 0,1% Mn. Навеску руды весом 20 *г*, содержащую 420 *мкг* Au, помещали в колбу, заливали 0,5 н. раствором $FeCl_3$ в объеме 0,5 *л*, нагревали при 96° С и непрерывном перемешивании электромешалкой. После пятичасового нагревания раствор отделяли от руды и анализировали на золото.

Роданиновым методом обнаружили 1,6 *мкг* Au на весь объем раствора. Однако анализ руды показал значительную убыль золота. Для установления точного количества растворенного золота проделали дополнительно несколько аналогичных экспериментов.

Предполагают [3], что в растворе хлористого железа золото находится в виде комплексов состава

$$[Fe(AuCl_4)_3] \text{ и } [Fe(AuO_2)],$$

и для разрушения этих комплексов рекомендуют метод восстановления железа металлическим цинком. Однако золото восстанавливается металлическим цинком значительно легче, чем железо, что видно из значений нормальных окислительно-восстановительных потенциалов систем

$$Fe^{2+} \xrightarrow[(0{,}771\ в)]{} Fe^{2+} + e^- \text{ и } Au \xrightarrow[(1{,}42\ в)]{} Au^{3+} + e^-.$$

Как показала наша проверка, металлический цинк восстанавливает золото до металлического состояния гораздо быстрее, чем происходит полное восстановление раствора окисного железа.

В качестве основного метода при определении золота в растворах сульфатов и хлоридов окисного железа и меди нами использован метод концентрирования с ртутью. Он применен Н. С. Полуэктовым [4] для отделения золота от больших количеств сурьмы с последующим экстракционным колориметрическим анализом с роданином.

В стакан емкостью 250 *мл* переносили 100 *мл* анализируемого раствора и подкисляли его 10 *мл* концентрированной соляной кислоты.

К этому раствору приливали 4 *мл* 2%-ного раствора $HgCl_2$ [либо $Hg(NO_3)_2$] и затем при перемешивании прибавляли кислый раствор $SnCl_2$ до образования черного осадка ртути. Восстановленное двухвалентным оловом золото осаждалось вместе с ртутью.

Восстановительные процессы можно представить уравнениями

$$[Fe(AuCl_4)_3] + 5SnCl_2 = 3Au + FeCl_2 + 5SnCl_4,$$

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg\downarrow + SnCl_4.$$

Стакан помещали в водяную баню и нагревали в течение 5 *мин*. Осадок ртути отфильтровали через фильтр «синяя лента» и промыли небольшими порциями 0,25 н. раствора соляной кислоты и водой. Фильтр с осадком просушили и затем озолили в муфельной печи при 500° С. Золу подвергали спектральному или химическому анализу на золото.

Анализы показали, что в 0,5 н. растворе хлорного железа при пятичасовом нагревании при 95° С растворялось 55—60 *мкг* золота, что соответствует 13—14,3% от его исходного количества. Аналогичные эксперименты проведены с 0,5 н. раствором $CuCl_2$.

Результаты, полученные при прямом определении и определении с предварительным концентрированием, показали, что золото содержится в растворе в основном в виде хлоридных комплексов и не дает с медью каких-либо прочных соединений, подобных соединениям с железом. Содержание золота в 0,5 н. растворе соответствовало 23—26 *мкг*, т. е. 5,5—6,2% от исходного содержания в руде.

Эксперименты по растворимости золота, проведенные также с 0,5 н. раствором NaCl при комнатной и повышенной (95° С) температурах, показали, что растворимость золота при пятичасовом нагревании раствора с рудой не превосходит сотых долей миллиграмма. При нагревании в течение 10—15 *ч* растворимость золота несколько возрастает с одновременным увеличением концентрации железа и марганца в растворе. Процесс растворения золота существенно интенсифицируется при добавлении к экспериментальному образцу порошка пирита (5% от количества руды). В этом случае в результате 10-часового нагревания руды с 0,5 н. раствором NaCl в растворе обнаружено 6—8 *мкг* Au и pH раствора понизилось к концу опыта до 3,5. По-видимому, pH снизилось за счет окисления пирита по схеме

$$FeS_2 + H_2O + {}^7/_2\,O_2 = FeSO_4 + H_2SO_4.$$

На первой стадии окисления пирита образуется сульфат закиси железа, который окисляется кислородом до сульфата окиси железа, гидролизующейся до гидроокиси

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + {}^1/_2\,O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O,$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4.$$

Образующаяся в результате процесса окисления пирита серная кислота при взаимодействии с двуокисью марганца в среде хлористого натрия выделяет свободный хлор, который окисляет золото до ионного состояния

$$3H_2SO_4 + 2NaCl + MnO_2 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + Cl_2,$$

$$2Au + 3Cl_2 = AuCl_3.$$

При нагревании исходной руды без добавок пирита с 0,5 н. раствором NaCl, содержащим 0,2 *г-экв* HCl, растворимость золота соответствует растворимости с добавкой пирита.

Добавление к подкисленному раствору хлористого натрия 0,001 *г-экв* йодистого или бромистого калия повышает растворимость золота до 15 *мкг*.

Заключение

Концентрации взятых для экспериментов реагентов растворов во многих случаях соответствовали концентрациям, характерным для рудной зоны Куранахских месторождений. В рудничных водах при концентрации железа до 300 *мг/л* и двухвалентного марганца до 150 *мг/л* золото встречалось до 10 *мкг/л*. Присутствие марганца является, по-видимому, следствием процессов восстановления MnO_2, широко распространенного в рудах района. Эти воды содержат также до 40 *мг/л* Cl^--иона и имеют повышенную кислотность (pH от 4 до 6).

Таким образом, растворимость золота глинисто-лимонитовых руд гипергенных месторождений в значительной степени зависит от концентрации в растворе ионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, J^-, Br^-, Cl^-, кислотности среды, концентрации растворенного кислорода и содержания в самой руде таких окислительных реагентов, как MnO_2, Fe_2O_3.

Сопоставление данных полевых и экспериментальных исследований подтвердило возможность растворения золота в гипергенных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд-во иностр. лит-ры, 1954.
2. Звягинцев О. Е. Геохимия золота. Изд-во АН СССР, 1941.
3. Крейтер В. М., Аристов В. В., Волынский И. С. и др. Поведение золота в зоне окисления золото-сульфидных месторождений. Госгеолтехиздат, 1958.
4. Полуэктов Н. С. Определение незначительных количеств золота. Тр. Всес. конф. по аналитич. химии, т. 2, Изд-во АН СССР, 1943.
5. Миллер А. Д., Коровайкова А. П., Муликовская И. П. Концентрирование и определение ультрамикроколичеств золота в природных водах и кислотных вытяжках при поисковых работах. ВИТР, вып. 41, 1961.
6. Григорьева О. А., Квятковский Е. М. Высокочувствительный метод спектрального анализа на золото и некоторые рассеянные элементы. Зап. ЛГИ, т. XLV, вып. 2, 1963.
7. Бродская Н. И., Вычужанина И. П., Комарова З. В., Лещинская М. С. Концентрирование широкого круга микроэлементов из природных вод на смешанном сорбенте с последующим спектральным определением. ВИТР, вып. 55, 1962.
8. Brokaw A. D. I. Geol., v. 18, 1910, pp. 320—326.
9. Stokes H. N. Ecom. Geol., v. 1, № 7, 1906, pp. 644—650.